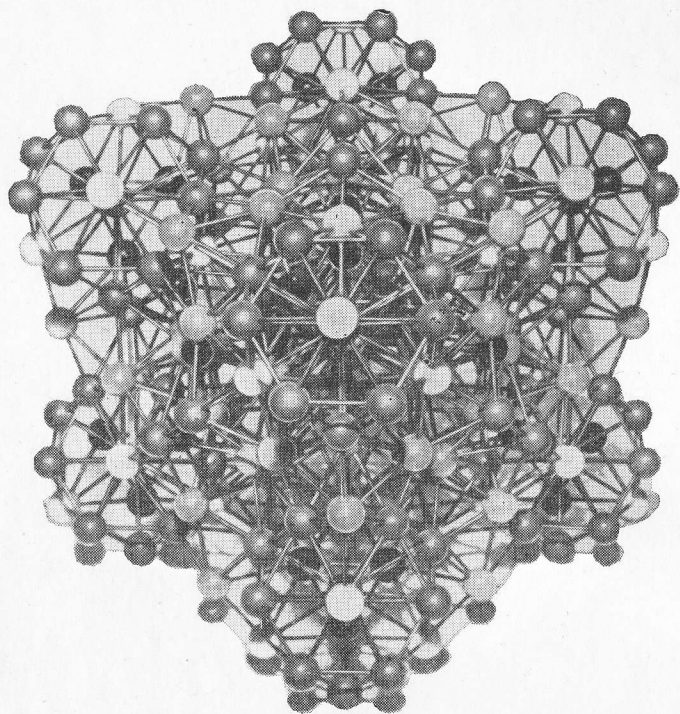


Х. Дж. Гольдсмит

I

**СПЛАВЫ
ВНЕДРЕНИЯ**



INTERSTITIAL ALLOYS

H. J. GOLDSCHMIDT, D. Sc., F. Inst. P., F.I.M.

Head of Crystallographic Section,
The B.S.A. Group Research Centre,
Birmingham, England

LONDON
BUTTERWORTHS
1967

Х. ДЖ. ГОЛЬДШМИДТ

СПЛАВЫ ВНЕДРЕНИЯ

ВЫПУСК I

Перевод с английского

С. Н. ГОРИНА

и

Б. А. КЛЫПИНА

Под редакцией

д-ра техн. наук

Н. Т. ЧЕБОТАРЕВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА

1971

Книга является первой частью фундаментальной монографии известного английского металлофизика Х. Гольдшмидта, посвященной структуре и свойствам фаз внедрения. В монографии обобщен большой фактический материал по диаграммам состояния, кристаллической структуре, свойствам и применению фаз внедрения, играющих важную роль в современной технике.

В русском издании монография выходит в двух выпусках. Данная книга представляет собой первый из этих выпусков и включает шесть глав. В первых трех излагаются основы металлофизики фаз внедрения, представлен детальный анализ геометрических факторов образования структур внедрения, изложены современные взгляды на природу межатомной связи в фазах внедрения. В последующих трех главах дано систематическое изложение экспериментальных и теоретических данных о структуре карбидов, нитридов и боридов.

Книга рассчитана на научных работников — металлургов и металлофизиков, работников заводских лабораторий, а также преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов металлургических и машиностроительных институтов. Она может служить ценным пособием для повышения теоретической подготовки научных работников, ее можно рекомендовать также аспирантам и студентам при подготовке спецкурсов.

Редакция литературы по новой технике

Инд. $\frac{3-10-1}{161-71}$

Х. Дж. Гольдшмидт
СПЛАВЫ ВНЕДРЕНИЯ

Редактор В. С. Хангулова.

Художник А. Куценко. Художественный редактор В. М. Варламин.
Технический редактор Л. П. Бирюкова. Корректор О. К. Румянцева.

Сдано в производство 23/XI 1970 г. Подписано к печати 7/VI 1971 г.
Бумага № 160×90¹/₁₆=13,25, бум. л. 26,50 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 29,82.
Изд. № 20/5507. Цена 3 р. 18 к. Зак. 583.

Темплан изд-ва «МИР» 1971 г., пор. № 161

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР. Москва, Трехпрудный пер., 9,

Предисловие

Фазы внедрения играют в современной технике важную роль. Закаленная сталь, твердые сплавы, упрочненные методами цементации и азотирования поверхностные слои стальных изделий, тугоплавкие и высокоустойчивые против окисления изделия из карбидов, боридов и силицидов, применяемые в новых областях техники, ядерное горючее на основе окислов, карбидов и карбонитридов урана и плутония — все это в основном представляет собой фазы внедрения.

В широком смысле слова термин «фазы внедрения» (по английской терминологии «сплавы внедрения» — interstitial alloys) объединяет широкий круг фаз с родственными структурами, образующимися в результате внедрения неметаллических атомов относительно малых размеров — H, N, C, B, Si, O — в междоузлия одной из идеальных или несколько искаженных компактных упаковок, образуемых атомами переходных металлов. В соответствии с этим к фазам внедрения относятся твердые растворы внедрения переходных металлов и обширный класс соединений, как простых — гидридов, нитридов, карбидов, боридов, силицидов и окислов, так и более сложных — карбонитридов, карбосилицидов, карбооксидов, оксинитридов, оксигидридов и т. д.

Книга известного английского металлофизика Х. Гольдшмидта представляет собой обширную монографию, в которой обобщен большой фактический материал по диаграммам состояния, кристаллической структуре, свойствам и применению сплавов внедрения. На основе анализа обширных экспериментальных данных автор вскрывает важные закономерности в изменении структуры и свойств фаз внедрения. Изложение ведется на уровне современных представлений физического металловедения. Каждая глава снабжена большим списком литературы.

В русском переводе монография выходит в двух выпусках. Настоящий первый выпуск состоит из шести глав.

В первой главе приведен общий обзор материалов, явлений и процессов, в которых важную роль играют атомы, внедряющиеся в междоузлия кристаллической решетки металлов и сплавов, дается определение термина «фазы внедрения» как в узком (согласно Хэггу), так и в широком (более современном) смысле. Здесь же приведено

краткое описание физических методов, позволяющих проводить исследования по определению растворимости межузельных атомов, установлению их распределения и положения в кристаллической решетке.

Во второй главе изложена металлофизика фаз внедрения. Большое внимание автор уделяет рассмотрению геометрических факторов, обуславливающих образование фаз внедрения или на основе одной из структур, характерных для металлов, или с более сложным расположением металлических атомов. Значительный интерес для читателя представляет систематический обзор фаз внедрения, в котором наряду с большим фактическим материалом по структуре и свойствам этих фаз представлены закономерности изменения их структуры и свойств в зависимости от положения элементов в периодической системе, их кристаллической и электронной структуры и геометрических размеров атомов. Существенное внимание уделяется рассмотрению различных взглядов на природу химической связи в фазах внедрения. Следует отметить, что этот важный вопрос еще не нашел окончательного решения. Большое внимание автор уделяет рассмотрению отклонений от стехиометрии в фазах внедрения и поведению межузельных атомов в решетке. К сожалению, в монографии не нашли должного освещения работы Я. С. Уманского, Г. В. Самсонова, Г. А. Меерсона и других советских авторов, которые внесли значительный вклад в изучение структуры и свойств фаз внедрения.

В третьей главе рассматриваются твердые растворы внедрения. Заслуживает внимания попытка автора установить качественную зависимость растворимости различных элементов внедрения от типа кристаллической структуры металла, его положения в периодической системе и наличия в нем тех или иных примесей. Весьма детально рассмотрено взаимодействие с межузельными атомами дислокаций и влияние примесей внедрения на механические свойства сплавов.

Четвертая, наиболее обширная глава посвящена детальному рассмотрению карбидов, наиболее изученных и практически наиболее важных фаз внедрения. Автором систематизирован и обобщен весьма обширный материал по структуре и свойствам карбидов практически всех переходных металлов периодической системы. Наряду с простыми карбидами, являющимися соединениями с углеродом одного из переходных металлов, в монографии впервые столь полно обобщены данные о двойных карбидах, содержащих одновременно металлы различных групп периодической системы. Наиболее известны из них η -карбиды [классический представитель — карбид быстрорежущей стали, отвечающий, по данным Вестгрена, составу $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (сокращенно $M_6\text{C}$)]. Следует отметить, что эта формула, используемая в монографии, неправильна. В результате детального изучения состава и кристаллической структуры целой серии карбидов в системе $\text{Fe} - \text{W} - \text{C}$ Я. С. Уманский и Н. Т. Чеботарев пока-

зали, что этому карбиду соответствует структурная формула $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$ (сокращенно $M_4\text{C}$). Эти авторы также установили существование в системе $\text{Fe} - \text{W} - \text{C}$ другого двойного карбида $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ (сокращенно $M_{12}\text{C}$) (фактическое содержание углерода в обоих карбидах характеризуется дефицитом примерно в 15% от номинального состава).

Представленный в четвертой главе обширный фактический материал по карбидным системам, несомненно, представляет большой теоретический и практический интерес. Впервые систематизированы также данные о двойных карбидах, образованных переходными и непереходными металлами.

Пятая глава посвящена нитридам, закономерности образования которых (в рамках периодической системы), а также структура и свойства весьма близки к соответствующим характеристикам для карбидов. Вместе с тем в книге анализируются и существенные различия между нитридами и карбидами, связанные с разной валентностью азота и углерода и обусловленной этим меньшей прочностью межатомной связи в нитридах.

В шестой главе рассматриваются бориды, интерес к которым в последние годы значительно возрос в связи с их специфическими свойствами, используемыми в различных отраслях новой техники.

Таким образом, в книге собран богатый фактический материал по весьма актуальному для современной техники кругу проблем, связанных со структурой, свойствами и применением фаз внедрения. Эта монография, восполняющая существенный пробел в нашей металлургической литературе, несомненно, будет с интересом встречена советским читателем.

Перевод гл. 1, 2, 3 и 6 выполнен канд. физ.-мат. наук С. Н. Гориным, гл. 4 — канд. техн. наук Б. А. Клыпиным; гл. 5 переведена С. Н. Гориным и канд. техн. наук Ю. П. Либеровым.

Н. Т. Чеботарев

Предисловие автора

В последние годы достигнуты выдающиеся успехи в практическом использовании и изучении фаз внедрения. Эти фазы, образующиеся в результате взаимодействия атомов переходных металлов с атомами более малых размеров — углерода, азота, бора, кремния, кислорода и водорода — в виде двойных или более сложных сплавов, играют весьма важную роль в современной металлургии.

Многие успехи в использовании фаз внедрения достигнуты опытным путем в связи с разработкой технологических процессов получения новых материалов. Данная книга раскрывает проблему фаз внедрения в целом, сочетая изложение полученных различными исследователями фактических данных о фазах внедрения с рассмотрением основных теоретических положений, относящихся к этим фазам. Такой подход позволил выявить целый ряд неожиданных параллелей в таких, казалось бы, отдаленных областях, как легированные стали и тугоплавкие сплавы. Вместе с тем читатель обнаружит ряд пробелов в наших знаниях о фазах внедрения, что будет способствовать развитию дальнейших исследований в этой области. Большое количество разнообразных диаграмм и таблиц, помещенных в книге, позволит использовать ее как справочное пособие. Каждая глава снабжена списком литературы по соответствующей теме.

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность проф. Г. К. Т. Конну (Экстерский университет), побудившему меня написать эту книгу и прочитавшему ее первый вариант; проф. Р. Е. Смолмену (Бирмингемский университет) за просмотр рукописи и проф. А. Д. Макквилану (из того же университета) за просмотр девятой главы («Гидриды»).

Мне хотелось бы также выразить свою признательность персоналу издательства Баттеруортс за всестороннюю помощь в подготовке книги к печати, а также мисс Д. Бартон, затратившей много сил на перепечатку рукописи на машинке. Наконец, появлению этой книги в свет способствовало большое терпение моей жены, оказывавшей мне постоянную помощь и поддержку в течение ряда лет.

Глава 1

Введение

Фазы внедрения играют большую роль в истории человечества с тех пор, как около четырех тысяч лет назад нашим предкам впервые посчастливилось смешать маленькие атомы углерода с большими атомами железа и, таким образом, научиться затем ковать как мечи, так и лемеха плугов. Однако сфера применения фаз внедрения чрезвычайно расширилась лишь в последние десятилетия, потому что только в настоящее время появилась действительно огромная потребность в этих веществах как в науке, так и в промышленности.

Кроме того, большая часть переходных металлов, которые являются основой фаз внедрения, стала сравнительно доступной только недавно. Поэтому нам представляется целесообразным попытаться подвести в этой книге некоторые итоги, посмотреть, как счастливая случайность железного века превратилась сегодня в ясную научную концепцию, и проследить некоторые из наиболее важных тенденций развития этой области металлургии за последние годы.

Некоторое представление о разнообразии тех материалов, явлений и процессов, в которых важную роль играют атомы, внедряющиеся в междоузлия металлической решетки, могут дать следующие примеры:

1. Фазы внедрения, безусловно, являются главным продуктом *черной металлургии*: их образование обеспечивает возможность проведения закалки стали и получение карбидов. Кроме того, они присутствуют в стали в виде вредных примесей, количество которых необходимо поэтому сводить к минимуму.

2. *Тугоплавкие твердые сплавы*, применяемые для изготовления инструмента, являются в основном фазами внедрения.

3. С существованием межузельных атомов (по крайней мере временным) связаны процессы *диффузии* и *окисления* в твердом состоянии.

4. Возникновение фаз внедрения обычно происходит при образовании *твердых поверхностных покрытий*, например при азотировании.

5. Образование скоплений межузельных атомов в виде *микросегрегаций*, например на дислокациях, границах зерен или в виде вклю-

чений, часто определяет механическую прочность или, наоборот, хрупкость сплавов, предназначенных для использования как в нормальных условиях, так и при низких и высоких температурах.

6. Путем ядерного облучения металлов можно создать искусственные фазы внедрения; на этом могут быть основаны многие новые применения фаз внедрения.

7. Проблема *теплостойких материалов*, способных противостоять все более и более высоким температурам, например в газовых турбинах, двигателях ракет и металлургических печах, требует исключительных жаропрочных свойств, которые могут быть получены только у некоторых соединений, являющихся фазами внедрения.

В последнее время в металлургии наметилось интересное противоречие при постановке исследовательских задач, связанное с необходимостью, с одной стороны, *вводить* межузельные атомы в металл и, с другой стороны, *удалять* их из металла. Первое вызвано требованием повышения прочности, жаростойкости, сопротивления ползучести, второе — необходимостью получения сверхчистых сплавов (с содержанием примесей меньше $10^{-5}\%$, если это возможно), применяемых во многих новых областях науки и техники, ибо только таким образом часто можно избежать появления источников трещин и снижения механической прочности. Следует отметить, что оба этих противоположных пути воздействия на свойства материала имеют в значительной мере общую цель, а именно достижение высокой прочности.

Значение термина «фаза внедрения»¹⁾

Дать совершенно четкое определение понятию «фаза внедрения» нелегко. Этот термин впервые был использован Хэггом [1] в его классической работе по структуре карбидов, нитридов, гидридов и боридов переходных металлов. Он имеет то достоинство, что в нем отражены характерные особенности кристаллической решетки полученного материала. При этом как бы подразумевается независимое существование решетки чистого металла, которая служит в качестве материнской решетки — матрицы для всякого рода добавочных атомов (меньшего размера), внедряющихся в ее «межузельные пустоты», но может в то же время существовать и без них. Однако в некоторых наиболее важных случаях такая трактовка понятия «фаза внедрения» неприемлема. Во всех карбидах и других фазах внедрения — соединениях переходных металлов — атомы неметалла являются неотъемлемой частью материала и без них металлическая

¹⁾ В английском оригинале используется термин «сплавы внедрения» (interstitial alloys). — *Прим. ред.*

решетка имеет совершенно иные свойства. Истинными фазами «внедрения» в узком смысле слова являются только ограниченные твердые растворы.

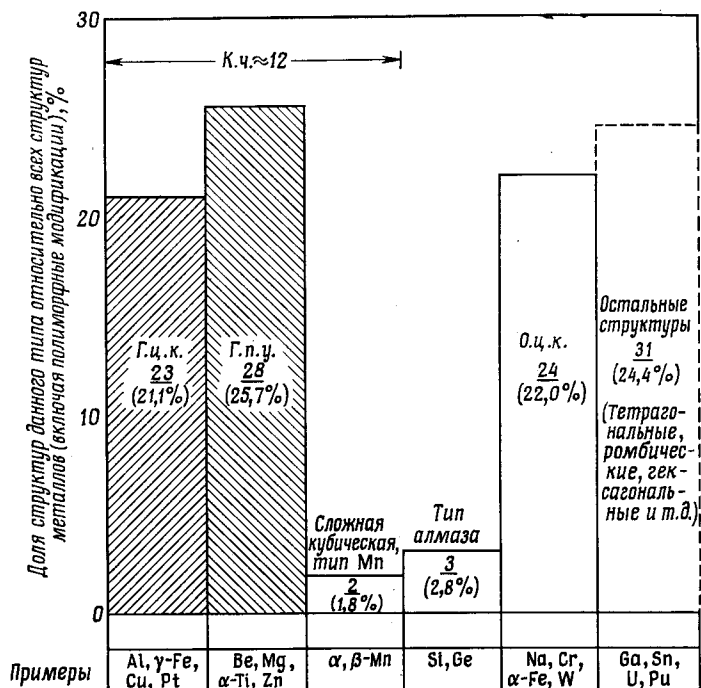
В более широком определении должно быть отражено значение не только геометрических особенностей решетки, но и природы химической связи в ней. Например, фазы внедрения можно было бы определить как такие вещества, в которых доминирующую роль играют химические связи между атомами металла, а атомы неметалла настолько малы, что размещаются внутри металлической решетки (в ее междоузлиях), не вызывая искажения ее симметрии или приводя лишь к небольшим искажениям. Эта оговорка, допускающая *некоторое* искажение симметрии решетки, оказывается очень важным «условием гибкости» данного определения, которое позволяет включить в число фаз внедрения большое количество веществ¹⁾.

Вообще говоря, в некоторых отношениях было бы весьма удобно формально (априори) рассматривать все металлы как фазы внедрения, а чистые металлы лишь как особый случай, соответствующий незаполненности междоузлий. Такой подход отнюдь не тривиален. Как будет показано позднее, это очень полезная концепция, поскольку при таком подходе незаполненные междоузлия представляют собой не просто «дырки» в решетке, но «дырки», эквивалентные атомам, или предпочтительные места, которые могут быть заняты электронами или атомами без сильного изменения энергии решетки. Эти вакантные междоузлия служат своего рода «меблированными комнатами», всегда готовыми принять «временных постояльцев» — межузельные атомы; в случае частичного заполнения эти вакансии могут диффундировать по решетке и вести себя в некоторых других отношениях подобно реальным атомам.

Существенной особенностью фаз внедрения является наличие у них металлических свойств (электропроводности, непрозрачности и др.), обусловленных преобладающей ролью связей металл — металл. Хэгг [1] использовал термин «фаза внедрения» в узко ограниченном смысле, относя его к веществам, в которых «атомы Н, В, С или N размещаются внутри простой металлической решетки»; в таком виде определение охватывает только вещества с достаточно малой величиной отношения атомных радиусов неметалл/металл. В последние годы, однако, понятие «фаза внедрения» стало намного шире этого определения: к фазам внедрения стали относить также во многих случаях соединения кислорода, кремния и некоторых других элементов.

¹⁾ В современной науке все чаще и чаще наблюдается, что чем более развитой оказывается какая-либо дисциплина, тем менее точными становятся ее первоначальные определения и тем больше необходимость в различных оговорках, увеличивающих гибкость этих определений, — своего рода философский «принцип неопределенности»!

Прежде чем переходить к следующему вопросу, полезно дать очень краткий обзор кристаллических структур всех металлических элементов. Известно, что при любом расположении соприкасающихся равновеликих сфер максимальное число ближайших соседей (координационное число) для любой из сфер равно 12 и что это число соответствует плотнейшему заполнению пространства. Если теперь обра-



Ф и г. 1.1. Статистическая картина распределения кристаллических структур чистых металлов (включая все их модификации) по типам.

г. ц. к. — гранецентрированная кубическая структура; о. ц. к. — объемноцентрированная кубическая структура; г. п. у. — гексагональная плотноупакованная структура; к. ч. — координационное число.

таться к наблюдаемым в действительности типам кристаллической структуры металлических элементов, то получим следующую статистическую картину.

Из 109 известных структур чистых металлов (соответствующих 75 металлическим элементам и их полиморфным модификациям) 55 (т. е. 50%) имеют координационное число 12 или близкое к 12, остальные — число 8 или меньше. Следует сказать, что в случае металлов имеется сильная тенденция к плотной упаковке атомов с образованием гранецентрированной кубической (г. ц. к.) или

гексагональной плотноупакованной (г. п. у.) структур: к ним относится абсолютное большинство структур из этих 50%, а именно 23 к г. ц. к. (что составляет 21%) и 28 к г. п. у. (26%); любое же отклонение, например образование объемноцентрированной кубической (о. ц. к.) структуры, вызывается наложением других факторов. Детальная картина распределения наблюдаемых структур между различными типами представлена на фиг. 1.1.

Следует заметить, что в то время как из более узкой группы структур, представляющей 18 модификаций переходных металлов¹⁾ IV, V и VI групп периодической системы элементов, только 4 (т. е. 22%) являются плотноупакованными, все наиболее богатые металлом 24 фазы внедрения — карбиды и нитриды, образуемые этими элементами, — имеют плотноупакованные металлические решетки. Другими словами, внедрение маленьких атомов неметалла в решетку металла приводит к единообразию структур даже большему, чем наблюдается среди чистых металлов. Это влияние межузельных атомов на структуру объясняется, как будет показано ниже, главным образом тем, что они служат донорами электронов для решетки металла. С точки зрения электронной теории можно считать, что их внедрение равносильно увеличению атомного номера металла. В связи с этим приходит на ум следующая аналогия: эти маленькие атомы, внедряющиеся в междоузлия, действуют подобно порции газа, добавленной в плохо надутый шар, — они распрямляют, выправляют «искаженный» каркас окружающей металлической решетки, причем влияние этих межузельных атомов проявляется не столько благодаря наличию у них собственного объема, сколько через заполнение электронных орбиталей атомов металла материнской решетки.

Классификация фаз внедрения

Фазы внедрения можно разбить на следующие классы:

- твердые растворы* внедрения, например углерода в аустените, кислорода в Ti, Zr;
- соединения* внедрения, например карбиды железа в сталях, WC, TiC, Fe₄N и т. п.; вообще — гидриды, карбиды, нитриды и бориды переходных металлов, некоторые окислы и силициды;
- вещества, *переходные* между предыдущими двумя классами, например мартенсит в сталях, богатые металлом «полукарбиды», некоторые композиции, образующиеся при азотировании;
- временные фазы* внедрения, или «потoki межузельных атомов», существующие, например, при протекании процессов диффузии, окисления и т. д.;
- искусственные фазы* внедрения, создаваемые путем облучения.

¹⁾ Тех, которые образуют стабильные соединения по типу структур внедрения, как увидим ниже.

К атомам, которые могут располагаться в междоузлиях металлической решетки, относятся:

- 1) атомы неметаллов H, C, N, O, B, Si, а также (условно) P и S;
- 2) атомы того же металла, из которого построена материнская решетка, или атомы других металлов;
- 3) к группам 1 и 2 можно добавить (в качестве эквивалентов атомов) *вакансии* и *электроны*.

Включение последних в этот перечень является немаловажным шагом, так как математические методы описания их поведения в решетке и поведения обычных межузельных атомов во многих отношениях очень сходны, и такие явления, как образование решеток, дефектных по одному из компонентов, и отклонения от стехиометрии, вполне могут рассматриваться в рамках теории фаз внедрения.

В приведенном выше перечне атомы Si и B являются уже граничными в том смысле, что в силицидах и (в меньшей степени) в боридах могут стать важными прямые связи Si — Si и B — B, и их вполне можно рассматривать, по нашей системе, как вещества, переходные от фаз внедрения к истинно интерметаллическим соединениям.

Отметим, между прочим, следующий очень интересный факт: H, C, N и O — главные элементы, участвующие в образовании фаз внедрения, — в то же время являются и главными элементами органической химии (и живой материи). Детальное рассмотрение этого вопроса, наверное, увело бы нас слишком далеко от нашей темы; поэтому заметим лишь, что главная причина этого кроется не просто в маленьких размерах рассматриваемых атомов (хотя и это важно), но и в их специфической электронной структуре, которая, с одной стороны (в переходных металлах), приводит к образованию прочных связей за счет перехода электронов на незавершенные внутренние оболочки металлических атомов и, с другой стороны (в молекулах органических соединений), обуславливает образование и многообразие связей сложных, но легко разрушаемых. Кремний (как следующий по важности элемент, образующий фазы внедрения) также имеет прямое отношение к данной теме: достаточно вспомнить его близкое сходство с углеродом и, в частности, сравнительно молодую, но быстро развивающуюся область химии кремнийорганических соединений, совершенно аналогичных обычным органическим соединениям углерода. Это же относится и к двум другим граничным элементам — фосфору и сере, которые во многом сходны с азотом и кислородом соответственно.

Методы обнаружения межузельных атомов

Вплоть до последних 15 лет для определения местоположения межузельных атомов в решетке использовались главным образом различные методы рентгеноструктурного анализа. Однако ввиду

того, что легкие атомы обладают низкой рассеивающей способностью рентгеновских лучей по сравнению с атомами металлов, обычно определить расположение межузельных атомов на основании анализа интенсивности дифракционных линий бывает невозможно¹⁾, и их местоположение выводится главным образом из геометрических соображений, основанных на сопоставлении параметров решетки и известных размеров атомов.

Присутствие маленьких атомов можно обнаружить также *косвенно*: 1) благодаря возникновению напряжений в материнской решетке, которые вызывают уширение линий на рентгенограммах; 2) по искажению элементарной ячейки, например по изменению ее симметрии — переходу кубической симметрии в тетрагональную, или, наконец, 3) благодаря полному изменению структуры металла.

Однако там, где эти маленькие межузельные атомы не удастся «увидеть» с помощью рентгеновских лучей, приходят на помощь методы *нейтронографии* (см., например, [3]), так как рассеяние нейтронов обуславливается не электронами, а магнитными моментами ядер; при этом легкие атомы, подобные углероду и водороду, оказывают сравнительно большое влияние на интенсивность рассеяния. Одним из первых исследований с помощью этого метода было определение позиций водорода в NaH [4]; это оказалось так же легко сделать, как определить позиции хлора в NaCl с помощью рентгеновского анализа. Множество других примеров будет приведено ниже, особенно при обсуждении структуры гидридов (гл. 9). Часто при проведении этих определений используются различные изотопы легких атомов; так, в случае соединений водорода для структурных исследований лучше использовать дейтериды, а не гидриды, поскольку атомы водорода вызывают очень сильное некогерентное рассеяние нейтронов, в дейтеридах же этот эффект намного меньше.

Еще одно широкое поле применения нейтронографических методов (в приложении к фазам внедрения) связано с определением магнитной структуры антиферромагнетиков, например таких, как MnO [5] и другие окислы. Особенно полезным оказался этот метод в случае ферритов (гл. 8), например для идентификации позиций ионов одного и того же металла с различной валентностью в шпинелях (Fe₃O₄ и др.).

Среди новых физических методов исследования твердых растворов внедрения весьма успешным оказался метод *внутреннего трения*. Вкратце он состоит в следующем. В сплавах скорость затухания механических колебаний, возбуждаемых внешним источником, зависит от позиций, которые занимают межузельные атомы в металличе-

¹⁾ За исключением некоторых благоприятных случаев и при использовании очень чувствительных методов; в качестве примера, заслуживающего упоминания, можно привести определение позиций атомов углерода в цементите с помощью трехмерного фурье-анализа, проведенное Липсоном и Петчем [2a], а также углерода в аустените и мартенсите, проведенное Петчем [2b].

ской решетке, и испытывает аномальные подъемы и падения при некоторых температурах, при которых период колебаний совпадает со средним временем между перескоками атомов из одного междоузлия в другое. Положение этих «пиков внутреннего трения» зависит от химической природы межузельных атомов, а высота и ширина — от количества и распределения межузельных атомов (несколько более подробно этот метод описан в гл. 3).

В некоторых случаях полезным (хотя и довольно ограниченным) орудием исследования растворимости межузельных атомов, а также направления фазовых превращений может служить измерение *удельного электросопротивления*, в частности изучение зависимости его от температуры или термообработки. Кроме того, чувствительным показателем концентрации примесей внедрения является измерение удельного электросопротивления при очень *низких* температурах (вблизи абсолютного нуля) и исследование температурной зависимости сопротивления в этой области; однако в настоящее время с помощью этого метода можно только обнаружить присутствие примесей (а также вакансий), но не идентифицировать их, так что этот метод необходимо комбинировать с последующим химическим анализом.

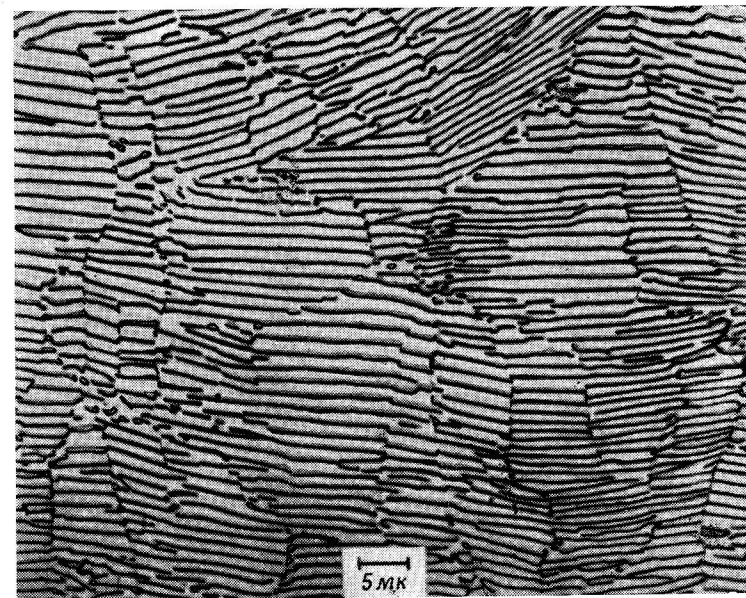
Прочно занимают свое место в ряду надежных методов установления природы фаз внедрения (например, включений или карбидов в сталях) традиционные методы *химического анализа* и *металлографии*. Однако наибольших успехов в последние годы удалось добиться, по-видимому, в связи с развитием различных методов *электронной микроскопии* [6—10].

С точки зрения физической природы фаз внедрения одной из наиболее характерных их особенностей является дисперсность: частицы фаз внедрения обычно существуют в виде включений в металлической матрице, и для их исследования требуются специальные методы извлечения; в последнее время в качестве таких методов используются избирательное травление и изготовление «экстракционных» реплик, на которых топология выделенных частиц включений сохраняется в том же виде, что и в матрице.

Эта характерная для фаз внедрения тонкая дисперсность обусловила новую область их применения, а именно для «дисперсионного упрочнения» сплавов. Упрочнение вызывается в данном случае тем, что очень мелкие твердые частицы фаз внедрения, нерастворимые и не взаимодействующие химически с металлической матрицей, в которой они распределены, затрудняют движение дислокаций и скольжение и тем самым улучшают механические свойства сплава при повышенных температурах. На фиг. 1.2—1.9 приведены фотографии, показывающие, в каком виде частицы фаз внедрения выявляются при исследовании различными методами.

Большим достижением последних лет является развитие методов *сканирующей* микроскопии, основанных на применении рентгенов-

ского и электронного микронзондов, которые позволяют производить структурный и химический анализ частиц выделений и включений диаметром до 1 мк и меньше. В отношении анализа фаз внедрения эти методы пока еще не очень эффективны, поскольку элементы с малым атомным номером, такие, как C, N, O, B, трудно поддаются определению. Однако в этом направлении проводится большая работа, и можно ожидать, что очень скоро мы будем в состоянии, напри-

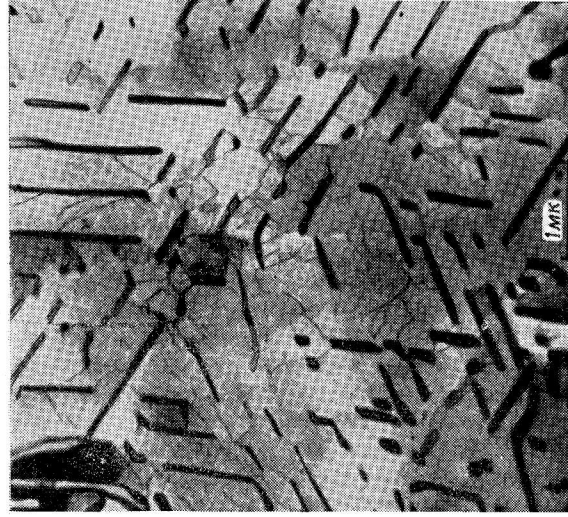


Ф и г. 1.2. Микрофотография стали: пластины цементита в α -Fe (перлит) [6а, 8].
×1700.

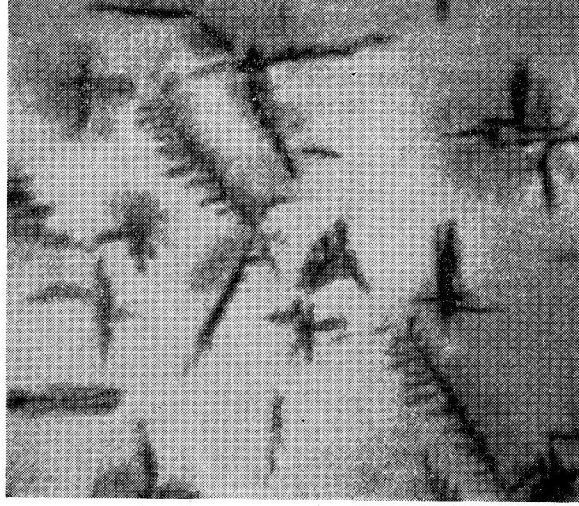
мер, получать микроскопическую «карту изоконцентрационных контуров» для углерода в стали, как это можно делать уже сейчас для более тяжелых элементов.

Еще двумя физическими методами, позволяющими определить наличие и проследить движение межузельных атомов в сплаве, являются методы *радиоактивных индикаторов* и *авторадиографии*.

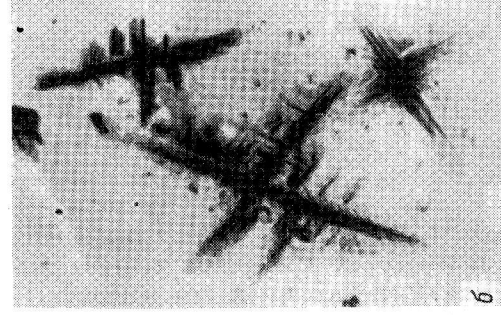
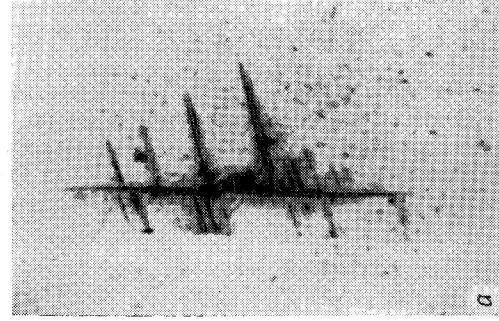
Среди многочисленных новых методов, нашедших специфическое применение в отдельных областях физики твердого тела, имеется несколько таких, которые могут быть использованы и при исследовании фаз внедрения. В принципе для этого годится исследование любых физических свойств, которые зависят от количества, химической природы или местонахождения межузельных атомов (от того, беспорядочно или упорядоченно они распределены в решетке, смещены ли из нормальных позиций, неподвижны или меняются



Ф и г. 1.3. Пластины цементита в α -Fe, образовавшиеся из γ -твердого раствора [6a]. $\times 17\ 000$.
Электронная микрофотография на просвет. Заметно, что пластины ориентированы когерентно: лежат вдоль определенных кристаллографических плоскостей решетки.

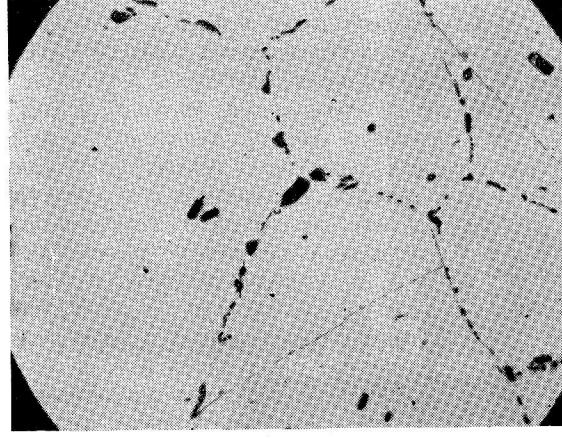


Ф и г. 1.4. Гексагональный карбид ϵ -Fe₃C, выделившийся из сплава Fe — C, закаленного с 690° C и подвергнутого старению в течение 18 мес. при комнатной температуре [10]. $\times 33\ 000$.
Электронная микрофотография на просвет.



Ф и г. 1.5. Частицы цементита, извлеченные из нелегированной низкоуглеродистой стали, закаленной с 740° C и отпущенной в течение 170 час при 150° C (a) и в течение 3 мин при 260° C (б) [6a, 9]. $\times 20\ 000$.

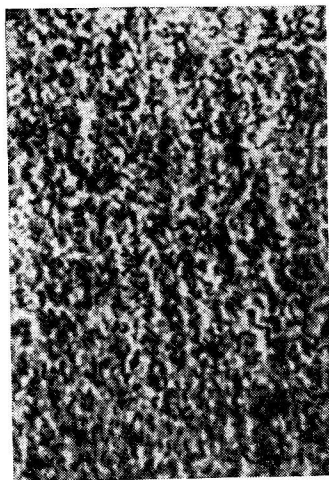
Кристаллы Fe₃C ориентированы закономерно относительно решетки феррита. Электронные микрофотографии получены методом экстракционных реплик.



Ф и г. 1.6. Частицы карбида $M_{23}C_6$ в сплаве на хромоникелевой основе, выделившиеся по границам зерен [6б, 9]. $\times 6000$.
Экстракционная реплика.

местами, от их подвижности, от характера связи с окружающими атомами, от их колебательного состояния и т. п.). В качестве примеров можно привести, помимо уже упомянутых, методы ЯМР и ЭПР, измерение магнитной восприимчивости, эффекта Холла и термо-э. д. с., измерение поглощения в оптической, инфракрасной и других областях спектра, исследование фотопроводимости и т. д. Аналогично часто по крайней мере в качестве «индикаторов», свидетельствующих об изменении положения и подвижности межузельных атомов, вакансий и электронов, могут служить особенности изменения (например, наличие разрывов на кривых «условия — свойство») механических свойств: упругих постоянных, прочности на растяжение, ползучести и т. п.

Естественно, что подобными же полезными «индикаторами» являются изменения термодинамических свойств, например теплосодержания, теплом-



Ф и г. 1.7. η -карбид в быстрорежущей стали. $\times 80$.

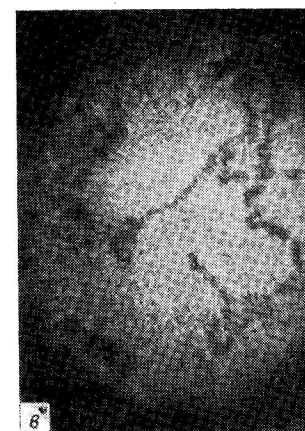
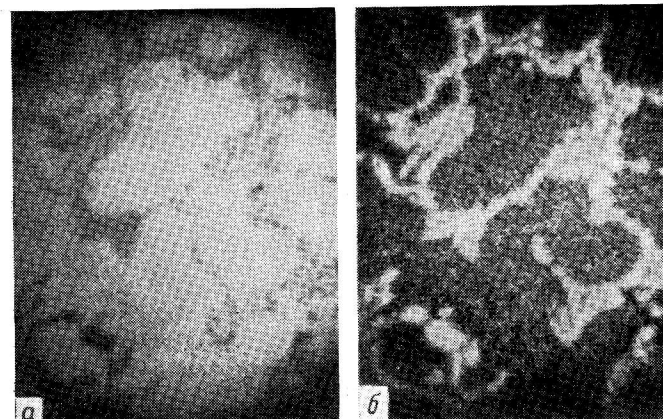
Микрорадиогрaмма получена с тонкой фольги в кобальтовом излучении. Карбидная фаза имеет белый цвет вследствие большого поглощения.

кости, теплоты образования, давления диссоциации и др., в зависимости от температуры, времени и состава. Здесь важная работа была проделана Ричардсоном и его школой [11] по исследованию температурной зависимости стабильности фаз внедрения, и в настоящее время по этому вопросу имеется большое количество очень ценных данных (см., например, [12]), хотя есть еще и значительные пробелы.

Наконец, *определение газов в металлах* большей частью (хотя и не абсолютно во всех случаях) равносильно определению содержания примесей внедрения независимо от того, находятся ли они в растворе или в виде соединений (например, в виде окислов). По этим методам имеется обширная литература; обзоры ее можно найти, например, в работах [13—18].

Применение фаз внедрения

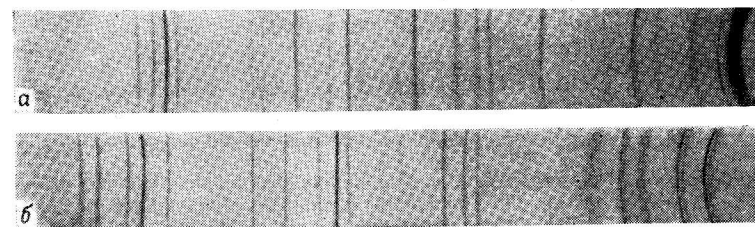
Как указывалось выше, области современной металлургии, в которой находят практическое применение (или создают практические трудности) фазы внедрения, очень многочисленны и разнообразны.



Ф и г. 1.8. Карбидные выделения в хромистой стали (одно и то же поле для всех фотографий). $\times 1400$.

Микрорентгеноспектральный анализ.

а — электронная микрофотография; б — изображение в рентгеновском SgK_{α} -излучении; в — изображение в рентгеновском FeK_{α} -излучении; внутри карбидных частиц видны участки, обогащенные хромом (углерод в данном случае не обнаруживается).



Ф и г. 1.9. Рентгенограммы быстрорежущей стали, содержащей феррит и η -карбид (а), и извлеченного из стали чистого карбида (б).

Однако с точки зрения физической природы все особенности фаз внедрения, на которых основывается их широкое использование, определяются по существу одной центральной причиной. Эти аспекты фаз внедрения будут рассмотрены в последующих главах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hägg G., *Z. phys. Chem.*, **В6**, 221 (1930); **12**, 33 (1931).
2. a) Lipson H., Petch N. J., *J. Iron Steel Inst.*, **II**, 95 (1940);
b) Petch N. J., *J. Iron Steel Inst.*, **145**, 111 (1942).
3. Bacon G. E., *Neutron Diffraction*, Oxford Univ. Press, 1962; имеется перевод издания 1955 г.: Бэкон Д. Э., Дифракция нейтронов. ИЛ, М., 1957.
4. Shull C. G., Morton G. A., Davidson W. L., *Phys. Rev.*, **73**, 842 (1948).
5. Shull C. G., Strauser W. A., Wollan E. O., *Phys. Rev.*, **83**, 333 (1951).
6. a) Honeycombe R. W. K., в книге: *Metallography 1963, Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **80**, 245 (1964); b) Nutting J., *ibid.*, p. 154.
7. Smallman R. L., Ashbee K. H. G., *Modern Metallography*, Pergamon, Lond., 1966; имеется перевод: Смолен Р., Ашби К., Современная металлография, Атомиздат, М., 1970.
8. Darken L. S., Fisher R. M., в книге: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Zuckay V. F., Aaronson H. I., eds., Intersci., New York, 1962.
9. Leslie W. C., Fisher R. M., Sen H., *Acta metall.*, **7**, 632 (1959).
10. Hale K. F., McLean D., *J. Iron Steel Inst.*, **201**, 337 (1963).
11. Richardson F. D., Jeffes J. H. E.; *J. Iron Steel Inst.*, **160**, 261 (1948); Richardson F. D., *J. Iron Steel Inst.*, **175**, 33 (1953).
12. Kubaschewski O., Evans E. L., *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon, Lond., 1958; имеется перевод издания 1951 г.: Кубашевский О., Эванс Э., Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
13. Smithells C. J., *Gases in Metals: An Introduction to the Study of Gas-Metal Equilibria*, Chapman & Hall, Lond., 1937; имеется перевод: Смителльс К. И., Газы в металлы. Введение в учение о равновесии газов с металлами, Металлургиздат, М.—Л., 1940; *J. Iron Steel Inst.*, **198**, 124 (1961).
14. Curre C. R., в книге: *Progress in Metal Physics IV*, Pergamon, Lond., 1953, p. 105.
15. James J. A., *Metall. Rev.*, **9**, 33, 93 (1964).
16. Promisel N. E., в книге: *The Science and Technology of W, Ta, Mo, Nb and their Alloys (AGARD Cont. Proc.)*, Pergamon, Lond., 1964, p. 377.
17. Smith D. P. et al., *Gases in Metals*, ASM, Cleveland, 1953.
18. Туровцева З. М., Кунин Л. Л., *Анализ газов в металлах*, изд-во АН СССР, М., 1959.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Рентгеновская кристаллография

- Bragg W. H., Bragg W. L., *The Crystalline State I*; James R. W., *The Crystalline State II: The optical principles of the diffraction of X-rays*, Bell, Lond., 1962, 1963; имеется перевод более раннего издания: Джеймс Р. У., Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, ИЛ, М., 1950.

- Buerger M. J., *Elementary Crystallography*, Wiley, New York, 1963.
Lonsdale K., *Crystals and X-rays*, Bell, Lond., 1948; имеется перевод: Лонсдейл К., Кристаллы и рентгеновские лучи, ИЛ, М., 1952.
Philips F. C., *An Introduction to Crystallography*, Longmans, Lond., 1963.
Bunn C. W., *Chemical Crystallography*, Oxford Univ. Press, 1961; *Crystals: Their Role in Nature and in Science*, Acad. Press, New York — Lond., 1964; имеется перевод: Банн Ч., Кристаллы, их роль в природе и науке, изд-во «Мир», М., 1970.
Azaroff L. V., Buerger M. J., *The Powder Method in X-ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York, 1958; имеется перевод: Азаров Л. В., Бюргер М. Дж., Метод порошка в рентгенографии, ИЛ, М., 1961.
D'Eyre R. W. M., Wait E., *X-ray Powder Photography*, Butterworths, London., 1960.
Henry N. F. M., Lipson H., Wooster W. A., *The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs*, Macmillan, Lond., 1960.
Klug H. P., Alexander L. E., *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, a. Chapman & Hall, Lond., 1954.
X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, Peiser H. S., Rooksby H. P., Wilson A. J. C., eds., Inst. Physics, Lond., 1960.
Barrett C. S., Massalski T. B., *Structure of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1966.
Glocker R. R., *Materialprüfung mit Röntgenstrahlung*, Springer, Berlin, 1958.
Guinier A., *X-ray Crystallographic Technology*, Hilger & Watts, Lond., 1952; имеется перевод французского издания: Гинье А., Рентгенография кристаллов. Теория и практика, Физматгиз, М., 1962.
Guinier A., Dexter D. L., *X-ray Studies of Materials*, Intersci., New York, 1963.
Taylor A., *X-ray Metallography*, Wiley, New York, 1961; имеется перевод: Тейлор А., Рентгеновская металлография, изд-во «Металлургия», М., 1965.
Advances in X-ray Analysis, Mueller W. M., ed., Plenum Press, New York. [Ежегодные выпуски Трудов Денверских конференций по рентгенографии, начиная с 1952 г.]
Cullity B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1959.
Миркин Л. И., *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*, Физматгиз, М., 1961.

Дифракция нейтронов

- Bacon G. E. [3]; *Applications of Neutron Diffraction in Chemistry*, Pergamon, Lond., 1963; *Research*, **7**, 312 (1954).

Электронная микроскопия и электронная дифракция

- Techniques of Electron Microscopy, Diffraction and Microprobe Analysis*, STP 372, ASTM, Philadelphia, 1965.
Cosslett V. E., *Practical Electron Microscopy*, Butterworths, Lond., 1951.
Fisher R. B., *Applied Electron Microscopy*, Indiana Univ. Press, 1954.

Haine M. E., The Electron Microscope, The Present State of the Art, Spon, Lond., 1961.

Hirsch P. B. et al., Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, Lond., 1965; имеется перевод: Хирш П. Б. и др., Электронная микроскопия тонких кристаллов. изд-во «Мир», М., 1968.

Wyckoff R. W. G., The World of the Electron Microscope, Yale Univ. Press, 1958.

Эмиссионная микроскопия

Brandon D. G., Modern Techniques in Metallography, Butterworths, Lond., 1966.

Muller E. W., *J. phys. Soc. Japan*, 18, Suppl. II, 1 (1963).

Cottrell A. H., *J. Inst. Metals*, 90, 449 (1962). [Майские лекции по тематике «Металловедение на атомном уровне».]

Gomer R., Field Emission and Field Ionization, Harvard Univ. Press, 1961

Ehrlich G., *Discovery*, 26 (11), 25 (1965).

Оптическая микроскопия

Вопросы обычной микроскопии затрагиваются в большом количестве металлургических работ; приведены для примера лишь немногие из них.

Desch C. H., Metallography, Longmans, Lond., 1937.

Nutting J., Baker R. G., The Microstructure of Metals, Inst. Metals, Lond., 1966.

Greaves R. H., Wrightson H., Practical Microscopical Metallography, Chapman a. Hall, Lond., 1957.

Hartshorne N. H., Stuart A., Practical Optical Crystallography, Elsevier, Amsterdam, 1964.

Внутреннее трение (см. также гл. 3)

Entwistle K. M., *Metall. Rev.*, 7, 175 (1962) [Обзор.]

Рентгеновский микроанализ

Symposium on X-ray and Electron Probe Analysis, STP 349, ASTM, Philadelphia, 1964.

Theisen R., Quantitative Electron Microprobe Analysis, Springer, Berlin, 1965.

Birks L. S., Electron Probe Microanalysis, Intersci., New York, 1963; имеется перевод: Биркс Л. С., Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда, изд-во «Металлургия», М., 1966.

X-ray Optics and X-ray Microanalysis, Pattee H. H., Coslett V. E., Engstrom A., eds., Acad. Press, New York — Lond., 1963. [Труды Стэнфордского симпозиума.]

Электронный и ядерный магнитный резонанс

Andrew E. R., Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge Univ. Press, 1958; имеется перевод более раннего издания: Эндрю Э. Р., Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, М., 1957.

Electronic Magnetic Resonance and Solid Dielectrics, Servant R., Charu A., eds., 12th Ampère Colloquium, North Holland, Amsterdam a. Intersci., New York, 1964.

Метод радиоактивных индикаторов и автордиография

Leymonie C., Radioactive Tracers in Physical Metallurgy, Chapman a. Hall, Lond., 1963.

Cahn R. W., *Trans. Inst. Metal Finish*, 35, 1 (1958). [Обзорная статья по применению метода радиоактивных индикаторов для исследования поверхности.]

Термодинамика и термохимия

Kubaschewski O., Catterall J. A., Thermochemical Data of Alloys Pergamon, Lond., 1956.

Kubaschewski O., Evans E. L., Metallurgical Thermochemistry, Pergamon, Lond., 1958; имеется перевод издания 1951 г.: Кубашевский О., Эванс Э., Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.

Experimental Thermochemistry, Rossini F. D., ed., Intersci., New York, 1956.

Experimental Thermochemistry, 2 Vols., Skinner H. A., ed., Intersci., New York, 1956, 1962.

Hume-Rothery W., Christian J. W., Pearson W. B., Metallurgical Equilibrium Diagrams, Inst. Physics, Lond., 1951; имеется перевод: Юм-Розери В. и др., Диаграммы равновесия металлических систем, Металлургиздат, М., 1956.

Экстракционные методы

Andrews K. W., Hughes H., *Iron Steel*, Lond., 31, 43 (1958).

Beeghly H. F., *Analyt. Chem.*, 21, 1513 (1949).

Booker G. R., Norbury J., *Brit. J. appl. Phys.*, 8, 109, 158 (1957); 9, 361 (1958); *J. scient. Instrum.*, 36, 368 (1959). [Специально для получения небольших количеств вещества с поверхности образцов, например для рентгеновского исследования.]

Klinger P., Koch W., Beiträge zur Metallkundlichen Analyse, Stahleisen, Düsseldorf, 1949. [Авторы — одни из наиболее известных в данной области.]

Pemberton R., *Analyst*, Lond., 77, 285 (1952).

Schrader A., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 29, 793 (1958).

Seal A. K., Honeycombe R. W. K., *J. Iron Steel Inst.*, 188, 9 (1958).

Smith E., Nutting J., *Brit. J. appl. Phys.*, 7, 214 (1956); *J. Iron Steel Inst.*, 187, 314 (1957). [Последние три статьи характеризуют наиболее типичные методы приготовления экстракционных реплик для электронной микроскопии.]

Hughes H., *J. Iron Steel Inst.*, 204, 804 (1966).

Глава 2

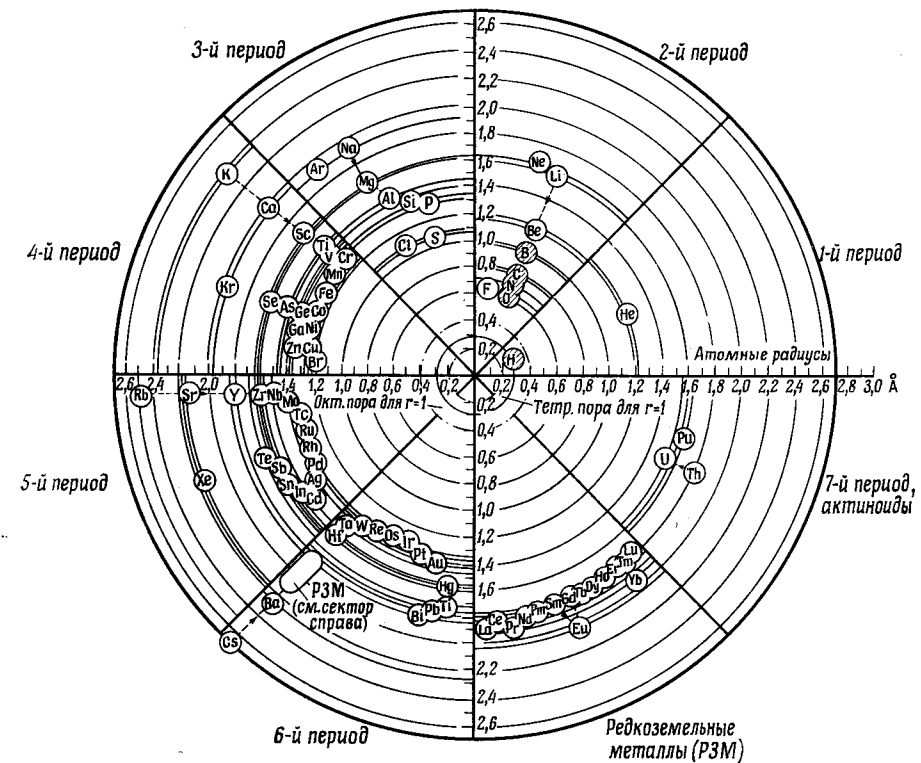
Металлофизика фаз внедрения

2.1. Размеры атомов

Необходимым, хотя и не достаточным условием образования фаз внедрения является благоприятное соотношение размеров атомов взаимодействующих элементов. На фиг. 2.1 атомные радиусы¹⁾ всех элементов нанесены на диаграмму, представляющую собой серию концентрических кругов; каждому периоду соответствует свой сектор на диаграмме. Эта диаграмма наглядно показывает как относительные размеры атомов, так и изменение их в зависимости от атомного номера, группы и периода. Для нашей цели эта диаграмма хороша тем, что указывает простейшие комбинации элементов, благоприятные для образования фаз внедрения. Как об этом уже упоминалось, в хэгговском обзоре фаз внедрения важную роль играло отношение радиуса атома неметалла к радиусу атома металла r_x/r_m . Когда это отношение меньше критического значения (около 0,59), возникают очень простые структуры, в которых атомы неметалла можно рассматривать как «вставленные» в решетку атомов металла. При этом решетка металла играет доминирующую роль и принадлежит к одному из структурных типов, характерных для самих металлов, т. е. является гранецентрированной кубической, или гексагональной плотноупакованной (с различной последовательностью упаковки), или объемноцентрированной кубической. Координационные числа атомов металла в этих решетках равны 12 и 8, как и в чистых металлах. При величине отношения радиусов r_x/r_m больше 0,59 образуются более сложные структуры. Из диаграммы становится понятен смысл правила Хэгга: кружки, соответствующие элементам, атомы которых могут внедряться в междоузлия решетки металла, на диаграмме заштрихованы. Атомные радиусы этих элементов равны: $r_C = 0,77 \text{ \AA}$, $r_N = 0,71$, $r_B = 0,91$,

¹⁾ Представление атомов в виде жестких сфер — это, разумеется, только грубое приближение; тем не менее такой подход вполне применим в случае фаз внедрения, хотя эта концепция становится противоречивой, когда рассматривается обмен электронами между большими и маленькими атомами. Действительно, уже отклонение кажущегося «атомного размера» одного и того же элемента в твердых телах с различным окружением (различным по химической или геометрической природе) будет само по себе отражать различия в степени ионизации или «ковалентности» связей. На диаграмме приведены атомные радиусы по В. М. Гольдшмидту, в некоторых случаях — по данным последних исследований, для координационного числа 12.

$r_{Si} = 1,17$, $r_H = 0,46 \text{ \AA}$, однако эти значения требуют серьезных оговорок и могут сильно колебаться (этот вопрос подробно будет рассмотрен ниже). В общем случае эффективный радиус межузельного атома неметалла зависит от химической природы металла основ-



Фиг. 2.1. Атомные радиусы элементов.

Каждому периоду соответствует свой сектор. Особо выделены редкоземельные металлы и актиноиды. Кружки, отвечающие основным элементам, образующим фазы внедрения, заштрихованы.

Окт. пора — октаэдрическая пора; тетр. пора — тетраэдрическая пора.

ной решетки; этот радиус слегка увеличивается при возрастании концентрации межузельных атомов.

Существенной особенностью фаз внедрения является сохранение металлических свойств (например, электропроводности). Следовательно, вещества с ионным или гомеоплярным характером химической связи приходится исключить из числа возможных фаз внедрения, хотя относительные атомные размеры, казалось бы, и говорят о допустимости их включения (например, соединения фтора; см. фиг. 2.1). Следует, однако, заметить, что имеется целый ряд граничных случаев.

Так, кремний, кислород, сера и фосфор часто могут вести себя как типичные элементы, входящие в решетку металлов по типу внедрения, и давать соединения с переходными металлами с металлическим характером связи и металлическими свойствами (например, TiO , ZrP , CeS , и многочисленные силициды). Кроме того, отнюдь не резкой является и граница между фазами внедрения и интерметаллическими соединениями¹⁾; наконец, и атомы самих металлов также могут внедряться в междоузлия, хотя иногда только временно. Следовательно, хотя обычно в качестве межузельных атомов выступают атомы неметалла, это совсем не обязательно. Действительно, представление о межузельных атомах металла широко используется в теории диффузии в металлах. Кроме того, в некоторых теориях фаз внедрения [1, 2] атомы неметалла в решетке фазы внедрения рассматриваются как *металлические*: считается, что в «расширившейся» решетке металла, окружающей межузельные атомы, на эти атомы действует такое большое внутреннее давление, что их валентные электроны переходят на d -орбитали атомов металла; в результате атомы неметалла *приобретают* «металлическую» электронную конфигурацию.

Этому процессу «металлизации» межузельных атомов и образованию веществ с металлическими свойствами противодействует постепенное усиление электроотрицательности элементов с малыми размерами атомов при перемещении вправо по периодической системе элементов. Именно по этой причине к фазам внедрения не относятся соединения галогенов: они являются ионными солями. (Следует, однако, заметить, что даже случай ионной связи можно рассматривать как органический предел постепенной эволюции характера внутренней связи в фазах внедрения, так что, например, соединения NaCl и TiCl или CsCl и FeAl все еще структурно изоморфны, хотя по способу взаимодействия электронов, участвующих в образовании связи, различаются очень сильно.)

Кремний, несмотря на то что его атомы имеют относительно большой размер, все же может образовывать фазы внедрения — силициды, — сходные с карбидами, при условии, что атомы материнской металлической решетки достаточно велики и прямые связи $\text{Si} - \text{Si}$ не становятся доминирующими, как в дисилицидах.

Для сравнения с радиусами металлических атомов на фиг. 2.1 приведены также размеры типичных «дырок» в решетках чистых металлов. Эти «дырки» соответствуют октаэдрическим или тетраэдри-

¹⁾ Имеется, например, широкая и недостаточно еще изученная область полупроводниковых соединений, в которой положение границы области фаз внедрения очень неопределенно и в которой доминирующим фактором становится постоянное усиление ионного характера связи. Особенно это относится к оксидам. И если в «межузельном» характере позиций C , N , H и самих междоузлий (как вакансий или «дырок» в решетке металла) нет никакого сомнения, то в случае Si , B , O , S и P имеются различные ограничительные условия. Аналогично граница является размытой и со стороны истинно интерметаллических соединений.

ческим междоузлиям (промежуткам между атомами металла) и являются именно теми местами, которые могут быть заполнены атомами, растворяющимися по типу внедрения. Внедрение атомов в междоузлия вызывает расширение решетки. Меньшего размера тетраэдрические дырки заполняются главным образом маленькими атомами водорода. Как уже отмечалось, межузельные дырки полезно рассматривать как еще один вид атомов, которые могут диффундировать, концентрироваться на границах зерен и на поверхностях и вести себя в некоторых других отношениях совершенно так же, как и межузельные атомы; кроме того, важно, что эти дырки могут быть предпочтительными местами нахождения электронов.

Большое количество фаз внедрения было изучено Хэггом и описано в его ранних работах [3]. В последующие годы работа по исследованию фаз внедрения была продолжена самим Хэггом и многими из его учеников. Состав этих соединений приблизительно соответствует формулам M_4X , M_2X , MX и MX_2 (X — неметалл), однако большинство фаз внедрения являются веществами переменного состава, часто имеющими широкие области гомогенности, причем в ряде случаев состав, отвечающий формуле, оказывается вне области существования фазы. Такой тенденции к нестехиометричности придается очень большое значение, и ей уделяется много внимания в последних исследованиях не только в области металлургии, но также в металлокерамике и в области полупроводников.

Характерной особенностью переходных металлов является наличие у них незавершенных внутренних электронных орбиталей s , p и d и постепенное заполнение их при переходе от элемента к элементу в каждом периоде (при увеличении атомного номера элемента). Эта особенность делает их восприимчивыми к приобретению электронов из любого источника. Одним из таких источников являются в той или иной степени межузельные атомы (например, C , N , O , H).

В вопросе о способе образования этих связей, которые зависят от процесса, названного Полингом «гибридизацией» s -, p - и d -орбиталей, имеется много противоречивого. Между указанными электронными уровнями существует лишь небольшая разница в энергии, вследствие чего становится возможной их гибридизация — через взаимопереходы электронов с одного уровня на другой. «Размазывание» электронных уровней орбиталей $3d$ и $4s$ переходных металлов в полосы усиливается с уменьшением межатомного расстояния в решетке (больше — в случае орбиталей $4s$), так что в конечном счете происходит перекрывание, пересечение этих уровней. Это распределение (электронов) сильно зависит также от температуры и давления. Кроме того, оно проявляется в склонности переходных металлов претерпевать полиморфные фазовые переходы, которая гораздо больше, чем в случае металлов непроводящих.

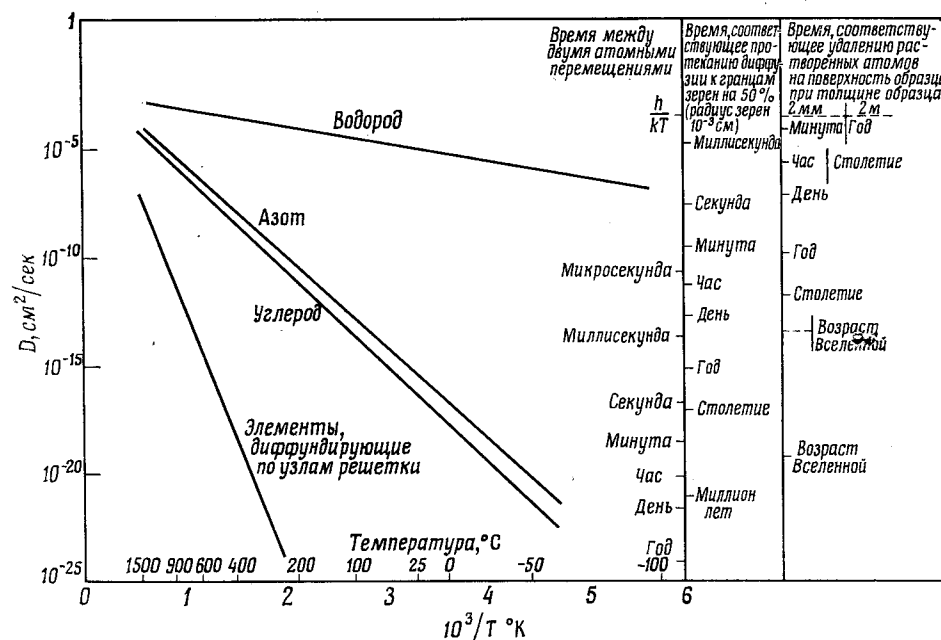
В принципе поступление (а возможно, обмен) электронов от атомов неметалла может усиливать гибридизацию и облегчать обра-

зование связи металл — неметалл. Однако этот процесс не доходит до ионизации атомов неметалла и металлический характер связи сохраняется, т. е. межузельный атом остается практически в атомарном состоянии. Так, например, можно показать, что в карбиде вольфрама WC молекулярный объем ($12,94 \text{ \AA}^3$) равен сумме атомных объемов элементов ($9,53 \text{ \AA}^3$ у вольфрама и $3,37 \text{ \AA}^3$ у углерода); при этом существенно, что в последнем случае надо брать значение атомного объема для структуры алмаза, а не графита. Эти атомные связи сильно отличаются от химических связей переходных металлов в соединениях с теми же неметаллами; так, например, карбиды алюминия и кальция имеют неметаллические свойства, ковалентный характер связи в них выражен значительно сильнее, природа кристаллической решетки определяется в большей степени атомами неметалла, чем металла.

Водород занимает особое положение: его атомы имеют маленький размер, сравнимый с размером нормальных пустот решетки. Атомы водорода особенно легко входят в междоузлия, образуя растворы или соединения (гидриды). Диффузия их также протекает очень легко, что используется в практических целях; широко известным примером является диффузия через палладий, применяемая для медленного напуска водорода в вакуумные системы, которые по отношению ко всем другим газам являются вакуум-плотными.

По своим физическим свойствам гидриды переходных металлов больше похожи на исходные металлы, чем на карбиды, нитриды, бориды и оксиды; они относительно мягки и пластичны (несмотря на «водородную хрупкость», которая имеет особое объяснение) и имеют не очень высокие температуры плавления (или разложения, если, как это часто бывает, они термически неустойчивы). Кроме того, водород — единственный элемент, который легко поглощается переходными металлами с объемноцентрированной кубической структурой, например титаном или ниобием, причем это поглощение не вызывает фазового превращения, хотя иногда сопровождается большими искажениями решетки, очень интересными со структурной точки зрения (этот вопрос будет рассмотрен в гл. 9). Следующим элементом по величине растворимости в металлах с о. ц. к.-решеткой является кислород, однако его растворимость намного меньше, чем у водорода. В металлах с обеими плотноупакованными структурами (кубической и гексагональной) атомы водорода предпочитают размещаться в более тесных тетраэдрических пустотах, а не в октаэдрических, в которых, как иногда говорят, они «болтаются»; аналогично в металлах с о. ц. к.-структурой водород стремится попасть также в междоузлия меньшего размера. Гидриды обычно не имеют строго постоянного состава; они часто образуют серии структурночувствительных твердых растворов в областях, не отвечающих формулам с рациональными индексами.

Естественным следствием маленького размера атомов элементов, растворяющихся по принципу внедрения (С, N, О и, особенно, Н), является их высокая подвижность даже при сравнительно низких температурах. На фиг. 2.2 показаны некоторые величины, характеризующие диффузию в феррите ($\alpha\text{-Fe}$) водорода, азота, углерода и типичных элементов, растворяющихся по принципу замещения.



Фиг. 2.2. Коэффициенты диффузии и времена миграции некоторых атомов в феррите [4].

Время, необходимое для диффузии на определенное расстояние, скажем до границы зерна или до поверхности при дегазировании, может изменяться от микросекунд до бесконечности в зависимости от температуры и природы рассматриваемых атомов¹⁾.

2.2. Систематический обзор фаз внедрения

На фиг. 2.3 и 2.4 в графическом виде представлен материал, который позволяет провести систематический обзор соединений переход-

¹⁾ Некоторые дополнительные аспекты концепции атомных размеров были недавно рассмотрены Пирсоном [5] применительно к полупроводникам, а в работе Доного [6] дается критический обзор изменений атомных размеров при фазовых превращениях типа о. ц. к. → г. ц. к. или о. ц. к. → г. п. у. (см. также дополнительную литературу по этому вопросу на стр. 86).

Первый длинный период

	Титан	Ванадий	Хром	Марганец
Металлы	β -Ti α -Ti	V	Cr	δ -Mn γ -Mn β -Mn α -Mn
Гидриды	TiH-TiH ₂ [ZnS → CaF ₂]	V ₂ H VH	Cr ₂ H CrH	(Гидридов нет)
Нитриды	TiN	V ₃ N-V ₂ N VN	Cr ₂ N CrN	Mn ₄ N Mn ₂ N Mn ₃ N ₂
Карбиды	TiC	V ₂ C VC-V ₄ C ₃	Cr ₂₃ C ₆ Cr ₇ C ₃ Cr ₃ C ₂	Mn ₂₃ C ₆ Mn ₇ C ₃ Mn ₃ C [Cr ₂₃ C ₆] [Cr ₇ C ₃] [Fe ₃ C]
Бориды	Ti ₂ B TiB TiB ₂ Ti ₂ B ₅	VB V ₃ B ₄ VB ₂	Cr ₄ B Cr ₂ B Cr ₅ B ₃ CrB Cr ₃ B ₄ CrB ₂	Mn ₄ B Mn ₂ B MnB Mn ₃ B ₄ MnB ₂
Оксиды	Ti ₃ O ₂ Ti ₂ O TiO Ti ₂ O ₃ TiO ₂ Ti ₃ O ₅	V ₄ O VO V ₂ O ₃ VO ₂ V ₂ O ₅ V ₃ O ₅ V ₆ O ₁₃	Cr ₃ O Cr ₅ O ₄ Cr ₂ O ₃ CrO ₂ CrO ₃	MnO Mn ₃ O ₄ MnO ₂ Mn ₂ O ₃ Mn ₂ O ₃

Ф и г. 2.3. Структура и состав фаз внедрения
Данные взяты из справочников [7, 8].

Первый длинный период

Железо	Кобальт	Никель	Медь
δ -Fe γ -Fe α -Fe	β -Co α -Co	Ni	Cu
(Гидридов нет)	(Гидридов нет)	(Гидридов нет)	(Гидридов нет)
Fe ₄ N Fe ₃ N Fe ₂ N	Co ₃ N [Fe ₃ N]	Co ₂ N [Fe ₂ N]	Кубическая Cu ₃ N [ReO ₃]? [Fe ₃ N]
Fe ₃ C Fe ₂ C ε-Fe ₃ C/Fe ₂ C	Co ₃ C Co ₂ C [Fe ₂ N]	Ni ₃ C	
Fe ₂ B FeB	Co ₂ B CoB Co ₃ B	Ni ₂ B NiB Ni ₃ B Ni ₄ B ₃	CuB ₂₂ ?? (более вероятно образование простой эвтектики)
FeO Fe ₃ O ₄ Fe ₂ O ₃	CoO Co ₃ O ₄	NiO	Cu ₂ O CuO

ния, образуемых переходными металлами.
а также из оригинальных работ. Обозначения см. на стр. 42.

Второй длинный период

	Цирконий	Ниобий	Молибден	Технеций
Металлы	β -Zr α -Zr	Nb	Mo	Tc
Гидриды	Zr ₂ H ZrH Zr ₂ H ₃	NbH NbH ₂ [CaF ₂]	—	— (Гидридов нет)
Нитриды	ZrN	Nb ₂ N NbN Различные псевдокубические модификации	Mo ₂ N MoN	?
Карбиды	ZrC	Nb ₂ C NbC	Mo ₂ C MoC или Mo ₃ C ₂ (несколько модификаций)	?
Бориды	ZrB ZrB ₂ ZrB ₁₂	Nb ₃ B Nb ₂ B NbB Nb ₃ B ₄ NbB ₂ Nb ₃ B ₂	Mo ₂ B Mo ₃ B Mo ₂ B ₂ Mo ₃ B ₂ Mo ₂ B ₃ Mo ₃ B ₄ Mo ₂ B ₅ Mo ₃ B ₆ Mo ₂ B ₇ Mo ₃ B ₈ Mo ₂ B ₉ Mo ₃ B ₁₀ Mo ₂ B ₁₁ Mo ₃ B ₁₂ Mo ₂ B ₁₃ Mo ₃ B ₁₄ Mo ₂ B ₁₅ Mo ₃ B ₁₆ Mo ₂ B ₁₇ Mo ₃ B ₁₈ Mo ₂ B ₁₉ Mo ₃ B ₂₀ Mo ₂ B ₂₁ Mo ₃ B ₂₂ Mo ₂ B ₂₃ Mo ₃ B ₂₄ Mo ₂ B ₂₅ Mo ₃ B ₂₆ Mo ₂ B ₂₇ Mo ₃ B ₂₈ Mo ₂ B ₂₉ Mo ₃ B ₃₀ Mo ₂ B ₃₁ Mo ₃ B ₃₂ Mo ₂ B ₃₃ Mo ₃ B ₃₄ Mo ₂ B ₃₅ Mo ₃ B ₃₆ Mo ₂ B ₃₇ Mo ₃ B ₃₈ Mo ₂ B ₃₉ Mo ₃ B ₄₀ Mo ₂ B ₄₁ Mo ₃ B ₄₂ Mo ₂ B ₄₃ Mo ₃ B ₄₄ Mo ₂ B ₄₅ Mo ₃ B ₄₆ Mo ₂ B ₄₇ Mo ₃ B ₄₈ Mo ₂ B ₄₉ Mo ₃ B ₅₀ Mo ₂ B ₅₁ Mo ₃ B ₅₂ Mo ₂ B ₅₃ Mo ₃ B ₅₄ Mo ₂ B ₅₅ Mo ₃ B ₅₆ Mo ₂ B ₅₇ Mo ₃ B ₅₈ Mo ₂ B ₅₉ Mo ₃ B ₆₀ Mo ₂ B ₆₁ Mo ₃ B ₆₂ Mo ₂ B ₆₃ Mo ₃ B ₆₄ Mo ₂ B ₆₅ Mo ₃ B ₆₆ Mo ₂ B ₆₇ Mo ₃ B ₆₈ Mo ₂ B ₆₉ Mo ₃ B ₇₀ Mo ₂ B ₇₁ Mo ₃ B ₇₂ Mo ₂ B ₇₃ Mo ₃ B ₇₄ Mo ₂ B ₇₅ Mo ₃ B ₇₆ Mo ₂ B ₇₇ Mo ₃ B ₇₈ Mo ₂ B ₇₉ Mo ₃ B ₈₀ Mo ₂ B ₈₁ Mo ₃ B ₈₂ Mo ₂ B ₈₃ Mo ₃ B ₈₄ Mo ₂ B ₈₅ Mo ₃ B ₈₆ Mo ₂ B ₈₇ Mo ₃ B ₈₈ Mo ₂ B ₈₉ Mo ₃ B ₉₀ Mo ₂ B ₉₁ Mo ₃ B ₉₂ Mo ₂ B ₉₃ Mo ₃ B ₉₄ Mo ₂ B ₉₅ Mo ₃ B ₉₆ Mo ₂ B ₉₇ Mo ₃ B ₉₈ Mo ₂ B ₉₉ Mo ₃ B ₁₀₀	?
Оксиды	ZrO ZrO ₂ [CaF ₂] Тетраг. ZrO ₂ Монокл. ZrO ₂	NbO NbO ₂ Nb ₂ O ₅ β-Nb ₂ O ₅ B.T.M. α-Nb ₂ O ₅ H.T.M.	MoO MoO ₂ MoO ₃ MoO _{2.7} MoO _{2.9} MoO ₃	TcO ₂ Tc ₂ O ₇

Ф и г. 2.3. Продолжение.

Второй длинный период

Рутений	Родий	Палладий	Серебро
Ru	Rh	Pd	Ag
—	—	β-PdH** вплоть до 44,5 ат. % H	—
?	?	?	Ag ₃ N
—	—	—	—
Ru ₂ B RuB Ru ₂ B ₃ RuB ₂ Ru ₇ B ₃ Ru ₁₁ B ₈	Rh ₂ B RhB RhB ₂ Rh ₇ B ₃	Pd ₃ B ₂ ? Pd ₃ B Pd ₅ B ₂	—
RuO ₂	Rh ₂ O ₃	PdO	Ag ₂ O [Cu ₂ O]

Ф и г. 2.3. Продолжение.

Третий длинный период

	Гафний	Тантал	Вольфрам	Рений
Металлы	□ β-Hf △ α-Hf	□ Ta	□ W	△ Re
Гидриды	□ HfH_{1,5} HfH_{1,8} переход тетраг. → кубич. [CaF₂] □ HfH₂	□ Ta₂H ↔ TaH + переход тетраг. → ромбич.	□ (Гидридов, вероятно, нет)	—
Нитриды	□ HfN	△ Ta₂N ▲ TaN	□ W₂N ▲ WN [WC]	□ Re₃N — Re₂N
Карбиды	□ HfC	△ Ta₂C □ TaC	△ W₂C ▲ β-W₂C-WC □ B.T.M. WC	?
Бориды	□ HfB △ HfB₂ □ HfB₁₂?	■ Ta₃B? ■ Ta₂B ■ TaB ■ Ta₃B₄ △ TaB₂ ■ Ta₃B₂	■ WB □ B.T.M. ■ W₂B₅ □ Re₃B ■ Re₇B₃ □ ReB₂ □ ReB₃?	□ Pt-B простая эвтектика? □ Pt₃B₂ или PtB (противоречивые данные)
Оксиды	□ HfO₂ [CaF₂] Тетраг.? HfO₂ Монокл.? HfO₂	□ Ta₄O □ TaO □ TaO₂ □ Ta₂O₅ B.T.M. □ Ta₂O₅ H.T.M.	□ W₃O □ WO₂ □ WO_{2,7} до □ WO_{2,9} † □ WO₃ B.T.M. □ ReO₂ B.T.M. □ ReO₂ H.T.M. □ ReO₃ [ReO₃] □ Re₂O₇	

Ф и г. 2.3. Продолжение.

Третий длинный период

Осмий	Иридий	Платина	Золото
△ Os	□ Ir	□ Pt	□ Au
—	—	—	—
?	?	?	?
—	—	—	—
OsB	OsB ₂	>OsB ₂	Ir ₃ B ₂
	IrB → +	IrB ₂	Pt-B простая эвтектика?
			Pt ₃ B ₂ или PtB (противоречивые данные)
OsO ₂	OsO ₄	IrO ₂	PtO, как PtO
			Pt ₃ O ₄
			PtO ₂

Ф и г. 2.3. Продолжение.

Актиноиды

[illegible]

Фиг. 2.3. Продолжение.

Монокл.		?	UC	UC ₂ ↔ UC ₃ [U ₂ N ₃]	NpC ↔ NpC ₂ ?	PuC ↔ PuC ₂ [U ₂ N ₃]	PuC ₂ ↔ PuC ₃ [CaF ₂]
Кубич.		?	UB ₂	UB ₄ [ThB ₄]	UB ₁₂	?	?
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThO ₂ [CaF ₂]	PaO	PaO ₂ [CaF ₂]	Pa ₂ O ₅	UO	UO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Кубич.		ThB ₄	ThB ₆ [CaB ₆]	ThO ₂ [CaF ₂]	PuO	Pu ₂ O ₃	PuO ₂ [CaF ₂]
Тетраг.		Th					

Обозначения

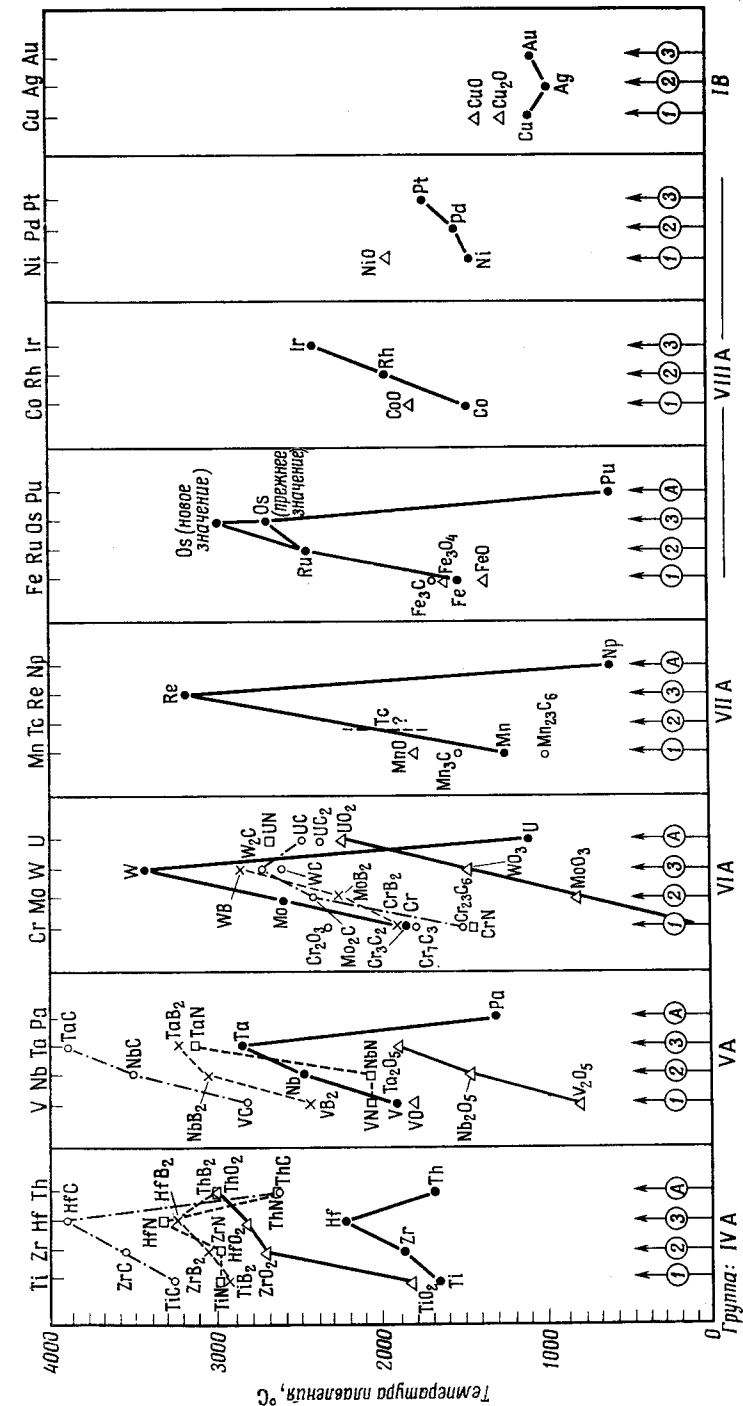
- объемноцентрированная кубическая структура (о.ц.к.)

границентрированная кубическая (г.ц.к.)

гексагональная плотноупакованная (г.п.у.)
- сложная кубическая

сложная гексагональная
- ромбическая, тип Fe_3C
- " " CrB
- " " Cr_3B_4
- " " Cr_4B
- " " FeB
- " " Nb_3B_4
- тетрагональная, тип $CuAl_2$
- " " Nb_5Si_3
- " " рутила
- гексагональная " AlB_2
- " " W_2B_5
- " " Fe_2O_3
- простая гексагональная, тип WC
- кубическая, тип шпинели
- " " перовскита
- " " $\beta-W$
- " " ZrB_{12}
- примитивная кубическая
- метастабильная фаза
- тип структуры
- В.Т.М. высокотемпературная модификация
- Н.Т.М. низкотемпературная модификация
- + и другие модификации
- ± гомологический ряд
- ↔ область гомогенности

Ф и г. 2.3. Продолжение.



Ф и г. 2.4. Изменение температур плавления переходных металлов, их карбидов, нитридов, боридов и окислов в зависимости от положения металла в периодической системе элементов. Цифры в кружках в нижней части рисунка — металлы; ○ — карбиды; □ — нитриды; × — бориды; △ — окислы. Цифры в кружках в нижней части рисунка указывают номер длинного периода, А (в кружочках) означает актиноиды.

ных металлов, являющихся фазами внедрения; цель этого обзора — не только собрать вместе все данные, но и выявить закономерности, которым они подчиняются.

На фиг. 2.3 приведены (в последовательности, отвечающей положению металлов в периодической системе элементов) структуры самих переходных металлов, их гидридов, нитридов, карбидов, боридов и окислов.

В тех случаях, когда в системе имеется несколько соединений, клетка разделена на соответствующие участки вертикальными линиями. Различным полиморфным модификациям отвечают участки, разделенные горизонтальными линиями. Если соединение изоморфно исходному металлу, отвечающий этому соединению участок клетки соответствующим образом заштрихован или зачернен. Фиг. 2.4 иллюстрирует изменение температур плавления переходных металлов и образуемых ими соединений в зависимости от группы и периода.

Можно видеть, что переход от объемноцентрированной кубической структуры к гранецентрированной кубической или гексагональной плотноупакованной структуре, который у чистых металлов наблюдается при движении вдоль периода слева направо, в фазах внедрения в каждом периоде резко смещен влево. В случае гидридов склонность к о. ц. к.-структуре еще более или менее заметна, хотя, как правило, решетка бывает сильно искажена. Однако в некоторых периодах гидриды, а также карбиды и нитриды с о. ц. к.-структурой отсутствуют вообще. По мере увеличения атомного номера металла структура соединений становится все более сложной, а сами соединения — все менее устойчивыми: особенно это заметно на примере соединений металлов VII и VIII групп.

Интересно связать эту тенденцию с образованием карбидов в легированных сталях и отметить пограничное положение железа, марганца и (в некоторой степени) хрома: они склонны образовывать метастабильные и легко переходящие из одной формы в другую карбиды, например карбиды в малолегированных сталях, тогда как титан, ванадий и хром дают очень стабильные тугоплавкие карбиды, а кобальт и никель, наоборот, — неустойчивые. Это критическое положение железа вместе с различием растворимости углерода в его α - и γ -модификациях обуславливает его уникальность и является ключом ко всей черной металлургии.

Из фиг. 2.3 видно, что в то время как во втором и третьем длинных периодах простые структуры внедрения перестают образовываться уже у металлов VI группы, в следующем периоде (у актиноидов) они превалируют и у соединений металлов следующих групп (трансурановых металлов). На примере урана лишний раз подтверждается уже отмеченная выше тенденция к превращению о. ц. к.-структуры чистого металла (γ -U) в плотноупакованную г. ц. к.-

структуру при добавлении углерода, азота и кислорода; аналогичная картина наблюдается и в случае нептуния и плутония¹⁾.

Из фиг. 2.3 видно, что у окислов вплоть до VIII группы наблюдается структура типа NaCl; во всех случаях можно считать, что она образуется путем прямого внедрения кислорода в г. ц. к.-решетку металла (например, γ -Fe $\rightarrow$ FeO, Co $\rightarrow$ CoO и т. д.). Такое прямое внедрение кислорода в решетку металла может приводить и к структуре типа CaF₂ (плавикового шпата), а не NaCl, однако эти две структуры отличаются только расположением атомов неметалла, решетка же металлических атомов в них одинакова (см. фиг. 2.7 на стр. 55). Иллюстрацией может служить последовательное окисление трансурановых элементов: $M \rightarrow MO$ (структура типа NaCl) $\rightarrow MO_2$ (структура типа CaF₂), где $M = U, Np, Pu$ или Am; в данном случае структура и стехиометрия окислов очень просто связаны с числом мест в решетке, в которых могут располагаться атомы кислорода. Многие окислы типа MO_2 предпочитают кристаллизоваться в структуру рутила (фиг. 2.3); эта структура сходна со структурой CaF₂, но является более сложной.

Другой вариант такого постепенного заполнения междоузлий встречается в гидридах; например, при гидрировании титана $Ti \rightarrow TiH \rightarrow TiH_2$ окончательная структура типа CaF₂ получается через структуру типа ZnS (цинковой обманки), изоморфную алмазу.

Тесная связь между г. ц. к.-структурами металлической решетки в металлах и их окислах была продемонстрирована с помощью электронографии на примере никеля и окиси никеля [9]. При исследовании тонких пленок никеля, выращенных на гранях (100) кристаллов NaCl, после отжига были обнаружены «запрещенные отражения»: фаза NiO, существовавшая вначале совместно с Ni, исчезала и в никеле появлялась сверхструктура вследствие диффузии кислорода в пленку и закономерного распределения его по октаэдрическим междоузлиям.

Совершенно очевидно и весьма важно, что внедрение атомов в междоузлия решетки характерно не только для металлических сплавов, но и для других твердых тел, в особенности для ионных кристаллов. Важную роль играют атомы в междоузлиях и в случае полупроводников. В качестве примера можно привести растворение ионов Li^+ в чистом кремнии; оно сопровождается расширением

¹⁾ Сказанное наглядно иллюстрируется тем фактом, что наиболее часто встречающимися примесями (включениями) в металлическом уране являются UC, UN или UO₂; таким образом, добавление атомов, входящих в решетку урана по принципу внедрения, приводит к превращению о. ц. к.-структуры (γ -U) металла в локальной области в г. ц. к.; такое превращение под воздействием иных факторов имеет место и в случае элементов первого, второго и третьего длинных периодов. (Фазовый переход γ -U $\rightarrow$ β -U в чистом уране — это переход из о. ц. к.-структуры в структуру σ -типа; такого типа превращения наблюдаются при понижении температуры и в некоторых чисто металлических сплавах элементов первых периодов.)

решетки [10], которое объясняется, по-видимому, главным образом электростатическим отталкиванием ионов Si^{4+} и Li^+ . В гл. 8 и 9 (см. вып. II) будут приведены другие примеры.

На фиг. 2.4 показаны температуры плавления металлов и фаз внедрения; их изменение по периодам представляет чрезвычайно большой интерес. В первом приближении температуру плавления можно рассматривать как (качественную) меру химического сродства между металлом и неметаллом, как меру прочности химической связи в фазах внедрения. Более строгим мерилом были бы теплоты образования или сжимаемости, однако эти данные в настоящее время недостаточно полны и поэтому приходится использовать температуры плавления (такая замена в общем случае оказывается удовлетворительной).

Из рассмотрения фиг. 2.4 можно сделать следующие выводы:

1. Внутри каждой группы при переходе от первого длинного периода к третьему температуры плавления как металлов, так и образуемых ими фаз внедрения неуклонно и приблизительно одинаково повышаются, а затем резко падают при переходе к следующему периоду (к актиноидам), за исключением окислов, у которых они продолжают возрастать.

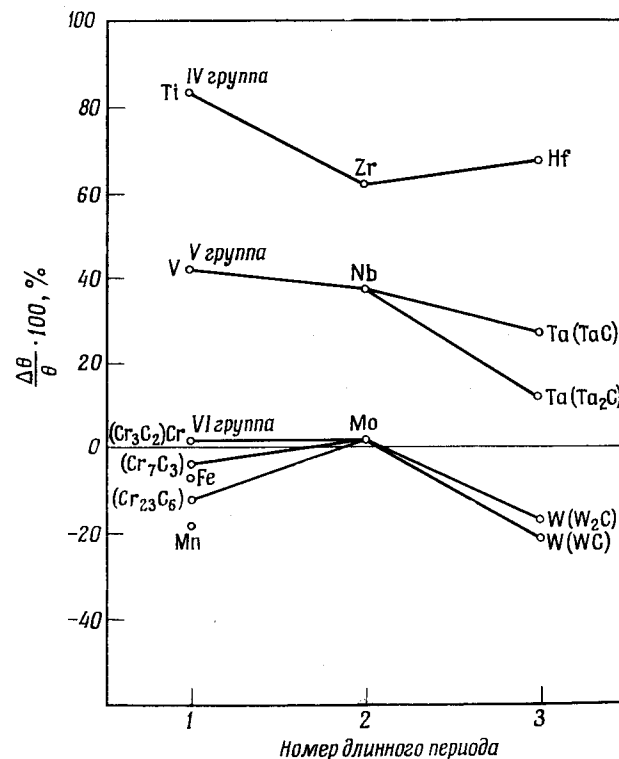
2. Наиболее высокими температурами плавления θ , намного превышающими температуры плавления соответствующих им металлов, обладают соединения со структурой типа NaCl ¹⁾. Однако разность $\Delta\theta = \theta - \theta_{\text{металл}}$ уменьшается при переходе от IV к V и VI группам. В VI группе она приближается к нулю или даже становится отрицательной (за исключением урана), т. е. металл превосходит свои соединения по тугоплавкости, как только у них ослабевает тенденция к образованию структуры типа NaCl . У элементов следующих групп — VII и VIII — ослабление этой тенденции переходит в неустойчивость соединений и приводит к исчезновению карбидов и нитридов, а затем и окислов. Этот переход совершается одновременно с переходом от о.ц.к.- к г.ц.к.-структурам в чистых металлах. Другими словами, структуру, которой ранее (в случае первых групп переходных металлов) обладала металлическая решетка тугоплавких фаз внедрения, теперь приобретают сами чистые металлы.

Если построить график зависимости отношения $(\theta_{\text{карбид}} - \theta_{\text{металл}})/\theta_{\text{металл}}$ (θ — в градусах Кельвина) от номера периода, как на фиг. 2.5, можно заметить еще одну особенность: на второй длинный период (Zr, Nb, Mo) во всех группах приходится сингулярность, а именно минимум, постепенно переходящий в максимум.

Видно также, что металлы-карбидообразователи могут быть подразделены на три группы в соответствии с тем, является ли разность $\Delta\theta$ положительной (класс А), близкой к нулю (класс В) или

¹⁾ Эти соединения вообще являются наиболее тугоплавкими (из известных в настоящее время) веществами; «абсолютный рекорд» принадлежит пока твердому раствору $\text{HfC} - \text{TaC}$.

отрицательной (класс С). Интересно, что параллельно этому делению изменяется и структура карбидов. К классу А принадлежат все плотноупакованные кубические или гексагональные карбиды Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; к классу С — простой и плотноупакованный гексагональные карбиды W; к классу В — многочисленные сложные



Фиг. 2.5. Зависимость отношения $\frac{\theta_{\text{карбид}} - \theta_{\text{металл}}}{\theta_{\text{металл}}} \cdot 100$ от положения металла в периодической системе элементов.
 θ — температура плавления в градусах Кельвина.

карбиды Cr, Mo, Mn и Fe. Аналогичное положение наблюдается и в случае нитридов (с соответствующими изменениями).

3. Тот факт, что температуры плавления нитридов ниже, чем карбидов, а окислов (за некоторыми исключениями) еще ниже, может быть объяснен доминирующей ролью связей металл — неметалл в этих фазах: число электронов, которые участвуют в образовании связей атомов C, N и O с каждым из соседних атомов металла, уменьшается от углерода к кислороду и соответственно происходит ослабление доминирующих связей и уменьшение температур плавления.

С другой стороны, бориды ведут себя совершенно иначе, так как у них одновременно с ослаблением связей металл — неметалл происходит увеличение межатомных сил за счет новых связей неметалл — неметалл. Это обуславливает наличие у них высоких температур плавления, несмотря на ослабление связей как металл — металл, так и металл — неметалл.

4. Из других закономерностей, которые можно вывести из фиг. 2.4, замечательна следующая: в каждой группе при переходе от первого ко второму и далее к третьему длинному периоду наблюдается почти строго линейное возрастание температур плавления чистых металлов (температура плавления технеция неизвестна; интерполяция дает значение $\sim 2100^\circ\text{C}$). Хорошей иллюстрацией является случай с осмием: казалось бы, в случае тройки $\text{Fe} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{Os}$ линейность нарушается, так как опубликованное значение температуры плавления осмия было равно 2700°C (фиг. 2.4),

Таблица 2.1

Разности температур плавления $\Delta\theta_{3-1}$ элементов третьего и первого длинных периодов и некоторых их соединений

Номер группы	$\Delta\theta_{3-1}, ^\circ\text{C}$			
	металлы	карбиды	нитриды	окислы
IV	Hf—Ti 570	HfC—TiC 640	HfN—TiN 360	HfO ₂ —TiO ₂ 1020
V	Ta—V 940	TaC—VC 1060	TaN—VN 1100	Ta ₂ O ₅ —V ₂ O ₅ 1210
VI	W—Cr 1560	WC—Cr ₃ C ₂ 750	WN—CrN	WO ₃ —CrO ₃ 1220
VII	Re—Mn 1910	(неустойчивы)	(неустойчивы)	
	Os—Fe 1470			
VIII	Ir—Co 960			
	Pt—Ni 320			
IV	Au—Cu 1) ¹ —20			

1) Минимум у Ag.

однако новые определения, произведенные недавно, дают для нее значение 3000°C , которое попадает почти точно на прямую линию, проведенную через точки для Fe и Ru.

Далее, наклоны этого семейства прямых линий также подчиняются определенному закону: сначала они систематически увеличиваются, достигают максимума и затем уменьшаются. Это ясно видно из табл. 2.1, в которой эти наклоны выражены через среднюю разность $\Delta\theta_{3-1}$ между температурами плавления элементов третьего и первого длинных периодов. Указанная закономерность наблюдается и у соединений, хотя выражена она в этом случае менее резко.

Картина изменения температур плавления у карбидов и других соединений, как показывает фиг. 2.4, в общем аналогична наблюдаемой у металлов, но характеризуется четко выраженными аномалиями (которые могут быть обусловлены неточностью данных, но могут быть и истинными аномалиями). Однако линейность, по-видимому, имеет место у всех карбидов, и по крайней мере у окислов металлов V и VI групп. Аналогично обстоит дело и с наклонами их графиков; в табл. 2.1 приведены имеющиеся данные также и для соединений, и, как видно, по крайней мере в случае карбидов наблюдается максимум, аналогичный максимуму у металлов; по сравнению с металлами он, однако, смещен влево — от группы Fe к группе V — в соответствии с рассмотренными выше структурными особенностями их решеток.

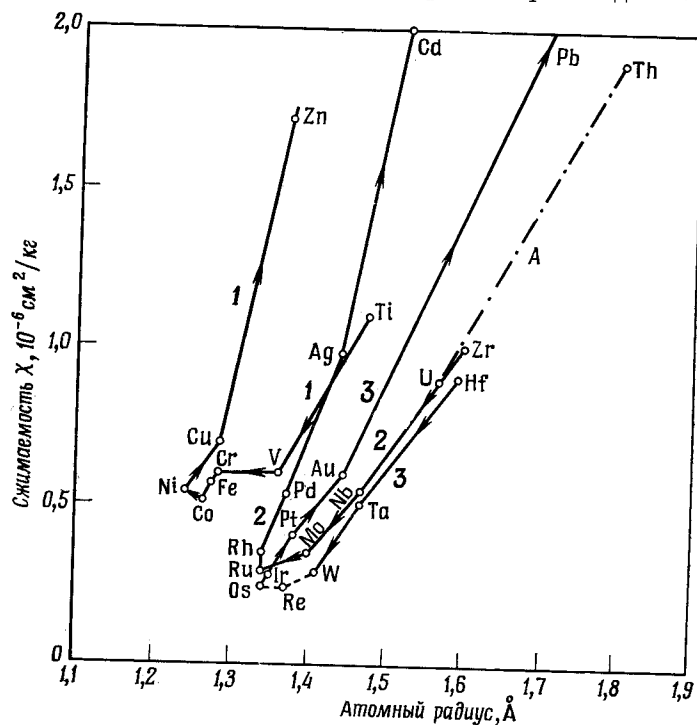
Обратимся снова к фиг. 2.4. Линейное возрастание температур плавления начинает нарушаться при переходе к группе Ni—Pd—Pt; в центре этой тройки температура плавления заметно отклоняется вниз. В следующей группе — у тройки Cu—Ag—Au — это отклонение выражено уже совершенно четко: величина $\Delta\theta_{3-1}$ близка к нулю, а в центре — у серебра — наблюдается явный минимум. Заметим, однако, что эта аномалия имеет место вне области, в которой устойчивы фазы внедрения.

5. Имеется явная корреляция между атомными радиусами металлов и значениями $\Delta\theta$ (для карбидов): прочности химической связи в них и устойчивости их соединений благоприятствует большая величина атомов переходного металла; с уменьшением атомных размеров металла увеличение прочности металлической связи приводит к тому, что сначала затрудняется, а затем и предотвращается образование соединения типа фазы внедрения.

Интересная картина открывается также при сравнении сжимаемостей металлов. Обратная величина сжимаемости является непосредственной мерой прочности химической связи, т. е. сопротивления атомов стремлению спрессовать их вместе, а следовательно, и стремлению растащить их, оторвать друг от друга; то же самое относится (при прочих равных условиях) и к межатомному расстоянию. На фиг. 2.6 показаны сжимаемости металлов χ [11] в функции атомного радиуса r_m . В каждом периоде величина сжимаемости χ растет с увеличением атомных размеров: взаимозависимость r_m и χ характеризуется совместным минимумом, но, хотя такой характер взаимозависимости r_m и χ четко наблюдается безотносительно к кристаллической структуре, наклон каждой ветви связан со структурой. Важно отметить, что обратный ход кривой в каждом периоде начинается в точке перехода от о. ц. к.-структуры к плотноупакованной (т. е. г. ц. к. или г. п. у.) структуре металлов, причем наклон ветвей, отвечающих плотноупакованным структурам, во всех случаях больше, чем для о. ц. к.-структуры. Этот минимум отвечает также границе между металлами, образующими и не образующими фазы внедрения.

рения, причем карбидо- и нитридообразующие металлы лежат на нисходящих ветвях.

Таким образом, постепенное увеличение числа электронов, сопровождающее увеличение атомных размеров при переходе от элемента к элементу (с большим атомным номером) в каждом периоде, может быть сопоставлено с добавлением электронов при введении атомов,



Фиг. 2.6. Сжимаемость металлов в функции атомного радиуса. 1, 2, 3 обозначают соответственно 1, 2 и 3-й длинные периоды; А — 4-й длинный период (актиноиды). Ванадий, возможно, был загрязнен примесями.

растворяющихся по принципу внедрения: в обоих случаях увеличивается прочность связи, хотя в последнем случае связи приобретают направленный характер, что приводит к хрупкости. С другой стороны, на восходящих ветвях оба пути увеличения числа электронов обуславливают ослабление связи; по мере увеличения межатомных расстояний твердые карбиды уступают место материалам, в которых углерод существует или в растворе, или в виде графита, а нитриды — материалам, в которых азот находится или в твердом растворе, или в виде свободного газа. Ничтожная растворимость С в металлах нисходящих ветвей (IV, V и VI групп) также закономерно вписы-

вается в эту схему; добавление атомов, растворяющихся по принципу внедрения, приводит к плотноупакованной структуре карбидов в случае металлов нисходящих ветвей и, как правило, к большей растворимости в случае (уже плотноупакованных структур) металлов восходящих ветвей.

Весьма показательно в этом свете рассмотреть данные по коэффициентам термического расширения. В случае фаз внедрения с гексагональной структурой они (как и у гексагональных металлов) в направлениях, параллельных оси c , имеют большую величину, чем в плоскости базиса. Добавление углерода к вольфраму приводит к возникновению гексагональной плотноупакованной структуры карбида W_2C , тогда как «добавление» электрона «превращает» вольфрам в рений (металл того же периода, правый сосед вольфрама), который также имеет гексагональную плотноупакованную структуру. Их коэффициенты расширения приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Коэффициент термического расширения

Вещество	Коэффициент термического расширения, $10^{-6} \text{ град}^{-1}$		Температурный интервал, °C
	в плоскости базиса, $\alpha_{\perp}$	параллельно оси c , $\alpha_{\parallel}$	
Чистый W (изотропен)	4,5	4,5	0—100
Чистый Re	4,7	12,4	0—100
W_2C	1,2	11,4	0—2400 ¹⁾
WC	5,2	7,3	0—2400 ¹⁾

¹⁾ Более широкий температурный интервал обуславливает, конечно, некоторый сдвиг приведенных значений (в сторону повышения), однако рассматриваемая закономерность, несмотря на это, проявляется все еще достаточно четко.

Считая, что большая величина коэффициента термического расширения отражает большую свободу движения атомов вследствие увеличения амплитуды их тепловых колебаний, большая прочность связей в плоскости базиса представляется вполне естественной.

Таким образом, как металлы (для W величина α близка к величине $\alpha_{\perp}$ у Re), так и карбиды (прочность связей в W_2C в плоскости базиса сильно увеличена, а вдоль оси c ослаблена, а в WC наоборот — в плоскости базиса ослаблена, а вдоль оси c увеличена) проявляют тенденцию быть похожими друг на друга.

Возвращаясь к фиг. 2.6, заметим, что сжимаемость фаз внедрения значительно меньше, чем исходных металлов; это снова отражает

повышение прочности химической связи под влиянием межузельных атомов. Например, у кубического карбида титана TiC $\chi = 0,47 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{кг}$, тогда как у чистого титана $\chi = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{кг}$.

Смешанные соединения

До сих пор мы рассматривали только двойные фазы внедрения, соединения двух элементов, между тем эти двойные фазы могут образовывать ряды многокомпонентных твердых растворов путем замещения как металла, так и неметалла, например в системах $\text{ZrC} - \text{NbC}$, $\text{ZrC} - \text{ZrN}$. Степень взаимной растворимости фаз внедрения меняется в очень широких пределах и зависит не только от структуры конечных членов, но также от атомных размеров и электроотрицательности компонентов-заместителей. Правила, определяющие растворимость фаз внедрения друг в друга, в общем аналогичны правилам, которые были сформулированы Юм-Розери для чистых металлов, хотя имеются и важные различия. Так, титан образует «карбонитрид» $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ и «оксикарбонитрид» $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$, которые в действительности являются твердыми растворами, а не индивидуальными соединениями, как иногда полагают.

Существенно, что, например, TiC и WC , имея различную структуру, характеризуются лишь ограниченной взаимной растворимостью, которая в некоторой степени зависит от температуры. Эта особенность имеет важное значение для твердых сплавов, так как обусловленные ею эффекты дисперсионного твердения определяют их свойства и влияние термообработки; входящий в состав этих сплавов металл-связка (обычно кобальт) также проявляет эффект дисперсионного твердения, поскольку он обладает различной растворимостью в компонентах, входящих в состав твердого сплава.

Помимо рассмотренных выше рядов твердых растворов существуют, однако, и индивидуальные тройные фазы внедрения с новой структурой, например так называемые η -карбиды $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C} - \text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (образующиеся в быстрорежущих сталях), которые являются лишь прототипом большой группы соединений, характеризующихся замещением атомов в подрешетках как металлов, так и неметаллов. Еще один новый, недавно открытый тип соединений с атомами двух неметаллов в междоузлиях представляет силикокарбид молибдена $\text{Mo}(\text{Si}, \text{C})$ («фаза Новотного»), в котором снова возможны различные замещения (эти вопросы будут рассмотрены подробнее в последующих главах).

Устойчивость фаз

В связи с нашим обзором карбидов и нитридов (фиг. 2.3) интересно вспомнить, что все карбиды и нитриды железа в действительности метастабильны и что, подобно тому как истинное равновесие

в системе $\text{Fe} - \text{C}$ имеет место между железом и графитом, а не между железом и цементитом, в системе $\text{Fe} - \text{N}$ в равновесии находятся железо и газообразный азот, а не нитрид. Реальная система $\text{Fe} - \text{N}$ (с нитридом Fe_4N и со всеми фазовыми изменениями, обнаруженными Джеком [12] и используемыми, например, при азотировании) является метастабильной, и существование обнаруженных в ней фаз возможно только потому, что миграция и высвобождение захваченного решеткой азота протекают слишком медленно. Вообще говоря, таким образом может быть получено не одно состояние, а целая последовательность нестабильных, но достаточно долгоживущих состояний. Они будут рассмотрены ниже. Это еще одно проявление промежуточного положения железа среди других переходных металлов (фиг. 2.3): нитриды и карбиды марганца и хрома действительно стабильны, а кобальта и никеля распадаются чрезвычайно быстро.

Об относительной неустойчивости нитридов железа говорят также следующие факты. Небольшие добавки к сплавам $\text{Fe} - \text{N}$ элементов, которые сами являются более сильными нитридообразователями, чем железо, например алюминия (дает AlN) или кремния (дает Si_3N_4), легко стабилизируют эти соединения и тем самым приводят к измельчению зерна в сталях. Более того, AlN не только выделяется в виде зародышей истинного соединения: в присутствии Al уже в самой матрице — в решетке железа, содержащей в растворе Al и N , — атомы N имеют тенденцию концентрироваться вокруг атомов Al [4]. Подобный эффект совершенно аналогичен действию элементов-карбидообразователей на атомы углерода, которые могут концентрироваться вокруг атомов этих элементов в аустените даже при сравнительно высокой температуре.

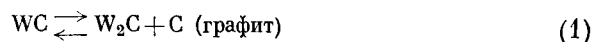
Слоистое строение решеток

Важная особенность соединений внедрения состоит в том, что подобно плотноупакованным металлам они кристаллизуются в решетки, которые можно представлять в виде укладок атомных слоев, чередующихся в последовательности $\text{ABABAB}...$ (например, в случае Nb_2C , W_2C) или $\text{ABCABC}...$ (например, у NbC , TiC). Атомы неметаллов располагаются в промежутках между атомными слоями, и можно считать, что обусловленные ими химические связи препятствуют легкому скольжению вследствие «сцепления» металлических слоев, что приводит к повышению твердости и к хрупкости.

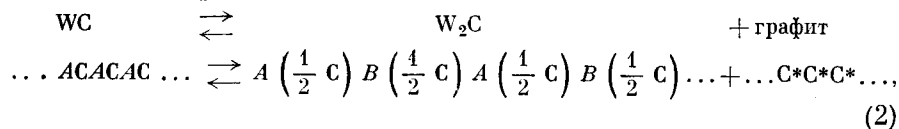
Особое значение приобретают в этой связи отклонения от стехиометрии, например недостаток углерода или избыток кислорода, так как они создают в слоях металлических атомов локальные искажения и неправильной формы «складки», которые еще более увеличивают сопротивление скольжению. Отклонения от стехиометрии могут также обуславливать любопытный побочный эффект: они облегчают протекание диффузии благодаря возникновению дырок

и пустот большого размера; некоторые межузельные атомы действуют при этом как «винтовочный затвор», помогая движению других. Это может быть обусловлено также образованием скоплений разнородных межузельных атомов, например при одновременном присутствии С и О или В и С.

Особый интерес представляет в этом отношении монокристалл вольфрама WC и изоморфные ему MoC, MoN и др. Их простая гексагональная структура (фиг. 2.7) соответствует упаковке металлических слоев типа АААА..., которая не наблюдается у чистых металлов; она становится возможной только благодаря тому, что слои атомов металла перемежаются со слоями атомов углерода. Такие слои углерода в карбиде вольфрама можно рассматривать как аналогичные слоям в чистом углероде, а именно в графите, т. е. можно считать, что структура WC буквально состоит из чередующихся гексагональных графитоподобных слоев углерода и вольфрама; указанную аналогию нельзя, конечно, довести до конца, поскольку ковалентные связи С — С в этой решетке отсутствуют, а существуют связи W — С. Можно, однако, сказать, что реакция разложения



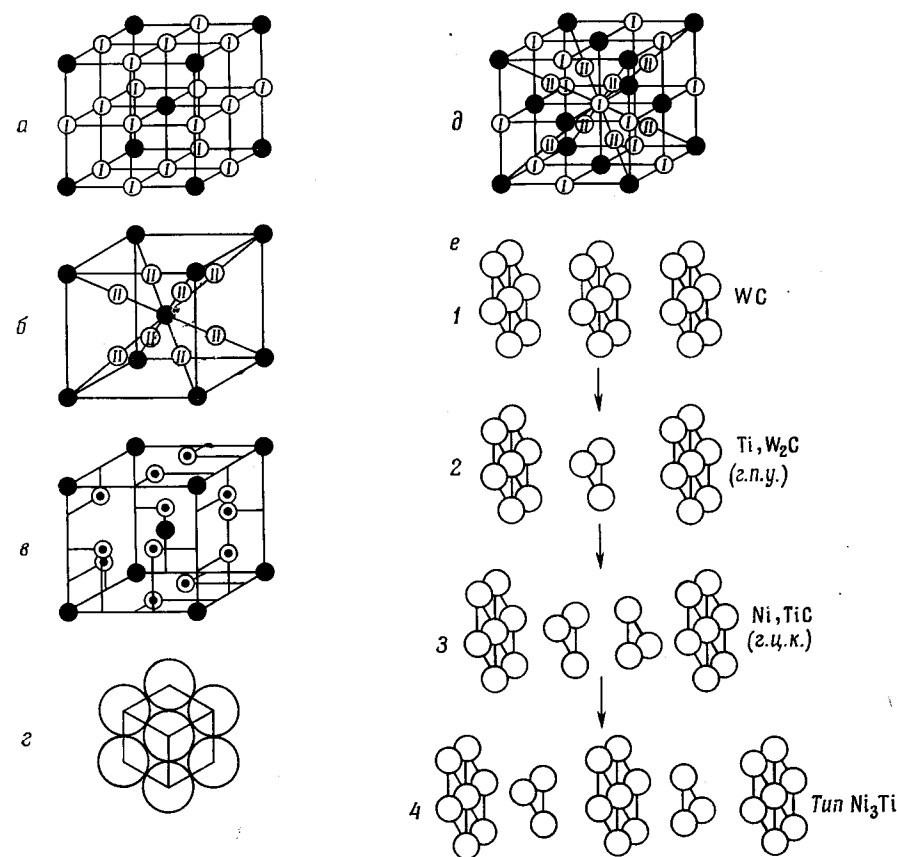
заключается главным образом в изменении взаимного расположения гексагональных слоев, которые сами остаются при этом в неизменном виде. Исчезновение части межузельных атомов углерода при переходе WC в W_2C позволяет слоям атомов металла перейти от простой гексагональной к плотноупакованной гексагональной упаковке, т. е. реакция (1) в АВ-обозначениях может быть записана следующим образом:



где А и В указывают возможные положения металлических слоев в гексагональной решетке, С означает межузельный атом углерода, а С* — свободный углерод.

Как уже отмечалось выше, атомный объем углерода в WC равен атомному объему углерода в алмазе, а не в графите, так что эту перестройку слоев можно рассматривать как связанную с изменением объема углеродных атомов, эквивалентным происходящему при переходе алмаза в графит. Действительно, при обратном процессе — синтезе WC из вольфрама и графита — атомы углерода должны сжиматься, принимая вид, характерный для алмаза; можно поэтому считать, что, по крайней мере отчасти, именно этим объясняется большая твердость карбида вольфрама.

Известна «частично разупорядоченная» структура WC [13], в которой атомы W и С в некоторой степени перемешаны в соответствующих



Фиг. 2.7. Геометрия некоторых основных структур внедрения.

а — благоприятные межузельные позиции в о. ц. к.-структуре (тип I); б — менее благоприятные, но возможные межузельные позиции в о. ц. к.-структуре (тип II); в — структура β-вольфрама (W_2O) с межузельными позициями иного рода; г — о. ц. к.-структура (вид вдоль объемной диагонали куба, иллюстрирующий псевдогексагональные «морщинистые» слои, в складках которых могут размещаться межузельные атомы, вызывая соответствующие искажения); д — межузельные позиции типов I и II в г. ц. к.-структуре (оба типа позиций могут быть благоприятными в различных случаях; данная структура является также основой структур типа каменной соли, плавикового шпата и алмаза); е — различные последовательности гексагональных слоев в структурах внедрения (справа указаны некоторые их типичные представители).

им слоях. Это явление имеет место и в ряде других соединений, например в моно- и дисульфидах некоторых переходных металлов.

Помимо рассмотренных типов структуры на фиг. 2.7, е показана также упаковка слоев в кубической структуре типа TiC и гексагональной типа Ni_3Ti . Вместе с кубическим вариантом структуры последнего типа (Ni_3Al ; см. ниже) каждый из этих типов характерен

для определенных, вполне реальных соединений или состояний, соответствующих периодическому возникновению дефектов в матрице. Каждый из них играет важную роль в металлургии современных высокотемпературных и твердых сплавов, и можно сказать, что во всех этих материалах рассмотренные способы укладки слоев в решетке составляют основу «оркестровки», основная же мелодия определяется такими термодинамическими факторами, как состав легирующих добавок, температура и напряжения.

В случае боридов (гл. 6) в решетке фазы внедрения между слоями металлических атомов могут существовать сетки (одно-, дву- и трехмерные) ковалентно связанных атомов бора; в карбидах такие ковалентные углеродные сетки не образуются, но они реализуются в свободном графите.

В нитридах также доминирует эта любопытная смесь гексагональной упаковки простого и плотноупакованных типов. Новой интересной вариацией на эту тему является система Ta — N; в ней имеется ряд соединений — $Ta_{2,5}N$, $Ta_{1,2}N$ и TaN, которые (в указанной последовательности) обладают гексагональной упаковкой плотного типа, простого типа и нового типа, являющейся смесью плотной и простой упаковок. В последние годы сотрудниками школы Хэгга, особенно Кислингом и Шенбергом, было открыто множество новых смешанных нитридов, в которые, варьируя комбинации металлов и их пропорции, можно было вносить практически любые желаемые изменения — в характер изоморфных замещений, в последовательность упаковки слоев в решетке, в степень атомного упорядочения или, наоборот, искажений решетки. То же самое относится к многочисленным новым карбидам и двойным окислам, а также к соединениям с несколькими неметаллами в междоузлиях (N, C, O, B, «дырки») в различных комбинациях; так, например, нитрид ниобия точного состава NbN с кубической плотноупакованной структурой не существует, однако его легко можно стабилизировать путем замещения небольшой части азота на кислород с образованием $NbN_{0,9}O_{0,1}$.

Некоторые сульфиды и фосфиды с высоким содержанием металла в этом свете структурно родственны карбидам и нитридам; основное различие заключается в сильно увеличенных размерах решетки, что обусловлено большими размерами атомов серы и фосфора (фиг. 2.1). Чтобы показать масштаб различий, укажем, что по сравнению с чистыми металлами расстояния между атомами металла в карбидах и нитридах увеличены на 4—10%, а в сульфиде и фосфидах — на 14—21%. Снова имеем здесь решетку типа WC у MoP, TiS, NbS, но у ZrP в одной из модификаций реализуется последовательность ABCABC... (кубическая плотноупакованная), а в другой — необычная упаковка типа AABBAABB.... Такая упаковка со сдвоенными слоями, вероятно, становится возможной потому, что большие атомы фосфора едва ли способны входить в решетку металла в нормальные междоузлия как типичные элементы внедрения. Однако

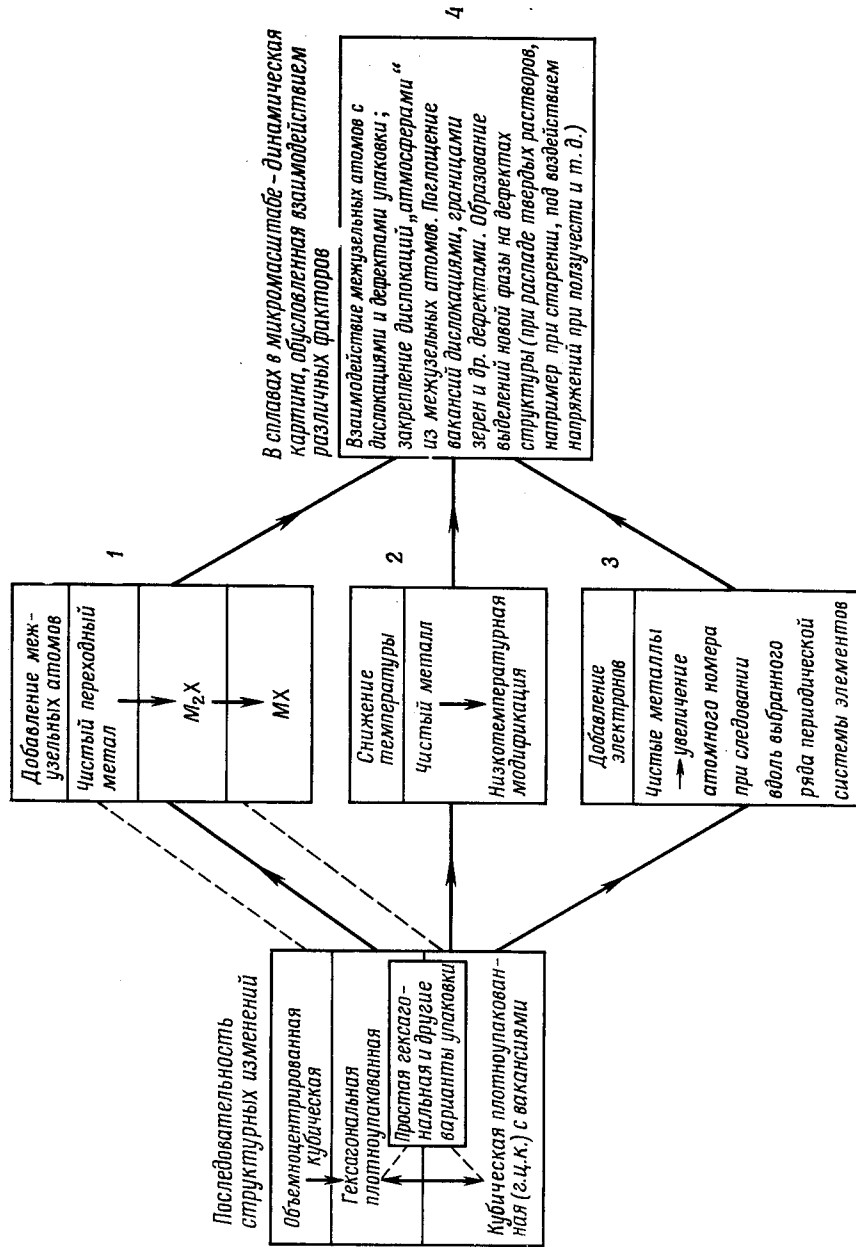
такая возможность появляется при возникновении более объемистых пустот между атомами металла при переходе от упаковки плотного типа (ABAB...) к упаковке простого или смешанного типа (AABBAABB...). Атомы S и P остаются при этом в решетке металла изолированными, но связи металл — металл ослабляются по сравнению с карбидами и нитридами, а связи металл — неметалл становятся более прочными; это четко проявляется в изменении физических свойств.

Влияние межузельных атомов на структуру

Основную тему данного раздела — последовательность структурных изменений — можно проиллюстрировать с помощью схемы, показанной на фиг. 2.8. Эту последовательность можно уловить при рассмотрении самых различных процессов, явлений, состояний; она проявляется и в постепенном изменении структуры элементов в периодической системе, и в температурной зависимости структуры любого отдельно взятого переходного металла, и в последовательном изменении структуры при добавлении элементов, растворяющихся по принципу внедрения, в данной двойной системе. Последовательность структурных изменений ясно видна и на фиг. 2.3: отметим, например, ряды $V \rightarrow V_2C \rightarrow VC$ и $Nb \rightarrow Nb_2C \rightarrow NbC$, или в случае чистого металла $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$ и т. д., или при увеличении атомного номера в металлах платиновой группы $Ru \rightarrow Rh, Os \rightarrow Ir$ и т. п.

В случае титана наблюдается заметная гибридизация этих процессов. Так, в системе Ti — C соединение Ti_2C отсутствует, однако переход $Ti \rightarrow TiC$ (о. ц. к. $\rightarrow$ г. ц. к.) происходит непосредственно, т. е. стадия г. п. у. структуры перемещается в фазу самого металла и твердого раствора $\alpha\text{-(Ti, C)}$, который эволюционирует в псевдосоединение (см. гл. 4, фиг. 4.1). Со структурной точки зрения мы наблюдаем здесь тесную связь между соединениями внедрения и твердыми растворами внедрения. Таким образом, *функция межузельных атомов состоит в контроле превращений, однако присутствие межузельных атомов не является единственно обязательным условием протекания этих превращений.*

Недавно был опубликован [14] весьма поучительный пример, иллюстрирующий это положение: в монокристаллах ванадия переход о. ц. к. $\rightarrow$ г. п. у. может происходить в присутствии уже лишь следов азота. Таким образом, это связано не с образованием V_2N , а является структурным изменением решетки самой матрицы, которое стимулируется внедрением всего лишь немногих межузельных атомов. Но у титана — соседа ванадия из IV группы — также наблюдается это превращение, но уже в чистом металле; поэтому можно задать вполне законный вопрос: не обусловлены ли в действительности фазовые превращения в «чистом» титане (и цирконии)



Фиг. 2.8. Пути и формы эволюции структуры фаз внедрения.

присутствием ничтожных количеств примесей внедрения и не подавляются ли они в идеально чистом титане ¹⁾? Не исключено, однако, что такой вопрос представляет чисто академический интерес, так как ничтожные следы некоторых примесей внедрения (например, С, N, O или H), вероятно, практически невозможно удалить из решетки титана. Но тогда возникает еще один деликатный вопрос: не является ли в ряде металлов сродство к примесям внедрения настолько сильным, что по крайней мере некоторые из этих примесей следует рассматривать как неотъемлемую составную часть металлической решетки и считать, что необходимость их присутствия обуславливается электронными свойствами решетки?

Геттерные свойства Ti и Zr (или, в еще более крайнем случае, использование металлов III группы, например Sc, Y и РЗМ для очистки других металлов) хорошо известны. При приближении к идеальной чистоте сопротивление удалению последних следов примесей в этих металлах вполне может стать непреодолимым. Насколько это важно, показывает тенденция современной металлургии получать металлы наивысшей чистоты. Главная цель очистки — удаление примесей внедрения и возможность таким путем оказывать значительное влияние на свойства металла (например, вызывать переход из хрупкого состояния в пластичное). Использование вакуумной металлургии и других родственных методов дает совершенно новый класс металлов с новыми свойствами. При этом воздействие оказывается, конечно, не только на примеси внедрения, находящиеся в растворе, но и на примеси, сегрегировавшие по границам зерен, на дислокациях и других несовершенствах решетки.

В принципе следует ожидать, что количество межузельных атомов, поглощенных на границах между кристаллическими зернами, в некоторых случаях может становиться больше, чем растворенных в монокристаллической решетке. Это легко можно объяснить, как и диффузию по междолинным границам, разрыхлением структуры и соответствующим увеличением числа вакансий в области таких границ. Сосредоточение межузельных атомов может происходить также на дислокациях; это препятствует движению дислокаций и вызывает упрочнение (см. ниже). Аналогичная картина наблюдается в случае титана.

¹⁾ Аналогичное положение — необходимость небольших количеств примесей внедрения для стабилизации данной структуры (типичного «чистого» металла) — наблюдается в случае марганца: его высокотемпературную модификацию β-Mn в чистом металле не удастся сохранить закалкой, однако она устойчива в карбидной фазе, а именно в π-фазе в Fe — W — Cr — C-сталих [15], т. е. можно предполагать, что неотъемлемым условием ее стабилизации является наличие углерода (см. ниже). Аналогично в случае γ-Mn (г. ц. к.) — следующей высокотемпературной фазы — при наличии углерода происходит стабилизация вплоть до гораздо более низких температур, чем в отсутствие его (точно так же, как и в случае аустенита).

В металлическом титане происходит когерентное зарождение пластинок гидрида титана, имеющего кубическую плотноупакованную структуру, причем плотноупакованные плоскости (111) гидрида располагаются параллельно плоскостям скольжения (10 $\bar{1}0$) исходной гексагональной решетки титана. Это явление можно наблюдать непосредственно с помощью электронного микроскопа. Вследствие влияния таких пластинок (как только еще зарождающихся, так и достаточно хорошо развитых) на скольжение и движение дислокаций создается возможность, растворяя в титане водород, углерод, кислород или азот, в широких пределах изменять такие его свойства, как предел текучести, твердость и способность к механическому упрочнению при холодной обработке.

В этом свете необходимо рассмотреть переход металлов из пластичного состояния в хрупкое и обратно, особенно у хрома, молибдена и вольфрама; их низкая пластичность обычно объясняется присутствием очень малых количеств примесей внедрения. Точный механизм этого явления в настоящее время еще только исследуется, однако из общих соображений следует, что хрупкость может быть обусловлена, например, образованием тонких пластинок гидрида или нитрида, когерентных с матрицей, которые при наложении напряжений препятствуют развитию двойникования по некоторым плоскостям решетки и уменьшают подвижность дислокаций. Естественно, что при ударе разрушение также будет начинаться на таких пластинках (или, в более общем случае, на микросегрегациях примесей внедрения любого вида, от зародышей до выделений). В соответствии со сказанным успешное получение, например, пластичного хрома или молибдена с сильно пониженной температурой перехода связано в первую очередь с развитием вакуумной металлургии и процессов высокой очистки, таких, как зонная плавка. Помимо влияния на плотность и подвижность дислокаций, сегрегации примесей внедрения оказывают непосредственное «фрикционное» влияние на пластическое течение: напряжение пластического течения сильно зависит от температуры и тем сильнее, чем больше концентрация примесей, как показывают исследования титана, содержащего кислород и азот.

Хотя низкотемпературная хрупкость сильнее всего выражена у «чистых» Cr, Mo и W (металлов VI группы), так как для ее возникновения требуется присутствие лишь следов примесей внедрения и она представляется «неотъемлемым» свойством этих металлов, точка перехода из пластического состояния в хрупкое может появиться также, например, у ниобия, если содержание примесей внедрения (O, N или H) будет достаточно высоким. Такое поведение характерно (в разной степени) для всех металлов IV — VI групп. Наблюдаемое при этом увеличение твердости, как известно, практически может быть использовано для определения содержания примесей внедрения, например, в Ti, Zr, Mo.

Изменению последовательности упаковки атомных слоев в фазах внедрения часто предшествует возникновение так называемых дефектных решеток. Например, в системе NbC — Nb₂C отклонение от стехиометрии, т. е. потерю углерода в NbC и переход в NbC_{0,75}, который происходит в легированных ниобием сталях с высоким сопротивлением ползучести, можно рассматривать как первую стадию процесса, который заканчивается изменением последовательности упаковки атомных слоев на гексагональную. Такие изменения могут вызываться также термообработкой; иллюстрацией служит, например, нитрид ванадия VN. Было обнаружено, что при возрастании температуры сначала происходит удаление азота из кубической решетки, пока состав не становится соответствующим VN_{0,71}, после чего наблюдается превращение в гексагональную фазу состава VN_{0,5}, а затем на основе этой решетки образуется дефектная по азоту фаза переменного состава VN_{0,43-0,37}. У нитрида NbN также наблюдается заметное отклонение от стехиометрии: около 5% азотных узлов вакантны.

Особенно поучительно в этой связи рассмотреть систему Ti — N. Область твердых растворов азота в титане довольно широка. Вначале растворение азота происходит в гексагональной структуре Ti, затем совершается переход в гранецентрированную кубическую структуру TiN, сильно дефектную по азоту, пока не достигается стехиометрическое равновесие. Таким образом, сначала образуется твердый раствор внедрения азота в гексагональной плотноупакованной решетке титана, а затем возникает твердый раствор вычитания на основе кубической плотноупакованной решетки TiN. Аналогичное положение наблюдается и в системе Zr — N.

В приведенных примерах имеется избыток металла за счет недостатка неметалла, однако вакансии могут в некоторых случаях образовываться и за счет недостачи металла. Так, в системе W — N — O существует дефектное тройное соединение «WX» со структурой NaCl [16], которое в действительности имеет состав W_{0,62}X, т. е. характеризуется большой концентрацией вакансий по металлу. Аналогично некоторое количество вакантных узлов железа имеется в окиси двухвалентного железа FeO.

Еще один важный момент состоит в том, что вакансии, подобно атомам, могут образовывать сверхструктуру, т. е. расположение вакансий в решетке может быть упорядоченным или неупорядоченным и характеризоваться различной степенью упорядоченности. Такой пример известен в системе Fe — N, где помимо неупорядоченного твердого раствора азота в γ -железе существует нитрид Fe₄N — γ' -фаза, которая, вообще говоря, изоморфна этому раствору, но характеризуется упорядоченным расположением атомов азота и вакансий в противоположность неупорядоченности γ -твердого раствора. Другими словами, если размещению в решетке подлежит большое количество межузельных атомов, то становится необходи-

мым упорядочение, точно так же, как это имеет место в различных других процессах, связанных с упорядочением.

Еще один пример превращений порядок — беспорядок в фазах внедрения можно найти в системе Та — Н. В данном случае неупорядоченный ограниченный твердый раствор, богатый водородом, распадается при очень низких температурах на две фазы, а именно на почти чистый Та и упорядоченную фазу Та₂H, в которой атомы металла занимают те же положения, что и в чистом тантале.

Имеется еще один тип плотной упаковки, а именно АВАСАВАС... (фиг. 2.7), известный, например, для интерметаллического соединения Ni₃Ti, но встречающийся также и среди фаз внедрения. У этого структурного типа (гексагонального) имеется кубический вариант в виде Ni₃Al. Фазы Ni₃Ti и Ni₃Al вместе с их аналогами — фазами внедрения — представляют собой различные виды фаз, выделяющихся из твердого раствора в различных композициях некоторых легированных сталей (особенно в сплавах на основе никеля типа нимоник), и являются еще двумя вариантами фазовых изменений, выражающихся в изменении последовательности упаковки слоев.

Эта изменяемость последовательности упаковки слоев является лишь одним из многих общих факторов, обуславливающих отсутствие четких границ между понятиями «элемент», «твердый раствор», «интерметаллическое соединение» и «фаза внедрения», и, хотя в идеальном случае каждое из понятий достаточно ясно, необходимо подчеркнуть фундаментальную зыбкость их границ. Помимо фаз, четко отвечающих этим понятиям, могут существовать многочисленные фазы, отвечающие непрерывному переходу от одного понятия к другому. Эти переходные фазы имеют важное практическое значение, оказывая сильное влияние на фазовые превращения в легированных сталях и в жаростойких сплавах на разной основе.

Таким образом, оказывается, что чем больше успехи металлургических исследований и чем более точные и детальнее данные мы накапливаем, тем менее точными становятся считавшиеся ранее достоверными различия между используемыми понятиями (что, конечно, имеет место не только в металлургии, но также и во многих других областях науки и на стыке различных наук).

Структурой, часто встречающейся у интерметаллических соединений, является структура типа никельарсенида NiAs. К ней, в частности, относятся пирротит FeS и другие сульфиды переходных металлов. Эти соединения образуют интересный переходный мостик от интерметаллических соединений к фазам внедрения, так как металлическая подрешетка в структуре NiAs геометрически является точно такой же простой гексагональной решеткой, как в WC или MoN.

Таким образом, можно иметь в эквивалентных междоузлиях, с одной стороны, очень большие и легко поляризуемые атомы As,

Se, S, Sn, Te или Bi и, с другой стороны, очень маленькие атомы C или N. Общими для этих фаз являются основная решетка переходного металла и отношение 1 : 1 между элементами, образующими соединение. Можно было бы ожидать, что отношение осей c/a будет меньше у фаз внедрения, у которых атомы неметалла, заполняющие междоузлия решетки переходного металла, имеют маленький радиус (C, N); в действительности, однако, в этих соединениях c/a оказывается больше вследствие более тесного сближения атомов переходного металла в слоях, параллельных плоскости базиса. Междоузельные же атомы большего размера (As, S и т. д.) сильнее раздвигают атомы переходного металла, что приводит к увеличению расстояния между ними в этих слоях и соответственно к ослаблению межатомной связи (это проявляется в гораздо более низких температурах плавления таких соединений по сравнению с фазами внедрения).

Для никельарсенидных фаз весьма характерны также отклонения от стехиометрии в сторону недостатка или избытка того или иного компонента. Так, соединение FeSb может существовать только при наличии избытка железа и стабилизируется за счет внедрения добавочных атомов железа в междоузлия решетки FeSb. Эта фаза представляет собой соединение внедрения нового типа. Образование его возможно потому, что атомы железа имеют в данном случае сравнительно небольшой размер, позволяющий им занимать пустоты решетки (правило Хэгга «наоборот»). Критическим условием стабилизации соединений внедрения этого типа является большая величина отношения радиусов элементов независимо от того, будет ли радиус переходного металла больше, как в структуре WC, или меньше, как в структуре NiAs. В решетке FeS, в противоположность FeSb, имеется избыток атомов неметалла; стабилизация решетки достигается в данном случае более простым, обычным путем за счет образования структуры вычитания: атомы железа в некоторых узлах отсутствуют, подрешетка серы остается неизменной.

Из всего сказанного выше ясно, что в каждом периоде прочность связи между атомами металла и неметалла уменьшается с увеличением атомного номера. Это отражается также в распределении атомов металла между матрицей и карбидом в тройных системах $M_1 - M_2 - C$ или, в более общем случае, в системах, в которых в борьбе за атомы неметалла конкурируют атомы двух или нескольких металлов. Можно предполагать, что именно этот фактор оказывается решающим в случае равновесий, имеющих место в легированных сталях, что подробно обсуждается ниже в данной главе, а также в гл. 4. В качестве иллюстрации можно привести следующий пример. Было показано [17], что, когда металлы первого длинного периода добавляются один за другим к сплавам железо—углерод, распределение их между ферритом и цементитом происходит следующим образом:

Металлы (М)	Cr	Mn	Fe	Co и Ni	Cu
Коэффициент распределения $M_{Fe_3C}/M_{феррит}$	28	11	0,9	~ 0,2—0,3	0

(Элементы Ti и V, предшествующие хрому, образуют, конечно, собственные стабильные карбиды, но все же их коэффициенты распределения между матрицей и собственными карбидами не равны нулю.)

2.3. Фазы внедрения в сталях

Структура карбидов, их температура плавления и другие свойства играют важную роль в процессах образования карбидов в легированных сталях. Обзор работ, посвященных этому вопросу, можно найти в ряде статей автора [15, 18]; результаты многочисленных исследований опубликованы в трудах последних симпозиумов (например, проводимых Институтом чугуна и стали США [19, 20]), а также в работах сотрудников школ Наттинга, Кворелла, Хоникомба, Эндрю, Оуэна и других. Как уже указывалось выше, критическое положение карбидов железа, марганца и хрома по отношению к карбидам элементов, расположенных в периодической системе левее (стабильным) и правее (нестабильным), является одним из основных факторов, определяющих свойства легированных сталей, и тесно связано с ограниченной растворимостью углерода в аустените и феррите (а также в мартенсите). Со структурной точки зрения можно рассматривать аустенит как фазу, получающуюся из кубического плотноупакованного карбида (типа карбидов металлов IV и V групп) путем извлечения части углерода, т. е. считать, что мы имеем в данном случае сильно дефектную решетку карбида, в которой углеродом занято не больше 1 узла из 12. Заметим также, что в легированных сталях были открыты фазы, которые являются структурными аналогами полиморфных модификаций металлического марганца (α -, β -, γ - и δ -Mn), хотя они и не содержат самого марганца; они могут рассматриваться одновременно и как «матричные фазы», способные растворять углерод, и как «карбиды», обедненные углеродом [15].

Промежуточное положение этих карбидов обуславливает возможность выделения различных стабильных и нестабильных карбидов не только из α - или γ -матрицы, но также из других карбидов. Под влиянием обезуглероживания карбид может эволюционировать в фазу интерметаллического соединения, подобного σ - или χ -фазе. Кроме того, при этом могут образовываться некоторые тройные карбиды, например η -карбид M_6C (Fe_4W_2C , играющий важную роль

в быстрорежущих сталях и возникающий при одновременном присутствии элементов VII или VIII и V или VI групп), тогда как известные двойные карбиды, например типа $M_{23}C_6$ (по образцу $Cr_{23}C_6$), наоборот, могут образовывать некоторые тройные изоморфные им карбиды и особенно карбобориды. То же самое, естественно, применимо к другим соединениям внедрения, например нитридам, и к интерметаллическим соединениям, например в случае образования σ -фаз, или фаз Лавеса, которые могут быть как двойными, так и тройными. Все эти вопросы более подробно будут рассмотрены в последующих главах, но с методической точки зрения можно сказать, что специфические свойства легированных сталей основываются на взаимодействии фаз, которые в виде матрицы или вторичной фазы образуют одно структурное семейство и в которых существенную роль играют элементы внедрения, входящие в поры кристаллической решетки. Эти элементы создают возможность управления динамикой решетки, способствуя или препятствуя образованию направленных связей между атомами переходных металлов в зависимости от их электронной структуры и атомного размера; термообработка же, пластическая деформация и введение легирующих добавок являются лишь внешними средствами осуществления этого, позволяющими контролировать растворимость, движение дислокаций, образование зародышей новых фаз, когерентность роста и степень деформации решетки.

2.4. «Обращенные» фазы внедрения и родственные им соединения

Влияние размерного фактора на структуру обуславливает существование еще одного класса сплавов внедрения, которые можно назвать «обращенными фазами внедрения», так как у этих веществ первичную решетку образуют атомы неметалла, а атомы металла входят в ее пустоты. Примером могут служить соединения [24] между элементами групп VIB (S, Se, Te) и IB (Cu, Ag). Атомы неметалла образуют у этих соединений о. ц. к.-решетку, если $R_{металл}/R_{неметалл} > 0,60$, и г. ц. к.-решетку, если это отношение меньше 0,60; атомы металла занимают пустоты и могут распределяться в них как упорядоченно, так и неупорядоченно. Можно сказать, что в данном случае снова выполняется «правило Хэгга наоборот», поскольку простую (кубическую плотноупакованную) структуру на этот раз образуют атомы неметалла.

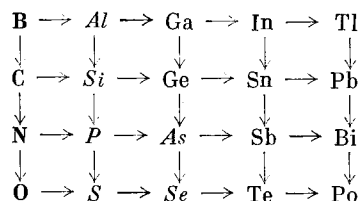
Другой интересный пример обращенного соединения внедрения представляет дисульфид молибдена MoS_2 . В данном случае имеем гексагональную структуру из плотноупакованных слоев больших атомов серы с маленькими атомами молибдена, располагающимися в виде слоев между слоями из атомов серы, но с периодом вдоль оси c , в два раза большим, чем для слоев серы. Химическая связь в этом соединении имеет неметаллический характер, и между соседними гексагональными слоями серы она оказывается очень слабой,

как в графите, что обеспечивает легкое скольжение между слоями S — S и, следовательно, хорошие смазочные свойства этого материала. Хотя многие из обычных соединений внедрения также имеют слоистую структуру, легкое скольжение в их решетках невозможно благодаря наличию сильных связей между слоями, и контраст между высокой твердостью металлических соединений внедрения ($R_M > R_X$), с одной стороны, и мягкостью «обращенных» соединений ($R_X > R_M$) и возможностью легкого скольжения в них — с другой, очень велик.

Касаясь вопроса о размерах атомов элементов внедрения — C, N, O, B, H (фиг. 2.1), — следует заметить, что эти размеры — понятие весьма относительное. Обычно считается, что радиус атома азота меньше, чем у углерода, и это действительно так, например, в случае TiN и TiC. Однако в работах Джека [12] по системам Fe — N и Fe — C было показано, что размеры атомов N и C практически одинаковы не только в соединениях, но и в твердых растворах азота и углерода в α - и γ -железе, в которых атомы железа закономерно смещены из их нормальных положений в решетке (гл. 4 и 5). По-видимому, эта близость размеров атомов C и N обусловлена более слабой связью их с переходными металлами VIII группы, тогда как в случае твердых сплавов и соединений на основе металлов IV—VI групп такие связи являются гораздо более прочными, в результате чего эффективные размеры атомов N и C в них оказываются различными.

Бориды занимают особое положение среди соединений внедрения, так как в них связи между атомами бора (B — B) начинают играть более важную роль, чем связи между атомами бора и металла (M — B); это приводит к существованию целой серии структур, в которых преобладающими являются соответственно: 1) единичные связи B — B; 2) цепочки таких связей; 3) двойные цепочки связей и, наконец, 4) сетки связей типа B — B (гл. 6). Связи неметалл — неметалл в карбидах и нитридах еще не могут образовываться, а в силицидах оказываются еще более развитыми, чем в боридах; эта тенденция определенно связана с размерами атомов неметаллов (радиусы которых приблизительно равны: O = 0,66 Å, N = 0,70, C = 0,77, B = 0,86, Si = 1,17 Å), хотя, несомненно, играет роль и их электронное строение.

Интересное развитие этой темы можно получить, если рассмотреть также пограничные случаи — фосфиды и сульфиды — в рамках изображенной ниже схемы:



На ней приведены элементы, которые могут быть партнерами переходных металлов в фазах внедрения. Символы наиболее характерных («истинных») элементов внедрения напечатаны жирным шрифтом; символы элементов, занимающих промежуточное положение («гибридных»), — курсивом.

При переходе от соединений с азотом к соединениям с фосфором, как и от соединений с углеродом к соединениям с кремнием, происходит увеличение расстояния между атомами металла, вследствие чего в фосфидах связь металл — металл сильно ослаблена. Однако по мере дальнейшего увеличения размера атомов внедрения прочность связи вновь возрастает за счет усиления металлического характера связи при переходе к истинно интерметаллическим соединениям (арсениды, антимониды и висмутиды).

Для сульфидов характерна тенденция к образованию «обращенных» фаз внедрения со слоистой решеткой и легким скольжением между слоями (которое достигает максимума у MoS₂); эта тенденция проявляется еще и у селенидов и теллуридов, но их твердость уже выше за счет возрастания металлического характера связи.

В этом смысле новые классы недавно открытых полупроводниковых материалов, например соединения типа A^{III}B^V (антимониды алюминия, галлия, индия и т. п.), хотя и являются, безусловно, не фазами внедрения, а интерметаллическими фазами, все же могут рассматриваться как структуры, получающиеся в результате эволюции структур внедрения. Силициды занимают промежуточное положение (гл. 7; см. вып. II).

В настоящее время нет необходимости напоминать о том, какое широкое применение находят полупроводники и интерметаллические соединения в современной электронике. Тем более важно отметить наличие многих аналогий в поведении и свойствах фаз внедрения и этих материалов. Так, дефекты N- и P-типа в этих материалах во многих отношениях ведут себя подобно частицам внедрения. В частности, можно провести далеко идущую аналогию между твердыми растворами легирующих элементов в Ge и Si и водными растворами, если принять, что сам полупроводник подобен воде, а термическая генерация электронно-дырочных пар (N + P) соответствует диссоциации воды на ионы H⁺ (~P) и OH⁻ (~N). При легировании кремния и германия (элементов IV группы) элементами III группы получаются твердые растворы, аналогичные основанию в случае воды; при легировании элементами V группы — растворы, аналогичные кислоте; свойства атомов элементов V и III групп как доноров и акцепторов электронов совершенно аналогичны (см. дополнительную литературу в конце главы).

2.5. Химическая связь в соединениях внедрения

В настоящее время существует несколько в значительной мере противоречивых теорий химической связи в соединениях внедрения. Рандл [22], следуя концепции химической связи Полинга, рассматривает соединения типа MX как электроннодефицитные структуры, в которых число связей, образуемых атомом неметалла, больше числа его связывающих орбиталей. Согласно точке зрения Рандла, образование связей металл — неметалл происходит благодаря гибридизации sp - и p -орбиталей. Вводится представление о «полусвязях», т. е. таких связях, которые возникают, когда одна орбиталь с одной парой электронов используется для образования двух связей. Далее предполагается внутренняя перестройка электронных оболочек атомов металла, в результате которой две из шести связей атома неметалла становятся ковалентными, а благодаря резонансу все шесть его связей становятся эквивалентными и оказываются статистически распределенными между всеми атомами, давая так называемые дробные связи (по Полингу [23]). Соединения внедрения можно, следовательно, рассматривать как в значительной степени ковалентные и их хрупкость и твердость объяснять направленностью связей металл — неметалл; связи являются октаэдрическими, чем и объясняется кристаллическая структура типа $NaCl$ этих соединений.

Точку зрения Рандла частично оспаривает Юм-Розери [24], во-первых, на основании того, что октаэдрическая координация может реализоваться также и в плотноупакованных гексагональных структурах, в которых соединения MX не кристаллизуются, и, во-вторых, на основании величин расстояний между атомами в этих соединениях и данных об их температурах плавления. Юм-Розери предложил гораздо более простое объяснение: атомы металла потому образуют г. ц. к.-решетку, что при этом каждый атом может образовывать взаимно перпендикулярные связи с шестью соседями. При этом оказываются удовлетворенными и связи атомов неметалла (C, N) в данной решетке. Исходя из этого объяснения, легко можно истолковать ковалентный характер связи в рассматриваемых соединениях, однако, как уже упоминалось выше, вполне оправданным, а в некоторых случаях даже и более предпочтительным является представление о преимущественно металлическом характере связи в них. Кроме того, Юм-Розери, сравнивая карбиды и нитриды, приходит к выводу, что последние должны иметь более низкие температуры плавления¹⁾, поскольку связь в нитридах слабее вследствие меньшего числа валентных электронов в атоме азота. Увеличение числа электронов в атомах металла при переходе от IV группы к группе VA приводит к ослаблению связи и, таким образом, также понижает температуру плавления.

¹⁾ Что в действительности и наблюдается; см. фиг. 2.4.

Эта теория пока еще не распространена на гексагональные плотноупакованные структуры соединений типа M_2X , однако в принципе в этих соединениях, вероятно, должна наблюдаться сходная картина.

Некоторые данные о природе химической связи можно получить на основе термодинамических исследований энергии связи. Так, например, Брюэр и Крикорян [25] провели сравнение энергий связи различных соединений типа MX с теплотами сублимации чистых металлов. Построенные ими кривые (фиг. 8.1, вып. II) оказались очень сходными; это говорит о том, что и природа связи во всех этих соединениях сходна с природой связи в металлах. С другой стороны, кривые для двуокисей и фторидов переходных металлов, которые имеют ионный характер связи, сильно отличаются от кривых для металлов и соединений типа MX .

Важно отметить, насколько радикально может изменяться природа химической связи в соединениях внедрения даже, например, одного и того же переходного металла. Так, если сравнивать графики рентгеновских эмиссионных спектров металлического ниобия, Nb_2C , NbC и Nb_2O_5 , то по форме кривых можно сказать, что природа связи в Nb и Nb_2C одинакова (металлическая), но в NbC более сходна с Nb_2O_5 , что указывает на частично ковалентный характер связи в этом карбиде [26]. Аналогичное явление наблюдается и в случае хрома: карбиды имеют гомеополарный характер связи, нитриды — металлический, а окислы — ионный. Однако необходимо подчеркнуть, что различие это отнюдь не очень резко: во всех трех случаях определенный вклад вносят и два других типа связи; кроме того, характер связи может в каждом соединении изменяться в зависимости от температуры, давления и состава. Хром с его промежуточным положением среди других переходных металлов (см. выше) является хорошим примером непостоянного характера распределения электронов по орбиталям и постепенного перехода от одного состояния к другому. Однако сказанное справедливо и для других переходных металлов, и наличие в химической связи составляющих всех типов является одной из характерных особенностей соединений внедрения.

То же самое относится и к изменению типа химической связи в соединениях данного элемента внедрения с различными переходными металлами определенного ряда периодической системы, как это будет видно ниже.

В наши задачи не входит рассмотрение электронной теории переходных металлов и их сплавов, например влияния взаимодействия незавершенных d -орбиталей или представлений о гибридных связях и их влиянии на кристаллическую структуру, магнитные свойства и поведение при легировании; интересующимся этими вопросами можно рекомендовать, например, работы Мотта и Джонса, Полинга, Зинера, Гриффита и Орела, а также Юм-Розери и сотрудников его школы Рейнора и Смолмена (см. дополнительную литературу в конце главы) и краткий, но очень ценный обзор Кисслинга [27] о харак-

тере связи в соединениях внедрения¹⁾. Это объясняется в первую очередь тем, что в данном вопросе все еще много противоречивого и недостаточно исследованного, даже когда речь идет о чистых металлах; тем более это относится к влиянию элементов внедрения.

Многие свойства карбидов, боридов и силицидов переходных металлов можно объяснить, рассматривая соотношение между числом связывающих электронов на атом и координационным числом атомов данного переходного металла (см., например, теорию Робинса [28]). Далее, большая работа была проделана по определению энергии связи в этих соединениях, а также в окислах и галогенидах переходных металлов, например, сотрудниками школы Брюэра в США [29] и Дэмпси [30]. В обзоре последнего утверждается, что в твердых сплавах переходных металлов IV—VI групп имеет место переход электронов от неметалла к металлу, который сопровождается изменениями свойств, обусловленными расщеплением *d*-полосы на две зоны с разной плотностью состояний. Наконец, следует заметить, что результаты теоретических работ по чистым переходным металлам в полной мере относятся также и к тем сплавам внедрения (например, основные положения теории гибридизации орбиталей в структурах чистых металлов [31], которая лежит в основе превращений типа о. ц. к. → г. ц. к. /г. п. у.), в которых проявляется аналогичное влияние электронных состояний на изменение кристаллической структуры. В связи с этим необходимы дальнейшие обобщения теории межатомной связи как для чистых переходных металлов, так и в отношении применения их к сплавам внедрения. При этом основное внимание следует уделять переходным металлам начальных групп периодической системы.

2.6. Некоторые замечания о свойствах элементов внедрения (в свободном состоянии) и их соединений друг с другом

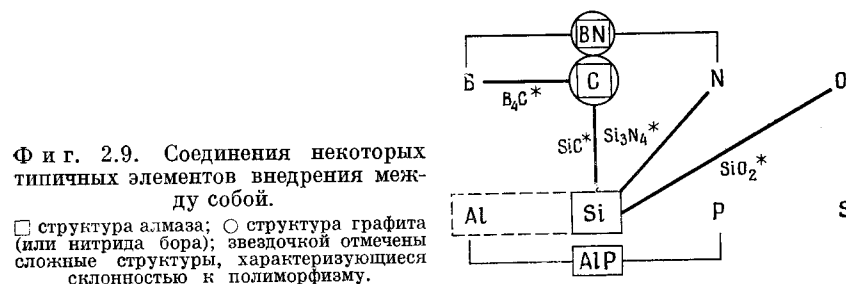
Можно отметить, что элементы, которые являются потенциальными партнерами переходных металлов в соединениях внедрения, т. е. C, N, B, Si, O, являются одновременно и элементами, которые в свободном состоянии или в некоторых комбинациях друг с другом представляют собой вещества с очень высокой твердостью. Так, например, весьма высокую твердость имеют одна из модификаций углерода — алмаз, соединения азота BN (боразон) и Si_3N_4 , соединения бора B_4C и BN. Кремний в элементарном виде не обладает очень высокой твердостью, хотя и имеет структуру алмаза, но дает такие соединения, как SiC (карборунд), Si_3N_4 и SiO_2 (кварц и его модификации); кислород входит в состав SiO_2 и ряда минералов, в которых важную роль играет силикатный каркас. Наконец, учитывая близкое родство Si и Al с точки зрения электронных свойств,

¹⁾ В отечественной литературе эти вопросы рассмотрены в работах [46*, *]. — Прим. перев.

можно включить в эту группу также Al_2O_3 (в виде его драгоценных модификаций) и минералы, в которых Al замещает Si в тетраэдрах SiO_2 .

В рамках периодической системы элементов сказанное можно представить с помощью схемы, изображенной на фиг. 2.9.

Следующий общий фактор состоит в том, что эти потенциальные элементы внедрения могут, конечно (и термодинамически даже с большей легкостью), образовывать более мягкие гексагональные модификации слоистого типа, подобные графитным в случае углерода и нитрида бора, и что для получения твердых модификаций



требуются очень высокие давления (того же порядка, что и внутреннее давление, которое испытывают межузельные атомы в самой решетке высокотвердых карбидов, например карбида вольфрама, со стороны окружающего металлического каркаса).

Боразон — алмазоподобная модификация нитрида бора, обычной модификацией которого является графитоподобная гексагональная, представляет собой соединение элементов, расположенных в периодической системе симметрично относительно углерода, и является его близким аналогом. Представляется весьма возможным (хотя это и не доказано), что превращению из графитоподобной формы в алмазоподобную способствует присутствие затравок — кремния или фосфида алюминия AlP, которые оба уже имеют структуру алмаза (хотя и характеризуются меньшей твердостью в соответствии с большим размером их атомов).

Получение кубического нитрида бора из гексагонального может быть осуществлено при очень высоких давлениях и температурах около 1500° С, однако процесс может протекать и при более низких давлениях и температурах в присутствии катализаторов — щелочных или щелочноземельных металлов и их нитридов. Особенно интересны в этом отношении работы по получению синтетических алмазов, проводимые группой Венторфа [32] в лабораториях фирмы «Дженерал электрик компани»¹⁾, работы Милледжа [34] по меха-

¹⁾ Эти работы подробно описаны в книге [33], которая содержит также другие статьи, имеющие отношение к данному вопросу, например статью Лазаруса о подвижности вакансий и межузельных атомов при высоких давлениях.

низму графитизации алмаза, работы Гренвилл-Уэллса [35] и Липшутца и Андерса [36] по исследованию железо-никелевых метеоритов. В качестве катализирующей затравки, на которой может образовываться алмаз (а не графит), может служить метастабильное соединение (со структурой типа пементита) $\text{Fe}_3\text{C} - \text{Ni}_3\text{C}$ («коэзит») (гл. 4). Прямое превращение графита в алмаз может быть также достигнуто использованием высоких статических давлений и метода импульсного нагрева; на основании проведенных исследований Банди [37] предложил новую PT -диаграмму состояния углерода. Недавно было показано также, что при высоких давлениях и температурах возможен и синтез карбида бора.

Обращает на себя внимание сходство перехода из кубической формы в гексагональную и обратно в рассмотренных выше материалах и соединениях внедрения. В связи с этим было бы весьма интересно провести детальное сравнение, используя данные фиг. 2.3 и 2.9. Однако это слишком далеко уведет нас от нашей основной темы.

Водород — еще один потенциальный элемент внедрения, не упомянутый в перечне, приведенном в начале раздела, — сам по себе не образует высокотвердых соединений с другими элементами внедрения. Следует, однако, напомнить, что различные кристаллические модификации льда (H_2O) изоструктурны модификациям окиси кремния O_2Si (кристобалиту, тридимиту, кварцу; существует даже, как и у кварца, стеклообразная форма льда), и, учитывая особенности химической связи в этом соединении, мы несколько не удивились бы, если бы оказалось, что при очень низких температурах эти модификации льда обладают исключительно высокой твердостью.

Возвращаясь снова к сплавам внедрения, следует подчеркнуть еще один момент. До сих пор подразумевалось, что давление как одна из термодинамических переменных остается постоянным (равно атмосферному). Однако высокие давления определенно оказывают сильное влияние на образование сплавов внедрения, и в частности, вероятно, стабилизируют многие соединения и структуры внедрения, которые в обычных условиях не существуют или нестабильны. В этом смысле фиг. 2.3 следовало бы рассматривать лишь как изобразительное сечение и иметь в виду, что благодаря возрастанию устойчивости, обусловленному влиянием давления, области распространения многих из описанных структур будут смещены в этой таблице вправо, что означает появление новых соединений и протекание новых фазовых превращений.

Учитывая это, а также идею Уббелоде о том, что атомы элементов внедрения (особенно водорода) следует рассматривать как находящиеся в металлическом состоянии, можно прийти к представлению о «металлическом» алмазе. При очень высоких давлениях элементы группы IVB (C, Si, Ge) могут приобретать металлические свойства (которые для следующего элемента этой группы — олова — характерны уже при обычных условиях); то же самое относится к соедине-

ниям элементов, расположенных симметрично относительно этой группы, т. е. к соединениям типа $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{VI}$ [38]. Металлический алмаз имеет более высокую плотность, чем нормальный. Его можно рассматривать как трехмерный аналог графита, который может считаться металлическим в двух измерениях в плоскости гексагональных слоев.

Здесь следует отметить, что переход г. ц. к. $\rightarrow$ о. ц. к., типичный для металлов, а также для соединений внедрения (в смысле изменения структуры в зависимости от положения металла в периодической системе элементов; см. фиг. 2.3), может быть непосредственно воспроизведен, «скопирован» путем применения высоких давлений. То же самое относится к ионным кристаллам. Так, хлористый натрий (г. ц. к.) при высоких давлениях может быть превращен в модификацию со структурой хлористого цезия (упорядоченная о. ц. к.-решетка). Это было показано, например, с помощью рентгенографических исследований при высоких давлениях [39].

В случае твердых тел увеличение давления обычно приводит к возрастанию металлического характера связи, и некоторые считают, что при достаточно высоких давлениях все элементы должны становиться «металлическими», по мере того как электронные орбитали начинают перекрываться. Чтобы получить металлический водород (т. е. перевести его в состояние, в каком он существует, например, в палладии), требуются давления порядка 10^6 атм, которые в настоящее время еще недостижимы.

2.7. Вакансии и электроны как межузельные частицы. Отклонения от стехиометрии

В самом начале изложения, давая классификацию межузельных частиц, мы указывали, что с формальной точки зрения вакантные межузельные позиции во многих отношениях ведут себя подобно межузельным атомам. Рассмотрение этих дефектов приводит к проблеме отклонений от стехиометрии, и, хотя мы не намерены слишком подробно останавливаться на этом вопросе, некоторые дополнительные замечания будут здесь вполне уместны.

О сходстве физических свойств вакансий и межузельных атомов свидетельствуют следующие наблюдения.

Во-первых, вакансии в металлах могут быть получены «закалкой» от температур, близких к температуре плавления, а впоследствии удалены (при отжиге); наблюдаемые при этом эффекты деформационного упрочнения аналогичны обусловленным присутствием, например, углерода или азота. Так, очень чистая медь после резкой закалки сначала остается мягкой, пока возникшие при высокой температуре («закаленные») вакансии беспорядочно распределены в матрице; однако при последующем нагреве («отпуске») происходит упрочнение, обусловленное диффузией вакансий к дислокациям

или концентрацией их в отдельных областях решетки с возникновением соответствующих локальных искажений; совершенно аналогично ведут себя межузельные атомы.

Во-вторых, в таких материалах, как уран, графит или керамические окислы, вакансии, возникающие в результате ядерного облучения, могут с течением времени исчезать. Скорость этого процесса возрастает с повышением температуры точно так же, как и в случае с межузельными атомами, скажем, окклюдированного водорода или углерода в метастабильном мартенсите. Подобно тому как углерод при отпуске мартенсита обычно коагулирует с образованием карбида или графита, вакансии могут концентрироваться или на дислокациях, или на межзеренных границах, образуя пустоты. Облучение приводит к накоплению энергии в решетке. Когда атомы выбиваются из положений в узлах решетки и попадают в межузельные позиции, а на их месте остаются вакансии, энергия решетки возрастает; при залечивании таких повреждений может выделяться значительное количество тепла (при интенсивном облучении может иметь место даже спонтанный отжиг и очень сильное повышение температуры).

Третье свойство вакансий, сближающее их с межузельными атомами, — это тенденция к сосредоточению на дислокациях, межзеренных границах и других несовершенствах решетки; к этому вопросу мы еще вернемся несколько позднее.

Во многих соединениях отклонения от стехиометрии имеют место, конечно, и в стабильном состоянии (например, в UO_{2+x} , FeO_{1+x} , Nb_4C_3); такие соединения, вероятно, правильнее было бы рассматривать как ограниченные твердые растворы вакансий в идеально занятой решетке. Естественно, если твердый раствор пересыщен, будет происходить выделение избыточного компонента, в связи с чем следует различать, как и в случае межузельных атомов, стабильные и нестабильные вакансии. Показательным примером в этом отношении является двуокись урана: нестехиометрическая UO_{2+x} может медленно распадаться с образованием стехиометрической UO_2 .

Наличие дефектов типа вакансий имеет важное практическое значение. Вакансии оказывают очень сильное влияние на такие свойства металлов, как ползучесть, усталость, закалкаемость, причем механизм воздействия их на эти свойства, за исключением небольших различий¹⁾, аналогичен механизму влияния межузельных атомов. В свою очередь пластическая деформация, обусловленная ползучестью и усталостью в металлах, как и облучение, является потенциальным источником больших количеств вакансий и в конечном счете

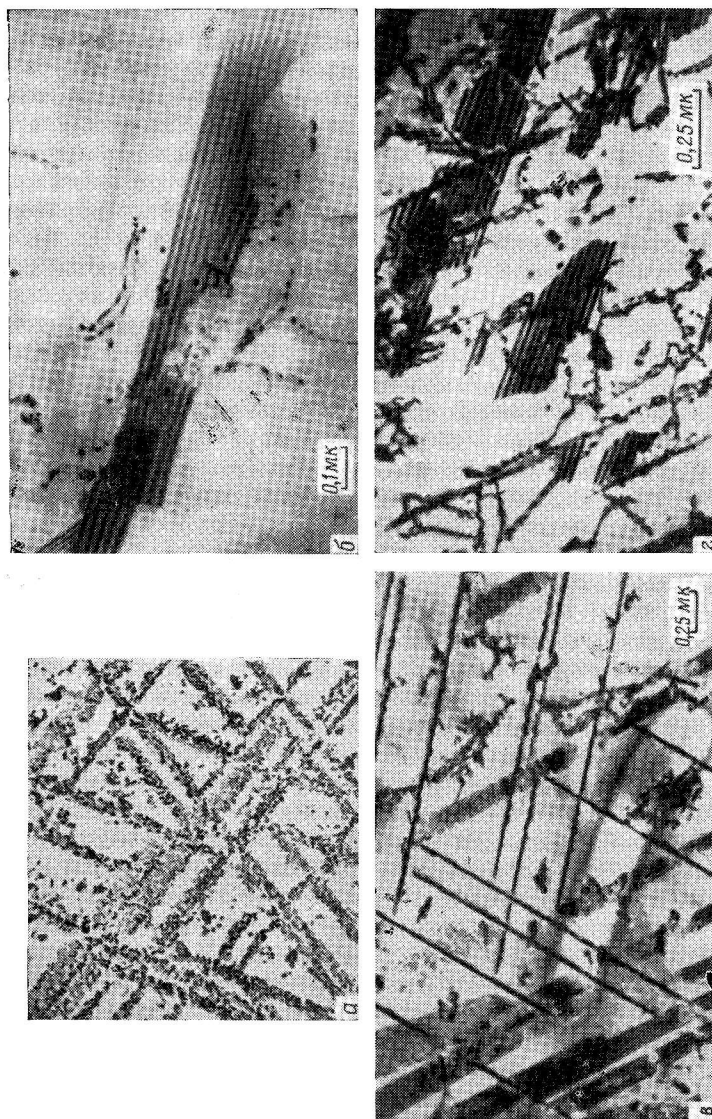
¹⁾ Одно из очевидных различий состоит в том, что вакансии можно легко и в любом количестве «создавать» в твердом теле за счет внешних воздействий (хотя и межузельные атомы могут, например, образовываться в результате деления ядер); однако, если не считать этого различия по происхождению, их поведение, после того как они каким-либо путем появились в кристалле, очень сходно.

может обусловить упрочнение или разрушение кристалла. Еще одним источником вакансий являются объемные изменения, обусловленные фазовыми превращениями в самом металле или выделениями второй фазы. Другой особенностью поведения вакансий и межузельных атомов в металлах является их тенденция к упорядоченному распределению в решетке, что ведет к образованию сверхструктур, характеризующихся различной степенью упорядоченности. Наконец, вакансии могут возникать также за счет эффекта Киркендолла, т. е. за счет взаимной диффузии двух приведенных в тесное соприкосновение металлов с разными скоростями; при этом внутри того металла, который обладает большей скоростью диффузии, могут образовываться пустоты атомного (или большего) масштаба.

Выше уже упоминалось о том, что во многих карбидах и нитридах наблюдается склонность к отклонению от стехиометрии. Эта тенденция выявляется и на фиг. 2.3 (например, наличие областей гомогенности в случае твердых растворов V_4C_3 — VC и Nb_4C_3 — NbC; можно добавить сюда отклонение от стехиометрии [4, 26] в случае TaC (до $\text{TaC}_{0,98}$), очень типичное для многих соединений, в которых идеальная стехиометрия не достигается).

Тенденция межузельных атомов к сегрегации и сосредоточению на дефектах упаковки была продемонстрирована с помощью многих прекрасно выполненных работ по электронно-микроскопическому исследованию тонких образцов на просвет. На фиг. 2.10 представлены электронные микрофотографии образцов нержавеющей стали (18% Cr, 10% Ni, 1% Nb, 0,1% C) [40]. После гомогенизирующей термообработки эта сталь имеет однофазную структуру аустенита, однако при отпуске в ней появляются зарождающиеся на дислокациях дефекты упаковки, а впоследствии — тонкодисперсные выделения NbC.

Диффузия вакансий, естественно, подчиняется тем же законам, что и диффузия межузельных атомов, как будет показано ниже. Необходимо отметить, что дислокации при встрече с мигрирующими дефектами решетки стремятся захватить их. Дислокации становятся, следовательно, стоком для дефектов и зародышами выделений вторых фаз. Таким образом, дислокации не только притягивают к себе межузельные атомы и вакансии, но также, как указывает Коттрелл, оказываются окруженными некоторой «атмосферой» из дефектов, плотность которой уменьшается с расстоянием. При движении дислокации окружающая ее атмосфера может или увлекаться дислокацией, или частично отрываться от нее, вследствие чего позади движущейся дислокации образуется хвост из точечных дефектов, который со временем рассеивается или остается в виде скоплений дефектов. Это явление оказывает очень сильное влияние на процесс деформации: если дислокации отрываются от своих атмосфер из межузельных атомов (например, из атомов водорода в титане), наблюдается ярко выраженный предел текучести (наличие верхнего и нижнего пределов текучести. — *Ред.*); при температурах, при которых дислокации



движутся вместе со своими атмосферами, ярко выраженный предел текучести не проявляется.

Следует далее отметить, что температура перехода из пластичного состояния в хрупкое у переходных металлов, особенно у хрома, не постоянна, а зависит от скорости охлаждения от высоких температур, причем большая скорость охлаждения способствует возникновению хрупкости, а маленькая — сохранению пластичности. Этот эффект также иллюстрирует тот факт, что пластические свойства кристалла чувствительным образом зависят от соотношения между подвижностью дислокаций и межузельных атомов. Основной эффект воздействия межузельных атомов на механические свойства материала обуславливается не столько их тенденцией скопляться на дислокациях, сколько тем, что они могут препятствовать движению дислокаций, вызывая упрочнение. В дальнейшем происходит образование подлинных зародышей карбида на дислокациях, движение которых теперь тормозится за счет таких уже существующих зародышей. Именно так обстоит дело в случае сталей и сплавов, устойчивых к ползучести, и именно этим объясняется, например, действие частиц карбида ниобия в аустенитных сталях, легированных ниобием. Существуют способы, такие, как «теплая обработка», повышающие плотность дислокаций, а тем самым и количество зародышей избыточной фазы и обеспечивающие очистку зерна от примесей атомов внедрения и повышение сопротивления ползучести. Карбиды, бориды и другие соединения внедрения могут, таким образом, иметь еще одно важное применение — для улучшения структуры зерна, — когда они существуют в мелкодисперсном состоянии или на стадии предвыделения. На таких препятствиях, обусловленных межузельными атомами, происходит образование скоплений дислокаций; явление это в настоящее время широко исследуется с помощью методов электронной микроскопии тонких пленок.

Дислокации, однако, являются не только стоками, но и потенциальными источниками вакансий; этот эффект важен для понимания их роли в образовании трещин и разрывов в процессе усталостного разрушения и ползучести.

◀ Ф и г. 2.10. Электронные микрофотографии образцов аустенитной стали (18% Cr, 10% Ni, 1% Nb), иллюстрирующие образование выделений карбида ниобия NbC в различных состояниях [40].

а — полосчатые выделения, образующиеся во время отпуска при 700° С в течение 24 час, после аустенизации; видны более крупные выделения между полосами (угольная экстракционная реплика, $\times 16\,000$); б — дефекты упаковки, образующиеся на дислокациях при отпуске при 700° С в течение 5 час, после аустенизации (тонкая фольга, $\times 80\,000$); в — дальнейшее развитие дефектов упаковки и выделений; фотографирование производилось после отпуска при 700° С в течение 350 час; плотность дефектов упаковки около $1,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (тонкая фольга, $\times 32\,000$); г — иллюстрация медленного процесса выделения карбидной фазы после деформации растяжением и выдержки при 600° С в течение 2500 час; плотность дефектов упаковки здесь заметно больше (до $24 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) и с течением времени еще более увеличивается: деформация способствует размножению дефектов упаковки и центров выделения карбида (тонкая фольга, $\times 64\,000$).

Число дислокаций (которое может быть подсчитано на основании кристаллографических данных) и тем самым число стоков для межузельных атомов и вакансий может изменяться от 10^8 см^{-3} для обычным образом отожженных металлов до 10^{12} см^{-3} в случае материалов, подвергнутых интенсивной холодной пластической деформации. Таким образом, холодная деформация, с одной стороны, создает как бы резервуары для размещения межузельных атомов, закрепляющихся на дислокациях, и, с другой стороны, поскольку межузельные атомы препятствуют движению дислокаций, обуславливает механическое упрочнение. Такие препятствия могут обуславливать образование скоплений дислокаций и (при больших напряжениях) их слияние, что, как показал Стро [41], приводит к возникновению трещины и постепенному разрушению. Предполагается, что в г. ц. к.-металлах межузельные атомы могут образовывать так называемые расщепленные конфигурации, т. е. существовать в виде пар, располагающихся в «полумеждоузельных» позициях вблизи вакантного узла решетки; подобные «гантели» могут мигрировать через решетку как единое целое за счет вращательного движения [42], но не равномерного, а предполагающего «раскачивание» гантели в разные стороны при перемещении из одной возможной позиции в другую.

Рассматривая влияние межузельных атомов на механические свойства, нельзя не упомянуть специфического поведения водорода в сталях: наличие его может вызывать после определенного времени хранения стали хрупкое разрушение. Это означает, что зарождению и развитию трещины в присутствии водорода предшествует инкубационный период. Его продолжительность определяется временем, необходимым для того, чтобы атомы водорода успели сконцентрироваться (путем диффузии) в области высокого трехосного напряженного состояния, которое может возникнуть, скажем, за счет царапин, включений и других дефектов, например цепочек дислокаций. Были получены данные, свидетельствующие о том, что этот эффект наблюдается не только в случае водорода в сталях и что значение его гораздо шире. Такое зависящее от времени хрупкое разрушение и связанные с ним явления могут возникать в металлах и сплавах в общем случае тогда, когда темп движения дислокаций «задается» имеющимися в наличии межузельными атомами; решающую роль при этом начинают играть скорости диффузии этих атомов и их температурные зависимости. В равной мере сказанное относится и к другим механическим свойствам, и по существу можно сказать, что прочность и разрушение материала в значительной степени определяются природой, количеством и распределением имеющихся в материале межузельных атомов.

Вакансии могут образовываться за счет пластической деформации в процессе закалки, причем более эффективно, если деформация производится при высокой температуре, а не при низкой. Та-

ким образом, путем пластической деформации можно искусственно создавать места для последующего зарождения очень мелких сегрегаций межузельных атомов.

Далее, дислокации, создаваемые пластической деформацией при высоких температурах, могут «наследоваться» и проявлять себя во время фазовых превращений при более низких температурах; они могут также служить как точечные источники новых дислокаций, образующихся во время превращения; это приводит к повышению плотности дислокаций и соответственно к большей плотности сегрегаций межузельных атомов.

Вернемся, однако, к вопросу об отклонении от стехиометрии в фазах внедрения. Следует подчеркнуть различие между дефектами Френкеля и Шоттки и дефектами электронного и дырочного типа, дающими проводимости *N*- и *P*-типа. Отсюда в принципе можно представить себе четыре типа отклонений от стехиометрии; они охарактеризованы в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Отклонения от стехиометрии, обусловленные образованием вакансий в соединениях M_aX_b

Типы отклонений	Примеры
1. Избыток атомов <i>X</i> благодаря наличию катионных вакансий	Cu_2O , NiO , FeO , CoO , Cr_2O_3 , Bi_2O_3 , SnS
2. Избыток металла благодаря наличию анионных вакансий	V_4C_3 , Nb_4C_3 , TiC_{1-x} ; также Nb_2O_5 (среди ионных солей — KCl с избытком <i>K</i> и многие другие)
3. Избыток межузельных анионов	$\text{CaF}_2 + \text{YF}_3$
4. Избыток межузельных катионов	ZnO , CdO , TiO , $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$

Одним из очевидных условий, которое должно выполняться при наличии отклонений от стехиометрии любого типа, является сохранение электрической нейтральности кристалла. Это означает, что типы 1 и 4 (табл. 2.3), например, соответствуют полупроводнику с проводимостью *N*-типа, т. е. в этих веществах могут существовать вакантные узлы, захватившие электрон (*F*-центры). Это одно из основных свойств вакансий — они могут притягивать электроны (а также достаточно маленькие межузельные отрицательные ионы). Миграция положительных дырок в настоящее время твердо установлена в таких полупроводниковых материалах, как, например, кремний и германий, содержащих в виде примеси контролируемое количество бора (как уже упоминалось, полупроводники можно рассматривать как частный случай фаз внедрения).

Хорошей иллюстрацией этого положения может служить окисление никеля. При добавлении к окиси никеля NiO окиси лития Li_2O благодаря появлению межузельных электронов и уменьшению числа вакансий в подрешетке из атомов никеля происходит увеличение проводимости и каталитической активности окиси никеля, а также уменьшение скорости окисления. С другой стороны, добавление In_2O_3 вызывает противоположный эффект.

Еще одна интересная особенность (см. также приложение, вып. II) проявляется некоторыми окислами. Например, в структуре MgO и ThO_2 при нагреве до 500°C и выше часть связанного кислорода может превращаться в газообразный молекулярный кислород (O_2), который остается в междоузлиях, но также способен адсорбироваться на границах зерен, дислокациях или на поверхности¹⁾. Практически это превращение является главной причиной появления пористости и механической слабости и, без сомнения, наблюдается также и в других керамических материалах, например в окалине на поверхности металлов, причем в последнем случае этот процесс очень сильно влияет на поведение металла при окислении.

Аналогичное гибридное состояние межузельных атомов — промежуточное между состоянием в решетке твердого раствора и в газообразном виде — наблюдается при реакциях между некоторыми окислами *N*-типа, например MnO_2 , Al_2O_3 , Cu_2O , ZnO , и окисью углерода CO и закисью азота N_2O . В решетке окисла могут при этом образовываться зародыши выделений металла, т. е. начинает возникать металлокерамическая фаза. Газообразная окись углерода, будучи сильным восстановителем, способна адсорбироваться при сравнительно низких температурах, в результате чего межузельные атомы кислорода удаляются из решетки и присоединяются к CO , которая (теперь уже в виде CO_2) остается адсорбированной. В случае

¹⁾ Здесь можно провести параллель со сплавами. Так, интересно отметить, что атомы водорода в железе и сталях, во-первых, могут находиться в твердом растворе (т. е. входить в решетку), обуславливая хрупкость, и, во-вторых, скапливаться в элементарном виде в пустотах и на дислокациях; в последнем случае водород оказывается более безвредным, если только не происходит повышения давления (тогда он может оказаться серьезным источником напряжений и растрескивания).

Характерная особенность поведения водорода как межузельного элемента в железе и сталях состоит в том, что в отличие от углерода и азота он не образует индивидуальных соединений с железом, поэтому для него единственная возможность выделиться из раствора в решетке сводится к выделению в элементарном виде на различных несовершенствах и в пустотах решетки и к постепенному повышению (потенциально очень большому) давления газа в областях выделений. Протекание этого процесса значительно облегчается очень высокой подвижностью атомов водорода в твердом растворе внедрения. Особенно охотно концентрируется водород вокруг дислокаций. Прямым следствием существования таких «наводороженных» дислокаций может явиться возникновение трещин по механизму, рассмотренному Стру, и в конечном счете механическое разрушение, например, под действием напряжения, превышающего предел усталости.

Cr_2O_3 было даже обнаружено, что в отдельных местах кислород замещается карбонатными ионами CO_3^{2-} , причем вокруг таких мест образуются участки дефектной обескислороженной решетки. Можно предполагать, что в окислах сильных карбидообразователей — металлов IV, V и VI групп — этот процесс будет продолжаться вплоть до зарождения атомных конфигураций истинного карбида, например TiC из TiO_2 через TiO и $\text{Ti(O, C, CO}_3\text{)}$.

Аналогичного эффекта можно добиться в керамических окислах путем их частичного восстановления водородом или в ряде случаев вакуумной обработкой (последняя может сообщить некоторую пластичность хрупким окислам и улучшить их сопротивление термическому удару). Основной механизм этого явления, вероятно, подобен рассмотренному, т. е. состоит в том, что адсорбированный водород (или дырки — «атомы» вакуума) вызывает образование вакансий по кислороду, образование гидроксильных групп OH на месте некоторых атомов кислорода и приводит к появлению зародышей металлической фазы (или, при более низких температурах, гидрида) в решетке окисла или к восстановлению окисла до низшего. О том, что вакуумная обработка действует в том же направлении, свидетельствует, например, тот факт, что при нагреве чистой Al_2O_3 до высокой температуры в вакууме может возникать структура шпинели, а в конечном счете выделяется металлический алюминий.

Таким образом, существование и образование вакансий и замещение их различными видами атомов или каких-либо других частиц приводит к ряду следствий, главным из которых является воздействие на механизм окисления металлов.

Сильные отклонения от стехиометрии с образованием вакансий в подрешетках как металла, так и неметалла наблюдаются в случае монооксида титана TiO . Это было показано с помощью измерений плотности [43]; результаты анализа приведены в табл. 2.4 (во всех приведенных составах сохраняется одна и та же структура — типа NaCl).

Таким образом, даже строго стехиометрический состав вовсе не означает идеального заполнения узлов решетки. Важность этого положения с точки зрения облегчения перемещения атомов в различных состояниях ионизации и электронов (например, при окислении, а также в явлениях переноса в полупроводниках) очевидна. Кроме того, такая «рыхлая» решетка, естественно, легко может быть «начинена» посторонними атомами, как металлическими, так и неметаллическими, при условии, если они имеют благоприятный размер и соответствующее электронное строение.

Другими примерами подобных нарушений стехиометрии являются дефектные решетки UO_2 (точнее, UO_{2+x}) и Nb_2O_5 . Известно, например, что при окислении ниобия образующаяся на поверхности металла пленка Nb_2O_5 может терять атомы как ниобия, так и кислорода, что сильно сказывается на сопротивлении окислению [44], тогда как в случае UO_2 (интервал гомогенности UO_{2+x} простирается

Таблица 2.4

Область гомогенности у TiO [43]

Состав	Концентрация вакантных узлов, %	
	в подрешетке титана	в подрешетке кислорода
β -(Ti, O)-раствор (гексагональная $\uparrow$ структура)		
TiO _{0.89}	4	34
TiO _{1.00}	15	15
TiO _{1.12}	19	9
TiO _{1.25}	23	4
TiO _{1.33}	26	2
$\downarrow$		
TiO ₂		

до UO_{2,16}) отклонения от стехиометрии улучшают высокотемпературную пластичность UO₂, что чрезвычайно важно для практического использования этого материала в ядерных реакторах.

Можно рассматривать также слой хемосорбированного газа на поверхности твердой фазы как фазу внедрения (нестехиометрического состава), но фазу двумерную; эта поверхностная фаза является источником или стоком для атомов, электронов или вакансий, поставляемых кристаллом-подложкой. Скорость диффузии и ее изменение во времени будут определяться конкретным составом подложки, а также, конечно, и природой хемосорбированных атомов.

Поверхностные вакансии оказывают очень важное влияние на химические свойства металла, в частности на его каталитическое поведение, на протекание реакций спекания, окисления, потускнения, а также фотографических процессов. Одним из важных факторов является их взаимнообмен с потенциально межузельными ионами и атомами и их способность действовать в качестве «якоря» и в качестве стоков для адсорбированных молекул различного рода. При этом, если происходит хемосорбция, такие адсорбированные на наружной поверхности атомы газа или углерода становятся неотъемлемой частью основной решетки, образуют с ней единое целое. Следует, однако, заметить, что мы не можем подробно останавливаться на вопросах, связанных с существованием поверхностных «межузельных» частиц (атомов или вакансий). Эта очень широкая тема требует особого разговора и в нашем изложении может быть только упомянута.

В чистых переходных металлах, например в железе, особую роль играют электроны, занимающие вакантные междоузлия и распределенные упорядоченным или неупорядоченным образом. Шуберт [45] и другие разработали концепцию так называемой «орбитальной корреляции» наружных электронов, т. е. ограничения их положений определенными точками в пространстве решетки для объяснения величины растворимости в твердом состоянии, в частности для случая легирующих элементов в α - и γ -железе, и их влияния на форму области γ -фазы на диаграмме состояния (открытая или закрытая петля). Согласно этой концепции, внутри о. ц. к.- или г. ц. к.-решетки существуют определенные положения (которые, однако, могут изменяться), соответствующие эффективной «электронной решетке». Число имеющихся электронов, которые должны размещаться в этой решетке (это могут быть или только валентные электроны, или все электроны, расположенные на наружной оболочке, окружающей последнюю, полностью заполненную оболочку со структурой инертного газа, в зависимости от положения металла в периодической системе элементов), в свою очередь определяет атомную структуру материала. Эта электронная решетка может путем трансляций и центрировки принимать различные конфигурации относительно кристаллической решетки, так что, например, в α - и β -Ti, в α - и γ -Fe, в α - и β -Co образуются электронные решетки различного рода и с различным числом электронов на атом. Когда в железе растворяется по принципу замещения такой металл, как никель, число электронов на элементарную ячейку возрастает; это приводит к стабилизации аустенита, в котором они могут разместиться легче, чем в о. ц. к.-фазе. Более высокую плотность электронов можно получить также добавлением межузельных атомов углерода, каждый из которых приносит с собой четыре добавочных электрона в γ -Fe. Хотя эта картина, безусловно, слишком упрощена и дискуссионна, она полезна в данном контексте.

Приводимая ниже дополнительная литература дает добавочный материал по вопросам, затронутым в тексте.

ЛИТЕРАТУРА 1)

1. Ubbelohde A. R., *Trans. Farad. Soc.*, 28, 284 (1931).
2. Уманский Я. С., *ДАН СССР*, 26, 127 (1943).
3. Hägg G., *Z. phys. Chem.*, B6, 221 (1930); 12, 33 (1931).
4. Darken L. S., в книге: *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, Vol. 2, H. M. Stationery Office, Lond., 1959.
5. Pearson W. B., *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 103 (1962).
6. Donohue J., *J. Am. chem. Soc.*, 85, 1238 (1963).
7. Pearson W. B., *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, Lond., 1958.

1) Звездочкой отмечены работы, добавленные переводчиком.— *Прим. ред.*

8. Hansen M., The Constitution of Binary Alloys, Supplement by Elliott R. P., McGraw-Hill, New York, 1958, 1965; имеется перевод: Хансен М., Андерко Р., Структуры двойных сплавов, т. I, II, Металлургиздат, М., 1962; Эллиот Р., Структуры двойных сплавов, 1-е дополн., т. I, II, изд-во «Металлургия», 1970.
9. Alessandrini E. I., Freedman J. F., *Acta crystallogr.*, **16**, 54 (1963).
10. Priener J. S., Williams F. E., *J. chem. Phys.*, **35**, 1803 (1961).
11. Hume-Rothery W., Coles B. R., *Phil. Mag.*, Suppl. **3**, 149 (1954).
12. Jack K. H., *Acta crystallogr.*, **3**, 392 (1950); **5**, 404 (1952); *Proc. Roy. Soc.*, **195**, 34 (1948); **208**, 216 (1951).
13. Schonberg N., *Acta metall.*, **2**, 427 (1954).
14. Sandor E., Wooster W. A., *Acta crystallogr.*, **13**, 339 (1960).
15. Goldschmidt H. J., *Metallurgia*, **56**, 17 (1957).
16. Kiessling R., Peterson L., *Acta metall.*, **2**, 675 (1954).
17. Hultgren A., *Jernkont. Annlr.*, **135**, 403 (1951).
18. Goldschmidt H. J., *J. Iron Steel Inst.*, **166**, 345 (1948); **170**, 185 (1952); **186**, 68 (1957); *Nature*, Lond., **162**, 837 (1948).
19. Symposium: Precipitation Processes in Steels, Quarrel A. G., ed., *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **64** (1959).
20. Metallography 1963 (Sorby Centenary Symposium), *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **80** (1964).
21. Ralphps P., *Z. phys. Chem.*, **B31**, 157 (1935).
22. Rundle R. E., *Acta crystallogr.*, **1**, 180 (1948).
23. Pauling L., *Phys. Rev.*, **54**, 899 (1938).
24. Hume-Rothery W., *Phil. Mag.*, **44**, 1154 (1953).
25. Brewer L., Krikorian O., Rep. Univ. Calif. Rad. Lab. UCRL 2888, 1955; 3352, 1956.
26. Renner H., Brauer G., Faessler A., *Z. Naturforsch.*, **A10**, 17 (1954).
27. Kiessling R., Bonding in Metals, *Metall. Rev.*, **2**, 77 (1957).
28. Robins D. A., *Powder Metall.*, **1/2**, 172 (1958).
29. Brewer L., Krikorian O., *J. electrochem. Soc.*, **103**, 38 (1956); Brewer L., Haraldsen H., *J. electrochem. Soc.*, **102**, 399 (1955); см. также [25].
30. Dempsey E., *Phil. Mag.*, **8**, 285 (1963).
31. Altmann S. L., Coulson C. A., Hume-Rothery W., *Proc. Roy. Soc.*, **A240**, 145 (1957).
32. Wentorff R. H., *J. chem. Phys.*, **26**, 956 (1957); **34**, 809 (1961).
33. Hibbard W. R., Strong H. M., Progress in Very High Pressure Research, Bundy F. P., ed., Wiley, New York, 1960.
34. Milledge H. J., *Nature*, Lond., **190**, 1181 (1961).
35. Grenville-Wells H. J., *Mineralog. Mag.*, **24**, 803 (1952).
36. Lipschutz M. E., Anders E., *Geochim. cosmochim. Acta*, **24**, 83 (1961); *Science*, N.Y., **134**, 2095 (1961).
37. Bundy F. P., *J. chem. Phys.*, **38**, 631 (1963).
38. Libby W. F., *Phys. Rev.*, **130**, 548 (1963).
39. Евдокимова В. В., Верещагин Л. Ф., ЖЭТФ, **43**, № 4, 1208 (1962).
40. Van Aswegen J. S. T., Honeycombe R. W. K., Warrington D. H., *Acta Metall.*, **12**, 1 (1964).
41. Stroh A. N., *Proc. Roy. Soc.*, **A223**, 402 (1954); **232**, 548 (1955).
42. Seeger A., Schiller P., Kronmüller H., *Phil. Mag.*, **5**, 853 (1960).
43. Ehrlich P., *Z. anorg. Chem.*, **247**, 53 (1941).
44. Argent B. B., Phelps B., *J. Inst. Metals*, **88**, 301 (1959).
45. Schubert K., *Z. Metallk.*, **46**, 43 (1955); *Z. Naturforsch.*, **14a**, 650 (1959).
- 46*. Григорович В. К., Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов, изд-во «Наука», М., 1966.

- 47*. Григорович В. К., Электронное строение и термодинамика сплавов железа, изд-во «Наука», М., 1970.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Физика металлов и различные вопросы физики твердого тела

- Chalmers B., Physical Metallurgy, Wiley, New York, 1959; имеется перевод: Чалмерс Б., Физическое металловедение, Металлургиздат, М., 1963.
- Hume-Rothery W., Raynor G. V., The Structure of Metals and Alloys, Inst. of Metals, Lond., 1955; имеется перевод 3-го изд.: Юм-Розери У., Рейнор Г. В., Структура металлов и сплавов, Металлургиздат, М., 1959.
- Hume-Rothery W., Atomic Theory for Students of Metallurgy, Inst. Metals, Lond., 1960; имеется перевод 1-го изд.: Юм-Розери У., Атомная теория для металлургов, Металлургиздат, М., 1955.
- Smallman R. E., Modern Physical Metallurgy, Butterworths, Lond., 1964; имеется перевод: Смолмен Р., Ашби К., Современная металлография, Атомиздат, М., 1970.
- Reed-Hill R. E., Physical Metallurgy Principles, Van Norstrand, Princeton, 1964.
- Салли И. В., Физические основы формирования структуры сплавов, Металлургиздат, М., 1963.
- Dekker A. J., Solid State Physics, McMillan, Lond., 1958.
- Kittel C., Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, 1961; имеется перевод 2-го изд. (1956 г.): Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, М., 1963.
- Sachs M., Solid State Theory, McGraw-Hill, New York, 1963.
- Solid State Physics, Advances in Research and Applications, Seitz F., Turnbull D., eds., Acad. Press, New York. [Начиная с 1955 г. вышло 16 томов.]
- Wannier G. H., Elements of Solid State Physics, Cambridge Univ. Press, 1959.
- Weiss R. J., Solid State Physics for Metallurgists, Pergamon, Lond., 1963; имеется перевод: Вейс Р., Физика твердого тела, Атомиздат, М., 1968.
- Christian J. W., The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon, Lond., 1960.
- Phase Transformations in Solids, Smoluchowski R., Mayer J. E., Weyl W. A., eds., Wiley, New York a. Chapman a. Hall, Lond., 1957.
- Cottrell A. H., Theoretical Structural Metallurgy, Arnold, Lond., 1957; имеется перевод: Коттрелл А. Х., Строение металлов и сплавов, Металлургиздат, М., 1961.
- Honeycombe R. W. K., в книге: Progress in Materials Science, Vol. 9, Pergamon, Lond., 1961. [Влияние температуры и легирующих добавок, в том числе примесей внедрения, на механические свойства.]
- Mott N. F., Atomic Structure and the Strength of Metals, Pergamon, Lond., 1960.
- Mott N. F., Jones H., The Theory and the Properties of Metals and Alloys, Oxford Univ. Press, 1962.

Seitz F., *Trans. metall. Soc. AIME*, **215**, 354 (1959); см. обсуждение: Bleakney H. H., *Can. J. Phys.*, **39**, 947 (1961). [Действие облучения.]

Атомные размеры

Goldschmidt V. M., *Trans. Farad. Soc.*, **25**, 253 (1929). [Одна из основополагающих статей.]

Donohue J. [6]. [Критическое обсуждение «изменения атомных размеров» во время структурных переходов.]

Pauling L., *J. Am. chem. Soc.*, **69**, 542 (1947).

Pearson W. B. [5]. [Обсуждение вопроса об эффективных атомных радиусах в полупроводниках.]

Самсонов Г. В., Уманский Я. С., Твердые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, М., 1957.

Schwarzkopf P., Kieffer R., *Refractory Hard Metals*, McMillan, New York, 1953; имеется перевод: Киффер Р., Шварцкопф П., Твердые сплавы, Металлургиздат, М., 1957.

AGARD Advances in Materials Research in the NATO Nations, Brooks H. et al., eds., Pergamon, Lond., 1963. [Труды симпозиума НАТО, в которые включено несколько фундаментальных статей.]

The Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements, Beck P. A., ed., Intersci., New York, 1963; имеется перевод: Электронное строение переходных металлов и химия их сплавов, изд-во «Металлургия», М., 1966.

Metallurgical Achievements, Alexander W. O., ed., Pergamon, Lond., 1965. [Сборник обзорных докладов, прочитанных на юбилейной сессии Бирмингемского металлургического общества.]

Chambers R. C., *Brit. J. appl. Phys.*, **15**, 341 (1964). [Доклад на Бристольской конференции по физике твердого тела.]

The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds; The Relations between the Structure and Mechanical Properties of Metals, 2 Vols., H. M. Stationery Office, Lond., 1959, 1963. [Труды двух симпозиумов Лондонской национальной физической лаборатории; каждое издание в двух томах.]

Materials Science Research, Stadelmaier H. H., Austin W. W., eds., Plenum Press, New York, 1964. [Труды конференции по структуре и свойствам, проводившейся в СССР.]

Структурная химия

Wells A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Univ. Press, 1962; имеется перевод 1-го изд.: Уэллс А. Ф., Строение неорганических веществ (структурная неорганическая химия), ИЛ, М., 1948.

Emeleus H. J., Anderson J. S., *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*, Routledge, Lond., 1960.

Evans R. C., *An Introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge Univ. Press, 1964; имеется перевод 1-го изд.: Эванс Р. К., Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, М.—Л., 1948.

Kristallphysik, 2 Vols., Flügge S., ed., в книге: *Handbuch der Physik*, Springer, Berlin, 1955, 1958.

Garner W. E., *Chemistry of the Solid State*, Butterworths, Lond., 1955; имеется перевод: Химия твердого состояния, ИЛ, М., 1961.

Ketelaar J. A. A., *Chemical Constitution*, Elsevier, Amsterdam, 1958.

Schubert K., *Kristallstrukturen Zweikomponentiger Phasen*, Springer, Berlin, 1964.

Orgel L. E., *An Introduction to the Chemistry of Transition Metals*, Methuen, Lond., 1961; имеется перевод: Оргел Л. Е., Введение в химию переходных металлов, изд-во «Мир», М., 1964.

Макаров Е. С., Кристаллохимия простейших соединений урана, тория, плутония и нептуния, Изд-во АН СССР, М., 1958.

Rice F. O., Teller E., *The Structure of Matter*, Sci. Edition, New York, 1961.

Van Arkel A. E., *Molecules and Crystals in Inorganic Chemistry*, Butterworths, Lond., 1956.

Химическая связь, электронное строение, валентность и т. п.

Pauling L., *Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, 1960; имеется перевод 2-го изд.: Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1947.

Cottrell T. L., *Strength of Chemical Bonds*, Butterworths, Lond., 1958; имеется перевод 1-го изд.: Коттрелл Т. Л., Прочность химических связей ИЛ, М., 1956.

Seel F., *Atomic Structure and Chemical Bonding*, Methuen, Lond., 1963.

Raynor G. V., *The Next Stages in the Electron Theory of Metals*, в книге: *Metallurgical Achievements*, Alexander W. O., ed., Pergamon, Lond., 1965.

Coulson C. A., *Valence*, Oxford Univ. Press, 1952; имеется перевод: Кулсон Ч., Валентность, изд-во «Мир», М., 1965.

Sidgwick N. V., *Electronic Theory of Valence*, Oxford Univ. Press, 1946; на русском языке имеется книга автора: Сиджвик Н. В., Природа связей в химических соединениях, ОНТИ, 1936.

Jones H., *The Theory of Brillouin Zones and Electronic Holes in Crystals*, North Holland, Amsterdam, 1964; имеется перевод: Джонс Х., Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах, изд-во «Мир», М., 1968.

Pilcher G., Skinner H. A., *J. inorg. nucl. Chem.*, **24**, 937 (1962). [Теория валентности В, С, N и O.]

Zener C., *Phys. Rev.*, **81**, 440 (1951). [Орбитальное взаимодействие в переходных металлах.]

Griffith J. S., Orgel L. E., *Nature*, Lond., **191**, 170 (1958). [Локализованные электроны в переходных металлах.]

Ramqvist L., *Jernkont. Ann.*, **153** (4), 159—179 (1969). [Приготовление, свойства и электронное строение тугоплавких карбидов и некоторых других соединений внедрения; экспериментальное определение знака зарядов на атомах металла и неметалла методом электронной спектроскопии.]

Дефекты в кристаллах

Примечание: Многочисленные ранние работы (начиная с 1950 г.) по дислокациям, их движению, взаимодействию с межузельными атомами и т. д. Хирша, Уилана, Коттрелла, Смолмена, Наттинга, Хоникомба, Зеегера и многих других имеет смысл лишь упомянуть, но не приводить; основная их часть опубликована в журналах *Philosophical Magazine* и *Acta metallurgica*.

- The Defect Solid State, Gray T., ed., Intersci., New York, 1957.
- Kröger F. A., Chemistry of Imperfect Crystals, North Holland, Amsterdam, 1964; имеется перевод: Крёгер Ф., Химия несовершенных кристаллов, изд-во «Мир», 1969.
- Proc. Int. Conf. Crystal Lattice Defects, 3 Vols., Phys. Soc. Japan, Tokyo, 1963.
- Dislocations in Solids, Disc. Faraday Soc., № 38, Butterworths, Lond., 1964.
- Rees A. L. G., Chemistry of the Defect Solid State, Methuen, Lond., 1954; имеется перевод: Риз А. Л. Г., Химия кристаллов с дефектами, ИЛ, М., 1956.
- Roberts J. P., *J. Brit. ceram. Soc.*, **1**, 409 (1964). [Точечные дефекты. особенно в керамических материалах.]
- British Ceramic Society Symposium on Point Defects, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **1** (1964). [Труды симпозиума Британского керамического общества по точечным дефектам. В основном рассматриваются дефекты в материалах полупроводникового типа, однако несколько работ касается природы химической связи в материалах типа фаз внедрения.]
- Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Shockley W., ed., Wiley, New York a. Chapman a. Hall, Lond., 1952.
- Van Bueren H. G., *Philips Res. Rep.*, **12**, 190 (1957). [Введение в теорию точечных дефектов.]
- Vacancies and other Point Defects in Metals and Alloys, Inst. Metals, Lond., 1958. [Труды Харуэллского симпозиума по точечным дефектам]; имеется перевод: Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах, Металлургиздат, М., 1961.
- Ascoli A., Damask A. C., *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 124 (1961). [Теория вакансий.]
- Damask A. C., Dienes G. J., например, *Phys. Rev.*, **125**, 128, 444, 447, 542 (1962); *Acta metall.*, **12**, 797 (1964); Point Defects in Metals, Gordon a. Breach, New York, 1963; имеется перевод: Дамаск А., Динс Дж., Точечные дефекты в металлах, изд-во «Мир», М., 1966.
- Nonstoichiometric Compounds (Symposium), Ward R., ed., *Adv. Chem.*, **39** (1963). [Прекрасный обзор Андерсона (Anderson J. S.), характерный для его интенсивной работы в этой области.]
- Kinetics of High Temperature Processes (Symposium), Kingery W. D., ed., MIT, Wiley, New York a. Chapman a. Hall, Lond., 1958; имеется перевод: Кинджери В. Д. (ред.), Кинетика высокотемпературных процессов, изд-во «Металлургия», М., 1965. [Работы по несовершенствам решетки и диффузии межузельных атомов.]
- Corless G. K., March N. H., *Phil. Mag.*, **6**, 1285 (1961). [Дефекты.]
- Френкель Я., *Z. Phys.*, **35**, 652 (1926); *Phys. Z. Sowjetunion*, **8**, 185 (1935); Schottky W., *Z. phys. Chem.*, **11B**, 163 (1930); **29B**, 335 (1935); Wagner C., *Z. phys. Chem.*, **22B**, 181 (1933). [Некоторые ранние работы по дефектам, приведшие к концепции полупроводимости.]
- Hauffe K., Oxidation of Metals, Plenum Press, New York, 1965; на русском языке имеется перевод с немецкого издания: Хауффе К., Реакции в твердых телах и на поверхности, ИЛ, М., 1962. [Введение в теорию вакансий и другие вопросы.]

- Rhodes R. G., Imperfections and Active Centres in Semiconductors, Pergamon, Lond., 1963; имеется перевод: Родес Р., Несовершенства и активные центры в полупроводниках, изд-во «Металлургия», М., 1968.
- Moss T. S., Optical Properties of Semiconductors, Butterworths, Lond., 1959; имеется перевод: Моусс Т. С., Оптические свойства полупроводников, ИЛ, М., 1961.
- Schulman J. H., Compton W. D., Color Centers in Solids, Pergamon, Lond., 1963.
- Friedel J., Dislocations, Gauthier-Villars, Pergamon, Paris — Lond., 1963; имеется перевод: Фридель Ж., Дислокации, изд-во «Мир», М., 1967.
- De Wit R., Growth of Helical Dislocations, *Nat. Bur. Stand. Monogr.*, **59**, 13 (1963). [Введение в теорию дислокаций.]

Термохимия и т. п.

- Kubaschewski O., Evans E. L., Metallurgical Thermochemistry, Pergamon, Lond., 1958; имеется перевод издания 1951 г.: Кубашевский О., Эванс Е. Л., Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
- Darken L. S., Gurry R. W., Physical Chemistry of Metals, McCraw-Hill, New York, 1953; имеется перевод: Даркен Л. С., Гурри Р. В., Физическая химия металлов, Металлургиздат, М., 1960.
- Guggenheim E. A., Thermodynamics, North Holland, Amsterdam, 1959; на русском языке имеются книги автора: Гуггенхейм Э. А., Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса, Госхимиздат, Л.—М., 1941; Фаулер Р., Гуггенхейм Э. А., Статистическая термодинамика, ИЛ, М., 1949; Гуггенхейм Э. А., Прудж., Физико-химические расчеты, ИЛ, М., 1958.
- Ubbelohde A. R., Lewis F. A., Graphite and its Crystal Compounds, Oxford Univ. Press, 1960; имеется перевод: Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А., Графит и его кристаллические соединения, изд-во «Мир», М., 1965.

Справочники

- Hansen M. [8].
- Pearson W. B. [7].
- Smithells C. J., Metals Reference Book, 4th ed., Butterworths, Lond., 1967. ASM Metals Handbook, 8th ed., Chapman a. Hall, New York a. Lond., 1964.
- Goldsmith A. et al., Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials, 5 Vols., Pergamon, Lond., 1961, 1963.
- Hultgreen R. et al., Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, Wiley, New York, 1963.
- Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Co., New York, 1959.
- Structure Reports and Strukturbericht, Vols. 1—7, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1913—1939; Vols. 8—21, Intern. Union of Crystallography, Oosthoek, Utrecht, 1940—1957. [Продолжающееся издание.]
- Wyskoff R. W. G., Crystal Structures, Intersci., New York, 1958. [Исчерпывающее собрание.]
- Taylor A., Kagle B. J., Crystallographic Data on Metal Alloy and Structures, Dover Publ., New York., 1963.

Применения ¹⁾

Reactive Metals [Met. Soc. AIME Conf.], Clough W. R., ed., Intersci., New York, 1959.] Большое количество статей, посвященных сплавам внедрения.]

Лозинский М. Г., Высокотемпературная металлография, Машгиз, М., 1956.

Handbooks of High Temperature Materials, 4 Vols., Plenum Press, New York, 1964.

High-Temperature Technology, Campbell I. E., ed., Wiley, New York and Chapman and Hall, Lond., 1956; Техника высоких температур. Кэмпбелл И. Э. (ред.), ИЛ, М., 1959.

Тугоплавкие металлы

The Science and Technology of Tungsten, Tantalum, Molybdenum and Niobium and their Alloys, Promisel N. E., ed., AGARD Conf. Proc. Oslo, NATO, Pergamon, Lond., 1964.

Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten, Quarrell A. G., ed. [Proc. Sheffield Conf.], Elsevier, Amsterdam, 1961; имеется перевод: Тугоплавкие металлы и их сплавы, Материалы Международной конференции по тугоплавким металлам и сплавам (1960, Шеффилд, Англия), ИЛ, М., 1962.

Refractory Metals and Alloys [AIMME Conf. Proc.], Semchyshen M., Perlmuter I., eds., Intersci., New York, 1963.

[Ti] McQuillan A. D., McQuillan M. K., Titanium, Butterworths, Lond., 1956; имеется перевод: Макквиллан А., Макквиллан М., Титан, Металлургиздат, М., 1958.

[Zr] Miller G., Zirconium, Butterworths, Lond., 1957; имеется перевод: Миллер Г. Л., Цирконий, ИЛ, М., 1955.

[Nb, Ta] Miller G., Tantalum and Niobium, Butterworths, Lond., 1959.

[Cr] Sully A. H., Chromium, Butterworths, Lond., 1954; имеется перевод: Салли А., Хром, Металлургиздат, М., 1958.

[Mo] Northcott L., Molybdenum, Butterworths, Lond., 1956; имеется перевод в сб. «Молибден», ИЛ, М., 1959.

[W] Smithells C. J., Tungsten, Chapman and Hall, Lond., 1952; имеется перевод: Смителлс К. Д., Вольфрам, Металлургиздат, М., 1958.

[U] Gittus J. H., Uranium, Butterworths, Lond., 1963.

Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. VI: Basic Metallurgy and Fabrication of Fuels, United Nations, Geneva, 1958. [Мирное использование атомной энергии. Фазы внедрения в атомной технике.]

Wilkinson W. D., Murphy W. F., Nuclear Reactor Metallurgy, Van Nostrand, Amsterdam, 1958. [Разделы по соединениям внедрения урана.]

Advances in Semiconductor Science, Brooks H., ed., Rochester Symposium, Pergamon, Lond., 1959. [Продолжающееся издание.]

Примечание: К литературе по фазам внедрения относятся также большая часть работ по углеродистым сталям (и другим, аналогичным им).

¹⁾ Мы не приводим здесь работы по вакуумной обработке металлов и сплавов, которые также имеют отношение к фазам внедрения.

Глава 3

Твердые растворы внедрения

В настоящей главе более подробно будут рассмотрены некоторые общие свойства ограниченных твердых растворов элементов внедрения в переходных металлах, кратко затронутые в гл. 2.

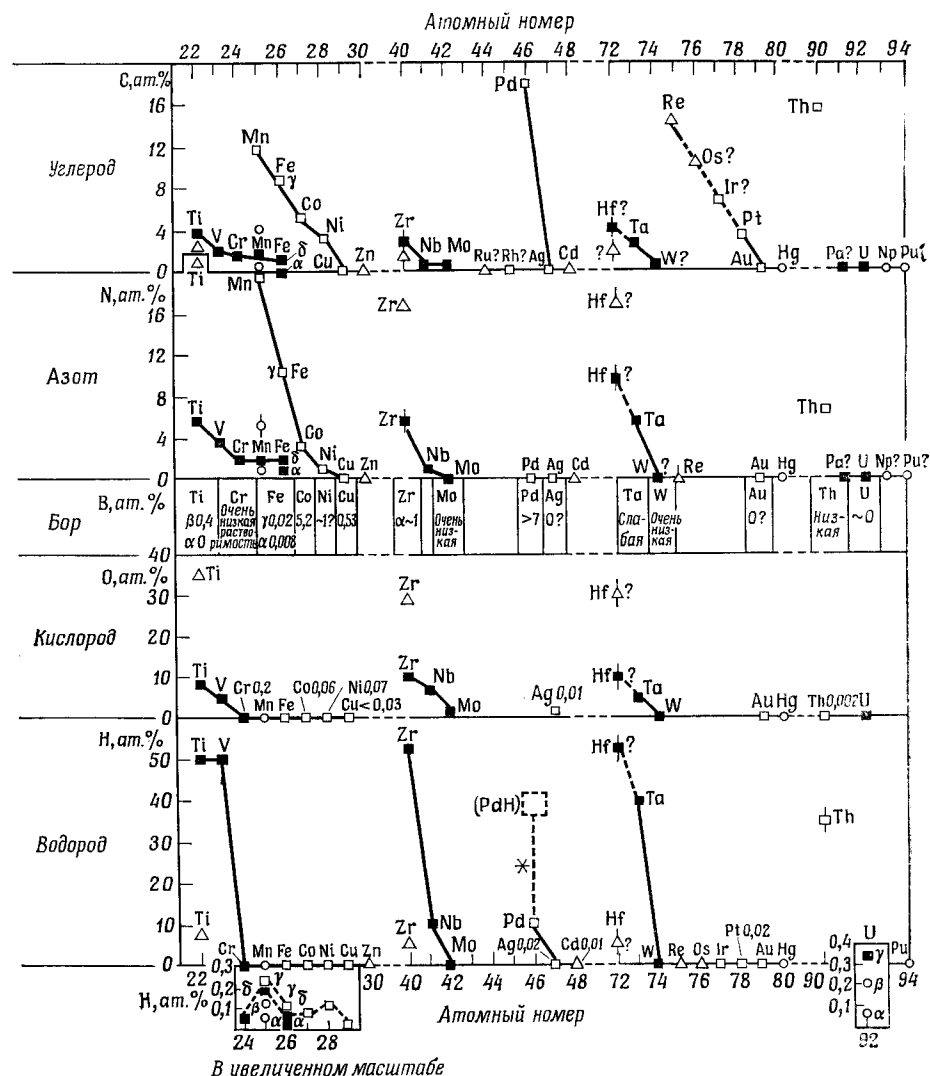
3.1. Растворимость

На фиг. 3.1 сделана попытка провести корреляцию между известными данными по растворимостям С, N, В, О и H, с одной стороны, и атомным номером и кристаллической структурой металла-растворителя — с другой ¹⁾. Используемые данные взяты из самых различных источников и часто недостаточно надежны, особенно по бору. Тем не менее некоторые из тенденций вырисовываются совершенно четко.

1. Прежде всего необходимо отметить очевидную зависимость растворимости от кристаллической структуры металла-растворителя. Растворимость углерода и азота, как правило, в металлах с плотноупакованной структурой (г. ц. к. или г. п. у.) больше, чем в металлах с о. ц. к.-структурой. Это «правило», однако, не действует в случае неблагоприятного соотношения атомных размеров или электроотрицательностей компонентов, например в случае меди.

2. Можно заметить, что в случае металлов с одинаковой структурой наблюдается постепенное уменьшение растворимости с увеличением атомного номера металла (при следовании вдоль выбранного ряда периодической системы элементов) и что в поведении углерода и азота существует значительное сходство. Растворимость кислорода, за некоторыми исключениями, выше, чем углерода и азота (фиг. 3.1). С другой стороны, водород из-за малого размера его атомов занимает в основном иные межузельные позиции, чем С, N и О (гл. 9), и при данном давлении имеет гораздо более высокую растворимость в о. ц. к.-металлах, чем эти три элемента. В качестве примера можно привести титан и цирконий: растворимость водорода в их β -модификациях (о. ц. к.) намного выше, чем в г. п. у. α -модификациях; для

¹⁾ Повсюду имеется в виду максимальная растворимость (не связанная с определенной температурой), обычно соответствующая эвтектической температуре (при атмосферном давлении).



Фиг. 3.1. Зависимость максимальной растворимости элементов внедрения в переходных металлах от атомного номера и кристаллической структуры.
 □ — гранецентрированная кубическая структура; △ — гексагональная плотноупакованная;
 ■ — объемноцентрированная кубическая; ○ — любая другая структура; * — возникает при высоких температурах и давлениях.

кислорода же, азота и бора справедливо обратное. Любопытно, что углерод, по-видимому, ведет себя аналогично водороду, однако различие между растворимостью в α - и β -фазах для него очень невелико.

Растворение водорода в твердых металлах можно рассматривать скорее как процесс, соответствующий добавлению электронов к атомам металла, т. е. как «изменение состояния» металла, а не легирование в принятом понимании, т. е. добавление атомов посторонних элементов. Высокую растворимость водорода в о. ц. к.-металлах IV и V групп в противоположность ограниченной растворимости в г. п. у.-модификациях (Ti, Zr, Hf) можно фактически рассматривать как проявление «непрерывного» перехода, происходящего путем изменения последовательности упаковки, к гидридам с г. ц. к.-структурой (фиг. 2.3), которые по существу представляют собой фазы металлических растворов Ti и Zr, стабилизированные водородом. С другой стороны, атомы металлов VI—VIII групп уже настолько «насыщены» электронами, что растворимость водорода в этих металлах оказывается небольшой, процесс растворения эндотермичен, образования гидридов не происходит.

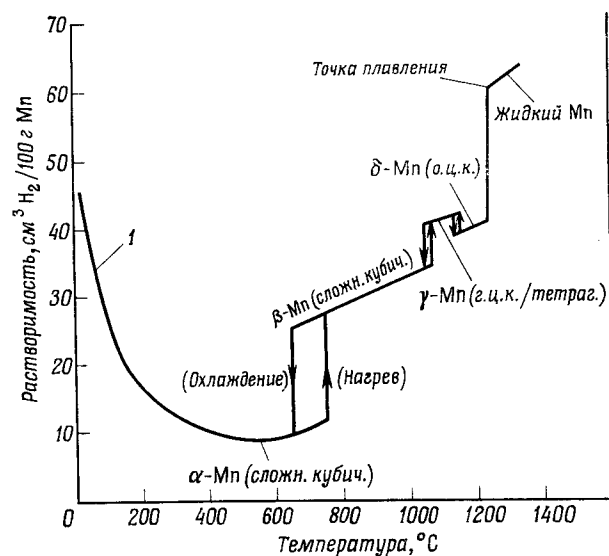
Особый интерес представляют твердые растворы водорода в палладии: при низких температурах «концентрированные» растворы распадаются на две изоморфные фазы: одну более бедную и вторую более богатую водородом, чем исходная фаза. Этот эффект был детально изучен путем исследования изменений периода решетки [1] и физических свойств (гл. 9).

Различная растворимость элементов внедрения в переходных металлах имеет многочисленные практически важные следствия. Например, наличие водорода в основных фазах стали (аустените или феррите) может обусловить хрупкость и, согласно некоторым авторам, образование очень тонких, «волосных» трещин; причиной, возможно, является способность этого раствора к пересыщению: при распаде твердого раствора происходит коагуляция водородных атомов вблизи дислокаций и межзеренных границ.

В общем случае растворимость элементов внедрения при изменении кристаллической структуры металла меняется скачком; иллюстрацией может служить фиг. 3.2, на которой показано изменение растворимости водорода в марганце [2]. Ступени на кривой настолько хорошо отражают происходящие в марганце фазовые превращения, что в принципе определение растворимости можно использовать в качестве косвенного метода исследования фазовых переходов. Из фиг. 3.2 видно, кроме того, что с уменьшением температуры сильно увеличивается гистерезис, соответствующий фазовому переходу. Этот эффект, безусловно, лежит в основе многих важных технологических свойств сплавов внедрения, например углеродистых сталей.

Обычно газы (и углерод) растворяются в жидком металле лучше, чем в твердом. Действительно, при переходе к почти полному бес-

порядку (в процессе плавления) образуется множество (в терминах, применяемых при описании кристаллического твердого тела) «псевдо-межзеренных границ» — областей между существующими в жидкой фазе атомными кластерами; способности к размещению межузельных атомов для этих областей и для обычных межзеренных границ в твердой фазе близки друг к другу. При затвердевании происходит поэтому сильное уменьшение растворимости — до величины, которая определяется емкостью межузельных пор кристаллической решетки.



Ф и г. 3.2. Растворимость водорода в марганце при атмосферном давлении [2].
1 — подъем в этой части кривой, вероятно, обусловлен улавливанием и адсорбцией водорода на пустотах, дислокациях, межзеренных границах и т. п.

(Это различие растворимости в жидкой и твердой фазах иногда используется практически, например в процессах зонной плавки, в которых металл подвергается очистке путем перемещения расплавленной или горячей твердой зоны вдоль слитка; при этом межузельные атомы примеси оттесняются к одному концу слитка.)

Существование областей твердых растворов кислорода в Ti, Zr, Hf, V, Nb и Ta (в тугоплавких металлах IV и V групп) имеет весьма важное значение, так как при высокотемпературном окислении этих металлов до появления каких-либо внешних признаков «окисления» (в смысле образования окисла) происходит растворение кислорода в матрице до предела, сильно зависящего от температуры и давления. Так, гексагональная α -модификация титана способна поглощать до 34 ат. % кислорода; при этом решетка α -титана искажается

таким образом, что ось c увеличивается, а ось a остается практически неизменной в соответствии с предположением о том, что кислород беспорядочным образом входит в межузельные позиции решетки с координатами $(2/3, 1/3, 1/4)$ и $(2/3, 1/3, 3/4)$, располагающиеся между плоскостями базиса. Интересно сопоставить этот факт с анизотропией термического расширения α -титана и, например, рения и карбида вольфрама (см. выше, стр. 51), а также с наличием мест предпочтительного расположения электронов, о котором тоже говорилось выше.

При окислении ниобия (V группа) первая стадия процесса также состоит в образовании твердого раствора внедрения, сопровождающемся расширением решетки, которая затем испытывает тетрагональное искажение с последующим упорядочением, прежде чем начинается образование настоящего окисла. Процесс образования твердых растворов сопровождается упрочнением и увеличением хрупкости металлической матрицы; наряду с образованием истинно окисной фазы (гл. 8) это является главным препятствием на пути широкого использования ниобия и его сплавов (в обычных условиях обладающих ценными механическими свойствами) при высоких температурах, так как требует применения эффективных защитных покрытий или введения соответствующих легирующих добавок.

В случае элементов VI группы (Cr, Mo, W), растворимость кислорода в которых значительно меньше, этот эффект тем не менее также имеет место, хотя и в измененной форме: возникает новая структура, например структура « β -вольфрама», которая фактически является низшим окислом W_3O (фиг. 2.7, в); исходной ее основой является по-прежнему объемноцентрированный куб, однако в этот куб дополнительно «втиснуты» атомы кислорода, которые вызывают деформацию атомов вольфрама, придают им сплюсненную форму.

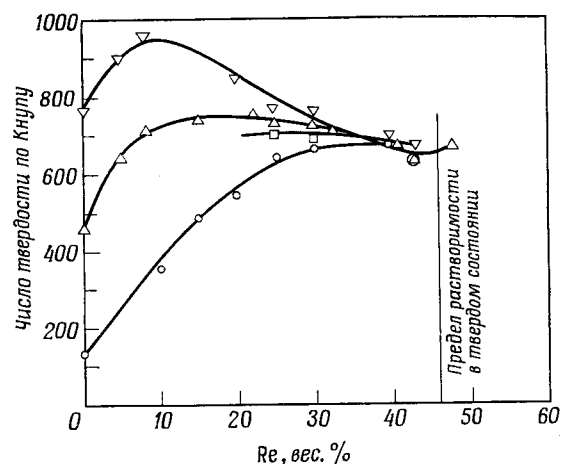
У элементов, расположенных в периодической системе еще правее (например, у Fe и т. д.), растворимость кислорода падает почти до нуля независимо от структуры.

В твердых растворах кислорода в титане (а также и в других случаях) оказалось возможным с помощью методов внутреннего трения измерить количество кислорода, необходимого для насыщения дислокаций (около 1,5 ат. % при 800° C) и входящего в истинно межузельные позиции (около 34 ат. % при 800° C). Это имеет важное практическое значение, так как путем увеличения количества кислорода, поглощаемого дислокациями, можно сдвинуть в сторону более высокого содержания кислорода переход из пластичного состояния в хрупкое, т. е. начало кислородного охрупчивания.

Главным следствием внедрения межузельных атомов в гексагональные решетки металлов является их влияние на пластичность и на способность к механическому упрочнению. В то время как в чистых металлах скольжение в монокристаллах зависит главным образом от соотношения между направлением скольжения и пло-

скостью скольжения¹⁾, в присутствии примесей внедрения положение может стать совершенно иным (как и напряжение, необходимое для разрушения) и фактически известные различия геометрических элементов скольжения у «чистых» г. п. у.-металлов (например, Ti, Zr, Rh, Be, Mg, Zn) могут быть обусловлены, по крайней мере в некоторых случаях, присутствием следов примесей.

Растворимость примесей внедрения в переходных металлах сильно зависит от небольших количеств легирующих добавок, что,



Фиг. 3.3. Твердость сплавов Ta — Re, полученных различными способами [6].

△ дуговая плавка; ○ электроннолучевая плавка; ▽ дуговая плавка и отжиг в водороде; □ электроннолучевая плавка и отжиг в водороде.

Расхождение кривых в левой части фигуры обусловлено различиями в содержании примесей внедрения в образцах, получаемых различными методами, и исчезает при приближении состава сплава к границе области растворимости. Тонкая вертикальная линия в правой части фигуры соответствует пределу растворимости Re в Ta.

вероятно, обусловлено их влиянием на электронную концентрацию; так, было показано [3], что в случае ниобия увеличение электронной концентрации (благодаря легированию соответствующими металлами) понижает растворимость кислорода, причем при некотором значении E/A (в данном случае при 5,7) эта растворимость может стать равной нулю. Аналогичная ситуация имеет место для твердых растворов водорода в переходных металлах (гл. 9).

Было обнаружено [4, 5], что добавки рения к молибдену и вольфраму способны сильно увеличивать пластичность сплавов на основе

¹⁾ В разных г. п. у.-металлах элементы скольжения могут быть разными. В рении, например, скольжение происходит в направлении $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ плоскости (0001). С геометрической точки зрения это идеальный случай, однако вследствие различий в физической природе межатомной связи он реализуется далеко не всегда.

этих металлов, и этот эффект снова частично был приписан уменьшению растворимости примесей внедрения. Интересно отметить, что влияние примесей внедрения прекращается всегда приблизительно при одной и той же электронной концентрации, а именно при $E/A \approx 5,8$. Примером могут служить данные фиг. 3.3 [6]. Приведенные кривые показывают, что в сплавах Ta — Re различия в твердости, обусловленные различием методов приготовления сплавов, очень велики внутри области твердых растворов, но постепенно исчезают при приближении к границе растворимости; это хорошо согласуется с теорией Полинга о резонансе валентных связей и ее вариантами (Юм-Розери и др. [7], Робинс [8]).

3.2. Некоторые дополнительные тенденции изменения растворимости

Вернемся снова к фиг. 3.1. Из приведенных на ней графиков видно, что в случае составных структур растворимость в рассматриваемом металле возрастает в порядке В — С — N — О — H, т. е. в порядке уменьшения размеров растворяющихся атомов; кроме того, можно заметить, что скорость уменьшения растворимости в направлении Н → В понижается с возрастанием атомного номера. Однако в данном случае определяющим фактором является не только размер атомов, но также увеличение — в том же самом порядке — электроотрицательности этих неметаллов; это означает, что (поскольку растворяемые атомы являются донорами электронов по отношению к исходному металлу-растворителю) имеется ослабление — в указанном порядке — их донорной способности и задержка структурных изменений, связанных с образованием (первого) соединения.

Далее, очень высокая растворимость углерода в твердом γ -Mn и в Re, т. е. в металлах VII группы с кубической и гексагональной плотноупакованными структурами, соответствует началу новых нисходящих последовательностей: Mn — Cu и Re — Au — снова в согласии с увеличением электроотрицательности, как в выше рассматриваемых о. ц. к.-металлах IV—VI групп. Такое понижение растворимости выбранного элемента внедрения в различных металлах-растворителях совершенно аналогично падению растворимости различных элементов внедрения (как упоминалось выше, т. е. в последовательности Н — О — N — С — В) в одном и том же металле-растворителе, причем в обоих случаях это падение обусловлено повышением электронной концентрации.

Растворимость элементов внедрения в данном металле имеет конкурирующий характер, т. е. зависит от присутствия других элементов внедрения; например, растворимость водорода в цирконии уменьшается в присутствии кислорода, азота или углерода [9], причем тем сильнее, чем выше донорная способность второго элемента внедрения, т. е. в порядке перечисления названных элементов.

Прямым следствием такого конкурирующего характера растворимости является, например, тот факт, что при азотировании на скорость диффузии азота в металл отрицательно влияет присутствие кислорода и других примесей.

Ответ на вопрос о том, какие из межузельных позиций в о. ц. к.-решетке — октаэдрические или тетраэдрические — являются предпочтительными, зависит от величины энергии деформации, связанной с внедрением атомов данного размера [10].

Исходя из величины энергии деформации и термодинамических соображений можно показать [11], что растворимость элементов внедрения в о. ц. к.-решетке должна быть меньше, чем в г. ц. к.-и г. п. у.-решетках. Примером могут служить твердые растворы углерода и азота в α - и γ -железе, а также углерода, азота и кислорода в α - и β -титане. Кроме того, оказалось возможным рассчитать эффективные размеры атомов элементов внедрения в двойных твердых растворах [12], исходя из геометрических параметров решетки этих растворов. Были получены следующие данные: в случае углерода в γ -Fe радиус атомов углерода равен $r_C = 0,68 \text{ \AA}$, т. е. намного меньше, чем в карбидах с кубической структурой: TiC, ZrC, NbC и т. д., где он равен $0,76 \text{ \AA}$; в случае азота в γ -Fe $r_N = 0,73 \text{ \AA}$, т. е. больше обычного и больше, чем в соответствующих нитридах ($0,70 \text{ \AA}$); в случае азота в α -Ti $r_N = 0,70 \text{ \AA}$, т. е. такой же, как и в нитриде TiN; в случае кислорода в α -Ti и α -Zr $r_O = 0,68 \text{ \AA}$, т. е. близок к значению для низших окислов, за исключением ионных соединений (гл. 2).

Данные по устойчивости растворов внедрения в г. ц. к.-металлах сильно противоречивы. Например, Зеегер и др. [13] считают, что в г. ц. к.-металлах в равновесных условиях межузельные атомы не могут, в строгом смысле слова, существовать в твердом растворе и должны из него постепенно уходить, тогда как твердый раствор их в о. ц. к.-решетке вполне стабилен; кроме того, авторы считают, что, находясь в «метастабильном» состоянии в г. ц. к.-твердом растворе, межузельные атомы могут образовывать различные сложные атомные конфигурации. Такой вывод кажется странным ввиду известных фактов высокой растворимости, например углерода в γ -Fe (аустенит), даже если считать этот раствор не равновесным, а лишь метастабильным, но устойчивым в течение неопределенно долгого времени.

Еще один момент, на котором необходимо остановиться, это образование сверхструктур в разбавленных твердых растворах внедрения. В зависимости от температуры (и, возможно, от времени, которое необходимо для того, чтобы межузельные атомы заняли свои стабильные позиции) растворяющиеся атомы могут распределяться в решетке беспорядочно или более или менее упорядоченно. Например, атомное упорядочение наблюдалось в случае N в Ta [14], причем

данные свидетельствовали о том, что упорядоченно расположенные атомы N, по-видимому, занимают тетраэдрические, а не октаэдрические междоузлия. Упорядочение начинается при концентрации азота уже $0,1 \text{ ат. \%}$; при этом элементарная ячейка сверхструктуры, состоящая из 27 элементарных кубов о. ц. к.-решетки тантала, содержит два атома азота¹⁾. В гл. 8 (вып. II) мы остановимся на образовании упорядоченных твердых растворов кислорода в ниобии и тантале.

Заметим, между прочим, что обычно азот и углерод заметно растворимы только в тех переходных о. ц. к.-металлах, которые могут образовывать нитриды и карбиды, хотя имеются и некоторые важные исключения (ср. фиг. 3.1 и 2.3).

3.3. Углерод в феррите

Большая растворимость углерода в γ -железе и малая в α -железе, без сомнения, имеет решающее значение для процессов термообработки черных металлов. Однако, как ни мала растворимость углерода в α -железе (около $0,01 \text{ \%}$ максимально), она играет чрезвычайно важную роль в сталях и была предметом многочисленных исследований, потому что при низких температурах в α -твердом растворе происходит зарождение карбида, обуславливающее эффекты упрочнения. Твердый раствор углерода в α -железе можно получить в сильно пересыщенном состоянии (с точки зрения строения решетки такой раствор сходен с мартенситом, хотя последний в действительности представляет собой противоположный крайний случай высокой концентрации углерода, унаследованной от аустенита); особенности выделения пластинок цементита (вдоль определенных плоскостей решетки феррита и на дислокациях) при закалке и старении феррита успешно исследовались методами электронной микроскопии.

Как упоминалось в гл. 1, одним из наиболее мощных методов исследования твердых растворов внедрения является метод внутреннего трения. Межузельные атомы, внедряясь в позиции I (фиг. 2.7, а), «расталкивают» атомы металла, причем в отсутствие внешних напряжений направления отдельных сдвигов атомов оказываются неупорядоченными. Однако если к кристаллу в направлении какого-либо из ребер куба приложено растягивающее или сжимающее напряжение, то эти междоузлия становятся или более свободными, или, наоборот, еще более тесными, чем в ненапряженном кристалле, вследствие чего при приложении переменного напряжения (например, в экспериментах по затуханию механических колебаний) межузельные атомы начинают перескакивать из невыгодных междоузлий

¹⁾ Работа Серафима и др. [14] интересна также с точки зрения методов исследования, применяемых в данной области. Кроме того, в ней имеются многочисленные литературные ссылки по данному вопросу.

в более выгодные; это в свою очередь усиливает затухание наложенных колебаний в объеме исследуемого образца, скажем проволоки или стержня. Скорость затухания зависит от величины коэффициента диффузии, периода решетки и частоты колебаний, так что при изменении температуры выявляется пик внутреннего трения; его положение является характерным для данной системы и зависит от скорости диффузии, а высота характеризует концентрацию растворенных межузельных атомов. Это позволяет измерять как растворимость, так и коэффициент диффузии, а также исследовать кинетику распада твердого раствора.

В случае феррита растворимость углерода падает от 0,018% при 720° С (эвтектоидная температура) до $6 \cdot 10^{-4}$ % при 300° С и до $2 \cdot 10^{-7}$ % (расчетное значение) при комнатной температуре [15]. Это означает, что при беспорядочном распределении один атом углерода приходится на каждые 600 элементарных ячеек решетки α -железа при 720° С, на каждые 17 000 при 300° С и на каждые 100 млн. при 20° С.

В отличие от этого в γ -железе (г. ц. к.) один атом углерода при беспорядочном распределении приходится на каждые три элементарные ячейки при 1147° С (эвтектическая температура ¹⁾). Для сравнения укажем, что в хроме один атом углерода приходится приблизительно на каждые 40 элементарных ячеек при 1500° С и на каждые 5000 при 900° С. Таким образом, хотя абсолютная растворимость углерода в этих двух о. ц. к.-металлах различается довольно сильно, по способности к упрочнению при старении они сходны; сказанное справедливо, по-видимому, и для других переходных о. ц. к.-металлов, если учесть различие их абсолютных температур плавления.

Необходимо, однако, взглянуть на эти реакции упрочнения с точки зрения их кинетики. Хотя с понижением температуры равновесная растворимость падает, скорость диффузии и скорость зарождения карбида тоже уменьшаются. Таким образом, в феррите, например, при закалке от эвтектоидной температуры (720° С) выделение может происходить в течение нескольких секунд и успевает закончиться даже при быстром охлаждении в области высоких температур; как показывает табл. 3.1, при 300° С практически полное выделение происходит в течение нескольких минут, при 20° С — в течение нескольких месяцев. Но это означает, что получаемая структура и особенно размер частиц карбида и характер их распределения в матрице, а вместе с тем и физические свойства сплава чувствительным образом зависят от конкретных условий термообработки.

¹⁾ Этот широкий интервал концентраций твердых растворов внедрения углерода охватывает целую последовательность различного рода мартенситных превращений, на противоположных концах которой находятся бездиффузионный переход $\gamma \rightarrow \alpha$ и выделение остаточного феррита.

Таблица 3.1

Относительное количество углерода (в %), выделяющегося из твердого раствора α -железа, в зависимости от времени и температуры [15]

Время	Температура, °С			
	20	100	200	300
1 сек	—	—	—	0,55
1 мин	—	—	2,8	76
1 час	—	7	99,99	> 99,99
1 сутки	0,25	99,93		
1 месяц	68	> 99,99		
1 год	> 99,99			

Большое различие растворимости углерода в γ - и α -железе, на котором основаны все процессы черной металлургии, во многих отношениях имеет соответствие и в металлургии Ti, Zr и Hf: различная растворимость элементов внедрения, например кислорода и водорода, в их α - и β -модификациях вызывает эффекты, аналогичные наблюдаемым в системе Fe — С с той, однако, разницей, что для данных металлов более высокая растворимость характерна для низкотемпературной, а не для высокотемпературной модификации.

Литература, посвященная рассмотрению специфических типов твердых растворов внедрения различных элементов в α -железе, огромна. Несколько типичных примеров будут приведены ниже; по вопросу растворимости углерода и азота в железе можно привести множество хороших обзоров и учебников; к вопросу о водороде в железе и обусловленной им водородной хрупкости мы еще вернемся в гл. 9. Бор занимает особое положение в отношении железа: размер его атомов слишком велик, для того чтобы они могли входить в междоузлия, не вызывая значительных деформаций решетки, и в то же время слишком мал для образования твердых растворов замещения (последнему не способствует также и электронное строение атомов бора). То же самое относится и к твердым растворам бора в γ -железе. Известно, что очень небольшие добавки бора могут оказывать положительное влияние на свойства железных сплавов (см., например, [16, 17]); при одновременном введении углерода и бора это позволяет получать новые интересные материалы с повышенной прочностью. С экономической точки зрения представляется поэтому привлекательным применение бора в отдельности или вместе с другими элементами внедрения в качестве дешевого заменителя некоторых дорогостоящих легирующих элементов, хотя в этом деле имеются и свои ограничения.

Механизм влияния бора на свойства сплава представляется в следующем виде. Вследствие промежуточной величины атомного диаметра атомы бора склонны к сосредоточению на всяких дефектах решетки, в частности на дислокациях; при этом атомы бора сами способствуют их образованию, размножению и закреплению. Особенно обогащены бором межзеренные границы, и рост кристаллов потому затруднен.

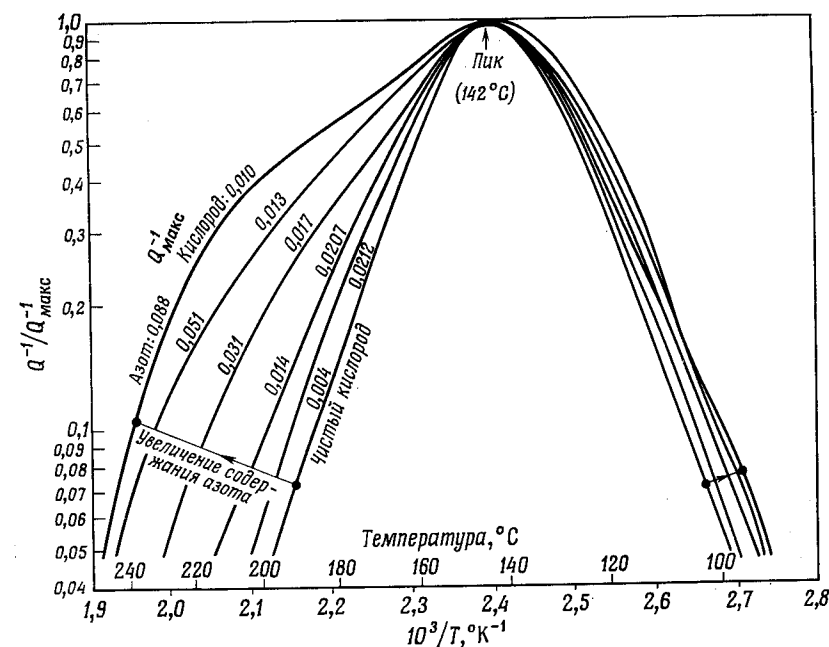
Атомы бора могут, кроме того, препятствовать диффузии атомов основных легирующих добавок, образующих в матрице твердый раствор замещения (например, Ni, Cr), вследствие чего значительно уменьшается влияние эффектов, подобных «оголению» межзеренных границ. Это в свою очередь повышает сопротивление ползучести, потому что при отсутствии бора ползучесть часто бывает связана с преимущественным скольжением вблизи таких композиционно ослабленных пограничных зон (которое, раз начавшись, приводит в конечном счете к развитию трещин). Можно связывать с бором следующие полезные эффекты: 1) значительное упрочнение и стабилизацию межкристаллических границ; 2) закрепление дислокаций; 3) предупреждение нежелательных эффектов, обусловленных диффузией, поддержание однородности сплава и предотвращение выделения (на границах зерен) любых других фаз, помимо самого бора. Заполняя вакансии, которых обычно особенно много бывает на межзеренных, а также на субзеренных границах, атомы бора эффективно увеличивают их жесткость (см., например, работу [18]).

Интересно отметить, что был обнаружен [19, 20] пик внутреннего трения в α -железе, обусловленный бором. Следовательно, атомы бора растворены в α -Fe по принципу внедрения. Это не исключает, однако, того, что атомы бора могут входить в решетку также и по принципу замещения, как об этом свидетельствуют, по-видимому, некоторые другие факты [21], и в том числе стремление бора концентрироваться в дефектных местах решетки, на дислокациях и границах зерен. Еще одна очень интересная особенность поведения бора в железе связана с его распределением вместе с углеродом в зернах γ -Fe. Бор концентрируется главным образом на межзеренных границах [21], причем этот эффект выражен тем сильнее, чем выше температура; поэтому бор в γ -железе может действовать как эффективный ингибитор роста зерна, а также как замедлитель распада аустенита.

Растворимость бора в α - и γ -железе, согласно Никольсону [17], имеет следующие значения: в α -Fe при 915° С максимально 0,002 вес.%; в γ -Fe при 915° С (эвтектидная точка) 0,001%, при 1165° С (эвтектическая точка) 0,020%. Таким образом, α - и γ -растворимости бора гораздо более близки, чем, например, в случае углерода, т. е. здесь снова проявляется пограничное положение бора среди элементов внедрения.

3.4. Роль внутреннего трения

Одной из ценных особенностей метода внутреннего трения является возможность одновременного исследования различных механизмов диффузии межузельных атомов в одной и той же матрице. Так, например, в тантале, содержащем кислород, выявляются два накладывающихся друг на друга пика: один при 137° С, обусловленный диффузией отдельных атомов кислорода, и другой при 162° С,



Ф и г. 3.4. Расширение пика внутреннего трения, обусловленного растворением кислорода в тантале, при прибавлении азота (частота 0,89 гц). Наблюдаемая картина типична для эффектов внутреннего трения, обусловленных наличием в твердом растворе примесей внедрения нескольких различных элементов.

отвечающий диффузии двух атомов кислорода, связанных взаимодействием. Аналогичный двойной пик получается в случае азота, а когда кислород и азот присутствуют одновременно, наблюдается уширение исходного пика, различное для разных соотношений O/N. Типичная картина такого уширения показана на фиг. 3.4, где главный, наиболее узкий пик обусловлен одним кислородом, а более широкие пики отвечают диффузии взаимодействующих пар (O — N). На основании подобных данных можно, кроме того, оценивать энергии активации диффузии частиц каждого вида.

Учитывая склонность азота и кислорода к взаимодействию, можно думать, что в растворах замещения, например кремния или ванадия в α -железе, большая часть, скажем, азота также окажется связанной с атомами предпочтительно какого-либо одного из компонентов раствора (например, кремния или ванадия). И действительно, исследование растворимости азота в ферросилиции [22] показало предрасположение атомов азота уже после образования твердого раствора концентрироваться в решетке главным образом вокруг атомов кремния. Фактически это уже подготовительный шаг к образованию нитрида кремния Si_3N_4 ; в недавних работах действительно была обнаружена более поздняя стадия выделения этого соединения в сплавах $\text{Si} - \text{Fe}$, содержащих азот.

Другим важным фактором является наличие межзеренных границ в матрице раствора. Релаксация колебаний сильно зависит от размера зерна, а также от присутствия примесей внедрения. Можно рассматривать этот эффект как обусловленный трением скольжения при взаимном смещении зерен как целого, и в неоднородных сплавах различным типам межзеренных границ могут соответствовать различные пики. Например, в сплаве $\text{Fe} - \text{Cr}$, содержащем α - и γ -фазы одновременно, межзеренные границы типа α/α , α/γ или γ/γ дают отдельные пики внутреннего трения; в данном случае форма и положение пиков снова сильно зависят от того, растворен ли легирующий элемент по принципу внедрения или замещения, и они могут быть критерием для решения этого вопроса. В этом же смысле с помощью метода внутреннего трения исследовались твердые растворы водорода в железе и сталях (как истинные растворы внедрения, так и обусловленные насыщением дислокаций), образующиеся, например, при поглощении водорода во время электролитического нанесения покрытий или при травлении. (Дополнительная литература по внутреннему трению приводится в библиографии в конце данной главы.)

3.5. Электроосажденные металлы

Благодаря тому что при электроосаждении металлов можно очень легко достигнуть значительного пересыщения, при получении электролитических покрытий часто происходит образование метастабильных твердых растворов внедрения. В случае хрома, например, такие растворы характеризуются уширением линий на рентгенограммах, которое можно интерпретировать как обусловленное неравномерным поглощением водорода кристаллитами. Возникающие при этом внутренние градиенты концентрации вызывают значительную деформацию решетки, которая является основой очень высокой твердости и износостойкости так называемых «твердых хромовых» покрытий [23]. Твердость этих покрытий объясняется в основном образованием метастабильного раствора водорода в железе

(подложке), благодаря чему обеспечивается постепенность перехода решеток и прочное сцепление приграничных слоев хрома и железа (подложки); при этом в холодном состоянии система оказывается сильно напряженной, но при нагревании напряжения исчезают, так что дегазация, проводимая путем нагрева, приводит к постепенному снятию напряжений и понижению твердости. Иллюстрацией могут служить рентгенограммы и графики изменения периода решетки, приводимые на фиг. 3.5.

Литература, относящаяся к электроосаждению и окклюзии газов в междоузлиях, очень велика, и мы вовсе не намерены рассматривать ее здесь сколь-нибудь подробно.

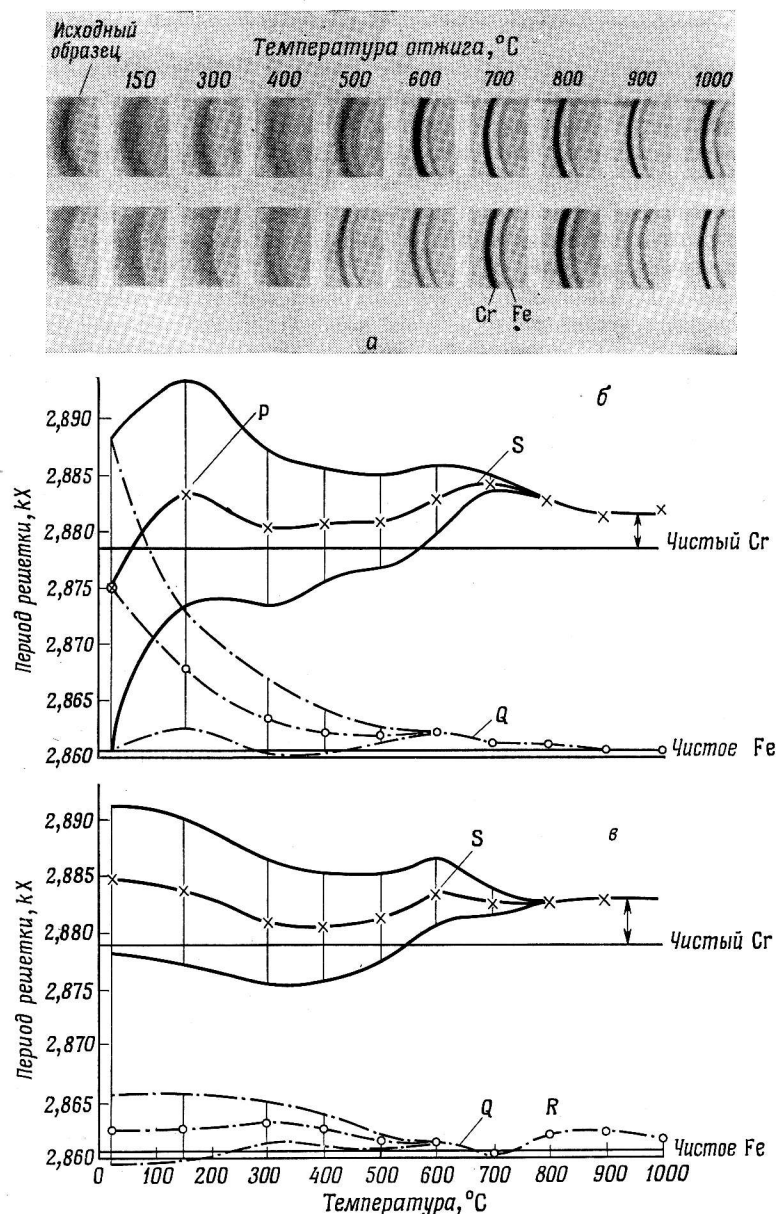
Однако чрезвычайно важно отметить следующее свойство твердых растворов внедрения: под воздействием внешнего электрического поля межузельные атомы неметалла могут вести себя, как если бы они были ионизированы. Так, было показано [24], что кислород, растворенный в цирконии, подвижен и, когда к наислороженной циркониевой проволоке приложено напряжение, способен легко диффундировать в виде отрицательных ионов O^{2-} ; в результате возникает почти постоянный «ток» кислорода, как при электролизе, причем кислород мигрирует к положительному полюсу, у отрицательного же конца проволоки остается практически чистый цирконий. Это не означает, что обычный (в отсутствие внешнего поля) твердый раствор кислорода в цирконии следует рассматривать как ионную структуру (химическая связь в данном случае, вероятно, имеет псевдометаллический характер, как об этом говорилось в гл. 2); тем не менее это говорит в пользу утверждения, что и при отсутствии поля происходит частичный обмен электронами между атомами металла и неметалла, и внешнее поле нужно лишь для того, чтобы перевести межузельные атомы в полностью ионизированное состояние.

Эту группу явлений можно рассматривать как «сухой электролиз».

Подобный перенос под действием приложенного электрического поля возможен и в твердых растворах (внедрения) углерода в переходных металлах [25].

3.6. Влияние примесей внедрения на свойства сплавов

Мы не можем здесь обсудить все многочисленные факты влияния растворенных в металле элементов внедрения на магнитные и электрические свойства металла-растворителя и ограничимся лишь упоминанием некоторых из них. Например, было обнаружено, что во многих случаях мерой растворимости может служить возрастание удельного электросопротивления, а его величина и температурная зависимость являются показателем природы раствора.



Фиг. 3.5. Результаты рентгенографического исследования хромовых покрытий на стали, содержащей водород в виде твердого раствора [23].

а — вид рентгеновских линий: по мере удаления водорода во время отжига напряжения в решетке, обусловленные внедрением атомов водорода, постепенно исчезают; б, в — соответствующие изменения величины периода решетки и ширины линий (б — исходный образец твердый, деформация максимальна; в — исходный образец мягкий, слабая деформация). Р, Q, R, S — максимумы, обусловленные различными причинами.

Механические свойства также очень сильно зависят от наличия компонентов, растворенных по типу внедрения¹⁾, и нам представляется вполне уместным рассмотреть этот вопрос несколько подробнее.

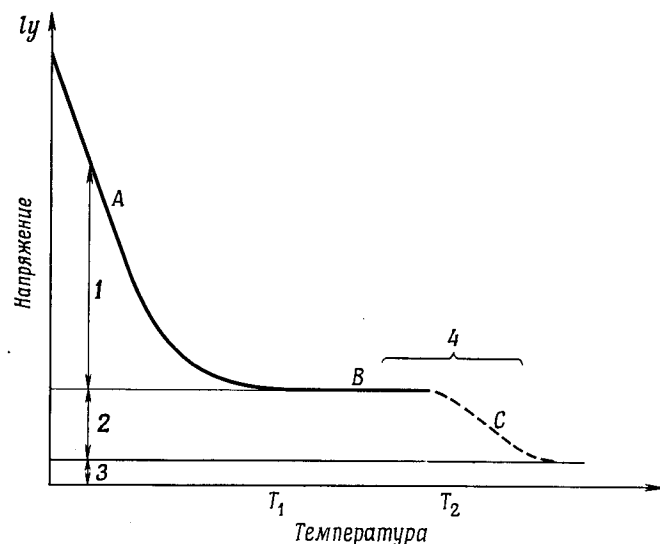
Функцию примесей внедрения в общем случае можно свести к закреплению дислокаций, однако точный механизм этого процесса и характер его влияния на прочность материала изменяются в широких пределах. Так, явление порога текучести в о. ц. к.-металлах, например в железе или вольфраме, обусловлено, во-первых, закреплением дислокаций и, во-вторых, последующим их отрывом под воздействием приложенного напряжения от окружающих их атомов из межузельных атомов.

Важно различать два механизма закрепления дислокаций межузельными атомами при наличии внешнего напряжения. Первый из них можно было бы назвать «эффектом Снука» (*S*-эффект), второй — «эффектом Коттрелла» (*C*-эффект). *S*-эффект нам уже знаком: он обусловлен тем, что под воздействием направленной деформации межузельные атомы занимают октаэдрические междоузлия преимущественно по одному из трех взаимно перпендикулярных ребер куба в о. ц. к.-решетке (при переменной деформации могут возникать значительные флуктуации распределения, обусловленные перескоками атомов из одной позиции в другие, более выгодные в отдельные моменты). *C*-эффект связан с наличием вокруг дислокаций атмосфер из межузельных атомов и с их последующим отрывом. Для этого эффекта характерна диффузия атомов на довольно большие расстояния, тогда как в случае *S*-эффекта требуются лишь небольшие смещения в пределах элементарной ячейки, которые происходят гораздо быстрее.

Типичная картина зависимости напряжения течения от температуры представлена (для случая железа [28]) на фиг. 3.6. При низких температурах напряжение течения сильно зависит от температуры, так как основным механизмом закрепления является *C*-эффект; затем следует область (от комнатной температуры до 200° С) более

¹⁾ Например, в сверхчистых металлах наличие примесей внедрения с концентрацией порядка $10^{-4}\%$ уже может заметно понижать температуру рекристаллизации и повышать температуру перехода из пластичного состояния в хрупкое, а в ряде недавно разработанных жаропрочных сплавов — отрицательно влиять на усталостные свойства. В случае хрома хорошо известным эффектом является хрупкость, обусловленная наличием ничтожных количеств азота; в течение долгого времени предполагалось, что чистый хром является хрупким от природы металлом. Однако недавно было показано [26], что на самом деле это не так и что может быть получен пластичный хром, ведущий себя подобно обычным металлам; например, в области пластичности в таком металле можно получить эффекты деформационного старения и упрочнения [27]. Путем уменьшения содержания азота от 0,02 до $5 \cdot 10^{-4}\%$ температура перехода из пластичного состояния в хрупкое может быть снижена, например, с 350 до 150° С; в дальнейшем она может быть понижена еще больше. Этого можно достигнуть, например, использованием (см. ниже) рафинирующего действия переходных металлов первых групп (III группы или РЗМ).

слабой температурной зависимости, в которой доминирующим становится S -эффект; при еще более высоких температурах наблюдается область прерывистого течения. Можно считать, что в первой области большая часть дислокаций неподвижна, «заякорена» окружающими их Коттрелловскими примесными атмосферами; во второй области дислокации освобождаются от своих атмосфер за счет термического возбуждения и начинают двигаться под воздействием уже относительно малых напряжений, хотя их движению еще препятствуют



Ф и г. 3.6. Температурная зависимость напряжения течения в α -железе, содержащем углерод или азот в растворе [28].

1 — напряжение, соответствующее отрыву от углеродных атмосфер; 2 — напряжение, обусловленное эффектом Снука при движении дислокаций; 3 — внутренние напряжения, обусловленные скоплениями дислокаций леса; 4 — участок прерывистого течения.

атмосферы Снука; в третьей области начинается преодоление и этих препятствий. Однако даже и при высоких температурах влияние атмосфер Коттрелла и Снука не исчезает полностью, хотя они становятся более подвижными и оказывают меньшее влияние на движение дислокаций. Сопротивление, испытываемое дислокацией при движении, зависит от скорости движения дислокации, потому что, если движение происходит слишком медленно, межузельные атомы (например, C или N) успевают продиффундировать к дислокациям с более далеких расстояний, что автоматически увеличивает сопротивление движению дислокации (благодаря торможению со стороны Коттрелловского облака, а также благодаря увеличению общей концентрации межузельных атомов, которое приводит к повышенному внутреннему трению за счет S -эффекта). Таким образом, любое

замедление движения «самоусиливается», и вследствие наличия препятствий, распределение которых по всей массе металла уже не оказывается статистическим, может возникать прерывистое течение. При самых высоких температурах основным фактором, препятствующим движению дислокаций, является не столько наличие межузельных атомов (которые достаточно подвижны и могут следовать за дислокациями), сколько взаимодействие между самими скоплениями дислокаций и полями напряжений, окружающими каждую из них.

Примесные атмосферы могут также в зависимости от скорости диффузии межузельных атомов более или менее сильно тормозить движение границ зерен. Например, было найдено [29], что при высоких скоростях движения междолинных границ более сильным тормозом являются примеси, диффундирующие быстрее, при низких скоростях — примеси, диффундирующие медленнее. Общая кинетика этого движения может быть поэтому различной, и по ее характеру можно судить о типах присутствующих примесных атмосфер и их локальных изменениях.

Изучая взаимодействие между азотом и дислокациями в железе после старения и холодной деформации, Лик [30] нашел, что поля напряжений, обусловленных дислокациями, не влияют на время релаксации внутреннего трения, обусловленного движением атомов азота в о. ц. к.-решетке. Лик приходит к выводу, что переход межузельных атомов из неупорядоченного твердого раствора в состояние, отвечающее закреплению в дислокационных атмосферах, может происходить за счет всего лишь небольшого числа атомных перемещений.

В закаленных металлах примеси могут очень сильно влиять на образование скоплений вакансий. Например, недавно были обнаружены дефекты нового типа [31] — так называемые «черные пятна», — представляющие собой сферические скопления (кластеры) из ограниченного числа (несколько сотен) вакансий; эти дефекты образуются только при закалке от температур ниже некоторой критической, причем отношение числа примесных атомов к числу закаленных вакансий должно превышать некоторое значение. При закалке от высоких температур такое образование скоплений вакансий выражено значительно слабее, распределение вакансий становится более равномерным.

Описанная картина взаимодействия дислокаций с межузельными атомами в ряде случаев уже была успешно использована для объяснения наблюдаемых механических свойств, особенно предела текучести, хрупкости и разрушения, однако в общем случае в настоящее время имеется еще слишком много различных факторов, осложняющих картину, чтобы можно было получить полное объяснение или делать предсказания. Эта проблема очень сложна даже в случае простой системы «металл — один элемент внедрения» (например,

Fe — C) и, по-видимому, совершенно неразрешима в случае систем из нескольких металлов и нескольких неметаллов, какими являются, например, современные промышленные ползучеустойчивые стали и сплавы. Однако после некоторого начального периода, характеризующегося чисто эмпирическим подходом к разработке этих сплавов, были достигнуты значительные успехи и в их теоретическом исследовании, в объяснении их свойств на основе их состава, условий термообработки, кристаллической и дислокационной структур. Необходимо помнить, что сложность исследования таких систем увеличивается еще и потому, что в них возникновение микроагрегатов атомов обусловлено не только существованием твердого раствора, но и образованием соединений. В то же время оба аспекта являются в действительности частью одной и той же общей проблемы, которая может быть названа «учением о межузельных атомах» и которую мы пытаемся здесь рассмотреть.

Эффективную роль в закреплении дислокаций могут также играть частицы карбидов, особенно очень мелкие. Механизм их действия приблизительно такой же, что и примесей, находящихся в еще более дисперсном состоянии — в атмосферах Коттрелла. Действительно, пограничная линия между высокой концентрацией межузельных атомов в атмосферах Коттрелла, окружающих дислокации в матрице, и частицами выделений, скажем карбида, вовсе не является резкой, и можно представить промежуточные, когерентно образующиеся полукарбидные стадии (например, тонкодисперсной ϵ -фазы со структурой г. п. у. в сталях) в тех областях решетки первичного твердого раствора, где образуются дефекты упаковки, обусловленные внедрением атомов примеси в междоузлия; дефекты упаковки в свою очередь становятся эффективными источниками новых дислокаций.

Любые деформации, вызываемые как напряжениями, приложенными извне, так и внутренними напряжениями, способствуют усилению процессов такого выделения; это было продемонстрировано во многих работах. Например, при исследовании высокотемпературной пластичности аустенитных нержавеющих сталей, содержащих ниобий (18% Ni, 12% Cr, 1% Nb), было показано [32], как NbC, первоначально находящийся в растворе в аустените, может благодаря пластической деформации выделяться в виде частиц различного размера и различной степени дисперсности в зависимости от напряжения, времени и температуры, при которой производится деформация; при этом было продемонстрировано прямое влияние этого процесса на ползучесть, прочность, разрушение и твердость исследуемой стали. В данном случае частицы карбида ниобия зарождаются на дислокациях, чему предшествует скопление атомов углерода в г. п. к.-матрице в виде углеродных атмосфер вокруг дислокаций. В одном из аналогичных исследований [33] с помощью электронной микроскопии было показано, что при старении вдоль дислокационных линий образуются тонкие нити NbC и что вокруг уже существую-

щих частиц NbC происходит генерация новых дислокаций, на которых затем могут зарождаться новые частицы карбида.

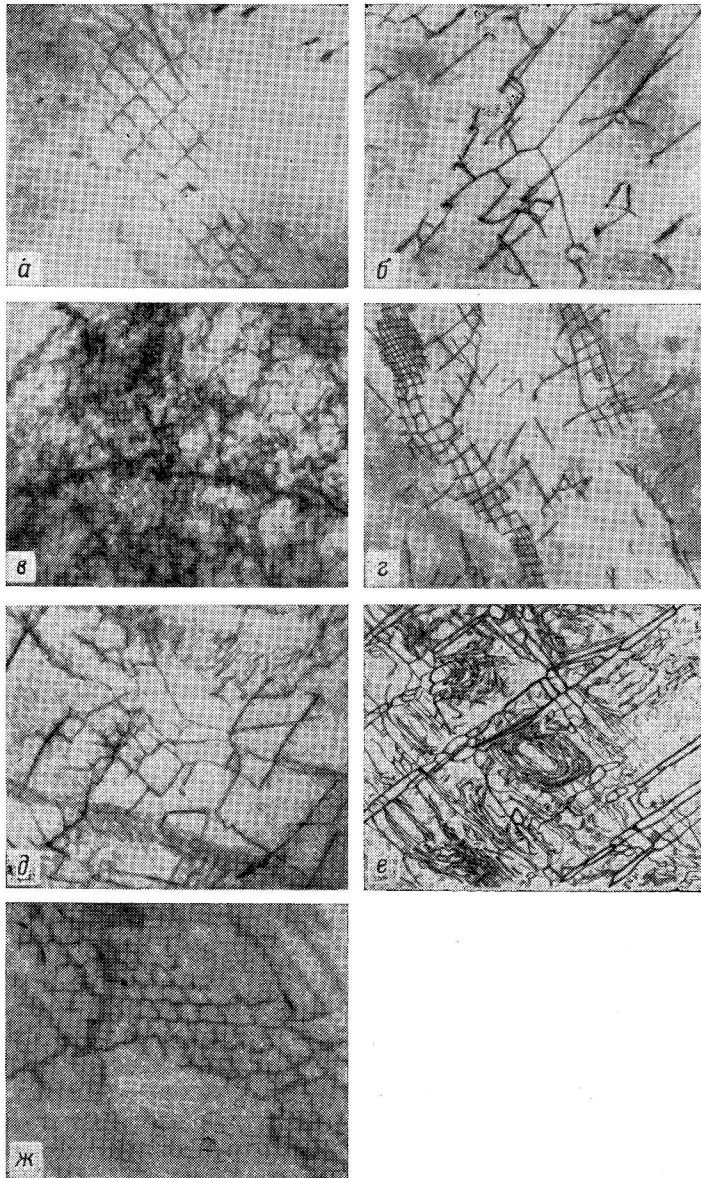
Описанные процессы иллюстрируются на фиг. 3.7 фотографиями, взятыми из работы [34].

Таким образом, напряжения, как внешние, так и внутренние, относятся к числу наиболее эффективных источников дислокаций. Вблизи дисперсных частиц могут образовываться дислокационные петли за счет напряжений, возникающих в матрице вокруг этих частиц. В ползучеустойчивых (аустенитных) высокотемпературных сталях, содержащих ниобий [35], нерастворенные частицы NbC при охлаждении вызывают возникновение сжимающих термических напряжений, приводящих к появлению дислокаций. Эти дислокации в свою очередь могут поглощать избыточные вакансии и, следовательно, отрицательно влиять на протекание процесса дисперсионного твердения. Плотность дислокаций, а тем самым и мест для зарождения новых дисперсных частиц NbC и других карбидов, которые вначале имеют размеры всего лишь около 10–20 Å, можно очень сильно увеличить с помощью «горячей» обработки, т. е. пластической деформации при повышенной температуре в пределах температурной области, являющейся для образования дисперсных выделений критической. Дальнейшая задача состоит в том, чтобы свести к минимуму рост этих мелкодисперсных частиц как во время термообработки, так и при эксплуатации изделия, чтобы сохранить их эффективность как дисперсных упрочнителей.

Имеется одно интересное явление, родственное описанным, хотя в какой-то мере и противоположное им, а именно «сверхпластичность». Оно заключается в том, что материал во время фазового превращения под напряжением приобретает способность претерпевать без разрушения чрезвычайно большие механические деформации. Сверхпластичность может иметь место в ограниченных твердых растворах при температурах, близких к точке максимальной растворимости. В этих условиях под действием напряжений может происходить временный разрыв межатомных химических связей во время начальной стадии образования новой структуры, что и обуславливает ненормально высокую пластичность (хороший обзор по этому вопросу см. у Ундервуда [36]). Хотя опубликованные данные относятся главным образом к твердым растворам замещения, сверхпластичность, вероятно, может возникать и в растворах внедрения и в более сложных системах, являющихся одновременно растворами и замещения и внедрения (как многие легированные стали).

Недавние успехи просвечивающей электронной микроскопии обеспечивают мощное средство наблюдения процессов образования, движения и взаимодействия дислокаций друг с другом и с межузельными атомами (фиг. 3.7).

Полезный метод исследования взаимодействия дислокаций с межузельными атомами состоит в изучении зависимости механических



свойств при растяжении, например предела текучести, от температуры, а также от размера зерна. Эти исследования вплоть до настоящего времени проводились главным образом на тугоплавких переходных о. ц. к.-металлах вследствие их непосредственной практической важности, обусловленной возможностью использования для изготовления деталей газовых турбин и в самолетостроении. Одной из первых работ в этой области была работа Хеслопа и Петча [37], которые показали, что нижний предел текучести σ_y нелегированных углеродистых сталей может быть связан со средним диаметром зерна уравнением

$$\sigma_y = \sigma_i + \frac{k_y}{\sqrt{d}},$$

где σ_i и k_y — параметры, которые можно получить на основе дислокационной теории [38, 39], а именно σ_i — это напряжение, обусловленное трением в решетке, действующее на дислокацию в направлении, противоположном приложенному напряжению, и сильно зависящее от температуры; k_y — показатель прочности блокировки дислокаций (или силы σ_D , требуемой для их разблокировки) и величины среднего расстояния l от границы зерна до ближайшего источника дислокаций, т. е. коэффициент, который чувствительным образом зависит от содержания примесей внедрения (возрастает с ростом концентрации межузельных атомов). Было найдено, что последние три величины связаны между собой соотношением $k_y = \sigma_D / \sqrt{l}$. В области низкотемпературной хрупкости вследствие образования скоплений дислокаций возникают высокие локальные напряжения, что приводит к возникновению трещин (по Стру, см. выше) и последующему разрушению. Петч [40] показал, что в этом случае напряжение σ_f , при котором наступает разрушение, выражается уравне-

Ф и г. 3.7. Электронные микрофотографии дислокаций в тонких пленках железа декорированных примесями внедрения.

- а — дислокационные сетки на субграницах; выявляются, возможно, благодаря деформации, обусловленной изменением атомного объема при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении; утолщение — за счет выделения межузельных атомов; $\times 33\,000$.
- б — дислокационные сетки внутри субзерна, прилегающего к субгранице, показанной на фиг. 3.7, а; $\times 33\,000$.
- в — скопления дислокаций внутри каждого субзерна, образовавшиеся в результате холодной пластической деформации (обжатие 12%); плотность дислокаций после холодной деформации увеличивается, в дислокационной сетке начинают появляться субъячейки; $\times 33\,000$.
- г — влияние отжига после холодной деформации; видны остатки дислокационной сетки после возврата; $\times 33\,000$.
- д — то же, что и на г, но сетка дислокаций внутри субзерна образца, отожженного после холодной деформации, более плотная; $\times 33\,000$.
- е — слоистая структура вокруг ямок травления, образующаяся после возврата; $\times 1500$.
- ж — полигонизированная дислокационная сетка; заметно изменение размера и формы гексагонов, обусловленное тем, что расположение дислокаций соответствовало состоянию неполного равновесия.

нием

$$\sigma_f = \sigma_i + \frac{k_f}{\sqrt{d}},$$

аналогичным приведенному выше для области пластичности. Распространению дислокаций, обусловленному пластической деформацией, в данном случае препятствует их закрепление; однако в принципе главным препятствием являются все же скопления дислокаций, которые возникают в основном вследствие наличия межузельных атомов. Качественно эти два процесса — лишь две стороны одного и того же явления, и различие между ними заключается только в том, что один из них играет более важную роль в области пластичности, а другой — в области хрупкости. В настоящее время значения рассмотренных выше коэффициентов для нескольких материалов успешно оценены на основе тщательного исследования механических свойств в функции температуры, размера зерен и скорости деформации, а также предварительной обработки образца и содержания примесей внедрения в растворе. Так, в случае ниобия и молибдена была изучена температурная зависимость напряжения деформации и разрушения [41а, 42], и, по-видимому, в настоящее время постепенно появляется возможность объяснить даже количественные различия, касающиеся перехода из пластичного состояния в хрупкое в различных о. ц. к.-металлах. Рассмотренные эффекты сыграли важную роль в объяснении особенностей процессов старения, как деформационного, так и температурного.

При низких температурах закрепление дислокаций может происходить не только за счет углерода или азота, но также благодаря образованию водородных атмосфер; при высоких температурах эффективность атомов водорода становится низкой благодаря их повышенной подвижности. Однако в ниобии, например, водород оказывает заметное влияние на закрепление дислокаций, как недавно показали эксперименты по деформационному старению и исследованию предела текучести [43]; аналогичные исследования были проведены Уилкоксом и Хаггинсом [41b] на Nb, Ta и мягких сталях. Значение энергии активации, полученное из температурной зависимости деформационного старения, хорошо согласуется со значением, полученным из данных по диффузии водорода в ниобии. Интересно заметить в этой связи, что о. ц. к.-металлы с помощью деформационного старения могут быть «перестарены»; это означает, что благодаря наличию деформации решетки вблизи дислокаций может происходить коагуляция большего количества межузельных атомов, чем в истинном твердом растворе; в результате могут образоваться тонкие выделения, скажем, карбида, нитрида или гидрида, которые в свою очередь обуславливают усиление блокировки дислокаций.

Теории Коттрелла и Петча были широко проверены на молибдене, например, с помощью экспериментов по критической деформации

[44]. Вместе с тем переход из пластичного состояния в хрупкое в о. ц. к.-металлах, который так сильно зависит от присутствия межузельных атомов, сам по себе является в настоящее время предметом интенсивных исследований; преследуемые при этом цели заключаются, конечно, как в разработке новых сплавов, так и в построении теории этих процессов. Часто температура перехода берется в качестве меры содержания примесей внедрения. Это не всегда правильно. Наконец, следует отметить влияние водорода на величину предела текучести (для Mo см. [45]).

Факт увеличения ограниченной растворимости с уменьшением номера группы переходных металлов находит важное практическое применение, а именно он позволяет использовать металлы первых групп переходных элементов, например иттрий, скандий и редкоземельные металлы, а также (с меньшей эффективностью) цирконий и титан, для очистки металлов последующих групп, например Cr, Mo, W, V, Nb и Ta, от примесей внедрения.

Непосредственные доказательства существования атмосфер межузельных атомов вокруг дислокаций в настоящее время можно найти при изучении многочисленных электронных микрофотографий дислокационных сеток (см., например, фиг. 3.7); на них часто ясно видны утолщения на некоторых из дислокаций; эти утолщения являются следствием декорирования дислокаций в результате скопления возле них межузельных атомов. Интенсивность сегрегации примесей на дислокациях, конечно, гораздо меньше, чем на межзеренных границах, однако оба вида сегрегаций (первая — наблюдаемая оптически, вторая — в электронном микроскопе) являются как бы двумя ступенями на пути постепенного увеличения разрешающей способности современной микроскопии; на третьей ступени (пока, безусловно, гипотетической) мы сможем наблюдать действительную картину распределения межузельных атомов в примесном облаке, окружающем дефект в решетке металла. Эту третью ступень, возможно, удастся преодолеть с помощью ионного проектора.

При холодной деформации плотность дислокаций по всей матрице сильно увеличивается и, следовательно, сильно увеличивается число мест зарождения выделений межузельных атомов. Степень холодной деформации сильно влияет на их распределение, и в общем случае чем сильнее деформация, тем в большей степени дислокации группируются в кластеры. Постепенно образуется ячеистая структура с размером ячеек порядка нескольких микрон, при этом ячейки тем меньше, чем сильнее деформация. Процесс образования ячеистой структуры достигает кульминации в образовании действительных субграниц и кристаллитов; эта эволюция дислокационной структуры прекрасно объясняет давно известный из опыта эффект холодной деформации, состоящий в измельчении зерна: каждое зерно конечной структуры развивается из окруженного дислокациями блока исходной ячеистой структуры.

Каррингтон и др. [34] на примере железа количественно исследовали этот процесс с помощью электронной микроскопии на тонких пленках (фиг. 3.7) и показали, что он подтверждается с большой точностью; им удалось также продемонстрировать влияние ползучести, деформационного упрочнения и возврата на эволюцию дислокационной сетки. Все эти явления касаются проблемы межузельных атомов постольку, поскольку особенности дислокационной структуры предопределяют характер распределения, во-первых, примесных атмосфер и, во-вторых, частиц химических соединений (выделений). «Горячая обработка» — процесс, в котором пластическая деформация применяется при повышенных температурах (около 700° С) [46] и который сильно улучшает сопротивление ползучести современных аустенитных сталей, легированных ниобием, — также дает возможность сильно увеличивать плотность дислокаций и, таким образом, число точек, где частицы карбида ниобия (и других его соединений) могут выделяться и в течение долгого времени сохранять небольшой размер даже при высоких температурах эксплуатации.

Следует заметить, что взаимодействие межузельных атомов с дислокациями является процессом с положительной обратной связью; например, частицы NbC, образовавшись в матрице, оказываются окруженными полями напряжений и, следовательно, свежими дислокационными петлями; эти петли имеют форму колец, повторяющих форму находящегося в их центре источника дислокаций. Аналогично генерацию дислокаций могут вызывать различия в термическом расширении или сжатии между кристалликом карбида и окружающей его матрицей — ситуация, которая обычно возникает во время нагрева или охлаждения при термообработке или при эксплуатации изготовленной из сплава детали; эти различия обычно создают, как уже упоминалось выше, локальные (сжимающие или растягивающие) напряжения вокруг таких частиц и тем самым дополнительные источники дислокаций, которые в свою очередь будут притягивать растворенные в матрице межузельные атомы и вакансии. При охлаждении эти сжимающие напряжения снова будут вызывать возникновение кольцеобразных дислокационных петель, контуры которых повторяют форму генерирующих их частиц, и, таким образом, возникновение новых источников зародышей выделений. Эти петли, возникнув, определяют дальнейшую картину распределения стоков для межузельных атомов и мест зарождения выделений избыточных фаз внутри металлической матрицы.

Косвенным путем, следовательно, этот процесс взаимодействия дислокаций с межузельными атомами дает нам в руки чувствительное средство регулирования (преднамеренного или случайного) механических свойств сплавов и их температурной зависимости. Для обозначения этого метода управления структурой и свойствами сплавов подошел бы, по-видимому, термин «дислокационная обработка» (dislocation engineering), причем межузельные атомы в этом

методе используются иногда как орудие, иногда как строительный материал.

Необходимо упомянуть одно очень интересное наблюдение [47]. При определении растворимости углерода в твердых сплавах Fe — Ni было обнаружено понижение растворимости углерода при соотношении $Ni : Fe = 3 : 1$, т. е. в случае образования сверхструктуры Ni_3Fe . В связи с этим возникает новая широкая тема: влияние атомного упорядочения в сплаве на растворимость примесей внедрения. Тот факт, что растворимость межузельных атомов в упорядоченной твердой фазе в принципе должна быть выше, чем в упорядоченной, по-видимому, согласуется с тем, что говорилось выше о природе растворов внедрения.

Еще один интересный аспект поведения межузельных атомов в твердом растворе состоит в том, что в магнитных материалах они могут использоваться для стабилизации стенок доменов, например в кристаллах сплавов Fe — Si [48]. В принципе можно добиться «направленной» сегрегации межузельных атомов, осаждавая их на имеющих правильное строение границах доменов, и тем самым обеспечить устойчивость этих границ совершенно аналогично тому, как это происходит на нормальных, менее упорядоченных границах кристаллов и зерен. Для толщины таких «укрепленных» межузельными атомами стенок ячеек приводились, например, значения порядка 160 Å (для 180- и 90-ных стенок), однако она может, конечно, сильно меняться. В широком смысле слова положительные возможности использования направленной сегрегации межузельных атомов с образованием правильных текстурированных субобластей, по-видимому, очень велики и заслуживают дальнейшего изучения.

В связи со сказанным интересно отметить влияние примесей внедрения на такие процессы, как отжиг в магнитном поле. Например, в одном исследовании было найдено [49], что если сплавы Ni — Fe и Ni — Co — Fe (типа пермаллой) подвергнуть термообработке в магнитном поле и если содержание кислорода в них очень мало ($< 1,4 \cdot 10^{-3}\%$), то магнитная поляризация доменов не наблюдается. Но она имеет место при содержании кислорода выше $1,4 \cdot 10^{-3}\%$, потому что кислородные атомы, внедряясь по определенным кристаллографическим плоскостям при повышенной температуре, обеспечивают стабилизацию стенок доменов. Только тогда становится возможной магнитная ориентация доменов при термообработке в магнитном поле и только тогда будет поддерживаться магнитная анизотропия сплава; это еще один пример использования направленной сегрегации примесей внедрения для достижения определенной физической цели. В данном случае верхний предел содержания кислорода, при котором обеспечивается необходимая эффективность стабилизации, определяется относительно низким пределом растворимости; при превышении его образующиеся свободные окислы будут действовать отрицательно.

Такая направленная сегрегация межузельных атомов, достигаемая с помощью специальной термообработки (хотя и не магнитной), еще шире может быть использована для получения особых свойств в случае сплавов на основе металлов IV—VI групп, у которых растворимость элементов внедрения выше и сильнее зависит от температуры.

Аналогичные, хотя и менее упорядоченные, процессы имеют место и при упрочнении, обусловленном границами зерен, которое связано с влиянием кислорода и других примесей внедрения, присутствующих в металлической матрице. Последняя может представлять собой как ограниченный твердый раствор, так и интерметаллическое соединение. Этот процесс может быть вызван, например, диффузией кислорода и сопровождаться значительным увеличением твердости по границам зерен (по сравнению с телом зерна) и на свободной поверхности. При этом упрочнение обусловлено не выделением истинных окислов, хотя в некоторых случаях дело может дойти и до этого, а благодаря тому, что межузельные атомы кислорода препятствуют скольжению в решетке и обуславливают локальное закрепление дислокаций. В настоящее время ведутся интенсивные исследования такого процесса «внутреннего окисления» (термин, который, однако, охватывает также процессы образования окислов и дисперсионные эффекты и их использование).

3.7. Некоторые специфические аспекты проблемы твердых растворов внедрения

В цели настоящего раздела не входит представление исчерпывающих данных об ограниченной растворимости элементов внедрения в переходных металлах; нам хотелось лишь на ряде примеров подчеркнуть некоторые из аспектов рассматриваемой проблемы.

Жаропрочные сплавы на основе переходных металлов начальных групп характеризуются не только повышенной растворимостью элементов внедрения (растворимость С, О, N и H постепенно возрастает от VI группы к V и далее к IV и III группам¹⁾), но также ее сильной зависимостью от температуры и давления. Влияние этого фактора на свойства может быть очень значительным. Присутствие элементов внедрения часто играет доминирующую роль в определении механизма дисперсионного твердения жаропрочных сплавов. Наиболее широко известным эффектом присутствия примесей внедрения является, вероятно, увеличение твердости сплавов, хотя это лишь один из наблюдаемых эффектов, и в настоящее время проводятся многочисленные исследования с целью определения растворимости элементов внедрения и изучения их влияния на свойства

¹⁾ В такой же последовательности возрастают геттерные и рафинирующие свойства этих металлов.

сплавов. Например, можно отметить влияние элементов внедрения (обусловленное деформационным упрочнением) на предел усталости для титана (см. [50]); все большее внимание уделяется обусловленному элементами внедрения упрочнению в двойных и тройных сплавах (например, на основе систем Nb — Zr — W или Mo — Ti — Zr [51] с добавками примесей внедрения). Опыт автора показывает, что наблюдаемое присутствие или отсутствие областей взаимной растворимости в системах переходных металлов может в очень сильной степени зависеть от наличия примесей внедрения. Аналогично очень сильной может быть температурная зависимость растворимости примесей внедрения. Например, растворимость углерода в тантале [52] при 2900° С достигает 7,5 ат.%, при 2000° С она падает до 2,5 ат.%, а при 1500° С равна 0,3 ат.%. Подобное же резкое уменьшение растворимости углерода наблюдается в случае ниобия [53] и вольфрама [54], как показано на фиг. 3.8; в последнем случае выделяющейся фазой являются зародыши W₂C.

Естественно, что примеси внедрения влияют на способность сплава к твердению, обусловленному старением (при отпуске сплавов, предварительно закаленных от температур, соответствующих области более высокой растворимости). Это действительно было продемонстрировано на примере системы W — C¹⁾. На фиг. 3.8 приведены также графики растворимости углерода в различных переходных металлах (по состоянию на 1962 г.). Для иллюстрации изменений растворимости элементов внедрения в одном и том же переходном металле приводим небольшую таблицу (табл. 3.2), характеризующую уменьшение растворимости углерода, азота и кислорода в тантале по данным работы [55].

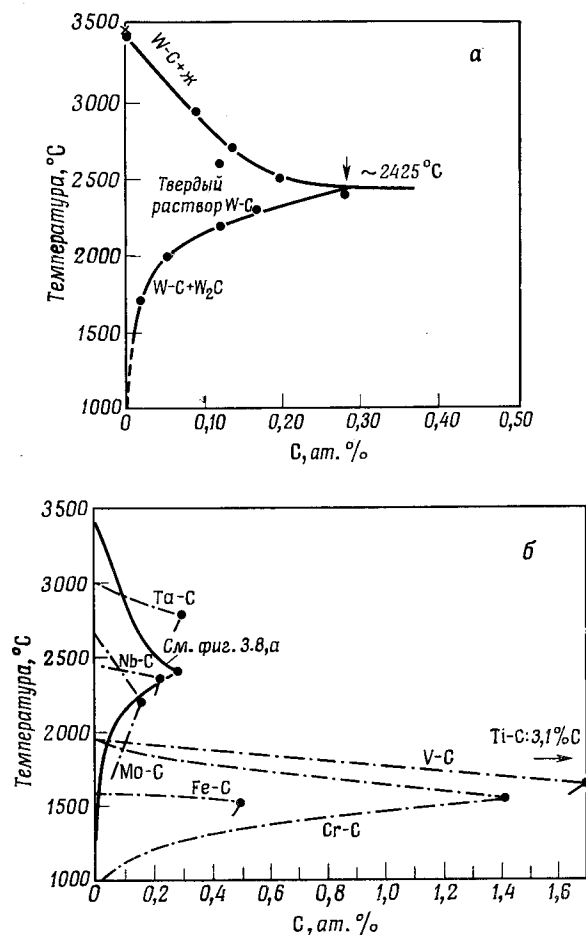
Таблица 3.2

Растворимость (в %) С, N и О в тантале

Элемент	Температура, °С		
	1500	1000	500
Углерод	0,7	< 0,07	—
Азот	3,7	2,75	1,8
Кислород	3,65	3,97	2,5

Выделяющиеся фазы представляют собой Ta₂C, Ta_xN и Ta₂O₅ соответственно. Эвтектические точки лежат, однако, во всех трех случаях при температурах выше 1500° С, так что представленные цифры характеризуют не максимальную растворимость.

¹⁾ Неопубликованная работа автора.



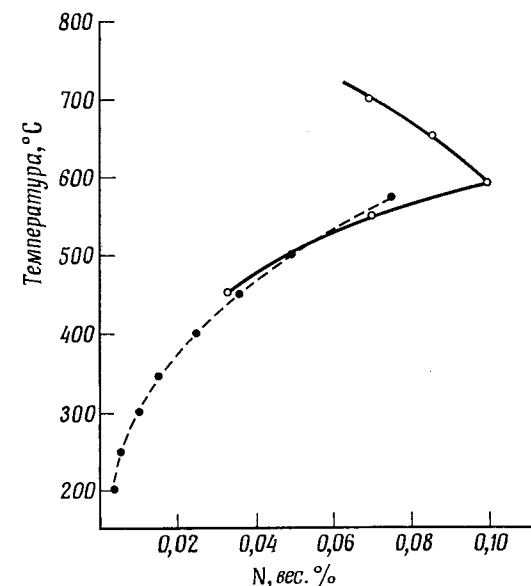
Ф и г. 3.8. Растворимость углерода в металлах [54].

а — температурная зависимость растворимости углерода в вольфраме; б — сопоставление температурной зависимости растворимости углерода в различных металлах.
 × температура плавления чистого вольфрама; ● данные получены на основании определения периода решетки; ↓ максимальная растворимость.

Следует, однако, указать, что в работах [56, 57] сообщаются иные данные по растворимости углерода в тантале, противоречащие приведенным выше; это отражает очень чувствительную зависимость получаемых данных от экспериментальных условий и от предосторожностей, предпринимаемых, например, для того, чтобы избежать влияния случайных примесей внедрения. В работе [58] наблюдалось сильное влияние углерода и азота на такие свойства ниобия, как твердость, прочность, рекристаллизация и способность переносить

холодную деформацию; аналогичное воздействие оказывают кислород и водород на механические свойства ниобия и тантала [59] (см. также дополнительную литературу в конце главы).

Для процесса окисления металлов, особенно на первой его стадии, весьма важной характеристикой является растворимость кислорода; особый интерес представляет при этом переход от твердых растворов к низшим окислам (со структурой, родственной г. ц. к.-структуре), т. е. к фазам Nb_xO , Ta_yO и т. д., включая упорядоченные твердые растворы внедрения, как показано, например, в работе



Ф и г. 3.9. Температурная зависимость растворимости азота в α -железе [62].

школы Кофстада [60] (гл. 8). Вместе с тем, однако, следует подчеркнуть, что четкая разграничительная линия между твердыми растворами и соединениями внедрения отсутствует и что в принципе между этими фазами возможен непрерывный переход.

С величиной равновесной растворимости тесно связаны вопросы кинетики, в частности вопрос о диффузии кислорода в жаропрочных сплавах в газовой атмосфере в изотермических условиях или в условиях температурного градиента; последний случай подробно обсуждался в работе [61], где рассмотрен также вопрос об улетучивании кислорода, которое должно происходить одновременно с диффузией.

Растворимость C, H, N и O в железе (α -, γ -, σ - и жидком железе) исследовалась очень многими авторами; в качестве примера на фиг. 3.9 приведены графики растворимости азота в α -Fe [62]. Положение

фазовой границы, связанной с образованием нитридов железа (Fe_4N и т. д.) — фаз, которые могут образовываться когерентно с ограниченным твердым раствором и частицы которых могут обладать различной степенью дисперсности и различной морфологией, — более подробно будет рассмотрено в гл. 5. Последние два фактора сильно зависят от температуры (а также от предварительной термообработки); аналогичную зависимость проявляют и полученные свойства. Качественно такой же тип распада твердых растворов характерен и для систем $\alpha\text{-Fe} - \text{C}$, $\alpha\text{-Fe} - \text{B}$, $\alpha\text{-Fe} - \text{O}$ и $\alpha\text{-Fe} - \text{H}$, что также будет предметом обсуждения в последующих главах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Owen E. A., Jones R. I., *Proc. phys. Soc. Lond.*, **49**, 587, 603 (1937)
2. Sieverts A., Moritz H., *Z. anorg. Chem.*, **24**, 124 (1941).
3. Bryant R. T., Evans E. W., *Phil. Mag.*, **6**, 805 (1961); Bryant R. T., *J. less-common Metals*, **4**, 62 (1962).
4. Geach G. A., Hughes J. R., *Plansee Proc.*, p. 245 (1955).
5. Jaffee R. I. et al., *Plansee Proc.*, p. 380 (1958).
6. Brophy et al., *J. less-common Metals*, **5**, 90 (1963).
7. Hume-Rothery W. et al., *Proc. Roy. Soc.*, **A208**, 431 (1951).
8. Robins D. A., *J. less-common Metals*, **1**, 396 (1959).
9. McQuillan A. D., McQuillan M. K., Zirconium, Butterworths, Lond., 1957.
10. Beshers D. N., U.S. At. Energy Comm. Rep. UCRL 7184, 1963.
11. Speiser R., Spretnak J. W., *Trans. ASM*, **47**, 493 (1955).
12. Speiser R., Spretnak J. W., Taylor W. J., *Trans. ASM*, **46**, 1168 (1954).
13. Seeger A., Schiller P., Kronmüller H., *Phil. Mag.*, **5**, 853 (1960).
14. Seraphim D. P. et al., *J. appl. Phys.*, **32**, 136 (1962).
15. Allen N. P., *J. Iron Steel Inst.* (Jan. 1959).
16. Leak G. M., *Metal Treat. Drop. Forg.*, **23**, 21 (1956).
17. Nicholson M. E., *J. Inst. Metals*, **4**, 148 (1952); **6**, 185 (1954); **9**, 1 (1957).
18. Bungardt K., Lennartz G., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **34**, 531 (1963).
19. Thomas W. R., Leak G. M., *Nature*, Lond., **176**, 29 (1955).
20. Hasigati R. R., Kamoshita O. G., *J. phys. Soc. Japan*, **9**, 646 (1954).
21. Goldhoff R. M., Spretnak J. W., *J. Inst. Metals*, **6**, 1278 (1954).
22. Leak G. M. et al., *Acta metall.*, **3**, 501 (1955).
23. Goldschmidt H. J., *Metallurgia*, **36**, 297 (1947).
24. de Boer J. H., Fast J. D., *Recl. Trav. chim. Pays-Bas Belg.*, **55**, 459 (1936).
25. Ковенский И. И., *ФТТ*, **5**, 1423 (1963).
26. Sully A. H., Chromium, Butterworths, Lond., 1954; Burr A. A. et al., Ductile Chromium, ASM, Cleveland, 1957.
27. Weaver C. W., *J. Inst. Metals*, **89**, 385 (1961).
28. Schoeck G., Seeger A., *Acta metall.*, **7**, 469 (1959).
29. Cahn J. W., *Acta metall.*, **10**, 789 (1962).
30. Leak G. M., *Metaux Corros. Inds.*, **36**, 232 (1961).
31. Cotterill R. M. J., Segall R. L., 5th Int. Conf. Electron Microsc., **1**, J13, Acad. Press, New York, 1963.
32. Irvine K. J. et al., *J. Iron Steel Inst.*, **195**, 336 (1960); **196**, 166 (1960); Irvine K. J., Pickering F. B., **194**, 137 (1960); **188**, 101 (1958).

33. Nutting J., Arrowsmith J. M., *Spec. Rep. Iron. Steel Inst.*, **70**, 147 (1961).
34. Carrington W., Hale K. F., McLean D., *Proc. Roy. Soc.*, **A259**, 209 (1960).
35. Oliver D. A., Harris G. T., *J. W. Scott. Iron Steel Inst.*, **54**, 97 (1946).
36. Underwood E. E., *J. Inst. Metals*, **14**, 914 (1962).
37. Heslop J., Petch N. J., *Phil. Mag.*, **1**, 866 (1956); **2**, 649 (1957); **3**, 1128 (1958).
38. Cottrell A. H., Bilby B. A., *Proc. phys. Soc. Lond.*, **A62**, 49 (1949).
39. Eshelby J. D., Frank F. C., Nabarro F. R. N., *Phil. Mag.*, **42**, 351 (1951).
40. Petch N. J., *J. Iron Steel Inst.*, **174**, 25 (1953).
41. Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten, Quarrell A. G., ed., Elsevier, Amsterdam, 1961; a) Johnson A. A., p. 277; b) Wilcox B. A., Huggins R. A., p. 289; имеется перевод: Тугоплавкие материалы и их сплавы, ИЛ, М., 1962.
42. Adams M. A. et al., *Acta metall.*, **8**, 328 (1960); Churchman A. T., *J. Inst. Metals*, **88**, 221 (1960).
43. Wilcox B. A., Huggins R. A., USAF Rep. ASD TR 61-39, 1962.
44. Wronski A. S., Johnson A. A., *Phil. Mag.*, **7**, 213 (1962).
45. Lawley A. W. et al., *Acta metall.*, **9**, 841 (1961).
46. Harris G. T., Bailey W. H., *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **43**, 60 (1951).
47. Петрова Е. Ф., Шварцман Л. А., *ДАН СССР*, **146**, 646 (1962).
48. Bindels J., Bijvoet J., Rathenau G. W., *Physica, s'Grav.*, **26**, 163 (1960).
49. *Bell Labs Rec.*, **38**, 192 (1960).
50. Lipsitt H. A., Wang D. V., *Trans. metall. Soc. AIME*, **221**, 918 (1961).
51. Hoch M., Desjardins M., *Trans. metall. Soc. AIME*, **224**, 821 (1962).
52. Fromm E., Roy U., *J. less-common Metals*, **8**, 73 (1965).
53. Kimura H., Sasaki Y., *Nippon Kink. Gakk.*, **2**, 98 (1961).
54. Goldschmidt H. J., Brand J. A., *J. less-common Metals*, **5**, 181 (1963).
55. Vaughan D. A. et al., *Trans. metall. Soc. AIME*, **221**, 937 (1961).
56. Pochon M. I. et al., Reactive Metals, Clough, ed., Intersci., New York, 1959.
57. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф., *ДАН СССР*, **96**, 557 (1954).
58. Erben E., Spencer F., *Metall.*, **17**, 694 (1963).
59. Ingram A. G., Bartlett E. S., Ogden H. R., *Trans. metall. Soc. AIME*, **227**, 131 (1963).
60. Kofstad P., *J. Inst. Metals*, **91**, 209 (1962).
61. Rieck G. D., Vogel D. L., 5th Plansee Seminar, Paper № 25, 1964.
62. Paranjpe V. G. et al., *Trans. AIMME*, **188**, 261 (1950).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Общие работы

- International Symposium on Metallic Solid Solutions, Orsay, 1962, Friedel J., Guinier A., eds., Benjamin, Paris, 1963. [Металлофизика твердых растворов, электронное строение и кристаллическая структура.]
- Seeger A., Mann E., Jan R., *Phys. Chem. Solids*, **23**, 639 (1962). [Межузельные атомы в г.к.-кристаллах, в частности в Cu; интерпретация и подтверждение различных кристаллических моделей; см. также [13].]

- Краско Г. Л., Любов Б. Я., *ДАН СССР*, **147**, 562 (1962). [Континуальная теория упругого взаимодействия атомов в о. ц. к.-твердых растворах.]
- Gulbransen E. A., Andrew K. F., *Trans. Inst. Min. Engrs*, **185**, 513 741 (1949); **188**, 586 (1950). [Кинетика растворения O, N и H в Zr, Ti, Nb и Ta.]
- Stringer J., Rosenfield A. R., *Nature*, Lond., **199**, 337 (1963); Jacob A. J., *ibid.*, **200**, 1310 (1963). [Природа твердых растворов на основе о. ц. к.-металлов.]
- Hume-Rothery W., Irving H. M., Williams J. R. P. [7]. [Теоретические аспекты; увеличение электронной концентрации за счет металлов последних групп периодической системы.]
- Robins D. A. [8]. [Теория; касается описания и предсказания растворимости элементов внедрения и их влияния на механические свойства.]
- Григорович В. К., *Электронное строение и термодинамика сплавов железа*, изд-во «Наука», М., 1970 (добавлено переводчиком).

Термодинамика растворов внедрения

- Хачатурян А. Г., *ФТТ*, **5**, 15 (1963). [Применение метода функций Грина к термодинамике растворов внедрения.]
- Фастов Н. С., *ФММ*, **11** (6), 856 (1961). [Термодинамика твердых растворов внедрения на основе о. ц. к.-металлов; теория упруго деформированных растворов: свободные энергии при равновесных и неравновесных условиях.]
- Rees A. L. G., *Trans. Farad. Soc.*, **50**, 335 (1954).
- Spreiser R., Spretnak J. W. [11]. [Квантовомеханическое рассмотрение в основном термодинамики растворов внедрения.]
- Zener C., *Trans. metall. Soc. AIME*, **167**, 513 (1946); Elasticity and Anelasticity of Metals, Chicago Univ. Press, 1948; Darken L. S., Smith R. P., *J. Am. chem. Soc.*, **68**, 1163 (1946); Kaufman L., Bernstein O., US AF Rep. AD 285984, 1962. [Последняя из этих работ посвящена в основном твердым растворам O в Ti.]
- De Keyser W., 4th Int. Symp. Reactivity of Solids 1960, Amsterdam, 1961, p. 376. [Обзор, посвященный проблемам влияния дефектов решетки на процессы химического взаимодействия в растворах.]
- Dienes G. J., Damask A. C., *Phys. Rev.*, **125**, 444, 447 (1962); **128**, 2542 (1962). [Кинетика аннигиляции вакансий и межузельных атомов.]
- Bulough R., Newman R. C., *J. phys. Soc. Japan*, **18**, Suppl. III, 27 (1963). [Теоретическое обсуждение распределения вакансий и межузельных атомов вокруг краевых дислокаций (Конференция по дефектам решетки в Киото, 1962).]
- Saada G. V., *J. phys. Soc. Japan*, **18**, 41 (1963). [Теоретическое обсуждение устойчивости закаленных петель вакансий и межузельных атомов в г. ц. к.-металлах.]
- Даниленко В. М., *ФММ*, **9**, 810, 940 (1960). [Распространение теории атмосфер Коттрелла на случай разбавленных твердых растворов внедрения.]
- Hirsch P. V., *J. phys. Soc. Japan*, **17**, 45 (1962). [Дефекты в кристаллах: электронно-микроскопическое исследование; обзор применений, теорий и методов исследования. Эту работу можно считать классической, хотя она посвящена не только растворам внедрения (Конференция «Магнетизм и кристаллография», Киото, 1961).]

- Weertman J., *Phil. Mag.*, **8**, 967 (1963). [Образование межузельных атомов при движении «порогов» на дислокациях в г. ц. к.-решетках: теория, связь вакансий и межузельных атомов с различными дефектами упаковки.]
- Pashley D. W., Presland A. E. B., *Phil. Mag.*, **7**, 1407 (1962). [Движение дислокаций в тонких пленках под электронным микроскопом: влияние загрязнения примесями внедрения.]
- Jackson K. A., *Phil. Mag.*, **7**, 1117 (1962). [Зарождение дислокационных петель из вакансий; теория образования и формы вакансионных петель.]
- Гринберг Б. А., *ФТТ*, **4**, 2593 (1962). [Теория закрепления дислокаций на скоплениях примесных атомов.]

Внутреннее трение в твердых растворах внедрения

- Internal Friction Conference, Cornell, 1961, см. *Acta metall.*, **10**, 267 (1962). [Работы по дислокациям, точечным дефектам, закреплению дислокаций на примесных атомах и т. д.]
- Следующий симпозиум по внутреннему трению был организован Институтом физики и Физическим обществом в Манчестере в сентябре 1965 г.
- Entwistle K. M., *Metall. Rev.*, **7**, 175 (1962). [Обзор.]
- Novick A. S., Internal Friction in Metals, в книге: Progress in Metal Physics. Vol. 4, Pergamon, Lond., 1953; перевод: *УДМ*, **1**, 7 (1956).
- Snoek J. L., *Physica, s'Grav.*, **8**, 711 (1941).
- Kê T. S., *Phys. Rev.*, **70**, 105 (1946); **71**, 142, 533 (1947); *Trans. metall. Soc. AIME*, **176**, 448 (1948); *J. appl. Phys.*, **20**, 274 (1949).
- Wert C. A., *J. appl. Phys.*, **20**, 943 (1949). [Статья, типичная для многочисленных статей в этой области сотрудников школы Верта.]
- Dijkstra L. J., *Philips Res. Rep.*, **2**, 357, 399, etc (1947).
- Schoeck G., *Acta metall.*, **11**, 617 (1963). [Внутреннее трение в о. ц. к.-металлах, обусловленное взаимодействием атомов примеси внедрения с дислокациями.]
- Fast J. D., *Metaux Corros. Inds.*, **36**, 383, 431 (1961). [Общий обзор по вопросам внутреннего трения в металлах.]
- Johnson A. A., *Phil. Mag.*, **7**, 177 (1962). [Переход из пластичного состояния в хрупкое в о. ц. к.-металлах; обсуждение соотношения Петча и входящих в него параметров; критерии хрупкого разрушения.]
- Chaudron G., Am. Soc. Metals Seminar on Ultra High Purity Metals, 1961, p. 149. [Металлургические проблемы чистых металлов; влияние следов примесей внедрения на температуру рекристаллизации Zr, Fe, Cu, Al; уменьшение температуры рекристаллизации при глубокой очистке; влияние границ зерен и взаимодействия вакансий с дислокациями; растворимость кислорода в железе.]

Симпозиумы

- Cottrell A. H., Fracture, Symposium on Reactor Materials, Berkeley Castle, 1961. [Общая теория механизма разрушения; характер превращений из хрупкого состояния в пластичное и обратно; зарождение трещин.]

Симпозиумы по тугоплавким металлам, содержащие статьи по растворимости примесей внедрения в Nb, Ta, Mo и W (особенно по окислению и механическим свойствам):

Refractory Metals and Alloys, I and II, Semchyshev M., Harwood J. J., Perlmutter I., eds., AIME Symposia, 1960, 1962, Intersci., New York, 1961, 1963; имеется перевод Трудов симпозиума 1960 г.: Тугоплавкие металлы и сплавы, изд-во «Металлургия», М., 1965.

Columbium Metallurgy, Douglass D. L., Kunz F. W., eds., AIME Symposium, 1960, Intersci., New York, 1961.

Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten, Quarrell A. G., ed., Conference at Sheffield, 1960, Elsevier, Amsterdam, 1961; имеется перевод: Тугоплавкие металлы и их сплавы, ИЛ, М., 1962.

The Science and Technology of W, Ta, Mo, Nb and their alloys, Promisel N. E., ed., Proc. AGARD Conference, Pergamon, Lond., 1964.

Отдельные системы

(приведены лишь наиболее характерные работы) ■

Примечание: 1) $M \rightarrow X$ означает твердый раствор элемента внедрения X в металле M.

2) По вопросам растворимости C, N, B, O и H в Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, W и U см. также монографии, указанные в дополнительной литературе к гл. 2.

Ti Gupta K. P., Cheng C. H., Beck P. A., *J. Metals*, **14**, 90 (1962). [Растворимость O в α -Ti, природа химической связи и влияние на удельное электросопротивление и удельную теплоемкость; области ограниченных твердых растворов O в Ti, Zr, Hf.]

Palty A. E. et al., *Trans. Am. Soc. Metals*, **46**, 312 (1954). [α , β -Ti $\rightarrow$ N.]

Cadoff I., Nielsen J. P., *J. Inst. Metals*, **5**, 248 (1953); Van Thynne R. J., Kessler H. D., *Trans. AIMME*, **200**, 193 (1954). [α , β -Ti $\rightarrow$ C.]

McQuillan A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A204**, 307 (1950); *J. Inst. Metals*, **79**, 371 (1951); **80**, 363 (1952). [Ti $\rightarrow$ H.]

Zr Holmberg B., Dagerham T., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 915 (1961). [α -Zr $\rightarrow$ O]: растворимость, согласно рентгеновским данным, независима от температуры для состава $\sim$ ZrO_{0,4}; характер влияния кислорода на величину осей a и c указывает на упорядочение и другие структурные изменения.]

Domegala R. F. et al., *Trans. AIMME*, **206**, 98 (1956). [Zr $\rightarrow$ N.]

Mallett M. W. et al., *J. electrochem. Soc.*, **101**, 1 (1954). [Zr $\rightarrow$ N.]

Gebhardt E. et al., *J. Nucl. Mat.*, **4**, 254, 255, 269 (1961). [Zr $\rightarrow$ O: растворимость, электросопротивление, состав фаз, кинетика реакций, рекристаллизация.]

Hf Dagerham T., *Acta chem. Scand.*, **15**, 214 (1961). [α -Hf $\rightarrow$ O: данные по растворимости (рентгеновские) указывают на увеличение периодов решетки a и c ; во всем интервале составов O в отличие от Zr $\rightarrow$ O] распределяется неупорядоченно.]

Sara R. V., *Trans. metall. Soc. AIME*, **233**, 1683 (1965). [Hf $\rightarrow$ C: при 2208° C (температура плавления) Hf может растворить до 10,5 ат.% C.]

Benesovsky F., Rudy E., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **8**, 66 (1960). [Hf $\rightarrow$ C.]

Rudy E., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, **92**, 415 (1961). [Hf $\rightarrow$ N.]

Th Peterson D. T., *Trans. Am. Soc. Metals*, **53**, 765 (1961). [Th $\rightarrow$ C.]

Smith M. D., Honeycombe R. W. K., *J. Nucl. Mat.*, **1**, 345 (1959). [Th $\rightarrow$ C.]

Gerds A. F., Mallett M. W., *J. electrochem. Soc.*, **101**, 175 (1954). [Th $\rightarrow$ N.]

V Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф., *ЖНХ*, **2**, 183 (1957). [V $\rightarrow$ C.]

Nb, Ta Remsler J. P., Publ. USAF Rep. AD 262060, 60—655, 1961. [Исчерпывающее описание растворов O и N в Nb и Ta при температурах, близких к точкам плавления; термодинамика атомных взаимодействий.]

Nb Boone D. H., Wert C. A., *J. phys. Soc. Japan*, **18**, Suppl. I, 141 (1963). [Симпозиум по структурным дефектам, Токио, 1962. Растворы O и N в Nb; взаимодействие примесей внедрения с дислокациями при холодной обработке; внутреннее трение; образование скоплений межузельных атомов и т. д.]

De Batist R., *Phys. Status Solidi*, **3**, 1475 (1963). [Пики внутреннего трения в Nb, обусловленные деформацией.]

Stiegler J. O. et al., *Acta metall.*, **11**, 851 (1963). [Поглощение межузельных атомов на дислокациях в деформированных и отожженных монокристаллах Nb.]

Nb, Ta, Mo Peacock D. E., Johnson A. A., *Nature*, Lond., **195**, 169 (1962). [Точечные дефекты в Nb, Ta, Mo; влияние облучения и деформации на пики внутреннего трения.]

Nb, Ta Ogden H. R. et al., *Can. metall. Q.*, **1**, 13 (1962). [Растворы O и H в Nb и Ta; влияние O и H на пластическое течение, прочность и разрушение.]

Gebhardt E. et al., *Z. Metallk.*, **55**, 432 (1964). [O и N в Nb и Ta: изменение свойств при дегазации.]

Nb Schofield T. H., *J. Inst. Metals*, **85**, 372 (1957).

Rawson J. D. W., Argent B. B., *J. Inst. Metals*, **91**, 223 (1962). [Nb $\rightarrow$ C; [Nb $\rightarrow$ O, влияние O на предел прочности.]

Hobson D. O., US At. Energy Comm., Publ. Rep. ORNL 03245, 1962. [Старение сплавов на основе Nb; влияние примесей внедрения на механические свойства сплава Nb—1% Zr; изучение упрочнения и пластичности.]

Evans P. R. V., *J. less-common Metals*, **4**, 78 (1962). [Nb $\rightarrow$ N: влияние N на предел прочности; теоретический анализ в свете уравнения Петча.]

- Gregory D. P., *Acta metall.*, **11**, 455 (1963). [Влияние примесей на подвижность вакансий, взаимодействие дислокаций и изменение напряжения пластического течения с температурой в Nb и других о. ц. к.-металлах.]
- Cost J. R., Wert C. A., *Acta metall.*, **11**, 4, 231 (1963). [Nb → N: равновесие газ — металл; термодинамические данные; обсуждение образующихся нитридов.]
- Elliott R. T., Komjathy S., в книге: «Columbium Metallurgy», Intersci., New York, 1961.
- Carver M. D. et al., US Bur. Mines, Res. Invest. 5872, 1961. [C и N в Nb: влияние на механические свойства при низких температурах; повышение температуры перехода из хрупкого состояния в пластичное за счет примесей внедрения.]
- Gebhardt E., Rothenbacher R., *Z. Metallk.*, **54**, 443, 623 (1963); Gebhardt E. et al., *Z. Metallk.*, **55**, 423 (1964); *Metall*, **18**, 691 (1964). [O и N в Nb: растворимость, влияние на свойства.]
- Ta** Pemsler J. P., *J. electrochem. Soc.*, **108**, 744 (1961). [Ta → N.]
- Gebhardt E. et al., *Z. Metallk.*, **46**, 560 (1955); **48** (1957). [Растворимость O в Ta, влияние на свойства.]
- Fromm E., Roy U., *J. less-common Metals*, **8**, 73 (1965). [Растворимость C в Ta.]
- Gebhardt E., Rothenbacher, Proc. AGARD Conf. 1963, Promisel N. E., ed., Pergamon, Lond., 1964, p. 157. [Хорошая сводка данных по растворимости элементов внедрения в Nb и Ta.]
- Schoeck G., Mondino M., *J. phys. Soc. Japan*, **18**, Suppl. I, 149 (1963). [Симпозиум по структурным дефектам, Токио, 1962 г. Растворимость O в Ta; пик внутреннего трения, обусловленный взаимодействием межузельных атомов с дислокациями; влияние холодной обработки на внутреннее трение.]
- Nb, Ta** Vaughan D. A. et al., *Trans. metall. Soc. AIME*, **221**, 937 (1961); **224**, 620 (1962) (обсуждение). [Растворимость C, N и O в Ta; определены границы растворимости и состав первых выделений.]
- Замечание: Кинетика окисления Nb и Ta рассматривается в гл. 8.
- Pochon M. L. et al. [56]. [Растворимость C в Nb и Ta.]
- Cr** Smith W. H., *Trans. metall. Soc. AIME*, **209**, 47 (1957). [Cr → C.]
- Seybolt A. U., Oriani R. A., *J. Inst. Metals*, **8**, 556 (1956). [Cr → N.]
- Mo** Speiser R. et al., *J. Inst. Metals*, **4**, 275 (1952). [Mo → C.]
- Few W. E., Manning K., *Trans. metall. Soc. AIME*, **194**, 271 (1952). [Mo → C.]
- Ham J. L., Herzog A. J., Climax Molybdenum Co. Rep. № 2, 1951. [Mo → B.]
- Norton F. J., Marshall A. L., *Trans. AIME*, **156**, 35 (1949). [Mo → N.]

- W** Самсонов Г. В., *ДАН СССР*, **113** (6), 1299 (1957). [Фазы системы W — B.]
- Allen B. C., Maykuth D. J., Jaffee R. I., *J. Inst. Metals*, **90**, 120 (1961). [W → C.]
- Goldschmidt H. J., Brand J. A. [54]. [W → C.]
- Dushman S., в книге: Scientific Foundations of Vacuum Technique, Wiley, New York, 1949, p. 599; имеется перевод: Дэшман С., Научные основы вакуумной техники, изд-во «Мир», М., 1964.
- U** Brailsford A. D., *J. nucl. Mater.*, **8**, 248 (1963). [Растворимость элементов внедрения в α-U; влияние межузельных атомов и вакансий на удельное электросопротивление.]
- Blumenthal B., *J. nucl. Mater.*, **2**, 197 (1960). [U → C.]
- Fe** Bass J., Lazarus D., *Phys. Chem. Solids*, **23**, 1820 (1962). [Растворимость C в α-Fe; использован метод неупругой релаксации при давлениях до 7000 атм; обнаружено отсутствие влияния давления на подвижность атомов C.]
- Bosman A. J. et al., *Physica, s'Grav.*, **26**, 533 (1960). [Растворимость C в α-Fe; снова влияние давления; метод исследования — измерение среднего времени нахождения C в α-Fe по понижению проницаемости; обнаруженный эффект невелик.]
- Swartz J. C., *Acta metall.*, **10**, 406 (1962). [Растворимость C в α-Fe; внутреннее трение и изменение модуля упругости при холодной обработке; взаимодействие дислокаций с атомами C.]
- Петрова Е. Ф., Лапшина М. И., Шварцман Л. А., Металловедение и термическая обработка металлов, № 4, 22 (1960). [Растворимость C в α-Fe; влияние легирующих элементов (Co, Mn, Cr, Si) на растворимость и термодинамическую активность.]
- Crussard C., *Acta metall.*, **10**, 749 (1962). [Растворимость C в α-Fe; предполагается, что образование дефектов упаковки в α-Fe может быть обусловлено углеродом.]
- Smith R. P., *Trans. metall. Soc. AIME*, **224**, 105 (1962). [Исследование диффузии и растворимости C в α-Fe по движению границы однофазных областей при агрегации.]
- Gendrel C. R., Crussard C., Jacque L., *C. r. hebdom. Séanc. Acad. Sci.*, Paris, **254**, 276 (1961). [Определение максимальной растворимости C в γ-Fe рентгеновским методом; влияние кислорода на растворимость C в γ-Fe.]
- Wriedt H. A., Zwell L., *Trans. metall. Soc. AIME*, **224**, 1242 (1962). [Растворимость N в α-Fe; линейное расширение решетки в присутствии азота; связь с N-мартенситом; изменение при низкотемпературном старении.]
- Carswell W. S., *Acta metall.*, **9**, 670 (1961). [Растворимость N в α-Fe; исследование деформационного старения закаленных растворов α-Fe — N методом внутреннего трения; интерпретация результатов на основе механизма Коттрелла и поглощения азота дислокациями.]

Fe и его сплавы

- Вернер В. Д., Финкельштейн Б. Н., Шалимова А. В., *ФТТ*, 3, 3363 (1961); *ФММ*, 14, 880 (1962). [Растворимость N в α -Fe; исследование внутреннего трения в сплавах Fe — Ni, Fe — Mn и Fe — Ni — Mn, насыщенных азотом: обнаружен пик, соответствующий началу диффузии; более полное исследование дано во второй статье.]
- Sugeno T. et al., *J. phys. Soc. Japan*, 18, 154 (1963). [Растворимость N в α -Fe; исследование взаимодействия межузельных атомов с дислокациями в холоднообработанном Fe методом внутреннего трения.]
- Kamber K. et al., *Acta metall.*, 9, 403 (1961). [Растворимость N и C в α -Fe; исследование внутреннего трения взаимодействия межузельных атомов с дислокациями в Fe; обсуждение на основе концепции атмосфер Коттрелла и т. д.]
- Keefe D., Wert C. A., *J. phys. Soc. Japan*, 18, 110 (1963). [Растворимость N и C в α -Fe; агрегация атомов N и C в твердых растворах; исследование распределения межузельных атомов в решетке на основании измерений неупругой релаксации: при низких концентрациях атомы располагаются в решетке в основном поодиночке, хотя иногда парами или тройками; рассчитаны энергии связей таких комплексов; показано различие поведения пар атомов углерода в о. ц. к.-Fe и г. ц. к.-Ni.]
- Barrand P., Leak G. M., Rosenfield A. R., *Nature*, Lond., 198, 279 (1963). [Растворимость C, N и O в α -Fe; обсуждение пика внутреннего трения, обнаруженного при 250° C, исходя из возможного присутствия примесей внедрения.]
- Ward R. G., *The Physical Chemistry of Iron and Steel Making*, Arnold, Lond., 1962. [В книге имеются кривые растворимости C, N, O и H в Fe.]
- Conrad H., Schoeck G., *Acta metall.*, 8, 791 (1960). [Растворимость примесей внедрения в Fe; блокирование дислокаций коттрелловскими облаками и напряжение пластического течения; влияние температуры и величины зерна на предел текучести и напряжение пластического течения; детальный теоретический анализ результатов исследования в свете коттрелловских атмосфер и параметров Петча.]
- Leslie W. C., Keh A. S., *J. Iron Steel Inst.*, 200, 722 (1962). [Растворимость примесей внедрения в Fe: деформационное старение (электронно-микроскопическое исследование).]
- Warrington D. H., *J. Iron Steel Inst.*, 201, 610 (1963). [Fe: соотношение между величиной зерна и напряжением пластического течения; влияние примесей внедрения.]
- Fe—Ni Wriedt H. A., Gonzalez O. D., *Trans. metall. Soc. AIME*, 221, 532 (1961). [Растворимость C и N в сплавах Fe — Ni.]
- Fe—Ti Köster W., Haber J., *Arch. Eisenhütten wes.*, 33, 23 (1962). [Растворимость C в сплавах Fe — Ti; определение методом затухания механических колебаний.]
- Fe—Mn Fast J. D. et al., *Metaux Corros. Inds.*, 36, 112 (1961); Colloquium on Internal Friction, St. Germain 1963, p. 145. [Исследование растворимости N в сплавах Fe — Mn методом внутреннего трения; влияние Mn на подвижность атомов N; «захват» атомов N атомами Mn.]

- Fe—Cr Rawlings R., Koshal T. B., *Publ. USAF Rep. AD 275094*, 1962. [Растворимость N в сплавах Fe — Cr; внутреннее трение и т. п.]
- Сплавы Fe Schenck H. et al., *Stahl u. Eisen*, 83, 93 (1963). [Растворимость N в сплавах Fe — Cr, Fe — Mn, Fe — Mo и Fe — Co; зависимость от давления; систематизация литературных данных; влияние C, Si, P, Co, Ni.]
- Enrietto J. E., *Trans. metall. Soc. AIME*, 224, 43 (1962). [Растворимость N в сплавах Fe; внутреннее трение, влияние небольших добавок Mn на растворимость N и выделение нитридов.]
- Floridis T. P., Chilsott W. R., *Trans. Am. Soc. Metals*, p. 360 (March 1964). [Растворимость N в сплавах Fe при высоких температурах.]
- Smith R. P., *J. Am. chem. Soc.*, 68, 1163 (1946); 70, 2724 (1948); *Trans. metall. Soc. AIME*, 218, 62 (1960). [Растворимость C и других примесей внедрения в двойных и тройных сплавах с г. ц. к.-структурой; термодинамические активности.]
- Kirkaldy J. S., Purdy G. R., *Can. J. Phys.*, 40, 202 (1962). [Растворы C в двойных и тройных сплавах γ -Fe; термодинамическая теория для случая одновременного присутствия примесей внедрения и замещения: γ -Fe — C, γ -Fe — Mn — C, γ -Fe — Ni — C, γ -Fe — Si — C.]
- Co Dilewuns J., *Cobalt*, 11, 28 (1961). [Растворимость C в Co; пересыщение и образование сфероидального графита; влияние других элементов.]
- Co—Ni Rao K. K., Nicholson M. E., *Trans. metall. Soc. AIME*, 227, 1029 (1963). [Растворимость C в сплавах Co — Ni во всем интервале составов.]
- Ni Flinn P. A., *J. Inst. Metals*, 14, 75 (1962). [Растворимость C в Ni; механическая деформация, предел текучести; после аустенизации значительные эффекты упрочнения при низких температурах.]
- Ni—Cr Сюй Цзя-Лун, Кашин В. И., Поляков А. Ю., Самарин А. М., *Изв. АН СССР, ОТН*, № 5, 58 (1963). [Растворимость O в жидких сплавах Ni — Cr при 1525° C; при добавлении Cr растворимость O сначала понижается, но затем при содержании Cr больше 2% быстро возрастает.]
- Cu Веннеманн К. Н., *Z. Phys.*, 165, 445 (1961). [Растворимость примесей внедрения в Cu; их распределение в решетке Cu; теоретическое обсуждение возможных равновесных конфигураций.]
- З а м е ч а н и е: Данные по растворимости водорода в металлах см. в гл. 9.

Глава 4

Карбиды

Вводное замечание о фазах внедрения

В последующих главах более подробно, чем это было возможно в рамках гл. 2, рассматриваются соединения внедрения¹⁾ в отличие от ограниченных твердых растворов или фаз, занимающих промежуточное положение между соединениями внедрения и твердыми растворами. Эти главы посвящены карбидам (гл. 4), нитридам (гл. 5), боридам (гл. 6), силицидам (гл. 7), а также окислам в той мере, в какой они являются фазами внедрения (гл. 8), и, наконец, гидридам (гл. 9). В гл. 10 рассмотрены тройные фазы внедрения, например карбонитриды, карбосилициды и карбооксиды; в некоторых отношениях эти соединения представляют самостоятельный интерес.

Каждая глава в свою очередь состоит из разделов, в которых материал излагается по возможности в следующем порядке: а) структурные и теоретические аспекты, б) системы фаз внедрения или системы, включающие эти фазы, и в) технологические аспекты и применение. Однако такая последовательность соблюдается не всегда, поскольку в ряде случаев более удобным становится совместное рассмотрение этих вопросов.

4.1. Общий обзор

В гл. 2 уже были описаны в общих чертах структура и свойства карбидных фаз внедрения. В зависимости от положения металлов в периодической системе происходит непрерывное и систематическое изменение структуры и свойств их карбидов, которое проявляется во многих отношениях.

Металлы IV и V групп образуют наиболее тугоплавкие карбиды с кубической или гексагональной плотноупакованной решеткой из атомов металла. За этими карбидами следуют менее устойчивые карбиды металлов VI группы, из которых карбиды молибдена и вольфрама еще сохраняют простые структуры, но карбиды хрома имеют более сложные структуры с большими элементарными ячейками. Далее, после марганца, расположенного в VII группе, который обра-

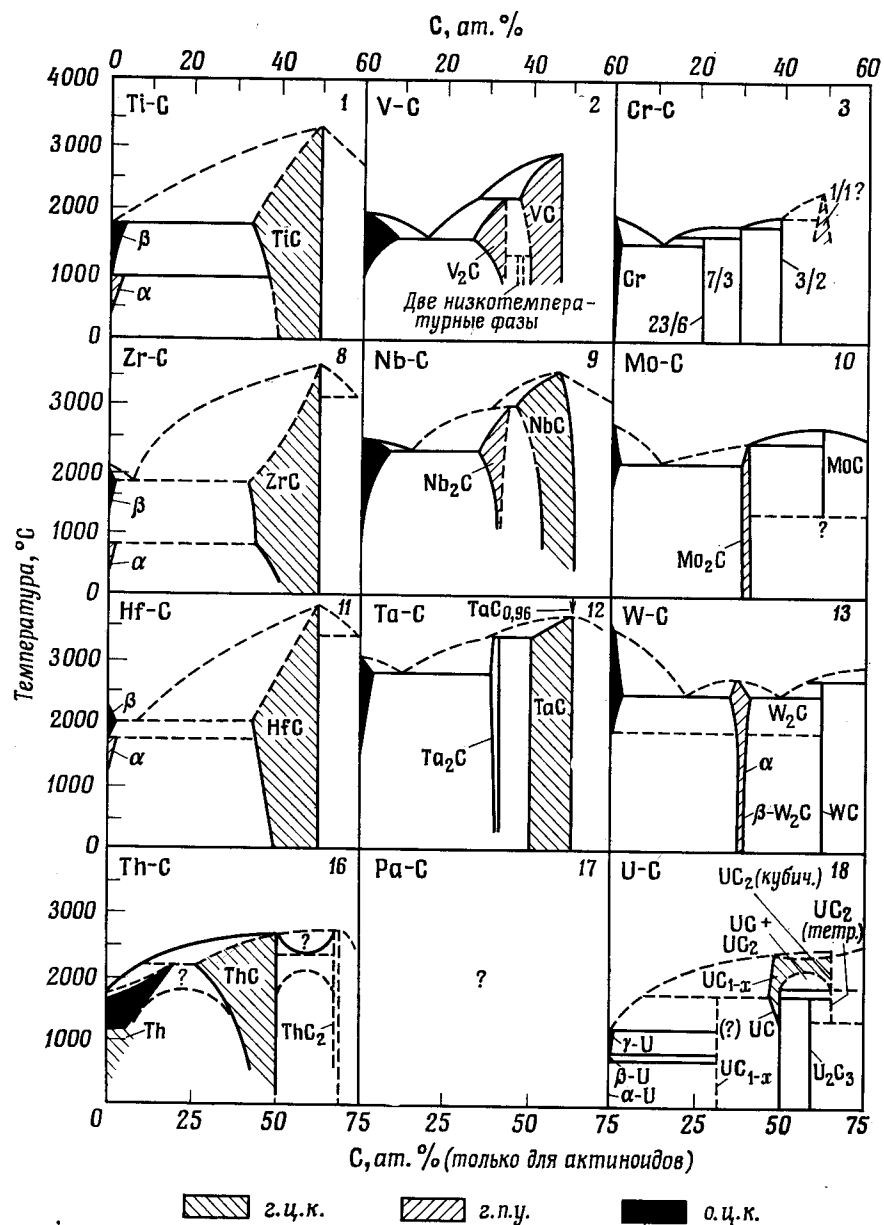
зует карбиды, аналогичные карбидам металлов VI и VIII групп, наблюдается переход к структурам типа цемента для металлов VIII группы; устойчивость этих карбидов понижается в следующей последовательности: $Mn_3C \rightarrow Fe_3C \rightarrow Co_3C \rightarrow Ni_3C$. Кроме того, VII группа занимает особое граничное положение в том отношении, что устойчивые карбиды образуют лишь металл, расположенный в первом длинном периоде (Mn), в то время как металлы, расположенные в последующих периодах, не образуют карбидов, за исключением, по-видимому, тех случаев, когда используются высокие давления.

Еще одним важным отличием является то, что металлы IV группы образуют только монокарбиды типа MC (TiC, ZrC, HfC), состав которых может значительно отклоняться от стехиометрического, в то время как металлы V группы наряду с карбидами MC (VC, NbC, TaC) образуют низшие карбиды M_2C с гексагональной плотноупакованной структурой. Области гомогенности для карбидов металлов V группы сужаются, хотя они все еще достаточно широки. (В связи с этим следует напомнить о высокой растворимости углерода в металлах IV группы (гл. 3), которая также убывает при переходе к металлам V и VI групп.)

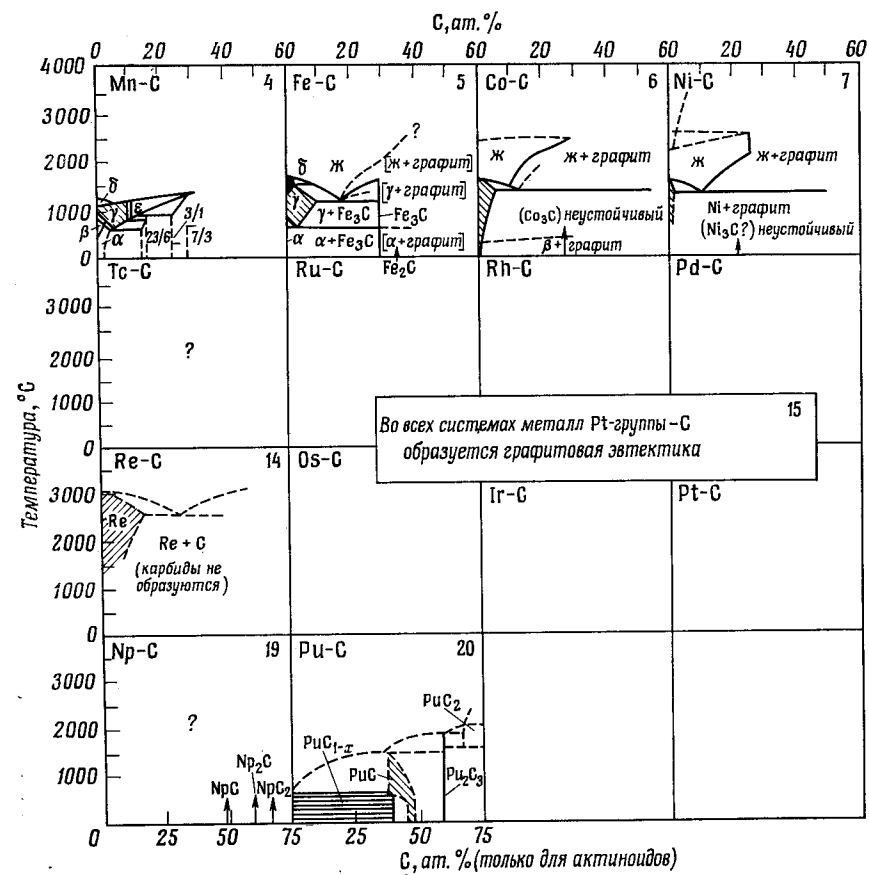
Тенденция к многообразию форм и сужению областей гомогенности сохраняется и для карбидов металлов VI группы. В этом случае размеры металлических атомов становятся сравнительно настолько малыми, что при образовании карбидов происходит либо сильное искажение кристаллической решетки металла (Cr), либо изменение последовательности упаковки (Mo, W), хотя это относится только к монокарбидам и не распространяется на низшие карбиды M_2C . В случае наиболее богатого углеродом карбида хрома (Cr_3C_2) есть указания на то, что существуют прямые связи C — C и неметаллические атомы образуют цепи, подобные значительно более прочным цепям, наблюдаемым в бориде и силицидах. Возникновение связей C — C наблюдается также в соединении «MoC», природа которого недостаточно ясна (см. далее), и в простой гексагональной решетке WC (фиг. 2.7). В случае металлов VII группы эти связи усиливаются в такой степени, что, например, карбид рения не может существовать вообще и при содержании углерода, превышающем предел растворимости, равновесной фазой сразу становится графит¹⁾. Для металлов VIII группы — Fe, Co и Ni — уменьшение прочности связи M — C и увеличение прочности связи C — C также приводит к тому, что истинной равновесной фазой является графит, однако равновесному состоянию предшествует ряд последовательных метастабильных состояний (цементит, структуры Джека и — в более зародышевой форме — мартенсит).

¹⁾ В отечественной литературе соединения внедрения (карбиды, нитриды, бориды, гидриды и т. д.) принято называть фазами внедрения. В дальнейшем изложении будет использоваться этот термин. — *Прим. ред.*

¹⁾ О гипотетическом карбиде технеция, расположенного между Mn и Re, по-видимому, ничего не известно.



Ф и г. 4.1. Двойные системы металлов — углерод. Для системы Fe — С указаны фазовые области, соответствующие метастабильной



стемы металлов — углерод. для системы Fe — С указаны фазовые области, соответствующие метастабильной диаграмме состояния (с Fe₃C) и равновесной диаграмме состояния (с графитом).

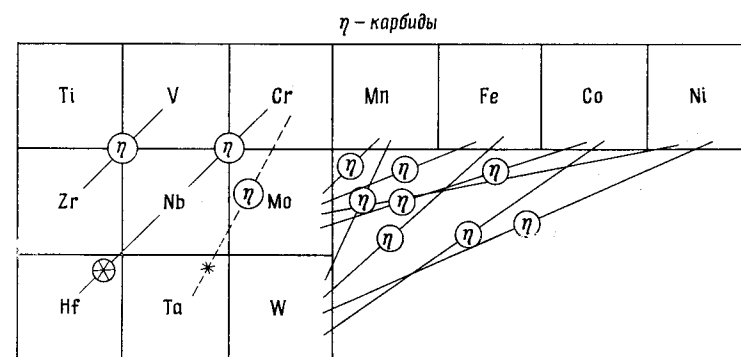
На фиг. 4.1 показаны все известные диаграммы состояния систем переходный металл — углерод. Расположение этих диаграмм в соответствии с группами и рядами периодической системы позволяет выявить многие основные закономерности. В табл. 4.1 приведены данные о структуре и свойствах карбидов, используемые в последующем обсуждении. (Фиг. 4.1 следует также рассматривать в связи с соответствующими диаграммами нитридов (фиг. 5.1), боридов (фиг. 6.1), силицидов (фиг. 7.1), окислов (фиг. 8.2) и гидридов (фиг. 9.2).)

Фиг. 4.1 и табл. 4.1 в основном не требуют пояснений. Однако в отношении отдельных карбидов и литературных источников следует сделать дополнительные замечания.

Области карбидов переходных металлов с одинаковой структурой можно представить так, как показано на фиг. 4.2, где указаны также все известные твердые растворы между карбидами. Образование твердых растворов в значительной степени определяется соотношением атомных размеров металлов. Карбиды со структурой NaCl, например TiC, NbC и т. д., достаточно строго следуют «правилу 15%» Юм-Розери (это правило не всегда соблюдается), согласно которому образование твердых растворов возможно лишь в тех случаях, когда максимальная разность атомных размеров не превышает примерно 15%. Удивительно, что, хотя это правило было впервые предложено только для определенных систем чистых металлов, оно оказалось вполне справедливым и для карбидов. Например, в двух тройных системах Nb — Ti — Zr и NbC — TiC — ZrC области однофазного твердого раствора и пределы растворимости при различных температурах совпадают настолько точно, что присутствие или отсутствие атомов внедрения не играет, по-видимому, существенной роли. Это совпадение отражает существенно металлический характер связи в карбидах. Для иллюстрации этого положения можно также сослаться на фиг. 4.28 (стр. 231) и сравнить ее с немного дополненной диаграммой Nb — Cr — Mo (построенной автором). Кроме того, цементит Fe₃C, например, может содержать в твердом растворе значительное количество хрома (~17%; отношение атомных радиусов $r_{Cr}/r_{Fe} = 1,01$), но весьма ограниченное количество аналога хрома — молибдена, атомы которого имеют больший размер (~2% Mo; $r_{Mo}/r_{Fe} = 1,10$). Эти факторы также находят отражение в диаграммах состояния систем Fe — Cr и Fe — Mo и имеют явное и непосредственное отношение к свойствам легированных сталей, и в частности к выделениям в Cr — Mo-сталях.

Далее, железо очень мало растворимо в кубических карбидах TiC, ZrC, NbC, TaC и т. д., которые поэтому существуют в легированных сталях в почти чистом виде; однако в VC (также кубическом) железо растворяется в значительно большей степени, поскольку атом ванадия имеет меньший размер, близкий к размеру атома железа. Отмеченная тенденция еще более усиливается для хрома и марганца, рас-

		Карбиды, образованные одним металлом, и твердые растворы				
		Группа IV	V	VI	VII	VIII
Период						
1-й длинный	TiC	VC-V ₄ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Mn ₂₃ C ₆	ε Fe ₃ C	[Co ₃ C] [Ni ₃ C]
2-й длинный	ZrC	NbC-Nb ₄ C ₃	Nb ₂ C=Mo ₂ C	MoC _{II} MoC _I	(Tc) ?	{Ru} {Rh} {Pd}
3-й длинный	HfC	TaC	Ta ₂ C-W ₂ C	WC	{Re}	{Os} {Ir} {Pt}



- Карбиды с решеткой типа NaCl и другими типами кубической структуры
- ▨ Карбиды с гексагональной структурой
- ▤ Карбиды с ромбической структурой
- |— Непрерывный ряд твердых растворов
- ⊗ Образование карбида M₆C
- * Та образует тройные карбиды M₆C с определенными комбинациями других металлов (см. табл. 4.2)
- ⊕ Hf также, вероятно, образует с другими металлами карбиды M₆C, хотя сообщения о таких карбидах пока отсутствуют
- ± Различные варианты в последовательности упаковки атомов
- [] Неустойчивый
- { } Карбиды не образуются; равновесная фаза — графит
- ↑ A ↔ B \ C / D

Фиг. 4.2. Карбиды: структурные соотношения.

Свойства карбидов переходных металлов

Основной металл	Карбид 2)	Кристаллическая структура 3)		Число формульных единиц на элементарную ячейку	Плотность (рентген), г/см ³
		тип	периоды решетки, Å		
IV группа					
Ti	TiC $\longleftrightarrow$	Кубическая B1	От 4,3280 для TiC до 4,3127 для TiC _{0.61}	4	От 4,94, для TiC до 4,57 для TiC _{0.6}
Zr	ZrC $\longleftrightarrow$	То же	От 4,6983 для ZrC _{0.95} до 4,691 для ZrC _{0.55}	4	От 6,572 для ZrC _{0.98} до 6,294 для ZrC _{0.55}
Hf	HfC $\longleftrightarrow$	» »	От 4,6430 для HfC до 4,6190 для HfC _{0.51}	4	12,67
Th	ThC $\longleftrightarrow$ (при высоких температурах область гомогенности доходит до кубического карбида ThC ₂)	» »	От 5,346 для ThC _{0.99} до 5,305 для ThC _{0.80}	4	10,67
	ThC ₂ $\longleftrightarrow$	Моноклинная или ромбическая	a = 6,53, b = 4,24, c = 6,56, β = 104° a = 8,233, b = 10,555, c = 4,201	4 8	9,6
		Кубическая (> 1415° C)	a = 5,808 (при 1500° C)		
V группа					
V	V ₂ C $\longleftrightarrow$	Г. п. у. L'3	От a = 2,902, c = 4,577 для V ₂ C до a = 2,8855, c = 4,5705 для VC _{0.47}	1	5,665 для V ₂ C
	VC — V ₄ C ₃ $\longleftrightarrow$	B1	От 4,1655 для VC _{0.87} до 4,1310 для VC _{0.73}	4	От 5,649 для VC до 5,607 для VC _{0.78}

1) Периоды кристаллической решетки, плотность и другие свойства, приведенные в таб. указаны особо. Многие литературные данные по свойствам карбидов существенно расходятся, читательные отклонения от стехиометрического состава (TiC, UC и др).

2) Черточкой со стрелками ($\longleftrightarrow$) обозначена значительная область гомогенности.

3) По номенклатуре *Strukturberichte*.

4) ΔT — разность температур плавления карбида и металла.

5) ρ — удельное электросопротивление при комнатной температуре, мком·см (данные раз упрочности; β — коэффициент линейного расширения, град⁻¹ (среднее значение в интервале тем

Таблица 4.1

(исключая двойные карбиды)¹⁾

Температура плавления		Теплота образования при 20° C и давлении 1 ат, ккал/г·атом	Твердость по Моосу; в скобках — микротвердость при нагрузке 50—200 г (в кг/мм ²)	Прочие свойства 5)	Основные области применения; примечания
°C	ΔT 4)				
3140	+1340	—57	8—9 (3200)	ρ=68, χ=0,12·10 ⁻⁸ , E=32 200, β=7,8·10 ⁻⁶ (10—100), СП < 1,2° K	Твердые сплавы; материалы для работы при высоких температурах (потенциальные); упрочняющие дисперсные фазы
3550	+1680	—48	8—9 (2600)	ρ=63, χ=0,22·10 ⁻⁸ , СП < 3° K, β=6,6·10 ⁻⁶ (10—500)	
3890	+1660	—81	9—10 (2900) (850)	ρ=37, СП < 1,3° K, β=6,6·10 ⁻⁶ (0—600)	
2625	+925	—7	9—10 (850)	ρ=25, χ=0,069, СП < 9° K	Атомная энергия
2655	+955	—25	(600)	(Разлагается в присутствии H ₂ O) ρ=30, χ=0,057	
2200	+300	—	8—9 (2140)	—	Структурные составляющие в легированных сталях и высокотемпературных материалах
2830	+1030	—24,5	9—10 (2850—3000)	ρ=60, E=27 600	

лице, относятся к стехиометрическому составу или весьма близкому к нему, если состав не особенно для карбидов, растворяющих кислород и азот или допускающих достаточно зна-

личных авторов значительно расходятся); χ — теплопроводность, ккал/см·град; E — модуль температур, указанном в скобках, °C; СП — сверхпроводимость (при температуре ниже указанной).

Основной металл	Карбид 2)	Кристаллическая структура 3)		Число формульных единиц на элементарную ячейку	Плотность (рентген), г/см ³
		тип	периоды решетки, Å		
Nb	Nb ₂ C $\longleftrightarrow$	Г. п. у. L'3	$a = 3,127, c = 4,972$	1	7,796 для Nb ₂ C
	NbC-Nb ₄ C ₃ $\longleftrightarrow$	B1	для Nb ₂ C От 4,4707 для NbC _{0,99} до 4,4318 для NbC _{0,77}	4	От 7,788 для NbC _{0,99} до 7,716 для NbC _{0,785}
Ta	Ta ₂ C $\longleftrightarrow$	Г. п. у.	От $a = 3,106, c = 4,945$ для Ta ₂ C до $a = 3,101, c = 4,933$ для TaC _{0,41}	1	15,22
	TaC $\longleftrightarrow$	B1	От 4,4555 для TaC _{0,99} до 4,4100 для TaC _{0,70}	4	14,48 для TaC _{0,99}
Pa	Неизвестны, но предполагается существование PaC и PaC ₂ , аналогичных карбидам систем Th - C и U - C				
Cr	VI группа				
	Cr ₂₃ C ₆	Сложная кубическая, D _{8h}	10,60	4 (т. е. 116 атомов)	6,97
	Cr ₇ C ₃	Сложная гексагональная P ₃₁ C	$a = 4,53, c = 14,01$	8 (т. е. 80 атомов)	6,92
	Cr ₃ C ₂	Ромбическая, D _{2h} ¹⁸	$a = 2,82, b = 5,53, c = 11,47$	4 (т. е. 20 атомов)	6,68
Mo	Mo ₂ C	Г. п. у. L'3	$a = 3,0028, c = 4,7288$	1	9,06

Температура плавления		Теплота образования при 20° С и давлении 1 ат, ккал/г·атом	Твердость по Моосу; в скобках — микротвердость при нагрузке 50—200 г (в кг/мм ²)	Прочие свойства 5)	Основные области применения; примечания
°С	ΔT 4)				
3100	+630	-45 (?)	—	—	Тугоплавкие сплавы; жаропрочные стали и сплавы; упрочняющие дисперсные фазы; возможно использование в твердых сплавах
3480	+1030	-33	8—9 (2400)	$\rho = 35$ (или 60?), $E = 34\,500$, $\chi = 0,034$, $СП < 10^\circ \text{ К}$, $\beta = 6 \cdot 10^{-6}$ (0—500)	
3400 (разлагается)	+400	-46	(947)	—	Твердые сплавы; тугоплавкие сплавы; нити накаливания и другие нагревательные элементы; упрочняющие дисперсные фазы и т. д.
3880 или 3540?	+850	-38	9—10 (1800—2400); 840 по Бринеллю	$\rho = 25$ (или 42 и 60-лес?), $E = 29\,500$, $\chi = 0,045$, $СП < 9,5^\circ \text{ К}$, $\beta = 6,2 \cdot 10^{-6}$ (0—100)	
1580 (1520)	-300	-16,4	9 (1000)	$\rho = 127$	Стали, легированные хромом
1665 (1780)	-200	-42,5	(1600)	$\rho = 109$	
1895	0	-21	(1300)	$\rho = 75$	Карбиды со связкой; имеются сообщения о фазе «CrC», которые, однако, вызывают сомнения
2410	+110	-11 (?)	7—9 (1479)	$\beta = 4,9 \cdot 10^{-6}$ параллельно оси a , $\beta = 8,2 \cdot 10^{-6}$ параллельно оси c (0—800), $\rho = 71$, $СП < 2,9^\circ \text{ К}$	
					Легированные стали; твердые сплавы?

Основной металл	Карбид 2)	Кристаллическая структура 3)		Число формульных единиц на элементарную ячейку	Плотность (рентген), г/см ³	
		тип	периоды решетки, Å			
Mo	MoC _{1/2} (иногда упоминается как Mo ₃ C ₂)	1) γ-MoC, простая гексагональная, тип WC	a = 2,898, c = 2,809	1	9,46	
		2) γ'-MoC, гексагональная видоизмененная	a = 2,932, c = 10,97	4	—	
		3) ζ-MoC, кубическая, B1 (при высоких температурах) и т. д. 2) и 3) метастабильны для чистого MoC, но стабилизируются различными добавками	4,28	4		
W	W ₂ C _{1/2}	Г. п. у. L'3	a = 2,992, c = 4,722	1	17,20	
	β-W ₂ C — WC (только при высоких температурах)	Кубическая, B1	4,16 для ~ WC _{0,5} , 4,215 для ~ WC _{0,82}	4		
	WC	Простая гексагональная, D _{3h}	a = 2,9063, c = 2,8368	1	15,77	

Температура плавления		Теплота образования при 20° С и давлении 1 ат, ккал/г·атом	Твердость по Моосу; в скобках — микротвердость при нагрузке 50—200 г (в кг/мм ²)	Прочие свойства 5)	Основные области применения; примечания
°С	ΔT 4)				
2690 (2575 для Mo ₃ C ₂)	+120	—2,5 (?)	7—8 (1800)	ρ = 49 для Mo ₃ C ₂ , ρ = 19 для MoC (?), СП < 7,9° К	Тугоплавкие сплавы
—	—	—	—	E = 23 000, t _c < 3° К	В последних работах сообщается, что Mo ₂ C имеет псевдогексагональную решетку, фактически же структура является ромбической с a = 4,724, b = 6,004 и c = 5,199 Å
2800	—530	—6,3	9—10 (1450)	ρ = 80, E = 42 800, СП < 2,74° К	Получены данные, подтверждающие, что при температурах выше 2450° С существует кубическая высокотемпературная модификация состава от WC до ~ WC _{0,66} , разлагающаяся на W ₂ C + WC
Разлагается выше 2755	—540	—8,4	> 9 (2100)	β = 5,0·10 ⁻⁶ параллельно оси a, β = 4,2·10 ⁻⁶ параллельно оси c (0—800), ρ = 25, E = 72 200, χ = 0,05, СП < 2° К	Наиболее важная фаза в твердых сплавах; тигли, штампы, детали печей, твердые облицовки и т. д.

Продолжение табл. 4.1

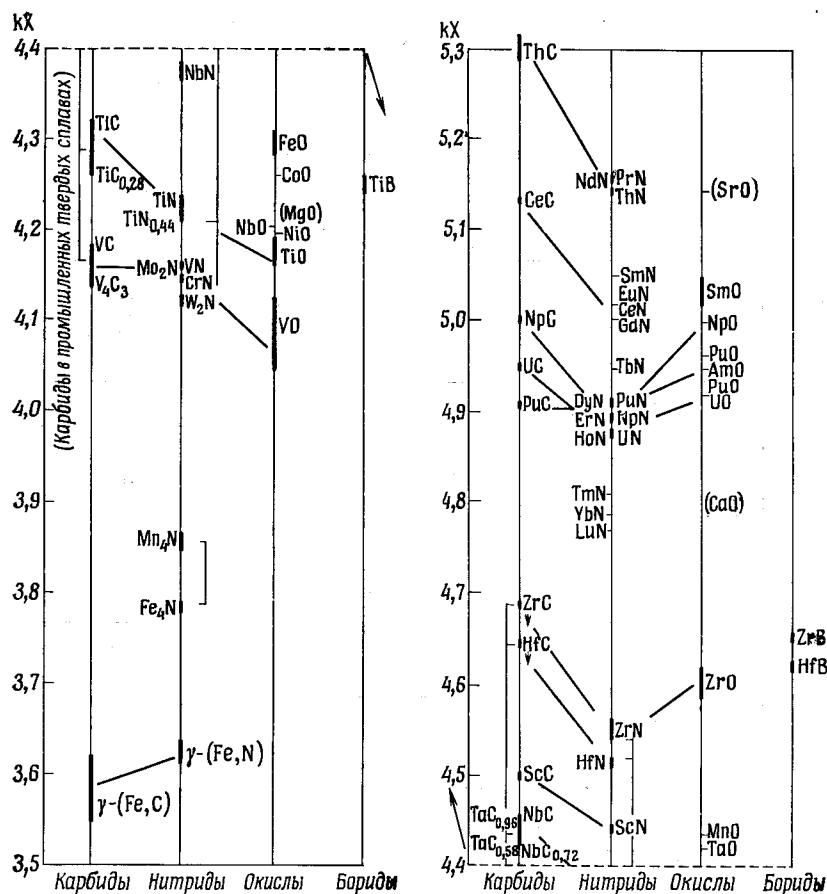
Основной металл	Карбид 2)	Кристаллическая структура 3)		Число формульных единиц на элементарную ячейку	Плотность (рентген), г/см ³	
		тип	периоды решетки, Å			
U	UC $\longleftrightarrow$	B1	4,9605	4	13,6	
	U ₂ C ₃	Сложная о. ц. к. D5 _c	8,088	8	12,9	
	UC ₂ $\longleftrightarrow$	1) О. ц. т., тип CaC ₂ (C11a) 2) Кубическая, тип CaF ₂ (выше 1820° C) Однако имеет место бездиффузионное превращение 1) в 2), т. е. тетрагонального UC ₂ в кубический (подобное мартенситному). Кроме того, растворимость «UC — UC ₂ » обусловлена незначительными смещениями атомов урана при внедрении атомов углерода. U ₂ C ₃ образуется подобным же образом при более низких температурах в результате другого возможного механизма	$a = 3,5241$, $c = 5,9962$ $a = 5,475$ при 1900° C	2	11,68	
Mn	VII группа					
	Mn ₂₃ C ₆	Сложная кубическая, тип Cr ₂₃ C ₆ (D8 ₄)	10,586	4	—	
	Mn ₃ C	Ромбическая, тип Fe ₃ C (D0 ₁₁)	$a = 5,080$, $b = 6,772$, $c = 4,530$	4	6,9	
	Mn ₅ C ₂	Моноклинная C2/c	$a = 5,806$, $b = 4,573$, $c = 11,66$, $\beta = 97,75^\circ$	4	—	
	Mn ₇ C ₃	Сложная гексагональная, тип Cr ₇ C ₃ (P31C)	$a = 13,838$, $c = 4,539$	8	—	
Te	Неизвестны, но возможны карбиды, аналогичные карбидам систем Mn — C и Mo — C и менее устойчивые, чем последние					
Re	Карбиды Re неизвестны					

Температура плавления		Теплота образования при 20° C и давлении 1 ат, ккал/г. атом	Твердость по Моосу; в скобках — микротвердость при нагрузке 50—200 г (в кг/мм)	Прочие свойства 5)	Основные области применения; примечания
°C	ΔT 4)				
2560	+1300	—21	(600—800)	$\rho = 35 \div 40$, $\chi = 0,06$, $\beta = 11,4 \cdot 10^{-6}$ (0—950)	Атомные реакторы; возможно применение в сталях, легированных редкими металлами, и тугоплавких сплавах. При высоких температурах между UC и UC ₂ существует область гомогенности. В U ₂ C ₃ и UC ₂ начинают проявляться связи C—C
Разлагается выше 1800 на UC + UC ₂	—	—49	(1080 или 1500?)	$\rho = 200$, $\beta = 10,5 \cdot 10^{-6}$ (20—1000)	
2350—2475	+1200	—21	(500)	120	
1010	—250	—	—	—	В легированных сталях, обычно с Fe ₃ C, Cr ₂₃ C ₆ и Cr ₇ C ₃ в качестве карбидных фаз; сообщается также о фазе «Mn ₇ C ₃ » (?), существующей только при температурах 850—1000° C. Отмечены две модификации (α , β) Mn ₃ C с температурой превращения ~ 1040° C
1520	—	—23	—	—	
—	—	—	—	—	
1340	+80	—	—	—	

Основной металл	Карбид 2)	Кристаллическая структура 3)		Число формульных единиц на элементарную ячейку	Плотность (рентген), г/см ³
		тип	периоды решетки, Å		
№	№С	В1	5,004	4	—
VIII группа					
Fe	Fe ₃ C (цементит, метастабильный)	Ромбическая D ₀₁₁	a = 5,088, b = 6,744, c = 4,524	4	7,2
	«ε»-карбид γ-Fe ₃ C (неустойчивый)	Гексагональная	a = 2,73, c = 4,33	1	—
	Fe ₂ C ₄ (или Fe ₂₀ C ₉)	Ромбическая	a = 9,061, b = 15,695, c = 7,936 (возможна гексагональная форма)	4	—
Ru, Os	Карбидов нет: системы с графитом				
Ru	Ru ₃ C ₂ (только ниже 575° С)	(Неизвестен)	—	—	—
	RuC ₄	Кубическая, B1	От 4,9730 для RuC _{0.94} до 4,953 для RuC _{0.74}	4	14,0
	Ru ₂ C ₃	Сложная кубическая тип U ₂ C ₃ (D _{5h})	8,1258—8,1317	8	12,7
	RuC ₂ (устойчив только выше 1750° С)				
Co	Co ₃ C (неустойчивый)	Ромбическая (как Fe ₃ C)	a = 5,103, b = 6,244, c = 4,432	4	—
	Co ₂ C (неустойчивый)	Ромбическая (как Co ₂ N и Fe ₂ C)	a = 4,4465, b = 4,3707, c = 2,8969	2	—
Ni	Ni ₃ C (неустойчивый)	Ромбическая (как Fe ₃ C)	?	4	—
Pt и т. п.	Карбиды металлов платиновой группы неизвестны, однако возможны неустойчивые карбидоподобные образования на поверхности и т. д.				

Продолжение табл. 4.1

Температура плавления		Теплота образования при 20° С и давления 1 ат, ккал/г·атом	Твердость по Моосу; в скобках — микротвердость при нагрузке 50—200 г (в кг/мм ²)	Прочие свойства 5)	Основные области применения; примечания
°С	Δ T ⁴⁾				
—	—	—	—	—	—
1650	+100	+2,5	840 по Бринеллю	β = > 10 ⁻⁶ (0—500)	Простые углеродистые и малолегированные стали
—	—	—	—	—	Промежуточные стадии, представляющие образование цементита или графита
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	Атомная энергия. Перитетическая реакция с образованием Ru ₂ C ₃ при 2050° С. Перитетическая реакция с образованием RuC ₂ при 2250° С
Разлагается выше 1600	—	—	(750)	—	
2050	—	—	(900)	—	
Разлагается выше 2250	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	Например, в каталитических реакциях. Наблюдаемый «гексагональный Ni-карбид» представляет собой, по-видимому, метастабильный раствор Ni—C, в котором последовательность упаковки изменяется так же как при переходе α → β-Co
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—



Ф и г. 4.3. Периоды кристаллической решетки карбидов, нитридов, окислов и боридов с кубической (типа NaCl) структурой.

Показаны области гомогенности и взаимная растворимость.

γ -(Fe, N) — твердый раствор N в γ -Fe; γ -(Fe, C) — твердый раствор C в γ -Fe.

положенных рядом с железом. Это обстоятельство используется, например, в быстрорежущих сталях, свойства которых в решающей степени зависят от того, насколько устойчив будет кубический карбид MC в результате изменения состава стали или режима термической обработки.

Значительная растворимость в твердом состоянии имеет место также в случае неизоморфных карбидов, например TiC — WC, если размеры металлических атомов достаточно близки (см. стр. 29).

Однако взаимная растворимость в этом случае сильно зависит от температуры, что весьма важно для твердых сплавов¹⁾.

Интервал изменения периодов кристаллической решетки известных кубических карбидов типа MC полезно представить в виде графика на фиг. 4.3. Здесь показаны также изоморфные нитриды, окислы и бориды (для последнего сравнения). Между соединениями, образующими друг с другом твердые растворы, проведены линии. Для сравнения на фиг. 4.3 показаны также периоды кристаллической решетки изоморфных твердых растворов углерода и азота в γ -Fe, а также некоторых окислов с неметаллической связью, имеющих аналогичную структуру (CaO, MgO).

4.2. Двойные карбиды

Все рассмотренные выше карбиды содержат только один переходный металл. К этим карбидам мы еще вернемся в последующих разделах. Однако сначала важно познакомиться с «двойными карбидами», т. е. карбидами, которые стабильны только при наличии двух металлов. Наиболее известным из этих карбидов является, по-видимому, так называемый η -карбид M_6C , однако существуют и другие карбиды. В связи с этим одним из рассматриваемых далее вопросов будет выяснение того, имеется ли какая-либо закономерность в условиях образования двойных карбидов.

η -карбид²⁾. Первым обнаруженным η -карбидом был карбид

¹⁾ На примере данной карбидной системы поучительно проследить органическую связь двух таких, казалось бы, совершенно не связанных друг с другом технических дисциплин, как а) металловедение стали и б) металловедение твердых сплавов. Так, металловедение стали имеет дело с элементами из левой части периодической системы, а металловедение твердых сплавов — с элементами из правой части. Существует, однако, значительная промежуточная область, охватываемая и той и другой дисциплиной. Обе дисциплины фактически взаимно дополняют друг друга, что не всегда учитывается на практике. Быстрорежущие стали уже занимают положение, близкое к б), как это будет показано далее, и вполне возможно, что последние исследования в области инструментальных материалов приведут к разработке новых сплавов с особыми свойствами, заполняющих этот пробел. Подобное «промежуточное положение» занимают высокотемпературные сплавы.

²⁾ Трактовка структуры и состава η -карбида, представленная в этой книге в соответствии с данными Вестгрена, является неточной. В результате детального исследования структуры и состава металлокерамических и литых сплавов системы Fe — W — C Я. С. Уманским и Н. Т. Чеботаревым [84, стр. 24 и 39—43] было установлено существование двух кубических карбидов Fe_2W_2C и Fe_6W_6C . Предельное содержание углерода в обоих карбидах не достигает стехиометрического состава и характеризуется дефицитом $\sim 15\%$, т. е. в карбиде Fe_2W_2C вместо 20 ат. % оно составляет ~ 17 ат. % (а не 14,3 ат. %, как это следует из формулы Fe_2W_2C). Минимальное содержание C в этом карбиде равняется ~ 13 ат. %. Период решетки твердого раствора изменяется в пределах 11,085—11,105 Å. Таким образом, формула Fe_2W_2C отвечает лишь одному из составов в пределах области гомогенности карбида по углероду. Учитывая наличие дефицита углерода, состав карбидов следует описывать формулами $Fe_2W_2C_{1-x}$ и $Fe_6W_6C_{1-x}$.

быстрорежущей стали $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}(\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C})$, описанный Вестгреном и Фрагменом [1а, б]. Этот карбид имеет кубическую структуру с периодом решетки 11,04 кХ, который, однако, может изменяться. Его элементарная ячейка содержит 112 атомов: 96 атомов металла и 16 атомов углерода. Однако в настоящее время известно много двойных карбидов, содержащих металлы группы железа и металлы V и VI групп, которые изоморфны η -карбиду быстрорежущей стали. К этому типу соединений можно условно отнести также ряд соединений других металлов и фаз внедрения. Полный перечень этих соединений дан в табл. 4.2. В нижней части фиг. 4.2 показано положение металлов, образующих такие соединения, в периодической системе. Для пар металлов, образующих η -карбиды, характерно, что эти металлы в периодической таблице всегда расположены по диагонали, т. е. являются «диагональными» соседями (фиг. 4.2).

Основную причину образования новой структуры при таких именно условиях можно показать на примере самого карбида быстрорежущей стали $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$, используя диаграмму тройной системы $\text{Fe} - \text{W} - \text{C}$ (фиг. 4.4б), а также диаграмму четверной системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{W} - \text{C}$ (фиг. 4.4а).

Рассмотрим возможное изменение структуры цементита при введении вольфрама в углеродистую сталь. При весьма малых содержаниях вольфрама его атомы, имеющие больший размер по сравнению с атомами железа, могут замещать последние в решетке Fe_3C (другие металлы VI группы — хром и молибден — могут замещать железо в более широких пределах). Однако это связано со значительными искажениями решетки и образованием вокруг атомов вольфрама атмосфер из атомов углерода. На следующей стадии, т. е. при содержании вольфрама, превышающем его растворимость в Fe_3C , можно ожидать непосредственного фазового перехода к W_2C . Заметим, что образование гексагонального карбида вольфрама из Fe_3C потребовало бы весьма интенсивной диффузии (и коренного изменения решетки), которая невозможна ввиду недостаточной подвижности атомов вольфрама, во всяком случае при умеренных температурах и ограниченном времени. Следовательно, более вероятны промежуточные структуры, которые легче образуются из Fe_3C в результате сдвиговых перемещений и смещений ближнего порядка.

где x — дефицит углерода. Структурное обоснование этих формул дается в примечании редактора на стр. 157.

В равновесном состоянии карбид $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$ имеет весьма небольшую область гомогенности в направлении $\text{Fe} - \text{W}$, причем лишь в сторону Fe (избыток железа составляет ~1,5 ат. %). В метастабильном состоянии (в литых сплавах с избытком Fe или W) соотношение $\text{Fe} : \text{W}$ в карбиде изменяется в пределах 1,28—0,95. Соотношения $\text{Fe} : \text{W}$, равные 2 : 1 и 1 : 2 (как это представляется формулами $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ и $\text{Fe}_2\text{W}_4\text{C}$), не реализуются.

Карбид $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ образуется в металлокерамических сплавах или в литых сплавах, подвергнутых длительному отжигу. Заметной областью гомогенности в направлении стороны $\text{Fe} - \text{W}$ он не обладает. — *Прим. ред.*

Таблица 4.2

Семейство соединений типа η -карбида M_6C

Двойные карбиды

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fe}_3\text{W}_3\text{C} - \text{Fe}_4\text{W}_2\text{C} \\ \text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C} - \text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{C} \\ \text{Co}_3\text{W}_3\text{C} - \text{Co}_4\text{W}_2\text{C} \\ \text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C} \\ \text{Ni}_3\text{W}_3\text{C} - \text{Ni}_4\text{W}_2\text{C} \\ \text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{C} \\ \text{V}_3\text{Zr}_3\text{C} \\ \text{Cr}_3\text{Nb}_3\text{C} \\ \text{Mn}_3\text{Mo}_3\text{C} \\ \text{Mn}_3\text{W}_3\text{C} \end{array} \right\} \eta_1$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fe}_2\text{W}_4\text{C} \\ \text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C} \\ \text{Co}_2\text{W}_4\text{C} \\ \text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C} \\ \text{Ni}_2\text{W}_4\text{C} \\ \text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{C} \\ \text{Ti}_2\text{ZnC}_x \quad (x > 1) \\ \text{Zr}_2\text{ZnC}_x \\ \text{Hf}_2\text{ZnC}_x \\ \text{Nb}_2\text{ZnC}_x \end{array} \right\} \eta_2$$

Изоморфные η -карбиды соединения, содержащие один переходный металл

Тройные карбиды

$$\left. \begin{array}{l} (\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{Ta}_3\text{C} \\ (\text{Cr}, \text{Co})_3\text{Ta}_3\text{C} \\ (\text{Cr}, \text{Ni})_3\text{Ta}_3\text{C} \\ (\text{Cr}, \text{Cu})_3\text{Ta}_3\text{C} \\ (\text{V}, \text{Fe})_3\text{Ta}_3\text{C} \\ (\text{V}, \text{Co})_3\text{Ta}_3\text{C} \\ (\text{V}, \text{Ni})_3\text{Ta}_3\text{C} \\ (\text{V}, \text{Ni})_3\text{Nb}_3\text{C} \end{array} \right\} \eta_1$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ni}_2(\text{Ti}, \text{Ta})_4\text{C} \\ \text{Co}_2(\text{Ti}, \text{Ta})_4\text{C} \\ \text{Ni}_2(\text{Ti}, \text{Nb})_4\text{C} \end{array} \right\} \eta_2$$

плюс карбиды переменного состава в легированных сталях

Недавно обнаружены соединения, содержащие алюминий, $\text{Nb}_3\text{MAl}_2\text{C}$ и $\text{Ta}_3\text{MAl}_2\text{C}$, где $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ (существование других аналогичных соединений не вызывает сомнений)

Нитриды

$$\begin{array}{l} \text{Mn}_3\text{Ti}_3\text{N} \\ \text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{N} \\ (\text{Ni}, \text{Co}, \text{Si}) (\text{Mo}, \text{Cr}, \text{W}) (\text{C}, \text{N}) \\ \text{(фазы, выделенные из сплавов на никелевой основе)} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Ti}_2\text{ZnN}_x \\ \text{Zr}_2\text{ZnN}_x \\ \text{Hf}_2\text{ZnN}_x \end{array}$$

(существование других аналогичных соединений не вызывает сомнений)

Оксиды

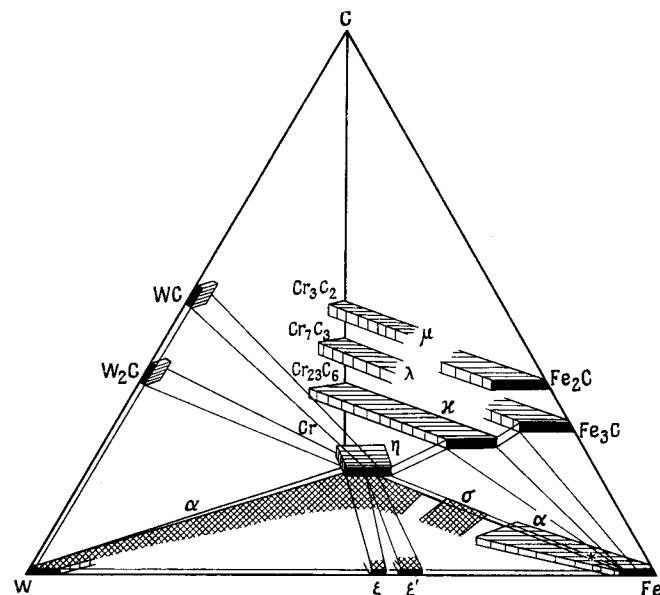
$$\begin{array}{l} \text{Mn}_3\text{Ti}_3\text{O} \\ \text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O} \\ \text{Co}_3\text{Ti}_3\text{O} \\ \text{Ni}_3\text{Ti}_3\text{O} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O} \\ \text{V}_3\text{Zr}_3\text{O} \\ \text{Cr}_3\text{Zr}_3\text{O} \\ \text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{O} \end{array}$$

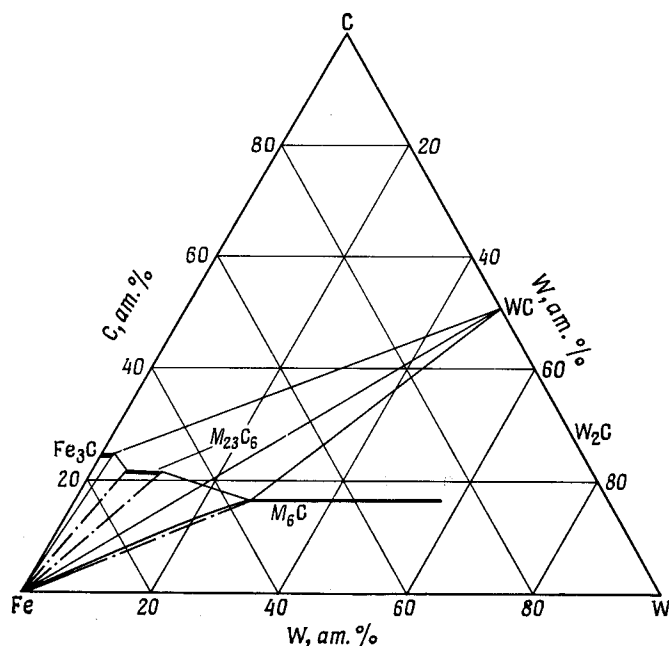
Изоморфные соединения, содержащие вакансии вместо атомов внедрения

$$\begin{array}{lll} \text{Sc}_2\text{Pd} & \text{HfMn} & \text{Hf}_2\text{Rh} \\ \text{Ti}_2\text{Co} & \text{Hf}_2\text{Fe} & \text{Hf}_2\text{Ir} \\ \text{Ti}_2\text{Ni} & \text{Hf}_2\text{Co} & \text{Hf}_2\text{Pt} \end{array}$$

Nb_3Fe_2 (и другие соединения на основе металлов V группы)



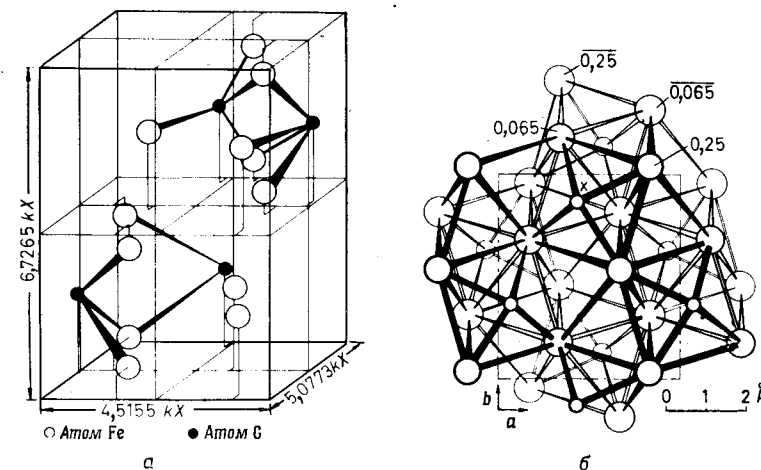
Ф и г. 4.4а. Схематическая модель четверной диаграммы состояния Fe — Cr — W — C (по Гольдшмидту [2а]). Звездочкой показано приблизительное положение быстрорежущих сталей.



Ф и г. 4.4б. Диаграмма состояния системы Fe — W — C при 700° C (по данным Кюо [3а]).
—— равновесное состояние; ---- метастабильное состояние.

Образование этих новых структур из Fe_3C происходит в следующей последовательности: сначала образуется карбид $M_{3,8}\text{C}$ [$M_{23}\text{C}_6$ ($\text{Fe}_{21}\text{W}_2\text{C}_6$)], а затем — карбид $M_6\text{C}$ ($\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$).

Структуры Fe_3C , $M_{23}\text{C}_6$ и $M_6\text{C}$ показаны на фиг. 4.5—4.7. Содержание углерода в этих карбидах последовательно убывает, поскольку атомы углерода в отличие от атомов вольфрама достаточно подвижны,



Ф и г. 4.5. Структура цементита Fe_3C .

а — элементарная ячейка цементита [2b]; б — расположение атомов в Fe_3C [4].

Координаты атомов:

8Fe в положениях $x = 0,333$, $y = 0,183$, $z = 0,065$ (a-положения).

4Fe в положениях $u = -0,167$, $v = 0,040$ (b-положения).

4C в положениях $u_1 = 0,47$, $v = -0,14$ (c-положения).

чтобы диффундировать в поры, существующие в гексагональных слоях решетки W_2C , группируясь предпочтительно вокруг атомов вольфрама. Эти слои переходят на последующей стадии в графитоподобные слои, наблюдаемые в слоистой решетке карбида вольфрама (как показано на фиг. 2.7 и изложено на стр. 54). Фазовые равновесия в этой системе представлены на фиг. 4.4б.

Конечно, на этой довольно схематической диаграмме ¹⁾ железо и вольфрам являются лишь представителями многочисленных ком-

¹⁾ Тем не менее эта диаграмма находит непосредственное практическое подтверждение в результатах современных исследований легированной стали, которые показывают сильное влияние термической обработки на образование η -карбидов. Так, например, в Fe — Mo — C-сталих, закаленных с высоких температур (из области аустенита), при отпуске в интервале средних температур сначала происходит выделение карбида Mo_2C , а затем — η -карбида. В ферритных легированных сталях этот карбид может (но не обязательно) представлять конечный продукт ряда превращений; это зависит в решающей степени от тем-

бинаций элементов, образующих η -карбиды (см. табл. 4.2 и фиг. 4.2). Обычно эти соединения, отличающиеся по стабильности, образуются в тех случаях, когда два атома переходных металлов, больший и меньший, хотя и обладают электронным строением, позволяющим изоморфное замещение (например, в парах Fe — Cr, Fe — V), но не могут этого сделать вследствие неблагоприятного соотношения атомных размеров и низкой энергии активации диффузии. Кроме того, из диагонального расположения металлов, образующих двойные карбиды (фиг. 4.2), явно вытекает, что эти карбиды образуются преимущественно в тех случаях, когда один из металлов является более сильным карбидообразующим элементом, а другой — более слабым. Это означает, что один атом должен обладать более сильной, а другой более слабой связью с углеродом, хотя разница в силе связи не должна быть слишком большой. Еще одно условие, которое уже отмечалось, состоит в том, что металлический атом с более сильной связью должен быть также более крупным и тяжелым.

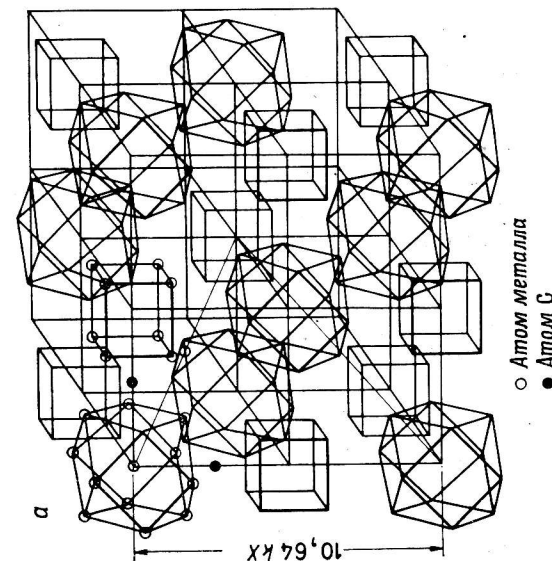
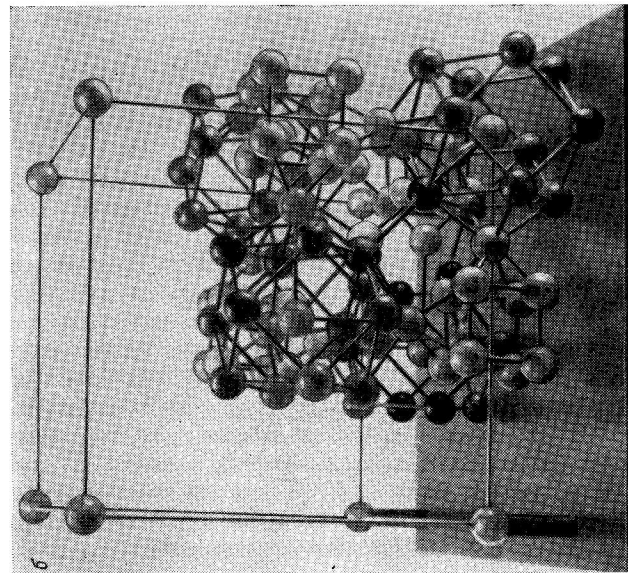
Тенденцию к образованию двойных карбидов, характерную для металлов, расположенных по направлениям D (↗, фиг. 4.2), следует сравнить с тенденцией к образованию твердых растворов между кубическими карбидами для металлов, расположенных по направлениям A , B и C .

Соответствующий размер атомов является хотя и необходимым, но не достаточным условием для образования устойчивого η -карбида, напоминающего в некотором отношении электронное интерметаллическое соединение.

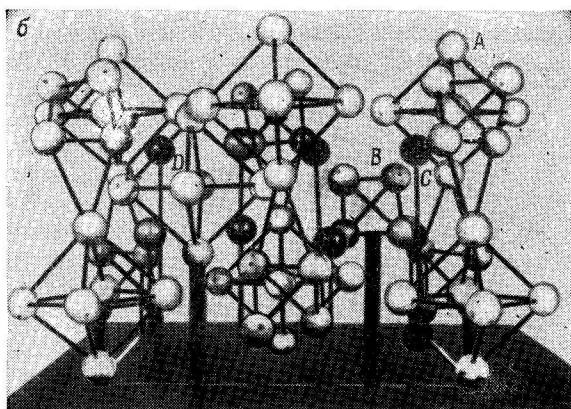
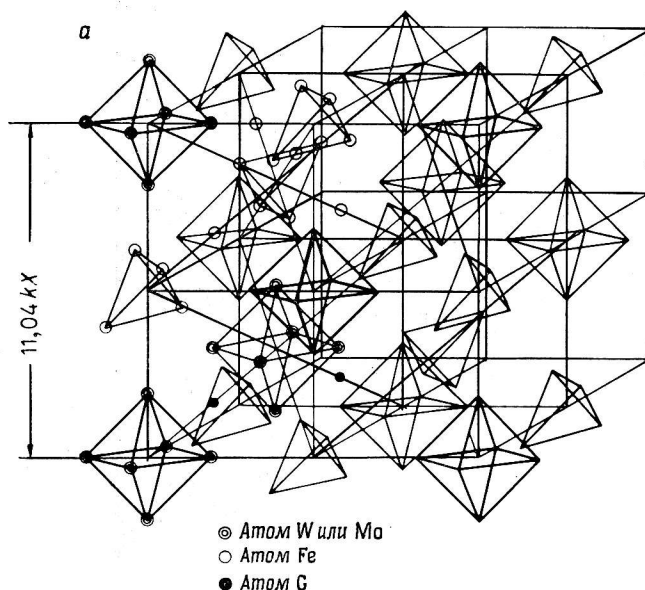
Интересно отметить, что тантал, по-видимому, не участвует в образовании ни одного из истинных двойных карбидов, известных до сих пор, однако он может участвовать в образовании «тройных карбидов» в соответствующей комбинации с двумя элементами первого длинного периода. Таким образом, для участия тантала в образовании этих карбидов необходимы титан, ванадий или хром. Кроме того, весьма вероятно существование η -карбидов, содержащих Nb, Zr или Hf, хотя сведения об этом пока отсутствуют.

В табл. 4.2 приведены также все известные η -нитриды и η -окислы, причем этот перечень, несомненно, будет продолжен. Соединения типа η -карбидов можно разделить на две тесно связанные структурные подгруппы, обозначаемые η_1 и η_2 . Они отличаются относительным количеством металлических атомов большего и меньшего размера: η_1 ($A_4B_2C - A_3B_3C$), η_2 (A_2B_4C), где A — атомы металлов первого длинного периода (Ni, Co, Fe и, возможно, Mn, Cr и даже V

пературы и содержания легирующих элементов. Как осуществляется подобная реакция, было продемонстрировано в исследовании, выполненном в Шеффилдском университете [5], где методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что выделение происходит преимущественно на линиях дислокаций. Недавно было проведено аналогичное исследование превращения $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ [6].



Фиг. 4.6. Структура карбида $M_{23}C_6$.
 α — элементарная ячейка (Cr, Fe, W, Mo) $_{23}C_6$ [2b]; б — пространственная модель этой структуры.
 Координаты атомов в $M_{23}C_6$ (Cr $_3$ C $_6$, Fe $_{21}$ W $_2$ C $_6$):
 4Cr в положениях 000 (a-положения);
 32Cr в положениях $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ (e-положения);
 8Cr в положениях $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ (e-положения);
 48Cr в положениях $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ (h-положения);
 24Cr в положениях $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ (h-положения).



Ф и г. 4.7. Структура карбида M_6C (η -карбида).

a — элементарная ячейка $Fe_4(W, Mo)_2C$ [$Fe_3(W, Mo)_3C$] [2b]; b — модель структуры η -карбида ($1/4$ элементарной ячейки): A — атомы W, Mo или Fe, беспорядочно расположенные в вершинах октаэдров; B — атомы Fe (в вершинах тетраэдров); C — атомы W или Mo; D — атомы углерода.

Координаты атомов:

16Fe в положениях $1/8 \ 3/8 \ 7/8$; $1/8 \ 5/8 \ 1/8$; $7/8 \ 3/8 \ 1/8$; $7/8 \ 5/8 \ 7/8$ (d -положения).

32Fe в положениях iii ; $1/4 - u$, $1/4 - u$, $1/4 - u$; iii ; $1/4 - u$, $1/4 - u$, $u + 1/4$; $1/4 - u$, $u + 1/4$; iii ; $u + 1/4$, $u + 1/4$, $1/4 - u$ (e -положения, $u = -0,175$).

32W и 16Fe, беспорядочно распределенные в положениях $v00$; $1/4 - v$, $1/4$, $1/4$; $v00$; $v + 1/4$, $1/4$, $1/4$; $0v0$; $1/4 - v$, $1/4$; $0v0$; $1/4$, $v + 1/4$, $1/4$; $00v$; $1/4$, $1/4$, $1/4 - v$; $00v$; $1/4$, $1/4$, $v + 1/4$ (f -положения, $v = 0,195$). 16C в положениях $1/8 \ 1/8 \ 1/8$; $1/8 \ 3/8 \ 3/8$; $3/8 \ 1/8 \ 3/8$; $3/8 \ 3/8 \ 1/8$ (c -положения).

и Ti), а B — атомы металлов второго и третьего длинных периодов (Mo, W, Nb, Zr и, возможно, Ta и Hf)¹⁾. Следовательно, периоды кристаллической решетки η_2 всегда больше, чем периоды для η_1 .

На фиг. 4.7 показаны кристаллическая структура и модель элементарной ячейки η -карбида (η_1), а также приведены координаты атомов. Элементарная ячейка содержит 112 атомов, из них 96 металлических и 16 атомов углерода. Кристаллическая структура состоит из октаэдров и тетраэдров²⁾. Первые заняты беспорядочно расположенными атомами A и B , а вторые — только атомами A , хотя существуют еще дополнительные положения для атомов A в промежутках между октаэдрами и тетраэдрами. Атомы углерода расположены посередине между центрами каждых двух октаэдров, что приводит в случае карбида Fe_3W_3C к окружению каждого атома углерода шестью металлическими атомами, преимущественно атомами вольфрама (см. также фиг. 4.9). Такая структура по существу аналогична известной структуре W_2C даже в отношении межатомных расстояний. Однако в решетке η_1 имеет место незначительное сжатие, связанное с частичным замещением вольфрама железом в октаэдрах. Возможность подобного замещения решетки объясняет также наличие области гомогенности в η -структурах (например, $Fe_3W_3C \leftrightarrow Fe_4W_2C$).

Расположение атомов в η_2 -карбидах такое же, как в η_1 -карбидах [7, 8], за исключением того, что атомы A занимают некоторые из 32 положений, обозначенных на фиг. 4.7 через (e), а атомы B — некоторые из 48 положений (f) и 16 положений (d).

Из табл. 4.2 видно, что существует реальная возможность взаимного замещения переходных металлов (частичного или полного)

¹⁾ Атомы V и Ti, т. е. элементов, являющихся сильными карбидообразователями, соответствуют не атомам типа A , а атомам типа B . В отношении ванадия это экспериментально показано в работе Н. Т. Чеботарева (Известия АН СССР, серия физическая, 15, вып. 1, стр. 39—43, 1951) при исследовании структуры карбида быстрорежущей стали, содержащей ванадий. В этой же работе показано, что хром как менее сильный карбидообразующий элемент в структуре карбида Fe_2W_2C может замещать как вольфрам, так и железо.

Состав такого карбида можно описать формулой $(Fe, Cr)_2(W, V, Cr)_2C_{1-x}$, где x — дефицит углерода. — Прим. ред.

²⁾ Структура η -карбида состоит из 8 основных октаэдров, образуемых 48 атомами W. Сочетаясь между собой, они образуют 16 промежуточных октаэдров; 32 атома Fe образуют 8 тетраэдров. Кроме того, 16 атомов Fe заполняют промежутки между октаэдрами и тетраэдрами.

Как показано в работе [84], атомы C сначала заполняют центры основных октаэдров. Образуется структура Fe_8W_6C (в элементарной ячейке содержится $48W + 48Fe + 8C$).

После заполнения углеродом 8 основных октаэдров происходит заполнение 16 промежуточных октаэдров. Возникает структура Fe_2W_2C (в элементарной ячейке содержится $48W + 48Fe + 24C$). Заполнение только 16 промежуточных октаэдров, что соответствует структурной формуле Fe_3W_3C , является невозможным — структура «рассыпается».

Дефицит по углероду возникает вследствие неполного заполнения как основных, так и промежуточных октаэдров. — Прим. ред.

в η -карбидах; аналогично существует возможность замещения углерода азотом или кислородом¹⁾ для соответствующей комбинации металлических атомов. То обстоятельство, что структура η -карбида допускает изменение состава в широких пределах, имеет большое практическое значение. Благодаря этому карбиды, присутствующие в качестве структурных составляющих в сталях и сплавах тугоплавких металлов, действуют как растворители; кроме того, это позволяет использовать рассматриваемые соединения для различных практических целей. Весьма интересно также, что кремний, по данным автора, может входить в состав η -карбида как элемент замещения или внедрения. Совсем недавно число соединений на основе η -карбида было пополнено некоторыми соединениями, в которые, помимо переходных металлов, входит алюминий [13, 14]. Способность к взаимному замещению металлов присуща также η -окислам, например имеющим состав приблизительно от M_3Ti_3O до M_2Ti_4O , где M может быть Mn, Fe, Co или Cu в различных соотношениях [15]. Особый интерес представляет замещение $C \leftrightarrow O$ в η -структуре, благодаря которому возможен непрерывный переход от карбида к оксиду по мере удаления от внутренних областей материала к его поверхности, а также «фиксирование» кристаллической структуры оксида.

Что касается физических и технологических характеристик, то можно отметить, что η -карбид имеет высокую твердость и обладает рядом привлекательных свойств, аналогичных свойствам более тугоплавких карбидов металлов IV—VI групп, не говоря уже о его положительной роли в качестве структурной составляющей. Так, например, он имеет чрезвычайно высокий коэффициент термического расширения (близкий к коэффициенту термического расширения железа), хорошее сопротивление окислению, высокую коррозионную стойкость в кислотах и в отличие от более тугоплавких карбидов обладает способностью к «самозалечиванию» и спеканию при сравнительно низких температурах [16].

Карбид $M_{23}C_6$. Важное значение имеет карбид $M_{23}C_6$, который занимает промежуточное положение между η -карбидом и цементом. Этот карбид фактически может быть карбидом одного элемента (в отличие от η -карбидов), например $Cr_{23}C_6$, но может быть и двойным карбидом, например $Fe_{21}W_2C_6$. Карбид $M_{23}C_6$ занимает ключевую позицию не только в карбидной системе, но также

¹⁾ К этому следует добавить «вакансиями», поскольку соотношение между атомами металла и углерода не обязательно соответствует стехиометрическому соотношению « M_6C », а может смещаться в сторону более высоких содержаний металла, т. е. могут существовать η -интерметаллические соединения, в которых содержание атомов внедрения незначительно или равно нулю. Такие соединения действительно обнаружены [2с, 9—11] (ср. табл. 4.2).

Универсальность структуры η -карбида как основного соединения, в котором одни элементы могут замещать другие в широких пределах, можно проиллюстрировать на примере фазы состава $(Ni_{0,58}Co_{0,3c}Si_{0,12})_3(Mo_{0,41}W_{0,07}Cr_{0,44})_3$ [12].

и в системе фаз, образующихся в легированных сталях, в частности в нержавеющей стали и многих других сталях, содержащих хром.

Из металлов, карбиды которых показаны на фиг. 4.2, хром (и наряду с ним марганец) отличается тем, что каждый из его трех карбидов имеет сложную структуру, близкую к структуре одного из смежных типов карбидов, но не идентичную ей: $Cr_{23}C_6$ — кубическую, как у VC и аустенита; Cr_7C_3 — гексагональную, как у карбидов типа Mo_2C ; Cr_3C_2 — ромбическую, как у цементита.

На фиг. 4.6 показана кубическая элементарная ячейка $M_{23}C_6$ [16] с указанием координат атомов. Эта ячейка представляет собой гранцентрированный куб с ребром $a = 10,638 \text{ кХ}$ (для $Cr_{23}C_6$) и содержит 92 атома металла и 24 атома углерода. Элементарную ячейку можно разделить на 8 октантов (на модели показан только один октант), в каждом из которых вершины окружены попеременно кубооктаэдрами [48 h -положений (по терминологии Вестгрена)] и простыми кубами (32 f -положения). Кроме того, атомы металла могут занимать еще центры кубооктаэдров (4 a -положения — вершины рассматриваемой элементарной ячейки) и один наиболее просторный центр каждого октанта (8 c -положения).

Координаты атомов в структурах Cr_7C_3 и Cr_3C_2 приведены в табл. 4.3. Карбид типа $M_{23}C_6$ может служить наглядной иллюстрацией того, как кристаллографические закономерности определяют пределы изменения фактического состава карбидов. Например, в чистом карбиде хрома $Cr_{23}C_6$ железо может в широких пределах

Таблица 4.3

Координаты атомов в карбидах Cr_7C_3 и Cr_3C_2 по данным Вестгрена [16b] и Хеллборна и Вестгрена [17]
Данные для карбида $Cr_{23}C_6$ см. на фиг. 4.6

Cr_7C_3 (56 атомов Cr, 24 атома C на элементарную ячейку); тригональная сингония

2Cr: $1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, 1/2 + z; z = 3/4$

30Cr: $x\bar{x}z; 2\bar{x}xz; x2xz; \bar{x}, x, 1/2 + z; 2x, x, 1/2 + z; \bar{x}, 1/2 + z,$

где для 5 положений атомов $x_1 = 0,06, z_1 = 1/3; x_2 = 1/6, z_2 = 3/4; x_3 = 0,23, z_3 = 1/4; x_4 = 0,27, z_4 = 3/4; x_5 = 0,56, z_5 = 0$

24Cr: $xuz; y - x, \bar{x}, z; \bar{y}, x - y, z; \bar{x}, \bar{y}, 1/2 + z; x - y, x, 1/2 + z;$

$y, y - x, 1/2 + z; \bar{x}, y - x, 1/2 + z; y, x, 1/2 + z; x - y, \bar{y}, 1/2 + z;$

$x, x - y, z; \bar{y}, \bar{x}, z; y - x, y, z,$

где для 2 положений атомов $x_{Cr_5} = 0,27, y_{Cr_5} = 0,04, z_{Cr_5} = 1/4;$

$x_{Cr_6} = 0,44, y_{Cr_6} = 0,06, z_{Cr_6} = 1/2$

12C: 2 положения атомов $x\bar{x}z$ и т. д., где $x_{C_1} = 0,10, z_{C_1} = 0; x_{C_2} = 0,40, z_{C_2} = 0$

12C: xuz и т. д., где $x_{C_3} = 0,40, y_{C_3} = 0,10, z_{C_3} = 1/2$

Продолжение табл. 4.3

Cr₃C₂ (12 атомов Cr, 8 атомов C на элементарную ячейку); ромбическая сингонияКоординаты атомов Cr и C соответствуют 4-кратному положению (c) пространственной группы D_{2h}^{16} :

$$xy^{1/4}; \overline{xy}^{3/4}; 1/2 - x, 1/2 + y, 1/4; 1/2 + x, 1/2 - y, 3/4.$$

Значения x и y соответственно равны:

$$4\text{CrI: } x_{\text{CrI}} = 0,406, y_{\text{CrI}} = 0,03$$

$$4\text{CrII: } x_{\text{CrII}} = -0,230, y_{\text{CrII}} = 0,175$$

$$4\text{CrIII: } x_{\text{CrIII}} = -0,070, y_{\text{CrIII}} = -0,150$$

$$4\text{CI: } x_{\text{CI}} = 0,109, y_{\text{CI}} = -0,100$$

$$4\text{CII: } x_{\text{CII}} = -0,057, y_{\text{CII}} = 0,217$$

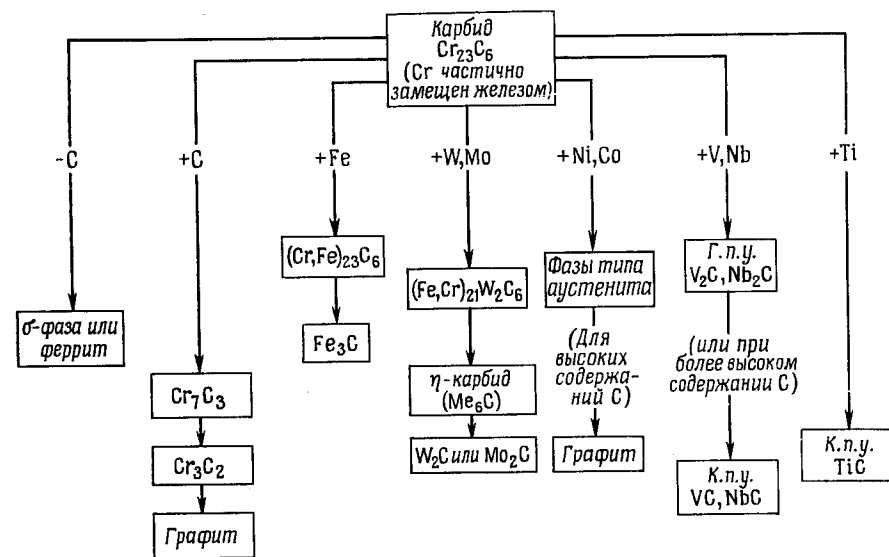
замещать хром; при этом кубооктаэдры (h -положения) остаются занятыми в основном атомами Cr, а имеющие меньший размер атомы Fe занимают преимущественно кубические f -положения. Такое замещение $\text{Cr} \rightarrow \text{Fe}$ может продолжаться до тех пор, пока атомы Fe не займут все доступные для них положения, что соответствует замещению около 30 ат. % Cr. Начиная с этого момента, для дальнейшего растворения железа в карбиде необходимо присутствие в кристаллической решетке *некоторого* количества W (или Mo). Это объясняется тем, что при чрезмерном замещении хрома железом центры октантов (c -положения) становятся слишком просторными для атомов Fe или Cr и для их заполнения необходимы более крупные атомы W или Mo.

На диаграмме четверной системы Fe—Cr—W—C (см. фиг. 4.4a) этому отвечает наличие области гомогенности на основе Cr₂₃C₆, идущей со стороны тройной системы Cr—Fe—C при соотношении Fe/Cr, соответствующем заполнению всех f -положений атомами железа (около 30/70). Это приводит к образованию «языка» $M_{23}C_6$, проходящего через модель четверной системы к составу Fe₂₁W₂C₆, не содержащему Cr. В этом случае окончательное содержание W или Mo опять-таки определяется, очевидно, количеством имеющихся c -положений (8 из 92 атомов металла). Избыточное количество W способствует стабилизации η -карбида Fe₄W₂C₆ как следующего карбида с более высоким содержанием W.

При всех рассмотренных изоморфных замещениях атомов металла ни содержание C в карбиде, ни положения его атомов не изменяются, однако избыток Fe приводит к переходу этого карбида в цементит. Эти зависимости можно также представить в более общем виде, как показано на фиг. 4.8.

Прежде чем перейти к дальнейшему обсуждению, полезно рассмотреть расположение атомов металла вокруг атома углерода не только в карбиде $M_{23}C_6$, но и в родственных карбидах M_6C , M_3C (цементит) и других. Расположение металлических атомов в этих

карбидах показано на фиг. 4.9. В карбиде $M_{23}C_6$ каждый атом углерода окружен восемью атомами металла (расположенными по вершинам четырехугольной антипризмы) (фиг. 4.6), в то время как во всех прочих карбидах атом углерода окружен шестью металлическими атомами. Однако в последнем случае существует два типа расположения атомов металла: а) по вершинам призмы (основания — одинаково ориентированные треугольники) и б) по вершинам антипризмы (основания — противоположно ориентированные треугольники) (фиг. 4.9). Как видно из структур, показанных на фиг. 4.9,

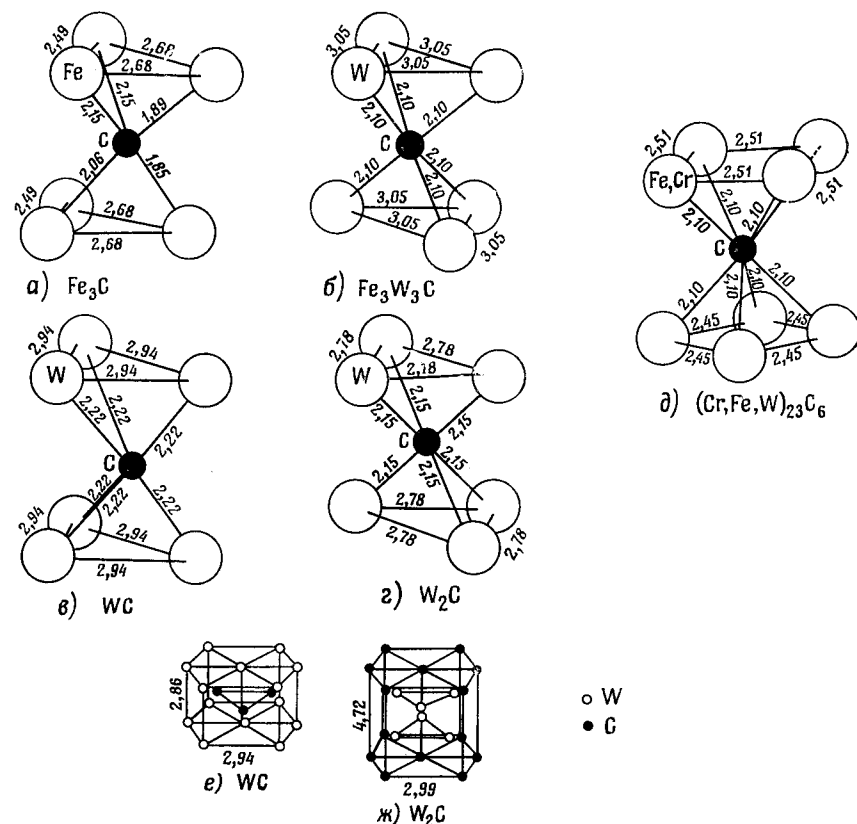


Фиг. 4.8. Фазовые превращения карбида Cr₂₃C₆ (высокохромистая сталь).
К. п. у. — кубический плотноупакованный.

к типу а) относятся карбиды Fe₃C и WC, а к типу б) — η -карбид и W₂C. Этот факт заслуживает внимания, поскольку он показывает, что уже в Fe₄W₂C атомы углерода располагаются так же, как в W₂C, предпочитая находиться в окружении атомов W, а не Fe; это согласуется с представлением о Fe₄W₂C как переходной стадии к образованию карбида вольфрама.

Для двух чистых карбидов вольфрама переход WC → W₂C сопровождается инверсионным изменением в расположении атомов металла вокруг атома C: а) → б). Окружение типа а) наблюдается также в кубических карбидах, например в структуре VC, NbC и др.; переход от кубической к гексагональной структуре, как, например, в случае NbC → Nb₂C, обычно сопровождается соответствующим изменением координации атомов C: а) → б). Наблюдаемое в карбиде

$M_{23}C_6$ аналогичное расположение восьми атомов металла вокруг атома углерода в виде антипризмы можно рассматривать как гибридное состояние между расположениями а) типа Fe_3C и б) типа M_6C , поскольку по составу этот карбид, действительно, занимает промежуточное положение.



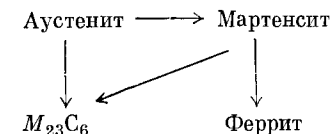
Фиг. 4.9.

а — д — расположение атомов металла вокруг атома углерода в карбидах железа, хрома и вольфрама; е и ж — элементарные ячейки карбидов WC и W_2C [2б].

Причина, по которой общее содержание углерода в этой последовательности карбидов ($M_3C \rightarrow M_{3.8}C \rightarrow M_6C$) должно уменьшаться, естественно, вытекает из наблюдаемых кристаллических структур: она непосредственно связана с уменьшением количества мест для атомов внедрения в кристаллической решетке. Все отмеченные кристаллографические зависимости находят отражение на диаграмме состояния (см. фиг. 4.4).

Между структурами карбида $M_{23}C_6$ и аустенита имеется определенная взаимосвязь, обеспечивающая возможность быстрого выделения или повторного растворения карбида в аустенитной матрице, как это обычно и наблюдается на практике. В структурном отношении кубооктаэдры в $M_{23}C_6$ (*h*-положения) можно рассматривать как «гибридную конфигурацию» между гранецентрированным и объемноцентрированным кубами, т. е. как гранецентрированный куб, в котором введение дополнительного атома в центр куба привело к такому смещению «наружу» атомов, расположенных в центре граней, что расстояния всех атомов от центрального атома стали одинаковыми. Следовательно, в результате введения или удаления одного атома металла можно получить аустенито- или ферритоподобное скопление атомов в структуре собственно карбида. Простые кубы (*f*-положения), которые в этом карбиде чередуются с кубооктаэдрами, можно превратить в объемноцентрированные кубы путем смещения остающихся восьми атомов, занимающих *c*-положения, из центров октантов в центры простых кубов (*f*). Эти «операции» обуславливают общее количество атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку¹⁾. *c*-Положения — это положения, занятые крупными атомами W и Mo, для которых пространство внутри простых кубов (*f*) было бы недостаточным. При незначительном обезуглероживании карбида начинается переход либо к о. ц. к.-структуре (растворы Cr, Fe, W), либо к структуре σ -фазы.

Превращения, протекающие в стали. Эти превращения имеют непосредственное отношение к связи карбида $M_{23}C_6$ с α - или γ -матрицей. В случае процессов распада, например при распаде аустенита в некоторых нержавеющих сталях, карбид $M_{23}C_6$ можно рассматривать как еще одну устойчивую фазу в противоположность мартенситу. Во многих аустенитных или полуаустенитных сталях при высоких температурах зарождается карбид $M_{23}C_6$, а при более низких температурах происходят превращения типа



Эти превращения не обязательно связаны со значительной диффузией атомов (за исключением атомов углерода). Они могут протекать с когерентным сопряжением кристаллических решеток и в различной степени для разных областей решетки.

¹⁾ Эти смещения, конечно, не обязательно соответствуют реальным смещениям, происходящим в процессе образования карбида, однако они помогают, по крайней мере формально, выявить связь с α - и γ -матрицами, а также с другими карбидами.

Аналогичные соображения можно высказать и в отношении других карбидов; карбид $M_{23}C_6$ был рассмотрен несколько более подробно в качестве иллюстрации. Так, например, в высокохромистых сталях (например, в стали, содержащей 12% Cr и 1% C) в зависимости от термической обработки может выделяться любой из трех карбидов $M_{23}C_6$, M_3C и M_7C_3 [(Cr, Fe) $_{23}C_6$, (Fe, Cr) $_3C$, (Cr, Fe) $_7C_3$]. В ферритных сталях с низким содержанием хрома при закалке из области аустенита образуется структура [цементит + мартенсит], а при отжиге — [$M_{23}C_6$ + феррит].

Кристаллическая структура Fe_3C с координационным числом 12, сходная со структурой аустенита, в этом случае может играть роль переходной структуры, которая спонтанно образуется (сравнительно легко), прежде чем реализуется более сложный процесс образования $M_{23}C_6$. Еще одним карбидом, который можно получить в результате определенной низкотемпературной термической обработки в стабильной или метастабильной форме в зависимости от состава (например, содержания Cr или C), является M_7C_3 . Какое именно превращение будет иметь место в том или ином случае, зависит от типа металлов, использованных для легирования, их атомных размеров, номера группы, количественного соотношения между ними (например, Fe/Cr/Mo/W) и, конечно, отношения M/C .

Отмеченное сильное влияние термической обработки на тип карбида, образующегося в данной стали, можно показать на одном примере [18], в котором зависимость типа карбида от диффузии выражена особенно отчетливо. При отпуске мартенситных сталей, содержащих 4–6% Cr и 0,35–0,5% C, при различных температурах образуются разные карбиды: Fe_2C при 316° C, Fe_3C при 427° C, Fe_3C + Cr_3C_2 при 538° C, Cr_7C_3 при 583° C и выше.

Подобных примеров можно привести много. Однако существенное значение имеет то обстоятельство, что, хотя при более высоких температурах отпуска образуется карбид хрома, который является истинно равновесной фазой, при более низких температурах образуются менее устойчивые карбиды железа, поскольку углерод, освобождаясь при распаде мартенсита, соединяется с непосредственно окружающими его атомами железа; для образования более устойчивого карбида хрома необходима гораздо более значительная степень диффузии атомов хрома. Аналогичные эффекты преобладают и в более сильно легированных сталях (например, содержащих Mo, W, V); образование более устойчивого карбида в них может быть временно задержано за счет образования менее устойчивого карбида, в состав которого легирующие элементы с более значительными атомными размерами не могут войти, несмотря на их большее сродство к углероду, вследствие их недостаточной диффузионной подвижности. Для многих легированных сталей эта сложная связь между скоростями диффузии и устойчивостью карбида является главной причиной сильной зависимости свойств от термической обработки.

В случае сталей с высоким содержанием W или Mo, например быстрорежущих сталей, аналогичные соображения применимы к образованию карбида M_6C ; конкурирующей нестабильной фазой является в данном случае карбид $M_{23}C_6$.

Образование перлита, бейнита и других подобных структур, несомненно, тесно связано со всеми рассмотренными выше эффектами. Этот вопрос будет дополнительно обсужден в последующих разделах.

Даже в пределах одной частицы карбидного включения в стальной матрице может иметь место химическая неоднородность. Так, например, частица M_6C может иметь устойчивый (микро)градиент содержания W от центра к поверхности, соответствующий изменению состава в пределах Fe_4W_2C — Fe_3W_3C , что подтверждается изменением параметров кристаллической решетки по сечению частицы. В результате обезуглероживания также может возникать градиент содержания углерода; в предельном случае наличие этого градиента будет приводить к переходу к какому-либо промежуточному соединению или матричной фазе, например 1) $M_6C \rightarrow Fe_3W_2$ (μ -фаза), или 2) $M_{23}C_6 \rightarrow FeCr$ (σ -фаза), или 3) $Fe_3C \rightarrow$ феррит. Фактический характер перехода, несомненно, определяется структурными соотношениями и скоростями диффузии ¹⁾.

Некоторые другие двойные карбиды. Хотя наибольшее практическое значение имеют, по-видимому, двойные карбиды M_6C и $M_{23}C_6$, существует ряд других важных двойных карбидов. Состав некоторых из этих карбидов вначале не был точно установлен, как, например, для M — Fe — W-карбида « M_6C_6 » ²⁾, обнаруженного Куо [3b]. Еще один двойной карбид $Co_3W_9C_4$ был обнаружен [22] при исследовании системы Co — W — C (фиг. 4.10). Он, очевидно, связан с двумя η -карбидами. Существование этого карбида, между прочим, также согласуется с правилом диагонального расположения металлов-компонентов, справедливым для η -карбидов (фиг. 4.2), и позво-

¹⁾ Адельсольд, Санделин и Вестгрен [19] в своей первой работе, посвященной открытию η -карбида в быстрорежущей стали, отмечают, что при нагреве до весьма высоких температур этот карбид разлагается с образованием WC из Fe_3W_3C и Mo_2C из Fe_3Mo_3C . Это положение в несколько видоизмененном виде (см. далее) согласуется с результатами последних исследований состава легированных сталей.

²⁾ Структура и состав карбида M_6C_6 , обнаруженного Куо, были недавно определены Дайсоном и Эндрюсом [20]. Карбид имеет формулу Fe_2MoC , т. е. стехиометрически соответствует M_3C , как и цементит. Действительно, он образуется из цементита и имеет увеличенную ромбическую элементарную ячейку с $a = 16,27_6$, $b = 10,03_4$ и $c = 11,32_3$ Å. Он представляет промежуточную фазу между Fe_3C и η -карбидом M_6C и, очевидно, должен соответствовать, как указывает Эндрюс, последовательности превращений в легированных сталях, содержащих Mo. Весьма вероятно, что существует аналогичный карбид, содержащий W вместо Mo, и что карбид Fe_2MoC является лишь первым представителем целого семейства изоморфных карбидов (а также нитридов?), хотя другие такие карбиды пока не обнаружены. Дальнейшее исследование состава и межплоскостных расстояний карбида M_6C_6 провели Кадек и сотр. [21].

(фиг. 4.1). В γ -твердом растворе одновременно возникают зародыши цементита и мартенсита.

Отмеченные связи между аустенитом, цементитом и мартенситом непосредственно проявляются в микроструктуре стали, например перлите или бейните. Изменяя термическую обработку и диффузионную подвижность С и Fe при определенных температурах, можно получить все эти три структуры одновременно и в различных стадиях развития. Это структурное состояние, полученное после охлаждения из области аустенита, характеризуется целым набором микроструктур, состоящих из Fe_3C , феррита, мартенсита и остаточного аустенита, а также такими переменными факторами, как содержание углерода, скорость охлаждения, время выдержки при различных температурах и т. д. Каждая из полученных структур играет важную роль в металловедении черных металлов и обладает определенными физическими свойствами, отличающимися от свойств других структур.

Следует напомнить, что в результате охлаждения из области аустенита могут получаться следующие структуры:

1) *перлит* — при температурах несколько ниже эвтектоидной и относительно низких скоростях охлаждения;

2) *бейнит* — при изотермических выдержках в интервале промежуточных температур и

3) *мартенсит* с карбидами отпуска — при низких температурах.

Все эти (и другие) микроструктуры представляют по существу тонкую структуру матрица + цементит, соответствующую различным стадиям распада аустенита и различным размерам структурных составляющих — от близкого к атомным до нескольких микрон. Это еще раз свидетельствует о неразрывной связи между карбидом и матрицей, которая, несомненно, найдет широкое применение в сталях.

В свете вышеизложенного особый интерес вызывает структура самого цементита, которая будет рассмотрена далее, и ее связь с аустенитом, ферритом и другими карбидами. Структура цементита была расшифрована Липсоном и Петчем [4], хотя его элементарная ячейка и положения атомов железа были установлены ранее [1с, 24]. Положения атомов углерода долгое время оставались неясными и наконец были окончательно установлены в результате тщательного гармонического анализа Фурье. Пространственное расположение атомов Fe и C в цементите показано на фиг. 4.5. Атомы углерода располагаются в центре незначительно искаженных треугольных призм, образованных шестью атомами железа (фиг. 4.9). На фиг. 4.5б пунктирным прямоугольником показана ромбическая элементарная ячейка и приведены координаты 16 атомов (12 атомов Fe и 4 атомов C), охватывающих две элементарные ячейки аустенита¹⁾.

¹⁾ Точные значения периодов элементарной ячейки Fe_3C составляют [25]: $a = 4,515$, $b = 5,078$, $c = 6,728$ кХ (ср. с данными табл. 4.1).

Структура цементита характеризуется почти плотной упаковкой атомов железа с заполнением пор кристаллической решетки атомами углерода и в этом отношении весьма близка к структуре аустенита, при распаде которого она образуется ($\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$). Механизм этого превращения трудно представить во всех деталях, и его ни в коем случае нельзя считать окончательно установленным, однако кристаллическую решетку цементита можно получить из решетки аустенита, по крайней мере формально, в результате введения в последнюю атома углерода и сдвига гексагональных атомных сеток (111) в γ -решетке с образованием незначительных складок на этих плоскостях. Тот факт, что расположение атомов железа в структуре Fe_3C более близко к их расположению в γ -Fe, чем в α -Fe, весьма важен для понимания значительно большей растворимости Fe_3C в γ -Fe. Он тесно связан с образованием мартенсита как промежуточной стадии и искажениями решетки, возникающими в результате подавления зарождения истинного Fe_3C .

Представляет интерес также следующий вопрос. Как видно из диаграммы состояния Fe — C (фиг. 4.1), при температуре выше точки плавления растворимость углерода в железе равна 25 ат.%, т. е. соответствует составу Fe_3C . Это указывает на то, что даже в расплаве существуют скопления молекул Fe_3C . При дальнейшем повышении температуры растворимость углерода в расплаве возрастает, достигая при 2200°C максимального значения 33 ат.%, что соответствует составу Fe_2C . Другими словами, твердый графит находится в равновесии с насыщенным углеродом жидким железом, которое, по-видимому, уже содержит карбидоподобные образования. Аналогичная картина наблюдается в системах Ni — C и Co — C (фиг. 4.1). Было высказано предположение о существовании в жидком металле коллоидных растворов карбида железа, а также (при более высоких содержаниях углерода) графита [26]. Однако это предположение вызывает возражения некоторых исследователей [27], отрицающих наличие особых состояний в жидких растворах при содержаниях углерода, соответствующих Fe_3C и Fe_2C . В качестве необходимого условия образования определенной конфигурации атомов углерода в жидком железе выдвигали существование в жидкости «микрон неоднородностей» или обогащенных углеродом молекулярных групп типа мицелл.

Ввиду метастабильности Fe_3C его структуру вполне можно рассматривать кинетически как переходную стадию к равновесному состоянию Fe — графит. Диффузия углерода, необходимая для полного отделения γ - или α -матрицы и образования графита, не может осуществляться достаточно быстро, поскольку связь металл — углерод в железе еще довольно сильна. Для кобальта и никеля эта связь становится настолько слабой, что сразу происходит графитизация, хотя существуют очень неустойчивые карбиды Co_3C и Ni_3C .

Карбид железа Fe_2C , впервые описанный Хэггом [28] и изученный затем Джеком [29a], также имеет ромбическую структуру, близкую к Fe_3C , и подобно последнему является метастабильным. Периоды элементарных ячеек карбидов Fe_3C и Fe_2C связаны простыми соотношениями: 1) $a_{\text{Fe}_2\text{C}} \approx 2 \times a_{\text{Fe}_3\text{C}}$; 2) $b_{\text{Fe}_2\text{C}} \approx 3 \times b_{\text{Fe}_3\text{C}}$; 3) $c_{\text{Fe}_2\text{C}} \approx c_{\text{Fe}_3\text{C}}$.

Таким образом, 6 элементарных ячеек Fe_3C , собранных вместе, имеют такой же объем (точнее немного меньший), как одна элементарная ячейка Fe_2C . В Fe_2C в этом объеме содержится на 8 атомов железа меньше¹⁾ и на 8 атомов углерода больше, чем в Fe_3C , что хорошо соответствует разности эквивалентных объемов: в Fe_3C 96 атомов (72 Fe, 24 C) занимают 924 kX^3 ; в Fe_2C 96 атомов (64 Fe, 32 C) занимают 934 kX^3 . Следовательно, переход от Fe_3C к Fe_2C не сопровождается существенным расширением или сжатием. В то же время эквивалентный объем 24 элементарных ячеек²⁾ $\gamma\text{-Fe}$ (96 Fe) составляет 1164 kX^3 . Этот вопрос будет дополнительно рассмотрен далее (разд. 4.4).

В качестве примера, характеризующего устойчивость цементита, можно привести следующий эксперимент, проведенный на простой углеродистой стали, содержащей Fe_3C , с целью изучения влияния малых добавок хрома и молибдена. Для исследования были использованы две группы сталей, содержащих от 0 до 0,8% Мо. Стали одной группы не содержали хром, а стали другой группы содержали 0,2% Cr. Рентгеноструктурный фазовый анализ выделенных карбидов показал, что во всех сталях присутствует только Fe_3C . Однако легирование приводило к изменению, во-первых, периодов кристаллической решетки цементита и, во-вторых, ее напряженного состояния.

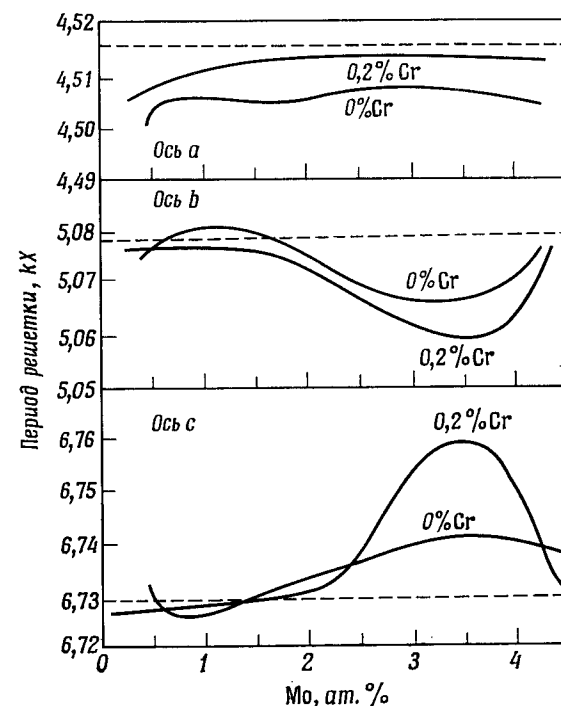
На фиг. 4.11 показано изменение параметров элементарной ячейки a , b и c в зависимости от содержания молибдена. Из графиков видно, что атомы хрома, замещающие железо, вызывают расширение элементарной ячейки. С увеличением содержания молибдена возникают все более значительные искажения решетки, проявляющиеся в увеличении ширины линий на рентгенограммах, и в то время как период a остается сравнительно постоянным, период c увеличивается, достигая максимума, а период b сначала остается постоянным, а затем достигает минимума. Это относится к обоим уровням содержания хрома.

Такое изменение параметров элементарной ячейки объясняется в основном тем, что атомы хрома удобно размещаются в решетке цементита, в то время как более крупные атомы молибдена, хотя и способны к неустойчивому замещению атомов железа в цементите,

¹⁾ В оригинале ошибочно сказано «больше». — Прим. перев.

²⁾ При 910° С, т. е. выше A_3 ; однако (гипотетическое) значение эквивалентного объема при комнатной температуре было бы значительно меньше и приближалось бы к приведенной выше величине.

вызывают сильные искажения кристаллической решетки. Истинному равновесию соответствовало бы образование другого карбида, с более высоким содержанием молибдена [карбида $M_{23}\text{C}_6$, в данном случае $(\text{Fe}, \text{Cr})_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$], и, следовательно, должна иметь место тенденция к выделению такого карбида. Однако в рассматриваемых условиях этот процесс протекает чрезвычайно медленно и не выходит из начальной стадии развития; атомы молибдена удерживаются в решетке



Фиг. 4.11. Изменение периодов решетки цементита в зависимости от содержания хрома и молибдена в стали (неопубликованные данные автора). Пунктирными линиями показаны значения для Fe_3C в нелегированной углеродистой стали

Fe_3C , несмотря на значительные напряжения, обусловленные не только их большим размером, но также возникновением флуктуаций содержания углерода от одной элементарной ячейки к другой, как это имеет место в мартенсите. Атом Мо стремится, по-видимому, создать вокруг себя такое же расположение атомов С, как в карбиде $M_{23}\text{C}_6$, где атом С имеет 8 ближайших соседних атомов металла (ср. с фиг. 4.9 и предшествующим обсуждением) вместо 6, что приводит к соответствующему смещению атомов Fe и сильным искажениям решетки.

Чрезвычайно важное значение имеет тот факт, что оба металла VI группы — хром и молибден, которые обычно стабилизируют карбиды, — оказывают противоположное влияние на цементит: хром повышает устойчивость цементита (по сравнению с метастабильным цементитом, содержащим только железо), а молибден уменьшает устойчивость цементита, способствуя образованию другого карбида; этот карбид, образовавшись, может растворять дополнительное количество хрома. Все это, как было отмечено ранее, отражается в кристаллической структуре следующего по составу карбида $M_{23}C_6$. Приведенный пример иллюстрирует также важное явление, часто наблюдаемое для двух фаз внедрения. Марганец занимает здесь промежуточную позицию в отношении стабилизации цементита, поскольку он «поддерживает большинство», т. е. при избытке железа образует структуру Mn_3C , а при избытке хрома — структуру $Mn_{23}C_6$ или Mn_7C_3 . Из этой промежуточной позиции марганца вытекают также другие последствия, которые будут рассмотрены ниже.

Наряду с описанными выше свойствами цементита интересно также остановиться на его точке Кюри. Она соответствует температуре 210°C (для $\text{Fe } 768^\circ \text{C}$), но сильно зависит от состава. Было показано [30], что с увеличением содержания марганца в твердом растворе точка Кюри Fe_3C понижается по линейному закону. Подобные изменения физических свойств обычно используют в качестве дополнительных данных, позволяющих установить состав карбида.

В более поздней работе [31] положения атомов углерода в Fe_3C (а также в Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и WC) были определены нейтронографическим методом. В работе [32] выделенные частицы цементита исследовались электронографическим методом и было высказано сомнение относительно точности определений положений атомов углерода в предыдущих исследованиях. Важное значение имеет также распределение в цементите атомов металлов, образующих с ним твердые растворы замещения, например хрома, марганца и никеля, расположенных в непосредственной близости около железа в периодической системе элементов (данные для хрома см. в [33]).

Представляет интерес вопрос о том, могут ли частицы цементита в стали испытывать пластическую деформацию (более тугоплавкие карбиды, несомненно, не могут). Электронно-микроскопическое исследование [34] показало, что дело обстоит именно таким образом: в структуре цементита появляются дефекты, плотность которых возрастает с увеличением степени пластической деформации. Наблюдаемые дефекты, как и в матричных α - и γ -фазах, представляют собой дислокации и дефекты упаковки, что служит подтверждением родства цементита с этими фазами. Еще одним интересным аспектом является то, что на изотермическое превращение аустенит $\rightarrow$ феррит + Fe_3C в сплавах системы $\text{Fe} - \text{C}$ в действительности может влиять давление [35, 36]. В связи с этим диаграмму $\text{Fe} - \text{C}$ следует рассматривать лишь как изобарный и, если подойти

более строго, изохронный разрез диаграммы состояния железо — графит.

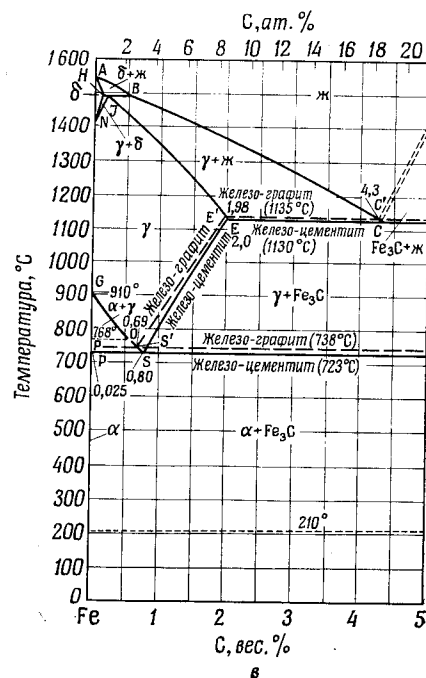
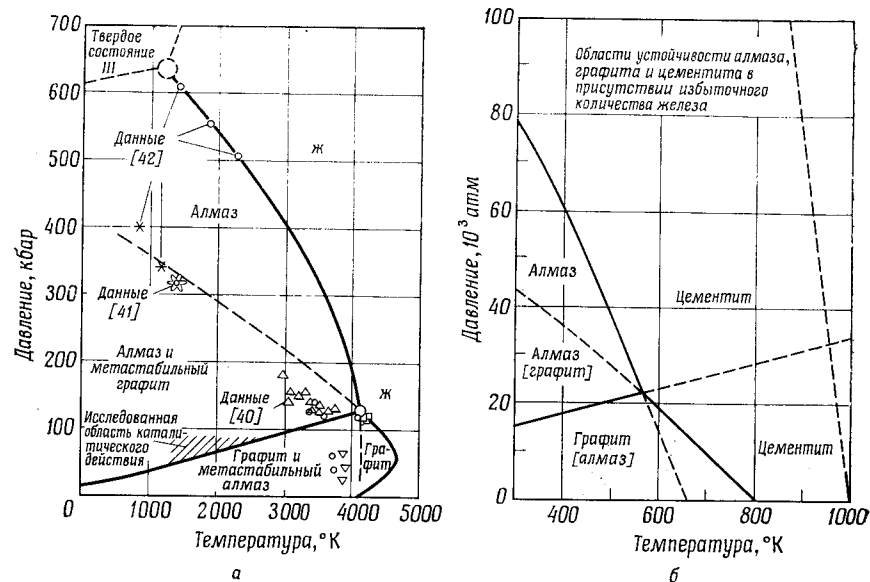
Исследования (методами электронной микроскопии) [37, 38] кристаллографических соотношений между γ -матрицей, мартенситом и выделениями цементита позволили идентифицировать промежуточные структуры, например структуру переходных пластинчатых выделений из аустенита, которые оказались гексагональным карбидом $\epsilon - \text{Fe}_3\text{C}$, предшествующим образованию цементита. Кинетически эту структуру можно рассматривать как области дефектной упаковки в г. ц. к.- γ -фазе, образование которых обусловлено углеродом.

Интересной особенностью цементита, о которой кратко упоминалось ранее (гл. 2), является его присутствие в железных метеоритах, где он принимает форму «коэнита» (Fe_3C), фазы, которая может играть роль промежуточного зародыша образующихся в условиях термического удара кристаллов алмаза, а не графита [39]. Этот эффект наряду с аналогичным эффектом для никелевого цементита и родственных веществ используется также в процессе лабораторного синтеза алмазов.

На фиг. 4.12 приведена диаграмма Липшуца и Андерса [39]¹⁾, показывающая состояние углерода в присутствии железа в зависимости от температуры и давления. Эта диаграмма была получена в результате вычислений величины свободной энергии, проводившихся для объяснения условий образования алмазов в железных метеоритах. Диаграмма показывает, что с повышением давления область устойчивости цементита все более расширяется. При высоких давлениях цементит играет роль катализатора и промежуточной стадии в процессе образования алмаза ($\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$). Аналогичным образом цементит ведет себя по отношению к графиту (в сталях и чугунах) при более низких давлениях. То же самое можно сказать относительно поведения Ni_3C в никеле и $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$ в метеоритах. Однако в данном вопросе имеется много противоречий (см. также работу Венторфа), и, действительно, сами Липшуц и Андерс привели данные, опровергающие теорию образования алмаза из промежуточного карбида (которой они ранее придерживались) и подтвер-

¹⁾ Авторы отмечают, что в отношении шкалы температур возможна существенная ошибка, связанная с отсутствием точных значений энтальпии образования цементита; действительно, эта шкала противоречит известной метастабильности Fe_3C при нормальных давлениях. Однако приведенная диаграмма имеет лишь принципиальный характер, и именно с этой точки зрения она наиболее полезна. Работа указанных авторов стимулировала дальнейшие исследования, и с ней стоит ознакомиться в оригинале в связи с рассмотренными здесь фундаментальными теоретическими вопросами, а также потому, что она может оказаться полезной в качестве справочного материала.

Здесь опять мы встречаемся с взаимосвязью таких, казалось бы, весьма далеких областей науки, как исследование метеоритов, производство синтетических алмазов и металловедение черных металлов.



Ф и г. 4.12. Диаграммы фазовых равновесий в системе Fe — C.

а — диаграмма фазовых состояний углерода в зависимости от температуры и давления в отсутствие железа [40—42]; б — то же, что на фиг. 4.12, а, но в присутствии избыточного количества железа [39]; в — обычная диаграмма состояния Fe — C (устойчивая фаза — графит, неустойчивая — цементит), т. е. изобарное сечение при давлении 1 атм; приведена для сравнения с а и б [43].

ждающие теорию непосредственного превращения графита в алмаз в результате термического удара.

На фиг. 4.12 показана также предложенная Банди [40] диаграмма фазового состояния для чистого углерода при отсутствии железа в зависимости от давления и температуры, которая позволяет сравнить смещения равновесия, вызванные присутствием металла. В связи с этими двумя диаграммами интересно привести обычную диаграмму железо — углерод с графитом или цементитом в качестве равновесных фаз, которая представляет собой изобарное сечение при 1 атм.

4.4. Карбиды промежуточного типа

Помимо устойчивых карбидов переходных металлов, рассмотренных выше, существует семейство фаз внедрения, которые можно в некоторых отношениях считать промежуточными стадиями перехода к твердым растворам в металлах, особенно к α - и γ -твердым растворам в сталях. По своей структуре эти карбиды весьма близки к матричным фазам, и их зарождение и рост могут происходить при сохранении когерентной связи с решеткой матрицы. Однако в отношении большинства физических и химических свойств эти фазы все-таки ведут себя как карбиды.

Одним из таких карбидов является гексагональный ϵ -карбид в сталях, впервые обнаруженный Джеком [29b]. Среди металлов ему соответствует гексагональная форма кобальта, и он является типичным представителем целого семейства гексагональных «полукарбидов» [44]. Другой такой карбид, обнаруженный в хромистых сталях, имеет г. ц. к.-структуру, аналогичную аустениту, но тем не менее по своим свойствам и составу представляет истинный карбид (ψ -фаза). Состав этого карбида соответствует приблизительно $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, подобно известному карбиду хрома с более сложной структурой. Фактически в хромистой стали определенного состава в зависимости от термической обработки образуется целый ряд фаз: 1) ψ -фаза, 2) M_7C_3 , 3) M_{23}C_6 и 4) M_3C (цементит). Кроме того, ψ -фаза органически входит в систему структур, показанных ниже для металлов первого длинного периода (табл. 4.4).

Здесь снова ясно видно промежуточное положение хрома и марганца, которые играют столь важную роль в сталях. В связи с этим интересно обратить внимание на систему Mn — C, диаграмма состояния которой показана на фиг. 4.1. В литературе описано много карбидов марганца (хотя не все сообщения подтверждены): Mn_{23}C_6 , Mn_7C_2 (?), Mn_3C , Mn_5C_2 и Mn_7C_3 . Сам факт такого многообразия карбидов, число которых больше, чем во всякой другой системе металл — углерод, показывает их неустойчивость и легкость превращения одного карбида в другой.

Существование аналогичного цементиту карбида Mn_3C , обнаруженного в одной из ранних работ, отрицалось в последующих рабо-

Таблица 4.4

Карбидные структуры, образуемые металлами
первого длинного периода таблицы Менделеева

Группа	IV	V	VI	VII	VIII
Кубические карбиды	TiC	V ₄ C ₃	ψ-фаза (Cr, Fe) ₇ C ₃	→ (Cr, Mn, Fe) ₂₃ C ₆ (Cr, Mn, Fe) ₃ C	Аустенит (Fe, Mn, Co, Ni) _n C
Отношение M/C ≥ 1,0 ¹⁾		1,3	2,3	3,0	3,8
					>12 → ∞ Для чистых г.ц.к.-металлов ²⁾

1) Однако уже со значительным дефицитом по углероду.

2) Для γ-Fe, насыщенного углеродом; более низкие значения для твердых растворов, содержащих Mn и Cr.

тах, однако недавно оно было подтверждено вновь. Карбиды Mn₂₃C₆ и Mn₇C₃ изоморфны аналогичным карбидам хрома. В системе Mn — C за широкой областью твердого раствора внедрения C в γ-Mn следует также широкая область гомогенности высокотемпературного карбида, содержащего около 25 ат. % C. Какой бы ни была структура этого карбида, очевидно, что а) его можно рассматривать как высокотемпературную модификацию, свойственную и Mn₂₃C₆ и Mn₃C, и б) он обладает значительной взаимной растворимостью с γ-Mn. Его структуру можно рассматривать как результат превращения кубической плотноупакованной структуры аналогично тому, как это наблюдается при образовании ψ-фазы, однако указанное предположение еще не нашло подтверждения. Эта ключевая система требует значительно более тщательного изучения. Интересные данные могли бы дать рентгенографическое исследование при высоких температурах: вполне вероятно, что существует метастабильная гексагональная модификация «ε-Mn₃C», переходящая в структуру типа цементита. Из высказанных соображений следует, что насыщенный углеродом аустенит вполне можно рассматривать как «карбид» кубической группы с весьма дефектной решеткой. И действительно, некоторые особенности физических свойств аустенита подтверждают такую точку зрения¹⁾.

¹⁾ Последние интенсивные разработки в области высокопрочных сталей в значительной степени связаны с этими и подобными концепциями, т. е. с разумным сочетанием термической обработки и в некоторых случаях механической обработки при повышенных температурах, позволяющим направить развитие превращения γ → α (мартенсит или феррит) → карбид таким образом, чтобы получить максимальные значения прочности (до 156 кг/мм² и более), не вызывая, однако, охрупчивания. Сюда относятся процессы, происходящие при термо-механической обработке стали (подробный обзор дан в [45]). Основной целью является по существу обеспечение необходимого взаимодействия дислокаций

Можно привести два примера из практики:

1. Кубический карбид, например V₄C₃, при высоких температурах может в принципе обладать значительной или непрерывной растворимостью в аустените при соблюдении ограничений, связанных с атомными размерами. Тогда выделение будет происходить по существу в результате диффузии атомов хрома, молибдена (и других металлов, обладающих большим сродством к углероду) к атомам углерода, которые в начале процесса сконцентрировались в некоторых местах исходной кристаллической решетки, располагаясь главным образом у дислокаций или границ зерен, с последующим образованием когерентной карбидной фазы. Именно так обстоит дело в случае образования кубического карбида M₂₃C₆ в аустенитной нержавеющей стали. При высоких температурах карбид полностью растворяется в аустенитной матрице, однако при более низких температурах он выделяется вновь, но его кристаллическая решетка при этом несколько изменена (но все еще сохраняет сходство с решеткой матрицы).

2. Есть основания полагать, что в процессе образования из аустенита цементита, который имеет почти такую же плотноупакованную решетку металлических атомов, как γ-фаза, существует промежуточная гексагональная фаза. Это подтверждается многими случаями, когда при превращениях кубической решетки наблюдалась тенденция к образованию промежуточной решетки с гексагональной симметрией. Примером служит «ε-карбид» [296], который представляет, по-видимому, наиболее важный случай такого перехода. Он образуется как промежуточная стадия при распаде мартенсита и изоморфен с Fe₃N и карбонитридами ряда Fe₃(C, N), являясь последним, метастабильным членом этого ряда. Характерно, что этот карбид образуется в результате когерентного выделения из мартенсита при низкотемпературном отпуске. Хотя состав карбида близок к Fe₃C, он может значительно отклоняться от этой формулы (в противоположность цементиту); явно выраженное уширение линий на рентгенограммах свидетельствует о широкой области гомогенности, а также о высоких внутренних напряжениях.

Периоды кристаллической решетки ε-Fe₃C составляют: $a = 2,73$, $c = 4,33$ кХ, т. е. аналогичны Fe₃N (гл. 5). Когерентность связана с явной кристаллографической ориентированностью фазы при выде-

(между собой, с атомами элементов внедрения, с тонкодисперсными фазами, дефектами упаковки, границами зерен и субзерен) и сбалансирование различных механизмов упрочнения таким образом, чтобы получить максимальный предел текучести.

Хотя для железа с его специфическими фазовыми превращениями возможности использования такого принципа создания высокопрочных сплавов особенно благоприятны, этот принцип, несомненно, является общим и применим также к другим металлам (например, титану), аллотропические превращения которых сопровождаются изменением растворимости элементов внедрения и образованием выделений в кристаллической решетке.

лении из мартенсита. Плоскость (101) ϵ -Fe₃C параллельна плоскости (101) объемноцентрированной тетрагональной решетки мартенсита, из которого этот карбид образуется, а межплоскостные расстояния для этих плоскостей почти одинаковы. Эта непрерывность кристаллической решетки и двумерный характер выделений нарушаются только на более поздней стадии отпуска стали (или — в случае одинаковой длительности отпуска — при более высоких температурах). В дальнейшем ϵ -карбид переходит в тонкодисперсный истинный цементит; решетка последнего сначала сохраняет искажения и внутренние напряжения, но с увеличением времени отпуска происходит рост выделений, перекристаллизация, снятие внутренних напряжений и исчезновение когерентности. Следует отметить, что расположение атомов железа в гексагональном ϵ -Fe₃C и цементите Fe₃C почти одинаково, так что для этого фазового превращения требуется лишь незначительное перемещение атомов железа, но несколько большее перемещение атомов углерода. В ϵ -Fe₃C, как и в цементите, почти сохраняется гранецентрированная кубическая решетка аустенита с координационным числом 12. Образование ϵ -Fe₃C и цементита можно рассматривать как два различных способа восстановления плотноупакованных металлических структур, которые были уничтожены в процессе первоначального превращения $\gamma \rightarrow$ мартенсит.

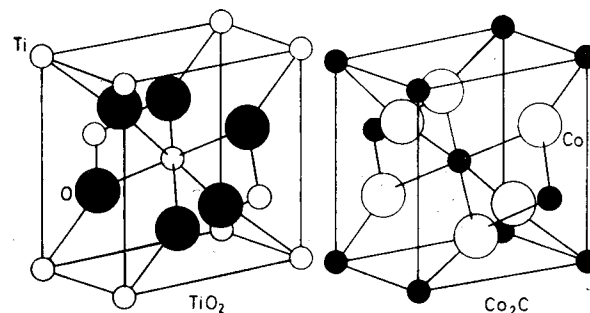
Еще одним следствием непрерывности перехода между решетками мартенсита и ϵ -Fe₃C являются значительные искажения решетки на границе раздела фаз, которые приводят к эффектам старения, сопровождающимся чрезвычайно большим уширением линий на рентгенограммах. Состав ϵ -карбида может отличаться от Fe₃C и обнаруживает тенденцию к повышению первоначального содержания углерода; возможный теоретический предел области гомогенности соответствует составу Fe₂C. Это также согласуется с первоначальным образованием ϵ -карбида из мартенсита, чему, несомненно, предшествует миграция углерода к дислокациям и границам зерен, у которых этот карбид образуется.

Изоморфизм ϵ -Fe₃C с несколькими другими гексагональными карбидами металлов свидетельствует о его возможной стабилизации в присутствии таких легирующих элементов, как Cr, V и Nb, причем только в пределах, обусловленных атомными размерами и электронными концентрациями. Известно, что марганец может оказывать на него весьма сильное стабилизирующее влияние.

Карбид железа «Fe₃C» был описан еще в ранней работе Хэгга [28], и его можно рассматривать либо как ромбический ($a = 9,04$, $b = 15,66$, $c = 7,93$ кХ; 80 атомов на элементарную ячейку), либо как гексагональный ($a' = 2a$, $c' = b$). Джек [29b] определил состав карбида как Fe₂₀C₉. Это соединение, подобно цементиту, метастабильно и при нагреве разлагается на α -Fe и графит; однако разложению карбида Fe₂C предшествует промежуточная стадия образования

цементита. Необходимо отметить, что если цементит может быть получен в виде свободного соединения (например, науглероживанием нитрида), то для ϵ -карбида это невозможно (насколько известно, ϵ -карбид может существовать только в мартенсите).

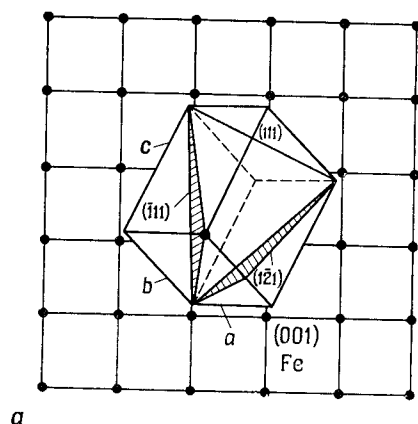
Неустойчивый карбид кобальта Co₂C был впервые синтезирован как новое соединение Хофером и Пиблзом [46]. Позднее Кларк и Джек [47] также получили этот карбид и исследовали его кристаллическую структуру. Он изоморфен с Co₂N. Расположение металлических атомов в этом карбиде соответствует гексагональной плотноупакованной структуре, однако искаженной как в Fe₂(C, N); основное отличие от последнего состоит в различных положениях



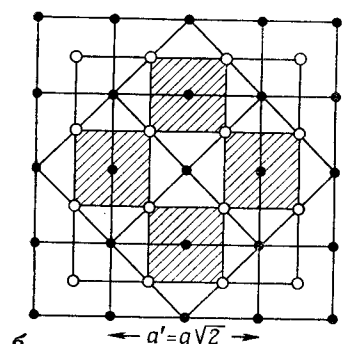
Ф и г. 4.13. Сходство структур рутила (TiO₂) и Co₂C [47].

атомов внедрения. В работе [47] была отмечена близкая связь между структурами Co₂C и TiO₂ (фиг. 4.13), которая представляет интересный пример инверсии структуры по отношению к расположению атомов внедрения. С другой стороны, соединение Co₃C изоморфно ϵ -карбиду и нитриду железа.

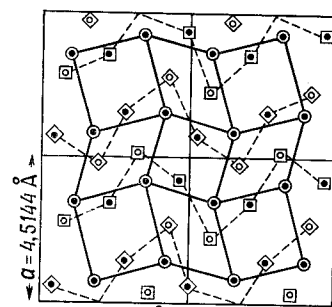
В связи с этим на основе электронографического исследования монокристаллов α -железа было показано, что карбид, образующийся в процессе науглероживания при повышенных температурах в атмосфере окиси углерода и водорода, ориентирован определенным образом по отношению к α -Fe. Плоскость (001) α -Fe параллельна плоскости (111) образующегося Fe₃C, а плоскость (110) α -Fe параллельна плоскости (124) Fe₃C. Эти плоскости в наибольшей степени соответствуют друг другу в размерном отношении. Связь между ними можно представить так, как показано на фиг. 4.14. Однако, когда карбидная пленка достигает определенной толщины вследствие науглероживания в течение длительного времени или при слишком высокой температуре, эти ориентационные соотношения нарушаются. Приведенные данные хорошо согласуются с предполагаемым процессом образования карбида из объемноцентрированной кубической α -матрицы. Известная ориентационная связь $\gamma - \alpha$ и ориентационная связь между α -Fe и Fe₃C, имеющим почти такую же плотную



а



- На высоте 0 и $1/2 c$
○ На высоте 0 и $3/4 c$



- $x=0,333$
 $y=0,183$
 $z=0,065$
 $u=-0,167$
 $v=0,040$
 $r=0,47$
 $s=-0,14$
- 8 Fe в положениях $\pm [x, y, z; x, y, 1/2-z; 1/2-x, 1/2+y, z; 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z]$
- ◻ 4 Fe в положениях $\pm [u, v, 1/4; 1/2-u, 1/2+v, 1/4]$
(на высоте $1/4$ и $3/4 c$)
- ◻ 4 C в положениях $\pm [r, s, 1/4; 1/2-r, 1/2+s, 1/4]$
(на высоте $1/4$ и $3/4 c$)

Ф и г. 4.14. Связь кристаллической решетки цементита с решетками α -Fe и γ -Fe. а — ориентация Fe_3C в α -Fe [48]; б — проекция узлов решетки γ -Fe на плоскость (001) и полученная тетрагональная ячейка с $a' = a\sqrt{2}$, $c' = 2a$ (заштрихованные области соответствуют октаэдрическим цепям Fe — C в Fe_3C [49]); в — проекция узлов решетки Fe_3C на плоскость (001); октаэдрические цепи: квадраты Fe — Fe, ромбы Fe — C [49].

упаковку атомов Fe, как γ -фаза, показывают тесную кристаллографическую взаимосвязь этих фаз. Полученные Джеком данные о том, что окончательному образованию Fe_3C в углеродистой стали предшествует промежуточное состояние $\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}$, фактически дополняют эксперимент с науглероживанием; не исключено, что в последнем

случае также могло существовать состояние с гексагональной структурой.

Электроннографическое исследование позволило получить дополнительные данные о некоторых различиях в способе образования этих метастабильных карбидов (лучше было бы, по-видимому, называть их карбидными состояниями), т. е. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{C}$, $\chi\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{C}$, Fe_3C , Co_2C , Co_3C и Ni_3C , и расположении в них атомов углерода [49]. Между прочим, такие карбидные состояния можно также получить экспериментально в тонких металлических пленках, образующихся при испарении металла в атмосфере окиси углерода, совершенно независимо от их возникновения на различных стадиях выделения в массивных сплавах. При этом сильное влияние, несомненно, оказывает присутствие следов кислорода и других элементов внедрения, помимо углерода.

С другой точки зрения Fe_3C можно рассматривать как «твердый раствор замещения» на основе γ -Fe, а не как соединение [50]. Такой взгляд представляется спорным, однако подрешетка из атомов C в цементите весьма близка к подрешетке из атомов C в насыщенном гранцентрированном кубическом аустените, а подрешетка из атомов металла в Fe_3C — к подрешетке из атомов металла в аустените, хотя и сильно искаженной. Было даже высказано предположение [50], что атомы углерода могут замещать атомы железа в узлах решетки, и показано, что в таком случае межатомные расстояния и симметрия решеток во время фазового превращения будут весьма близки.

Важное и всестороннее исследование структуры цементита и его ориентационной связи с ферритом, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ и аустенитом было проведено недавно Эндрюсом [25b]. Он объясняет кристаллографическое превращение о. ц. к.-феррита в цементит довольно простым механизмом перемещения атомов железа (с ограниченной диффузией углерода), согласно которому прямые плотноупакованные ряды атомов железа исходного феррита в процессе превращения приобретают зигзагообразную форму, оставаясь в плоскостях {112} феррита. Детальный механизм этого превращения, связанный также с наблюдаемым двойникованием и образованием промежуточного карбида, был описан в последующей работе [25c].

В работе [51] было подтверждено существование структур Co_3C и Co_2C , также имеющих ориентационную связь с решеткой исходного кобальта. В интервале температур 450—500° C может происходить образование этих фаз и их распад с выделением графита в кобальтовой матрице, содержащей много дефектов упаковки. Это непосредственно показывает, что превращение плотноупакованной кубической структуры в гексагональную структуру в кобальте косвенно связано с присутствием внедренных атомов углерода и зависит от наличия в решетке флуктуаций атомов углерода, т. е. областей с более низким или более высоким содержанием углерода; последние области соответствуют местам распада карбида.

В системе $\text{Co} - \text{C}$, как и в случае Fe_3C и аустенита, между решеткой типа цементита и г. ц. к.-решеткой возникает когерентная связь, однако образование графита происходит гораздо легче, чем в системе $\text{Fe} - \text{C}$. Это также указывает, по-видимому, на сохранение упорядоченной гексагональной конфигурации атомов углерода, свойственной пересыщенной гексагональной решетке кобальта (ср. с фиг. 2.7, е). Для изучения данного вопроса определенный интерес представляет процесс графитизации кобальта [52], связанный с образованием сфероидального графита. Весьма быстрое охлаждение позволяет получить сильно пересыщенные твердые растворы углерода в кобальте и никеле, содержащие соответственно до 1,65 и 1,85 вес. % C , которые позднее могут распадаться с образованием как графита, так и метастабильного карбида в системе с эвтектикой.

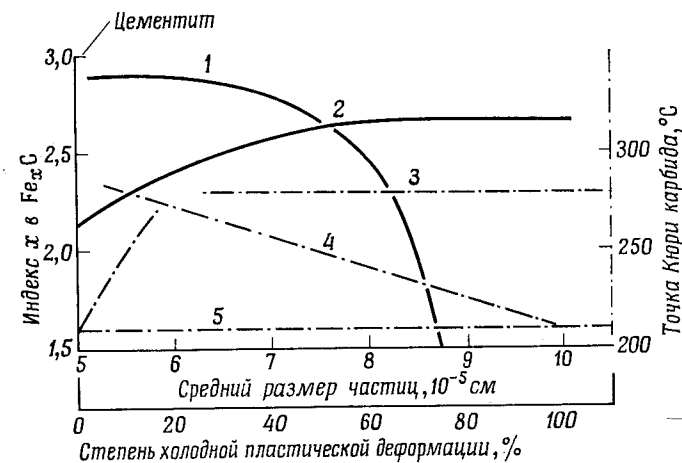
В связи с неустойчивостью карбидов железа следует отметить, что Джонстону и сотр. [53] удалось получить тонкий порошок карбида Fe_2C с г. ц. у.-структурой (в отличие от обычной «структуры Хэгга»), пропуская смесь $\text{H}_2 + \text{CO}$ над чистым железом при 240°C ; для получения такой модификации необходимо исключить образование Fe_3O_4 , используя углерод в присутствии водорода, так как в противном случае образуется обычный ромбический Fe_2C . Полученный тонкий порошок гексагонального Fe_2C обладает значительной коэрцитивной силой, составляющей около 800 э. Такие модификации карбидов железа, кобальта и никеля вызывают особый интерес ввиду возможности их использования в качестве катализаторов [54] и во многих промышленных производствах. Структура образующегося карбида сильно зависит от температуры и химического состава среды во время синтеза (CO или H_2 в качестве газа-носителя и т. д.).

Еще одним карбидом типа цементита является обнаруженный сравнительно недавно [55] так называемый карбид « $\chi\text{-Fe}_x\text{C}$ », где $x < 3$. На состав этого карбида влияет холодная пластическая деформация стали, в которой он образуется; изменение состава сопровождается изменением точки Кюри. Значительный интерес представляет показанное на фиг. 4.15 изменение отношения Fe/C и точки Кюри в зависимости от степени деформации и размера карбидных частиц после определенных режимов термической обработки; возможно также, что эти зависимости связаны с изменением плотности дислокаций [55].

Дальнейшее исследование [56] природы этого карбида железа показало, что тот же самый карбид можно получить в результате отпуска и пластической деформации. Он имеет более низкую плотность, чем Fe_3C ($6,73 \text{ г/см}^3$ по сравнению с $7,68 \text{ г/см}^3$), что согласуется с более высоким содержанием углерода. Что касается состава, то индекс x может изменяться от 1,7 до 2,0 в зависимости от термической обработки (в работе [56] приведены также некоторые результаты электронографического исследования этой фазы и ее магнитные свойства). Дополнительные данные о кристаллогра-

фической связи между « $\text{Fe}_{2,5}\text{C}$ » и Fe_3C были получены авторами работы [57].

В СССР разработан интересный метод, основанный на использовании электронной бомбардировки [58], который позволяет путем контролируемого испарения углерода получать такие карбиды железа переменного состава в виде тонких пленок для электронографических исследований.



Ф и г. 4.15. Изменение состава и точки Кюри метастабильного карбида « Fe_xC », образующегося в стали, в зависимости от размера частиц и степени холодной деформации [55].

1 — зависимость индекса x в карбиде Fe_xC от степени деформации; 2 — зависимость индекса x в Fe_xC от размера частиц; 3 — зависимость точки Кюри (при нагреве) от деформации; 4 — зависимость точки Кюри (при нагреве) от размера частиц; 5 — нормальная точка Кюри цементита при охлаждении с 600°C .

В связи с этим следует отметить несколько интересных моментов, характеризующих поведение никеля по отношению к углероду:

1. Хотя никель является сильным графитизирующим элементом, в некоторых случаях, как было показано, все же возможно образование карбида никеля в качестве переходной фазы.

2. При синтезе алмазов никель действует как катализатор, способствуя превращению графит $\rightarrow$ алмаз. Это, вероятно, связано с образованием карбида никеля на границе между слоем никеля и графитом¹⁾. Однако выдвинута также теория, согласно которой г. ц. к.-решетка никеля соответствует определенным плоскостям решетки алмаза и служит матрицей для его эпитаксиального роста.

¹⁾ По-видимому, в виде цементитоподобных слоев. В связи с этим интересно отметить тесное взаимодействие Ni , Fe и C в метеоритах, где по некоторым данным (например, [39]) образуется коэнит $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$.

3. Поведение никеля и углерода в железе во многих отношениях аналогично; оба они не только стабилизируют аустенит, но также способствуют образованию мартенсита и замедляют превращения.

4.5. Интерметаллические соединения, растворяющие углерод: структуры типа α - и β -Mn

Существует еще одна разновидность карбидных фаз, которые могут играть двойную роль — либо интерметаллического соединения, либо карбида: это так называемая χ -фаза¹⁾. Кристаллическая структура χ -фазы соответствует структуре α -Mn, однако она образуется в ряде систем переходных металлов, не содержащих Mn, например в системах Fe — Cr — Mo, Fe — Cr — W, Nb — Re, Ta — Re, Mo — Re, W — Re, Hf — Mo и т. д. Образование этого соединения обычно связано с появлением σ -фазы, прототипом которой служит FeCr. В связи с этим важное значение имеет промежуточное положение Mn между Fe и Cr. В структуре марганца фактически существуют различные «типы» атомов Mn, которые в отношении электронного строения можно считать эквивалентными Fe и Cr. χ -Фазу наблюдали, как и σ -фазу, в некоторых сталях [2e, 3d, 25d], например в сталях систем Fe — Cr — Mo и Fe — Cr — W [25, 59].

Наиболее интересной особенностью χ -фазы является то, что углерод может растворяться в этой фазе и стабилизировать ее. В этом отношении она противоположна ϵ -фазе, в которой углерод практически нерастворим и которая при добавлении углерода превращается в соответствующий карбид $M_{23}C_6$. Типичные составы чистой χ -фазы — $Fe_{28}Cr_{23}W_7$ и $Fe_{30}Cr_{12}Mo_{10}$ (58 атомов на элементарную ячейку). Однако в каждой системе состав этой фазы может значительно изменяться при том же количестве атомов на элементарную ячейку, т. е. она допускает взаимное замещение металлов. Интересно, что при добавлении углерода соотношение атомов металлов в χ -фазе смещается в сторону (W, Mo) за счет (Fe, Cr), т. е. в сторону более сильных карбидообразующих элементов. Типичные сочетания фаз, окружающих χ -фазу, показаны на фиг. 4.16.

Кубическая элементарная ячейка χ -фазы показана на фронтисписе²⁾. Атомы металла в ячейке могут занимать четыре типа поло-

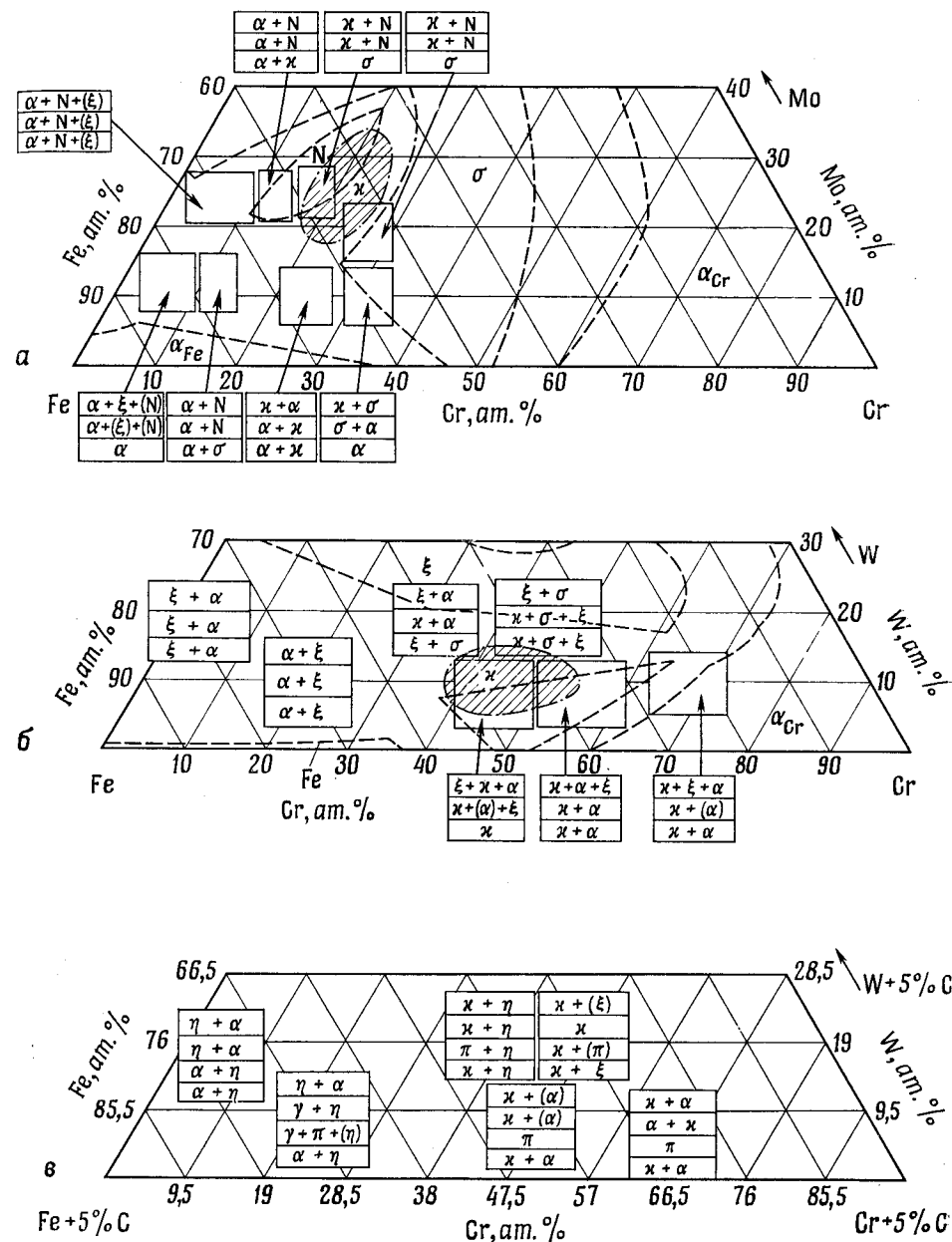
¹⁾ Эта фаза отличается от карбида χ - Fe_xC , описанного выше: совпадение обозначений чисто случайное.

²⁾ Координаты атомов для α -Mn аналогичны их координатам для χ -фазы (по Оману [61]).

Кубическая элементарная ячейка, 58 металлических атомов (положения атомов C не установлены):

2MnI в положениях c : $0,0,0$; $1/2, 1/2, 1/2$; 8MnII в положениях c : xxx ; $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ и т. д. при $x_{II} = 0,317$;

24MnIII в положениях g : xxx ; $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$; $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$; $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ и т. д. при $x_{III} = 0,356$, $z_{III} = 0,042$; 24MnIV в положениях g при $x_{IV} = 0,089$, $z_{IV} = 0,278$.



Фиг. 4.16. Некоторые фазовые равновесия, включающие χ -фазу [2e].

а, б — фазовый состав сплавов систем соответственно Fe — Cr — Mo и Fe — Cr — W после закалки с высоких температур (на рисунке χ -фаза ошибочно обозначена буквой χ). Фазы, указанные в прямоугольных рамках, соответствуют (читая сверху вниз) закалке с температур 1000, 1200 и 1400° C, а пунктирные линии — диаграмме состояния при 600° C, полученной отдельно. Приблизительное положение области χ -фазы показано штриховкой; ϵ — типичные фазовые составы сплавов системы Fe — Cr — W — C при содержании углерода 5 ат.%. Фазы, указанные в прямоугольных рамках, соответствуют тем же температурам закалки, что и в а и б и отжигу при 600° C.

жений, которые были определены еще Брэдли и Престоном при изучении структуры α -Mn, и в χ -фазе заполняются преимущественно различными типами атомов. Каспер [60] провел всестороннее исследование структуры χ -фазы в системе Fe — Cr — Mo. Основной отличительной чертой решетки χ -фазы является наличие в ней достаточно крупных пор, в которые может входить ограниченное количество углерода (и других элементов внедрения), превращая ее таким образом в карбид. Стехиометрический состав χ -карбида можно представить как $M_{18}C$ ($\approx Fe_8Cr_{6,3}W_{3,7}C$). Следует отметить тесную связь (фиг. 4.16) χ -фазы и η -карбида (M_6C), которые в зависимости от термической обработки либо находятся во взаимном равновесии, либо взаимно исключают друг друга. Это является дополнительным свидетельством связи структуры χ -фазы со структурой η -карбида.

Чистый марганец, как известно, имеет четыре аллотропические модификации — α , β , γ и δ (см., например, диаграмму состояний марганца на фиг. 4.1). Модификации γ и δ имеют г. ц. к.- и о. ц. к.-структуру и изоморфны соответственно с аустенитом и ферритом, с которыми они образуют непрерывный ряд твердых растворов. Возникает вопрос о том, существуют ли аналоги β -Mn среди других карбидов или интерметаллидов. Оказывается, действительно существуют. Структуру типа β -Mn имеют, например, сплавы системы Fe — Cr — W — C, состав которых находится в области, примыкающей к области структур типа α -Mn (χ -фазы) и частично перекрывающей последнюю, но закаленные с более высокой температуры аналогично чистому Mn. Эту фазу можно рассматривать как высокотемпературную модификацию χ -фазы, и, подобно последней, она показывает свойства, характерные для карбидов; однако эти две структуры отличаются по предельным содержаниям и растворимости определенных элементов. Карбидную фазу типа β -Mn, или « π -фазу», вполне можно рассматривать как еще один граничный случай; установлено, что для стабилизации этой фазы и сохранения ее устойчивости до комнатной температуры необходимо присутствие некоторого количества углерода. При закалке безуглеродистых сплавов (Fe — Cr — W и Fe — Cr — Mo) до сих пор не удалось получить π -фазу, в то время как при добавлении углерода это вполне осуществимо. Типичный состав чистой π -фазы находится в пределах приблизительно от $M_{21}C$ до $M_{20}C$, т. е. она содержит несколько меньше углерода, чем χ -фаза. Во многих случаях наблюдали распад $\pi \rightarrow \chi + \text{феррит}$. Условия образования π -фазы показаны на фиг. 4.16.

Кубическая элементарная ячейка π -фазы (β -Mn) и координаты ее 20 атомов показаны на фиг. 4.17. Период элементарной ячейки может изменяться от 6,275 до 6,39 кХ в зависимости от отношения Fe/Cr/W/C и режима термической обработки. Из первых структурных исследований [1d, 62, 63] известно, что в решетке β -Mn существует два типа кристаллографически неэквивалентных позиций атомов Mn

(12 и 8 на каждую элементарную ячейку), занятых двумя «сортами» атомов Mn, отличающихся друг от друга своими электронными состояниями и размерами.

В π -фазе эти положения преимущественно заполняются различными типами атомов, например более просторные места будут занимать преимущественно атомы W, менее просторные — атомы Fe, в то время как атомы Cr могут занимать и те и другие положения, предпочитая, однако, замещать атомы Fe. Положения атомов углерода в π -фазе, как и в χ -фазе, еще не установлены, и структура этой

Фиг. 4.17. Структура π -фазы; кубическая элементарная ячейка типа β -Mn (по Престону [62]).

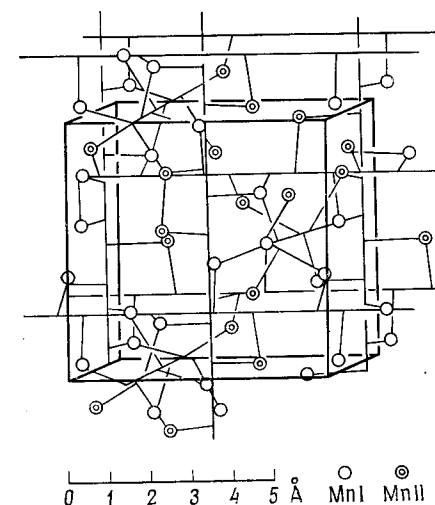
Показаны винтовые оси с двумя сортами металлических атомов.

Координаты атомов для β -Mn (кубическая решетка; 20 металлических атомов на элементарную ячейку; положения внедренных атомов C не установлены).

8MnI в положениях (c): $(xxx; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, x; \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} - x; \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} - x; \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} + x)$; $x_I = 0,061$;

12MnII в положениях (d): $(\frac{3}{8}, x, \frac{3}{4} + x; \frac{7}{8}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} - x; \frac{5}{8}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4} - x; \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} + x)$; $x_{II} = 0,206$.

Для π -фазы координаты атомов аналогичны, хотя ячейка несколько расширена, так как положения атомов MnI и MnII в этом случае заняты атомами различных элементов.



фазы требует более детального изучения с использованием нейтронографии наряду с рентгенографией. Существование в элементарной ячейке β -Mn 12- и 8-кратных положений, занятых различными типами атомов Mn, находит непосредственное отражение в экспериментально установленных составах π -фазы.

Следует напомнить, что для интерметаллических соединений, имеющих структуру типа β -Mn (а также о. ц. к.-структуру), средняя концентрация валентных электронов составляет $\frac{3}{2}$. Поэтому π -фазу можно, по-видимому, рассматривать как электронное соединение; однако каждому атому (Fe, Cr, W, C) трудно приписать определенное число валентных электронов; атомы переходных металлов имеют переменную валентность, хотя можно предположить, что общее число валентных электронов на одну элементарную ячейку составляет около 30, как и в β -Mn.

Следует вновь отметить тесную связь между π -фазой и η -карбидом в отношении состава и то обстоятельство, что из π -фазы может выделяться либо η -карбид, либо χ -фаза (фиг. 4.16). Это проявляется, в частности, в отклонениях, наблюдаемых в быстрорежущих и других инструментальных сталях. Принципиальным моментом здесь является то, что χ - и π -фазы ведут себя как истинные карбиды, хотя и пограничные, при образовании структур, в которых тесно связаны аустенит, феррит, η -карбид, σ -фаза и фаза Лавеса, и что они могут выполнять промежуточные функции и карбида и интерметаллического соединения, способного растворять углерод. В самом деле, уже из самой по себе связи со структурой марганца вытекает, что π -фаза представляет собой по существу твердый раствор C в структуре β -марганца ¹⁾. Это проявляется также в аналогичном поведении твердых растворов самого Mn (см. диаграмму Mn — C на фиг. 4.1). Следует напомнить, что η -карбид также может принимать вид интерметаллического соединения, в котором отсутствуют элементы внедрения. Таким образом, в принципе можно сказать, что существует целый новый класс фаз, образующих «мост» между карбидами и твердыми растворами с г. ц. к.- или о. ц. к.-структурой. К таким фазам можно отнести также гексагональный ϵ -карбид ввиду его изоморфизма и взаимной растворимости со многими гексагональными переходными металлами, например с Co и Re. Для данного исследования рений представляет особый интерес, так как, находясь в одной группе с Mn, он может растворять значительное количество углерода, но не образует устойчивого карбида.

Рассмотренные выше фазы со структурой α - и β -Mn представляют не только академический интерес, но и играют важную роль в превращениях, происходящих в легированных сталях. В частности, их можно использовать для получения высокой прочности, хотя они одновременно вызывают охрупчивание (образование структуры типа β -Mn в вольфрамовой стали в результате пережога при закалке [3d]) и тесно связаны с проблемой σ -фазы и фазы Лавеса (например, χ -фаза в нержавеющих сталях [64, 65]). Аналогичные фазы найдены также среди нитридов (гл. 5).

Высказанные выше соображения о переходе карбид $\rightarrow$ интерметаллическое соединение имеют отношение и к такому вопросу, как проблема обезуглероживания, которая будет рассмотрена ниже.

Еще одним примером, показывающим возможность перехода от карбидов к интерметаллидам, служит отмеченная выше взаимосвязь между структурами WC и NiAs и между различными соединениями, изоморфными с этими фазами.

¹⁾ В том случае, если не будет принята точка зрения, что α - и β -Mn уже представляют собой по существу интерметаллические соединения, т. е. соединения между двумя сортами атомов марганца.

4.6. Дополнительные данные о системах металлы — углерод и карбидах, образующихся в этих системах

Помимо того что уже было сказано о системах переходных металлы — углерод и что ясно из фиг. 4.1 и табл. 4.1, в рамках настоящего обзора целесообразно привести некоторые дополнительные данные, касающиеся отдельных систем (см. также обзор литературы в конце главы).

Ti — C [66—80]. а) Большое теоретическое значение имеют данные работы [80], в которой методом просвечивающей электронной микроскопии показано образование петель дислокаций в TiC в процессе деформации при высоких температурах, что согласуется с металлической, по существу, природой гранецентрированной кубической решетки TiC.

б) Недостаточно проверенное сообщение [81] о существовании дикарбида титана TiC₂ (простая кубическая структура с $a = 3,13 \text{ \AA}$) в случае его подтверждения заставит пересмотреть взгляды на систематическую последовательность карбидов и позволит предположить существование промежуточных карбидов металлов IV группы (ZrC₂, HfC₂?), расположенных между MC и графитом. В пользу этого говорит наличие аналогичных карбидов металлов III группы и редкоземельных металлов (например, YC₂), а также карбида ThC₂. В таком случае можно было бы предположить возникновение гомеопольярной связи. Однако реальность образования карбида TiC₂ вызывает сомнения.

Zr — C [74, 82—90]. Исследование эмиссионной способности и удельного электросопротивления [86] при температурах выше 2000° C позволило предположить, что в ZrC (и TaC) при высоких температурах происходит фазовое превращение, характеризующееся сильным гистерезисом. Структура предполагаемой новой высокотемпературной модификации еще не установлена; в этом случае вновь приходится констатировать часто встречающуюся ситуацию, когда свойства карбидов, особенно полиморфизм, никоим образом нельзя считать окончательно установленными даже для простейших карбидов (аналогичное высокотемпературное фазовое превращение может, по-видимому, происходить в TiC, и исследование этого вопроса представляет несомненный интерес).

Hf — C [83а, 91—96]. а) HfC по своим свойствам оказался совсем не в такой степени аналогичен ZrC, как можно было ожидать. Он показал себя как перспективный материал для твердых сплавов, обладающий меньшей хрупкостью (т. е. более вязкий), чем ZrC и TiC, и сходный в этом отношении с карбидом тантала, расположенного рядом с Hf (V группа). Кроме того, HfC наряду с другими кубическими карбидами представляет интерес в качестве дисперсной упрочняющей фазы для тугоплавких сплавов.

б) Недавнее исследование [83a] системы Hf — C подтвердило, что HfC является единственной промежуточной фазой и имеет дефектную кристаллическую решетку HfC_{1-x} , содержание углерода в которой изменяется от 48 до 34 ат. % C при 2200° С и в пределах 49,3—36 ат. % C при 3150° С. Максимальное значение температуры плавления 3830° С соответствовало 47,5 ат. % C. При заполнении свободных мест решетки атомами углерода период решетки непрерывно возрастает, изменяясь от 4,6190 до 4,6430 Å.

V — C [23b, 97—103]. а) Изменение периода решетки VC в пределах его области гомогенности показано на фиг. 4.21 (стр. 211) наряду с аналогичными данными для TiC, ZrC, HfC, NbC и TaC.

б) Диаграмма V — C [99], показанная на фиг. 4.1, содержит следующие основные фазы и области: твердый раствор до $\text{VC}_{0,09}$ при эвтектической температуре, эвтектика с V_2C при 1630° С, перитектика при 2165° С между $\text{VC}_{0,56}$ и $\text{VC}_{0,60}$, еще одна перитектика при 2650° С между $\text{VC}_{0,85}$ и по меньшей мере $\text{VC}_{1,2}$, область гомогенности « V_2C » от $\text{VC}_{0,47}$ до $\text{VC}_{0,50}$ при 1100° С, область гомогенности «VC» от $\text{VC}_{0,73}$ до $\text{VC}_{0,87}$ при 1100° С и предполагаемая область новой низкотемпературной фазы (ниже 1344° С) $\text{VC}_{0,50}$ — $\text{VC}_{0,74}$. В работе [99] была вновь определена температура плавления ванадия, оказавшаяся равной 1888° С, и установлено преимущественное испарение ванадия из всех композиций V — C.

Гексагональная (типа $L'3$) структура V_2C была недавно подтверждена в результате нейтронографического исследования [103].

Nb — C [104—112]. Последнее исследование диаграммы состояния Nb — C [107] позволяет предположить, что карбид Nb_2C имеет чрезвычайно широкую область гомогенности: от 4 до 50 ат. % C при температуре ниже 1400° С — и что имеют место следующие невариантные реакции:

C, ат. % Температура, °С

Эвтектическая жидкость $\rightarrow \text{Nb} + \text{Nb}_2\text{C}$	13,5	2430
Перитектическая жидкость $+ \text{Nb}_2\text{C}$	33,3	3080
Эвтектическая жидкость $\rightarrow \text{NbC} + \text{графит}$	60,5	3300

Эти неожиданные результаты противоречат существовавшим ранее представлениям и требуют подтверждения.

Ta — C [69, 86, 110, 113—120]. Обработка результатов измерения микротвердости карбидов Ta_2C и TaC (как и для TiC) в их областях гомогенности [91, 121] показывает, что при экстраполяции линейной зависимости микротвердости от содержания углерода до 0% C полученное значение соответствует микротвердости чистого металла. Отмеченное совпадение использовано в качестве основного довода, подтверждающего, что тип атомной связи в карбидах и металлах одинаков (металлическая связь). Это резко контрастирует с поведением нитридов, у которых проявляется довольно сильная ионная связь

и изменение микротвердости с изменением содержания азота становится более резким.

Недавнее нейтронографическое исследование Ta_2C [103] показало, что этот карбид имеет гексагональную структуру типа анти- CdI_2 , т. е. несколько иную, чем структура, известная из предыдущих работ.

Cr — C [1e, 16b, 100, 122—129]. В одной из первых работ было высказано предположение о том, что, помимо отмеченных выше карбидов Cr_2C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 , существует соединение CrC. Однако в специально проведенном тщательном исследовании [124] это сообщение не удалось подтвердить (см. диаграмму на фиг. 4.1). Тем не менее термодинамические расчеты показывают возможность существования монокарбида хрома при высоких температурах (хотя этот карбид нельзя зафиксировать закалкой); термодинамические свойства карбидов хрома см. также в работе [125].

Mo — C [130—142]. а) Данные, касающиеся проблемы «MoC», см. на стр. 204.

б) Особый интерес представляет устойчивость кубической модификации «MoC» при охлаждении с температур 1800—2500° С в случае использования высоких давлений (40—70 кбар) [139].

в) В одной из последних работ [140] было показано, что карбид имеет состав скорее « Mo_3C_2 », а не «MoC».

W — C [1f, 88, 133, 144—150]. Указанные здесь работы представляют лишь небольшое число из многочисленных публикаций, посвященных этой системе.

Недавно было подтверждено существование кубической высокотемпературной модификации W_2C [151], имеющей г. ц. к.-структуру (типа NaCl) и ограниченную область гомогенности. Как установлено в работе [147], эта фаза имеет более высокое содержание углерода (~37,5% C) и при температурах ниже 2525° С происходит ее эвтектоидный распад на $\text{W}_2\text{C} + \text{WC}$. Кроме того, были получены новые данные [147] о высокотемпературной области диаграммы W — C¹⁾.

Mn — C [16, 61b, 152—156]. Большое количество противоречивых данных связано с существованием метастабильных соединений в этой системе.

Re — C [157, 158]. Вопрос о том, существует ли устойчивый карбид рения, все еще не решен.

Fe — C. Среди бесчисленного множества статей можно выделить несколько, более глубоко и полно освещающих структурную сторону вопроса: [25, 26, 28—30, 32, 35—37, 54, 57, 58, 61c, 159—174]; общая оценка дана в работе [175].

Co — C [46, 47, 176—181]. Подтверждено [180], что карбид Co_3C имеет структуру, аналогичную цементиту, с $a = 4,483$, $b = 5,033$

¹⁾ Эти данные о системе W — C представляют особый интерес в связи с рассмотренной ранее системой Mo — C и проблемой «MoC», поскольку они указывают на существование еще одного более устойчивого карбида с аналогичной последовательностью упаковки.

и $c = 6,731 \text{ \AA}$, а карбид Co_2C — аналогичную Fe_2C , с $a = 2,910$, $b = 4,469$ и $c = 4,426 \text{ \AA}$. Оба карбида при температурах выше $450-480^\circ \text{C}$ разлагаются на $\text{Co} + \text{C}$.

$\text{Ni} - \text{C}$ [153, 182—193]. Установлено [193], что метастабильная эвтектика с карбидом никеля, образующаяся при высоких температурах, разлагается при отжиге на $\text{Ni} + \text{графит}$.

Металлы платиновой группы — углерод

Описанию систем с участием этих металлов посвящены следующие работы: Pt [194, 195]; Ru [196]; Ru и Os [197]; Os и Ir [158]; Pt, Rh, Pd, Os, Ir и Ru [198]; Pt, Pd, Rh и Ru [199]; см. также стр. 204 и фиг. 4.1. (Каталитические эффекты между металлами платиновой группы и углеродом сами по себе явились предметом многих исследований, имеющих косвенное отношение к фазовым равновесиям.)

Интересные данные о систематическом изменении температур солидуса и температур других превращений в системах углерод — металлы платиновой группы и другие металлы были опубликованы Надлером и Кемптером [198]. Ими были получены следующие минимальные эвтектические температуры (в градусах Цельсия; приводятся в порядке, соответствующем положению металлов в периодической системе):

$\text{Nb} - \text{C}^1$ 2328	$\text{Mo} - \text{C}$ 2210	$\text{Tc} - \text{C}$?	$\text{Ru} - \text{C}$ 1942	$\text{Rh} - \text{C}$ 1694	$\text{Pd} - \text{C}$ 1504
$\text{Ta} - \text{C}^2$ 2902	$\text{W} - \text{C}$ 2732	$\text{Re} - \text{C}$ 2486	$\text{Os} - \text{C}$ 2732	$\text{Ir} - \text{C}$ 2296	$\text{Pt} - \text{C}$ 1736

Приведенные данные наглядно показывают последовательное изменение эвтектических температур в каждой группе и каждом периоде. Значительный интерес представляет сопоставление этих данных с температурами плавления соответствующих металлов и карбидов (см. фиг. 4.1 и табл. 4.1, где приведены уточненные значения температур плавления для NbC , Mo_2C и WC [198]).

Для металлов платиновой группы характерна тенденция к снижению температуры плавления при введении углерода. Ниже приведены эвтектические температуры и температуры плавления соответствующих металлов (в $^\circ \text{C}$) [198]:

2-й длинный период	Ru :	2310 $\rightarrow$ 1942,	$\Delta = -368$
	Rh :	1960 $\rightarrow$ 1694,	$\Delta = -266$
	Pd :	1552 $\rightarrow$ 1504,	$\Delta = -48$
3-й длинный период	Os :	3050 $\rightarrow$ 2732,	$\Delta = -318$
	Ir :	2443 $\rightarrow$ 2296,	$\Delta = -147$
	Pt :	1769 $\rightarrow$ 1736,	$\Delta = -33$

¹⁾ Также перитектика Nb_2C при 3080°C и эвтектика $\text{NbC} - \text{C}$ при 3220°C .

²⁾ Также перитектика Ta_2C при 3500°C и эвтектика $\text{TaC} - \text{C}$ при 3710°C .

Наблюдаемое уменьшение разницы в температурах плавления в каждом периоде, не связанное с устойчивостью карбида, можно рассматривать как проявление последовательного уменьшения силы связи металл — углерод. Аналогичная картина наблюдается, как известно, для $\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ в первом длинном периоде той же (VIII) группы, где еще образуются метастабильные карбиды, устойчивость которых последовательно уменьшается.

Между прочим, относительно существования карбидов «RuC» и «OsC» возник спор; Кемптер и Надлер [200] обнаружили эти карбиды и после опубликования работы Жанте и Нэптона [197], отрицавших этот факт, вновь подтвердили существование этих фаз, по крайней мере метастабильных со структурой типа WC [196].

Актиноиды — углерод

$\text{Th} - \text{C}$ [201—209]. В работе [210] были проведены рентгенографическое и нейтронографическое исследования структуры ThC_2 . Показано превращение моноклинного ThC_2 в кубический при 1415°C ; кубическую модификацию нельзя зафиксировать закалкой.

$\text{U} - \text{C}$. Весьма обширная литература по этой системе представлена работами [208, 210—233].

$\text{Np} - \text{C}$ [208, 234], $\text{Pu} - \text{C}$ [235—240]. (Наиболее свежие данные представлены в работе [175].)

(Sc, Y и PЗМ) — C

$\text{Sc} - \text{C}$ [241—244], $\text{Y} - \text{C}$ [243, 245, 246], $\text{PЗМ} - \text{C}$ [243, 245, 247—251].

4.7. Карбиды элементов, расположенных в периодической системе на границе области карбидообразующих переходных металлов

Возвращаясь еще раз к систематическому перечню карбидных фаз внедрения, приведенному, например, на фиг. 4.2, можно отметить, что большинство из них в настоящее время достаточно изучено и не требует дополнительного обсуждения. Однако следует кратко остановиться на карбидах некоторых элементов, расположенных на границе области карбидообразующих переходных металлов.

С трех сторон области карбидообразующих переходных металлов в периодической системе находятся: 1) элементы III группы и PЗМ; 2) актиноиды, например уран; 3) элементы VI и VII групп, граничащие с металлами платиновой группы. Четвертую сторону, где расположены более легкие элементы второго короткого периода, можно исключить, поскольку здесь происходит резкий переход к другому типу соединений ¹⁾: карбид алюминия Al_4C_3 и карбид

¹⁾ В противоположность трем остальным сторонам, где этот переход значительно более плавный.

кремния SiC во всех отношениях отличаются от фаз внедрения и представляют по существу неметаллические соединения. Эту сторону можно фактически рассматривать как границу с «соединениями между элементами внедрения» в том смысле, как это было отмечено в гл. 2. Соединения SiC и B_4C , конечно, выделяются своей высокой энергией связи, твердостью и тугоплавкостью; в то же время следует подчеркнуть наличие определенного сходства между этими неметаллическими карбидами и TiC, а также другими карбидами переходных металлов (например, связь TiC с Al_4C_3). Это отражается также и на области их применения, например в качестве керамики.

Далее будут рассмотрены пограничные карбиды в следующем порядке: 1) карбиды элементов III группы и редкоземельных металлов; 2) карбиды актиноидов; 3) карбиды элементов VI и VII групп.

4.7.1. Карбиды элементов III группы и редкоземельных металлов

Карбиды скандия, иттрия и редкоземельных металлов — элементов III группы — недостаточно изучены. Установлено существование карбида скандия ScC и ряда карбидов редкоземельных металлов, например LaC_2 , хотя степень металлической связи в последних не выяснена. Однако наличие металлической связи в карбиде скандия, который весьма похож на соседний с ним карбид TiC, не вызывает сомнений.

Карбид скандия ScC был получен [244] из оксида Sc_2O_3 . Он также имеет структуру типа NaCl, что хорошо согласуется с нашей структурной системой, учитывая положение Sc как первого переходного металла, предшествующего Ti. Период решетки ScC составляет 4,50 кХ по сравнению с 4,32 кХ для TiC, с которым он образует, по-видимому, непрерывный ряд твердых растворов. Значительная часть углерода может быть замещена кислородом или азотом (или и тем и другим одновременно) с образованием твердых растворов Sc(C, O) или Sc(C, N). В этом отношении наблюдается большое сходство с образованием карбонитридов титана и окислов Ti(C, N, O). Переход от ScC к изоморфному с ним CaO (окислам щелочноземельных металлов, примыкающих к III группе с противоположной стороны) и к еще более широкому ряду соединений Ti(C, N, O) $\rightarrow$ Sc(C, N, O) $\rightarrow$ CaO, SrO, BaO представляет большой интерес как в теоретическом отношении (показывая переход в типе связи), так и с технологической точки зрения.

Аналогичный карбид иттрия «YC» еще не получен, хотя его образование вполне возможно. Однако известный дикарбид YC_2 изоморфен с карбидами редкоземельных металлов: CeC_2 , LaC_2 , PrC_2 и т. д. Он имеет г. ц. т.-структуру [248], которая, как показали рентгенографическое и нейтронографическое исследования [252], относится

к структурам типа карбида кальция CaC_2 . Эти структуры можно также интерпретировать как о. ц. т. с периодами решетки (для LaC_2) $a = 3,934$ и $c = 6,572$ Å (две формульные единицы на элементарную ячейку), в то время как La_2C_3 (восемь формульных единиц на элементарную ячейку) имеет о. ц. к.-структуру с $a = 8,81$ Å, аналогичную Pu_2C_3 и близкую к U_2C_3 . Для всех этих структур характерны группы из двух атомов углерода, типичные для структуры карбида кальция. Карбиды типа MC_2 и M_2C_3 имеют сходную структуру, и между ними возможна частичная или полная взаимная растворимость. Интересно отметить, что LaC_2 и другие карбиды редкоземельных металлов обладают металлической связью и проводимостью в отличие от изоморфного с ними карбида CaC_2 , имеющего ионную связь и неэлектропроводного; это следует отнести за счет дополнительного валентного электрона у РЗМ.

Что касается карбидов редкоземельных элементов с более высоким содержанием металла, то здесь установлено существование карбида CeC со структурой типа NaCl [247] и периодом решетки 5,130 Å. Кроме того, церий образует карбиды Ce_2C_3 и CeC_2 с гранецентрированной тетрагональной (г. ц. т.) структурой (по Штакельбергу). Опубликованы сообщения [251, 253] о новых карбидах редкоземельных металлов типа M_3C .

Карбиды редкоземельных металлов имеют высокую температуру плавления (выше 2000° С; см. обзор [241]). В исследованиях Новотного не удалось подтвердить существование гексагональной модификации ScC (в противоположность кубической) и было показано, что этот карбид, вне всяких сомнений, имеет кубическую структуру типа NaCl, аналогичную TiC. Однако предположение о существовании такой модификации согласуется с сообщением [249] о гексагональном карбиде церия. Вполне вероятно, что происходит аллотропическое превращение, которое пока не обнаружено.

Рассматривая карбиды элементов III группы, интересно сопоставить их в следующей последовательности: $B_4C \rightarrow Al_4C_3 \rightarrow ScC \rightarrow YC_2 \rightarrow LaC_2$ (и другие карбиды редкоземельных металлов типа MC_2).

В этой последовательности происходит уменьшение отношения атомных радиусов r_C/r_M и систематическое изменение структуры. Имеющиеся данные о карбидах элементов III группы и редкоземельных металлов приведены в табл. 4.5.

Особый интерес представляют простые и последовательные изменения типа и структуры карбидов и их характерная связь с карбидами других групп, рассмотренных выше. Карбиды редкоземельных металлов M_3C с кубической плотноупакованной структурой (типа NaCl) изоморфны ZrC, HfC и карбидам актиноидов, но имеют весьма дефектную решетку с большим дефицитом углерода; карбиды M_2C_3 и MC_2 изоморфны карбидам актиноидов, с одной стороны, и карбидам щелочноземельных металлов — с другой. Периоды решетки карбидов редкоземельных металлов типа M_3C (начиная,

Таблица 4.5
Карбиды элементов III группы и редкоземельных металлов (в основном данные Спеддинга и Даана [251] и Шнейдера [250])

Система	Соединение	Структура; периоды решетки (Å); свойства 1)	Примечание
Sc—C	Sc ₂ C, Sc ₄ C ₃ ScC	Имеются лишь неподтвержденные данные Гексагональная; $a = 5,46$, $c = 10,24$; $D = 3,59$; в настоящее время установлено, что структура кубическая типа B1, $a = 4,50$	
Y—C	Y ₃ C Y ₂ C ₃ YC ₂	Кубическая, B1; $a = 5,102$; $D = 3,41$ Не определена, но не отличается от структуры типа Pu ₂ C ₃ О. ц. т. типа CaC ₂ ; $a = 3,664$, $c = 6,169$; $D = 4,528$	
La—C	La ₂ C ₃ LaC ₂	Широкая о. г., о. ц. к.-решетка; $a = 8,8185 \div 8,8034$; распадается по перитектоидной реакции при 1415° C Широкая о. г.; две модификации: ниже 1750° C — типа CaC ₂ (о. ц. т.), $a = 3,934$, $c = 6,572$; выше 1750° C — типа FeS ₂ (г. ц. к.), $a = 6,0$; $D = 5,32$; плавится при 2356° C	Диаграмма состояний La—C [245]
Ce—C	CeC Ce ₂ C ₃ CeC ₂	Кубическая, B1; $a = 5,130$ О. ц. к. типа Pu ₂ C ₃ ; $a = 8,4476$ Типа CaC ₂ (о. ц. т.); $a = 3,88$, $c = 6,49$; $D = 5,59$	Начиная с Sm и далее образуются карбиды со структурой типа NaCl, однако их состав отвечает формуле M ₃ C, а не MC (отношение числа вакантных мест решетки к числу атомов углерода 3:4)
Pr—C	Pr ₂ C ₃ PrC ₂	Аналогична Ce ₂ C ₃ ; $a = 8,5731 \div 8,6072$; о. г.; $D = 6,621$ » CeC ₂ ; $a = 3,855$, $c = 6,434$; $D = 5,728$	
Nd—C	Nd ₂ C ₃ NdC ₂	» Ce ₂ C ₃ ; $a = 8,5207 \div 8,5478$; о. г.; $D = 6,902$ » CeC ₂ ; $a = 3,823$, $c = 6,405$; $D = 5,970$	
Sm—C	Sm ₃ C Sm ₂ C ₃ SmC ₂	Кубическая, B1; $a = 5,172$ Аналогична Ce ₂ C ₃ ; $a = 8,3989 \div 8,4257$; о. г.; $D = 7,477$ » CeC ₂ ; $a = 3,76$, $c = 6,31$; $D = 6,48$	Начало серии карбидов типа M ₃ C
Eu—C	—	—	
Gd—C	Gd ₃ C Gd ₂ C ₃ GdC ₂	» Sm ₃ C; $a = 5,126$ » Ce ₂ C ₃ ; $a = 8,3221 \div 8,3407$; о. г.; $D = 8,024$ » CeC ₂ ; $a = 3,72$, $c = 6,27$; $D = 6,93$	
Tb—C	Tb ₃ C Tb ₂ C ₃ TbC ₂	» Sm ₃ C; $a = 5,107$ » Ce ₂ C ₃ ; $a = 8,2434 \div 8,2617$; о. г.; $D = 8,335$ » CeC ₂ ; $a = 3,690$, $c = 6,217$; $D = 7,176$	
Dy—C	Dy ₃ C Dy ₂ C ₃ DyC ₂	» Sm ₃ C; $a = 5,079$ » Ce ₂ C ₃ ; $a = 8,198$ » CeC ₂ ; $a = 3,669$, $c = 6,176$; $D = 7,45$	Исчезновение области гомогенности в M ₃ C ₃
Ho—C	Ho ₃ C Ho ₂ C ₃ HoC ₂	» Sm ₃ C; $a = 5,061$ » Ce ₂ C ₃ ; $a = 8,176$ » CeC ₂ ; $a = 3,643$, $c = 6,139$; $D = 7,701$	
Er—C	Er ₃ C ErC ₂	» Sm ₃ C; $a = 5,034$ » CeC ₂ ; $a = 3,620$, $c = 6,094$; $D = 7,954$	Конец серии карбидов типа M ₂ C ₃
Tm—C	Tm ₃ C TmC ₂	» Sm ₃ C; $a = 5,016$ » CeC ₂ ; $a = 3,600$, $c = 6,047$; $D = 8,175$	
Yb—C	Yb ₃ C YbC ₂	» Sm ₃ C; $a = 4,993$ » CeC ₂ ; $a = 3,637$, $c = 6,109$; $D = 8,097$	
Lu—C	Lu ₃ C LuC ₂	» Sm ₃ C; $a = 4,965$ » CeC ₂ ; $a = 3,563$, $c = 5,964$; $D = 8,728$	

1) D — плотность (г/см³); о. г. — область гомогенности; о. ц. т. — объемноцентрированная тетрагональная.

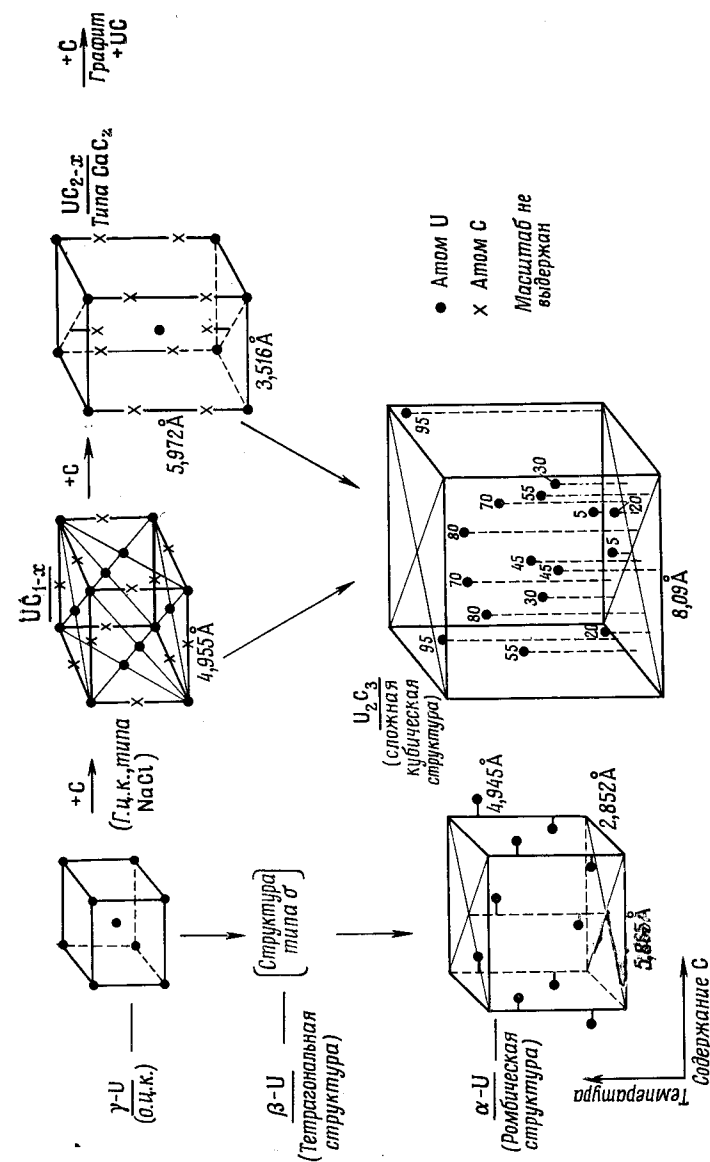
однако, только с самария, вследствие, по-видимому, слишком большого размера атома металла для La, Ce, Pr и Nd) показывают идеально линейное уменьшение с увеличением атомного номера. Изменение периодов решетки карбидов редкоземельных металлов типа M_2C_3 и MC_2 также следует линейной зависимости, однако наблюдаются некоторые аномалии, связанные с изменениями валентности. Литература по некоторым физическим и другим свойствам карбидов редкоземельных металлов приведена в конце главы.

4.7.2. Карбиды актиноидов

Все карбиды актиния, тория, протактиния, урана и трансурановых элементов обладают металлической связью. Стоит немного подробнее остановиться на карбидах урана, во-первых, ввиду их большого практического значения в качестве ядерного горючего и, во-вторых, поскольку они хорошо иллюстрируют некоторые принципиальные положения (см. систему U — C, фиг. 4.1).

Карбиды урана образуют последовательность структур, которые были впервые установлены и изучены главным образом методом рентгенографии при выполнении программы исследований по «манхэттенскому проекту» (см. работу Рандла и сотр. [217]). Одновременно они были открыты Литцем и сотр. [219], а также автором (неопубликованная работа, 1946 г.). В настоящее время известны следующие карбиды: UC со структурой типа NaCl, обладающий некоторой областью гомогенности, распространенной как в сторону дефицита, так и в сторону избытка атомов углерода, и UC_2 с о. ц. т.-структурой (типа CaC_2). Существует также низкотемпературная модификация (U_2C_3), устойчивая при температурах ниже $\sim 2000^\circ C$. Выше этой температуры UC и UC_2 , несмотря на различие их структур, образуют непрерывный ряд твердых растворов с непрерывно возрастающим тетрагональным искажением кристаллической решетки [216] вследствие внедрения в нее атомов углерода. (Аналогичная картина наблюдается в системе Th — C.) При понижении температуры образуется фаза U_2C_3 в результате перитектоидной реакции. Установлено [218], что U_2C_3 имеет о. ц. к.-структуру с укрупненной элементарной ячейкой, сходной с элементарной ячейкой UC_2 : последнюю фактически можно рассматривать либо как г. ц. т.-, либо как о. ц. т.-элементарную ячейку (фиг. 4.18), вытянутую вследствие внедрения в нее углерода и аналогичную элементарной ячейке дикарбидов редкоземельных металлов и элементов II и III групп.

Изменения в геометрии кристаллической решетки, обеспечивающие это превращение, заключаются по существу в простом сдвиговом смещении атомов урана [221, 228]. Рассматриваемое превращение аналогично мартенситному превращению в системе Fe — C (стали); эта аналогия усиливается образованием о. ц. к. (γ -U) и г. ц. к. (стабилизированной углеродом) модификаций урана.



Фиг. 4.18. Структурные превращения в системе U — C.

Структуру UC_{2-x} можно рассматривать как о. ц. т. или о. ц. к. (или как г. ц. т.).

На изображении решетки U_2C_3 цифры соответствуют расстоянию атомов от основания куба, выраженному в процентах от длины ребра куба; положений атомов C не установлены.

Интересно также, что при 1700°C UC может растворять до 27 мол. % U_2C_3 , а UC_2 — до 32 мол. % U_2C_3 , причем в обоих случаях периоды решетки существенно изменяются [218]. Однако растворимости углерода или урана в U_2C_3 не обнаружено.

Карбиды урана имеют особое практическое значение как топливо для ядерных реакторов. В чистом уране наблюдаются два аллотропических превращения ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma\text{-U}$), и вследствие анизотропии свойств α - и β -модификаций чистый уран характеризуется аномальным термическим расширением, что вызывает определенные трудности. В противоположность этому монокарбид урана отличается изотропией свойств, присущей кубической структуре, и отсутствием аллотропических превращений (за исключением рассмотренного выше случая избыточного содержания углерода). Такими же преимуществами обладает окисел UO_2 , применяемый для аналогичных целей, но использование карбида позволяет получить более высокую концентрацию активного урана. Кроме того, карбид отличается весьма высокой температурой плавления (2600°C).

Однако применение карбида урана вызывает некоторые трудности, связанные с его хрупкостью и недостаточным сопротивлением термическим ударам. Устранению этих трудностей посвящен ряд специальных исследований (см., например, материалы симпозиума в г. Харуэлле [208]). Еще одно преимущество, свойственное кубической (типа NaCl) структуре, заключается во взаимной растворимости карбида урана и некоторых изоморфных с ним карбидов металлов IV—VI групп, что позволяет повысить его устойчивость. Это справедливо, например, для ZrC , HfC и TaC , а в ограниченных пределах и для гексагональных карбидов молибдена и вольфрама. Взаимной растворимостью обладают также соответствующие изоморфные пары карбидов плутония и урана (фиг. 4.3); соответствующие изменения периодов решетки будут приведены ниже. Особый интерес при изучении этой серии карбидов представляет переход к гексагональной структуре, связанный со склонностью к образованию дефектов упаковки и упрочнению.

В одной из ранних работ автора были обнаружены отклонения UC от стехиометрического состава в сторону UC_{1-x} ($0 < x < 1$), подтвержденные позднее в работе [218]. Автор наблюдал изменение периода решетки от 4,93 до 4,95 кХ в зависимости от содержания углерода. Карбид UC может растворять также значительное количество азота и кислорода. Общей чертой карбидов других металлов VI группы (Cr, Mo, W) является тенденция к более низкому содержанию углерода по сравнению со стехиометрическим составом MC, которая проявляется либо в дефиците атомов углерода, либо в образовании новой структуры; это относится также к UC.

Дикарбид урана UC_2 представляет интерес ввиду его изоморфности с карбидом кальция; действительно, химические и физические свойства этих карбидов имеют некоторое сходство. Дикарбид UC_2

занимает, по-видимому, граничное положение среди «соединений внедрения», однако характерное для этого карбида внедрение изолированных пар атомов углерода в о. ц. к.- или г. ц. к.-структуру металла еще оправдывает его принадлежность к этим соединениям.

Переход от кубической (типа NaCl) структуры UC с изолированными атомами углерода (фиг. 4.18) к структуре с изолированными парами атомов углерода весьма интересен; процесс объединения атомов углерода при растворении некоторого дополнительного количества углерода в UC при высоких температурах, по-видимому, продолжается [217], причем при более низких температурах происходит распад на $\text{UC} + \text{графит}$. Описанные превращения показаны на фиг. 4.18, где для полноты картины представлены также три аллотропические модификации урана (α , β , γ). Хотя низкотемпературные модификации β - и α -U на первый взгляд не имеют непосредственного отношения к рассматриваемому вопросу, на них следует обратить внимание по двум причинам: 1) превращения карбида урана можно рассматривать как наследие $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -превращений в чистом уране, причем общая причина этих превращений состоит в изменении электронной структуры; 2) β -U, имеющий структуру σ -фазы, т. е. интерметаллического соединения между металлами предыдущих периодов (FeCr и т. д.), образуется, как и σ -фаза, из высокотемпературной о. ц. к.-структуры (γ -U); и, кроме того, добавление углерода стабилизирует г. ц. к.-структуру металла, как и в случае металлов первого длинного периода. Еще больший интерес в этом смысле представляет превращение карбида урана, аналогичное мартенситному превращению в стали.

Широкая область гомогенности UC_2 сопровождается значительным изменением отношения осей элементарной ячейки с изменением содержания углерода, что соответствует образованию твердого раствора вычитания UC_{2-x} . По данным работы [220], граница области гомогенности располагается за UC, что противоречит другим данным, если только считать, что структура типа CaC_2 может сохраняться при таком высоком содержании металла в метастабильном состоянии. Однако эти данные, по-видимому, не были подтверждены в более поздних работах.

Бездиффузионное (мартенситного типа) превращение в UC_2 (кубический $\rightarrow$ тетрагональный) [228] допускает некоторые изменения содержания углерода в дефектной решетке в пределах $\text{UC}_2 - \text{UC}$. Было показано [221], что сдвиговое превращение основной решетки атомов урана, необходимое для перехода от элементарной ячейки UC_2 (о. ц. т.) к ячейке U_2C_3 (о. ц. к.), действительно является бездиффузионным, однако для достижения требуемого содержания атомов углерода в элементарной ячейке (стехиометрического состава) необходима диффузия, и содержание углерода определяется количеством мест в решетке урана, которые могут быть заняты внедрен-

ными атомами. Другими словами, можно сказать, что сдвиговое превращение решетки урана контролируется диффузией атомов углерода.

Период решетки кубического UC с содержанием углерода больше стехиометрического [254] изменяется в пределах 4,9520—4,9600 Å. В области низких содержаний углерода системы U — C особый интерес представляют двухфазные равновесия (α -, β -, γ -)U $\leftrightarrow$ UC [231]. При 1117° С и 0,98 ат. % С образуется эвтектика, а при температурах 772 и 666° С происходят эвтектоидные превращения (γ -U $\rightarrow$ β -U) — UC и (β -U $\rightarrow$ α -U) — UC соответственно, причем обе температуры немного выше по сравнению с точками превращений в чистом металле. Растворимость углерода в γ -U между эвтектической и эвтектоидной температурами снижается от ~0,30 до 0,09 ат. %, а растворимость в β - и α -U весьма незначительна. (Эти данные были учтены, насколько возможно, при построении диаграммы U — C, приведенной на фиг. 4.1.) Отклонение состава UC от стехиометрического обуславливает возможность фиксирования вакансий закалкой, что подтверждается увеличением удельного электросопротивления с увеличением скорости охлаждения [255]. Эти вакансии можно устранить последующим отжигом при более низких температурах. Особый интерес представляют результаты высокотемпературного рентгенографического исследования системы UC — UC₂ Уилсоном [229], непосредственно доказавшим превращение тетрагонального UC₂ в кубический при 1820° С. Это превращение представляет переход от структуры типа CaC₂ к структуре типа CaF₂, обладающей большей взаимной растворимостью с UC. Переход к структуре плавикового шпата важен также с точки зрения взаимодействия с кислородом (гл. 8), поскольку этой структурой обладает UO₂, и представляется вероятным полное замещение C $\leftrightarrow$ O с последующим разложением и выделением CO при очень высоких температурах. Потеря углерода будет также приводить к обратному переходу в UC.

Имеющиеся данные о карбидах урана приведены в табл. 4.1.

Фиг. 4.1 позволяет сравнить системы Th — C и U — C. Карбиды ThC и ThC₂ изоморфны UC и UC₂ [201—202]. Общей чертой с карбидами урана является также полная взаимная растворимость ThC — ThC₂ при высоких температурах с их разделением при более низких температурах; при этом карбид, аналогичный U₂C₃, не образуется. Период решетки ThC изменяется от 5,34 до 5,29 Å, возрастая с увеличением содержания углерода. Однако авторы более поздней работы [256] отрицают, что структура ThC₂ относится к типу CaC₂, и считают, что этот карбид имеет моноклинную элементарную ячейку ($a = 6,53$, $b = 4,24$, $c = 6,56$ Å, $\beta = 104^\circ$; четыре формульные единицы на ячейку). Кроме того, следует отметить, что диаграмма Th — C [201], показанная на фиг. 4.1, вызывает некоторые сомнения, особенно в связи с тем, что Th и ThC неизоморфны.

Нептуний и плутоний аналогично урану образуют монокарбиды NpC и PuC со структурой типа NaCl, а Pu₂C₃ изоморфен U₂C₃ (периоды решетки и т. п. см. в табл. 4.1).

Следует вновь отметить аналогию карбидов актиноидов 1) с карбидами переходных металлов IV—VI групп (выраженную в изоморфизме, образовании непрерывных рядов твердых растворов и дефектной решетке), а также 2) с карбидами элементов III группы и редкоземельных металлов, проявляющуюся в структуре и свойствах дикарбидов. Именно в последних возникает прямая связь C — C, хотя пока еще лишь между атомами изолированных пар, характерных для структуры типа CaC₂, сохраняющей металлический характер. В боридах и силицидах (гл. 6 и 7) эта связь усиливается и переходит в прямые связи между атомами неметалла, образующими цепи и сетки.

В связи с этим интересно сопоставить поведение элементов одних и тех же групп, расположенных в различных периодах:

Редкоземельные металлы	Hf	Ta	W	Re	Os
↑	↑	↑	↑	↑	↑
(Ac)	Th	(Pa)	U	Np	Pu

Неустойчивость карбидов металлов платиновой группы начиная с рения и далее резко контрастирует с относительно высокой устойчивостью карбидов трансурановых элементов, расположенных под ними; в этом смысле элементы первого и четвертого длинных периодов ведут себя одинаково и отличаются от элементов промежуточных периодов.

Структура карбидов PuC, NpC, UC, PaC и ThC (типа NaCl) близка к структуре TaC и HfC, в то время как в WC происходит изменение последовательности упаковки (гл. 2). Следовательно, UC и ThC должны обладать большей растворимостью в TaC и т. п., что подтверждается диаграммами состояния карбидных систем на основе UC, которые в настоящее время подробно исследованы (см. ниже).

Гафний занимает особое место не только в связи с тем, что он расположен рядом с торием и редкоземельными металлами, но и вследствие того, что его карбид является наиболее тугоплавким из всех известных соединений (температура плавления HfC равна 3900° С; см. табл. 4.1). В противоположность HfC температура плавления чистого гафния сравнительно низка (на 1650° С ниже, чем у его карбида). Такая же картина — высокая температура плавления карбида и сравнительно низкая температура плавления исходного металла — характерна для карбидов редкоземельных металлов и в меньшей степени для карбидов актиноидов. Эта разница температур плавления исчезает с переходом от металлов IV группы к металлам V и VI групп, для которых наблюдается противоположная картина: например, для вольфрама температура плавления металла

почти на 500°C превышает температуру плавления карбида (см. стр. 46 и фиг. 2.5).

В соответствии с этим различием все карбиды, как и другие соединения (гл. 2), можно разделить на три типа: а) карбиды, температура плавления которых ниже температуры плавления соответствующих металлов; б) карбиды, мало отличающиеся от исходных металлов по температуре плавления, и в) карбиды, температура плавления которых выше температуры плавления соответствующих металлов (в основном карбиды металлов IV группы).

Следует отметить корреляцию этих типов со структурой: тип в) включает все карбиды со структурой типа NaCl, а типы а) и б) — карбиды с менее симметричными структурами. Тип в) охватывает также карбиды актиноидов и карбиды редкоземельных металлов III группы, включая более сложные дикарбиды, где новый фактор вносит связь C — C.

Некоторые дополнительные данные о физических и технологических свойствах карбида гафния были получены Коттером и Коном [94]. Представляют интерес твердые растворы HfC — «HfO» с непрерывным изменением периода решетки, аналогичные известным твердым растворам кислорода в TiC, ZrC, NbC и TaC, а также в карбидах редкоземельных металлов III группы и актиноидов.

4.7.3. Карбиды элементов VI и VII групп (граница с металлами платиновой группы). Проблема MoC

Карбиды металлов платиновой группы весьма неустойчивы или вообще не образуются. Существование некоторых карбидов металлов этой группы одно время считали возможным, однако позднее была показана ошибочность этих предположений. Например, сообщения о карбидах осмия и рутения не удалось подтвердить [197]. Аналогично было доказано, что в системе Re — C углерод находится только в виде графита [157, 257] в противоположность соседней системе W — C. Однако образование таких карбидов вполне возможно в виде переходных фаз в тонких поверхностных слоях, что имеет важное значение для каталитических реакций. Не исключена также возможность образования этих карбидов при высоких давлениях.

Хотя устойчивость хорошо изученных карбидов металлов VI группы (Cr, Mo, W) не вызывает сомнений, определенные осложнения возникают уже здесь в связи с неопределенной (изменчивой) структурой монокарбида молибдена MoC, а также вследствие образования у W простой гексагональной структуры WC, необычной для монокарбидов.

Данные о системе Mo — C противоречивы (фиг. 4.1). С несомненностью установлен гексагональный карбид Mo₂C с упаковкой типа ABABAB и, кроме того, опубликовано сообщение [107] о его

кубической модификации. Что же касается MoC, то для него в настоящее время известно по меньшей мере пять структур:

1. γ -MoC; простая гексагональная структура [131], аналогичная WC ($a = 2,898$, $c = 2,809$ Å).

2. Г. ц. к. со сложной неизученной субструктурой [130].

3. Гексагональная модификация [132] с $a = 3,00$ и $c = 14,58$ кХ, которая, однако, может оказаться лишь иной интерпретацией структуры 2).

4. γ' -MoC (метастабильный): гексагональная решетка [131], $a = 2,932$, $c = 10,97$ Å.

5. Еще одна модификация « η -MoC» со сложной гексагональной плотноупакованной структурой [139], полученная при высоких давлениях. Возникновение той или иной модификации в значительной степени зависит от метода получения карбида и от термической обработки, однако характер этой зависимости пока не выяснен. Первоначальная точка зрения (Хансена), отрицающая само существование MoC, все еще находит поддержку, хотя его существование в виде определенной модификации можно, по-видимому, считать доказанным. Отсутствие данных о равновесном или метастабильном характере образования карбида MoC свидетельствует о неопределенности энергетических соотношений в системе Mo — C и возможности существования графита в равновесии с Mo₂C, что является первым признаком сходства с поведением металлов платиновой группы.

6. В более поздней работе [139] была показана также возможность получения MoC с истинно гранецентрированной структурой при высоких давлениях. Эта модификация (α -MoC) была получена при температурах 1800 — 2500°C и давлениях 40 — 70 кбар и ее удалось сохранить при атмосферном давлении; период кубической решетки составлял $a = 4,27$ Å. Позднее кубический карбид MoC «высокого давления» был получен [258] в виде тонкой пленки при совместном испарении Mo и C уже при 1200°C .

Таким образом, MoC, с одной стороны, в случае высоких давлений обнаруживает явную связь с кубическими карбидами со структурой типа NaCl, например NbC, а с другой стороны, при более низких давлениях и, вероятно, в зависимости от содержания примесей может иметь различную и довольно неустойчивую структуру и показывает тенденцию к графитизации, характерную для металлов платиновой группы.

Атомы металла в этих карбидах имеют следующие последовательности упаковки:

Mo₂C: ABABAB...;

γ -MoC: AAAAAA... (аналогично WC)

или ABCACBABCACB... (упаковка, близкая к структуре типа NaCl ABCABC...);

γ' -MoC: AABBAABB...;
 η -MoC: ABABAB...;
 α -MoC: ABCABCABC...

Таким образом, можно сказать, что с точки зрения структуры карбидов и их устойчивости молибден явно занимает во втором длинном периоде промежуточное положение. Такое же положение в первом длинном периоде занимает хром; разница состоит только в том, что Cr соответствует лишь границе между простыми устойчивыми карбидами и более сложными метастабильными карбидами, а графитизация имеет место при переходе от железа к кобальту, в то время как молибден отвечает границе резкого перехода к полной неустойчивости карбидов.

Следует отметить, что метастабильный γ' -MoC был получен Куо и Хэггом [131] путем науглероживания карбида Mo₂C при низкой температуре, в то время как при более высоких температурах этот карбид быстро превращается в γ -MoC. Таким образом, структура типа γ' образуется, вероятно, как промежуточная стадия между Mo₂C и γ -MoC. Ее образование вызывается внедрением в решетку Mo₂C дополнительных атомов углерода, но ввиду неустойчивого переходного характера эта структура с упаковкой AABBAABB... затем перестраивается в одну из двух более устойчивых гексагональных модификаций γ -MoC. Однако и в этом случае все еще сохраняется некоторая возможность того, что все модификации MoC в действительности метастабильны и в конечном счете распадаются на молибден и графит.

Неустойчивый характер структуры MoC хорошо иллюстрируется также той легкостью, с которой можно «управлять» его структурой, вводя определенные легирующие элементы. Например, весьма малые добавки NbC к MoC стабилизируют кубическую структуру (типа NaCl) твердого раствора NbC — MoC, а добавки WC — простую гексагональную структуру WC. Можно ожидать, что добавки Cr₃C₂ будут способствовать образованию более сложных структур, в то время как добавки металлов платиновой группы, включая Ru, Os и Re, будут способствовать графитизации. С другой стороны, добавки Fe, Co и Ni приводят, как было показано выше, к образованию двойных карбидов.

В одной из последних работ [135] в результате охлаждения с чрезвычайно высокой скоростью от температур, близких к температуре затвердевания, была получена кубическая модификация карбида молибдена с периодом решетки 4,2810 Å. Однако ее формула была определена как Mo₃C₂, и весьма вероятно, что столь же значительные отклонения от стехиометрического состава допускают все аллотропические модификации «MoC». Следует, кроме того, напомнить о сходстве с «Cr₃C₂», в связи с чем интересно установить, образует ли последний кубическую модификацию при очень высоких температурах.

Последние данные [142] о структуре Mo₂C, полученные в результате нейтронографического исследования, еще более усложнили вопрос; в результате этого исследования было установлено, что этот карбид имеет ромбическую структуру с периодами $a = 4,72_4$, $b = 6,00_4$ и $c = 5,19$ Å ($M = 4$) нового типа с упорядоченным расположением атомов углерода. Однако г. п. у.-решетка атомов металла в этом карбиде еще сохраняется.

Если посмотреть на карбиды типа M₂C в целом, то тенденцию к такому упорядочению атомов углерода, которое наблюдается в Mo₂C, можно заметить уже в предшествующей V группе. Нейтронографическое исследование, проведенное недавно Бауманом и сотр. [103] в Лос-Аламосе, показало, что, в то время как V₂C имеет нормальную гексагональную ($L/3$) структуру, Ta₂C имеет видоизмененную структуру анти-CdI₂ (C6), в которой атомы углерода уже располагаются упорядоченно. Таким образом, хотя все карбиды типа M₂C металлов V и VI групп имеют г. п. у.-решетку атомов металла, между ними уже существуют тонкие различия в расположении атомов углерода, соответствующие разным стадиям упорядочения. В V₂C углерод беспорядочно распределен по октаэдрическим порам решетки металла, в Ta₂C и Mo₂C расположение атомов углерода становится упорядоченным в возрастающей степени. (В отношении Nb₂C картина пока не ясна, но можно предположить частичное упорядочение — промежуточное между V₂C и Ta₂C.)

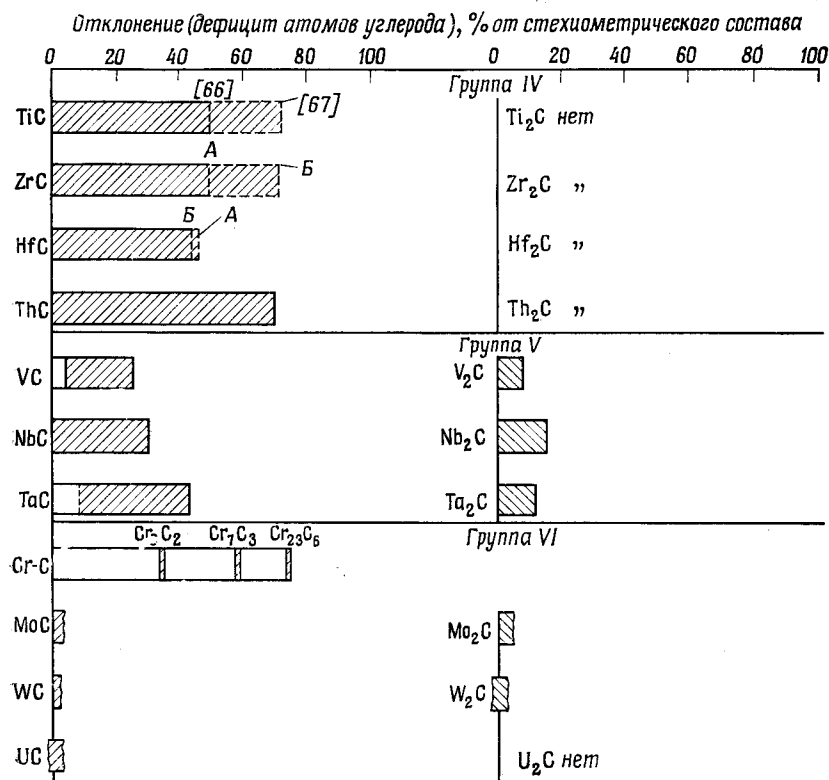
Г. п. у.-структура W₂C была подтверждена электронографическим исследованием [150]. Однако особый интерес должен представить нейтронографический анализ, который позволил бы определить степень упорядочения атомов углерода перед переходом к решетке WC (простой гексагональной) или к г. ц. к.-решетке высокотемпературной фазы.

Диаграмму состояния системы W — C также ни в коем случае нельзя считать окончательно установленной, и проведенное недавно новое исследование [147] позволяет предположить существование в ней весьма сложных равновесий. Обнаружен новый карбид «W₅C₃» с кубической гранецентрированной структурой, который устойчив при очень высоких температурах (выше 2450° C), допускает значительные отклонения от стехиометрического состава и переходит в результате эвтектичного распада в W₂C + WC. Таким образом, в этой системе также происходит превращение г. ц. к. → г. п. у. + простая гексагональная, которое в последующих группах (для рений и металлов платиновой группы) продолжается в видоизмененных формах, описанных выше (твердые растворы углерода в рении и окончательно не установленное образование структуры типа WC для OsC).

4.8. Отклонения от стехиометрии в карбидах

Для многих карбидов, как и для других фаз внедрения, характерна склонность к отклонениям от стехиометрии. Это в первую очередь относится к карбидам с кубической (типа NaCl) структурой. В табл. 4.6 приведены заимствованные из литературы данные о предельных отклонениях состава различных карбидов от стехиометрического.

Данные, приведенные в табл. 4.6, представлены также в виде графиков на фиг. 4.19. Из их анализа видно, что для кубических монокарбидов тенденция к дефициту атомов углерода наиболее сильно выражена в IV группе и слабее в V группе (где, однако, наблюдается слабо выраженная тенденция к исключению строго стехиометрического состава 50/50 из возможного интервала гомогенности). Как следует из приведенных данных, в каждой колонке интервал изменения состава расширяется с увеличением атомного веса металла.



Фиг. 4.19. Отклонения от стехиометрии в карбидах.
А — по данным Бенезовского; Б — по данным Самсонова.

Таблица 4.6

Пределы отклонений состава карбидов от стехиометрического состава¹⁾

Система	Пределы отклонений от стехиометрического состава для карбидов типа	
	MC	M ₂ C
Ti—C	TiC: от TiC до TiC _{0,28} [67] от TiC до TiC _{0,5} (максимальное отклонение при 1645° C) [66]	—
Zr—C	ZrC: от ZrC до ZrC _{0,28} [82] от ZrC до ZrC _{0,54} (1400° C) * [83]; максимальное отклонение ZrC _{0,50}	—
Hf—C	HfC: от HfC до HfC _{0,56} [91] от HfC до HfC _{0,6} (1550° C) * [83]; максимальное отклонение HfC _{0,54}	—
Th—C	ThC: от ThC до ThC _{0,61} (1500° C) [259] (непрерывный ряд твердых растворов с ThC ₂ при высоких температурах)	—
V—C	VC: от VC _{0,96} до VC _{0,75} [236] от VC _{0,9} до VC _{0,6} (максимальное отклонение при 2160° C) (заметьте отсутствие «VC _{1,0} »)	V ₂ C: от VC _{0,50} до VC _{0,42} [236, 98] и до VC _{0,36} (максимальное отклонение при 1630° C) [99]
Nb—C	NbC: от NbC до NbC _{0,7} [109] и до NbC _{0,7} при 3100° C [104]	Nb ₂ C: от NbC _{0,50} до NbC _{0,35} [104, 105] и до NbC _{0,39} (максимальное отклонение при 2320° C) [104]
Ta—C	TaC: от TaC _{0,91} до TaC _{0,58} при 3500° C [115] (заметьте отсутствие «TaC _{1,0} » [69])	Ta ₂ C: от TaC _{0,50} до TaC _{0,38} при 2900° C [115]
Cr—C	Сложные карбиды: Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	Mo ₂ C: от MoC _{0,5} до MoC _{0,44} при 1400° C [138]
Mo—C	Несколько модификаций MoC с различной последовательностью упаковки атомных слоев; интервал отклонений от стехиометрии простирается, вероятно, до Mo ₃ C ₂ и далее [138]; карбиду приписывают также состав Mo ₃ C ₂	
W—C	WC: очень малые отклонения; «β-WC» (высокотемпературная модификация) [147] от WC до WC _{0,6} между 2785 и 2526° C	W ₂ C: небольшие отклонения [151]; от WC _{0,52} при 2540° C до WC _{0,36} при 2710° C [147]

Продолжение табл. 4.6

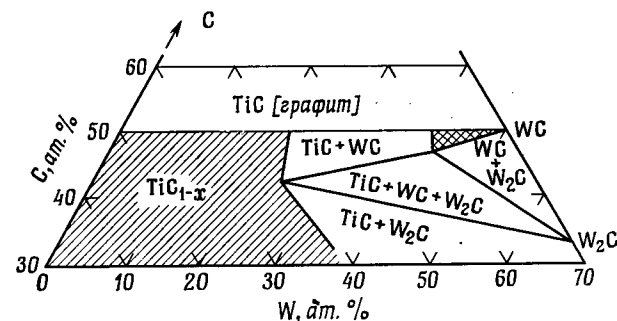
Система	Пределы отклонений от стехиометрического состава для карбидов типа	
	MC	M ₂ C
U—C	UC: небольшие отклонения [216, 260] при более низких температурах, но полная стехиометрия при высоких температурах Твердый раствор UC — UC ₂ при высоких температурах	—
Pu—C	PuC: от PuC _{0,92} до PuC _{0,77} при 570°С [239] Pu ₂ C ₃ : от PuC _{1,5} до PuC _{1,41} [261]	—

1) Звездочкой отмечены предпочтительные значения, взятые из более поздних работ.

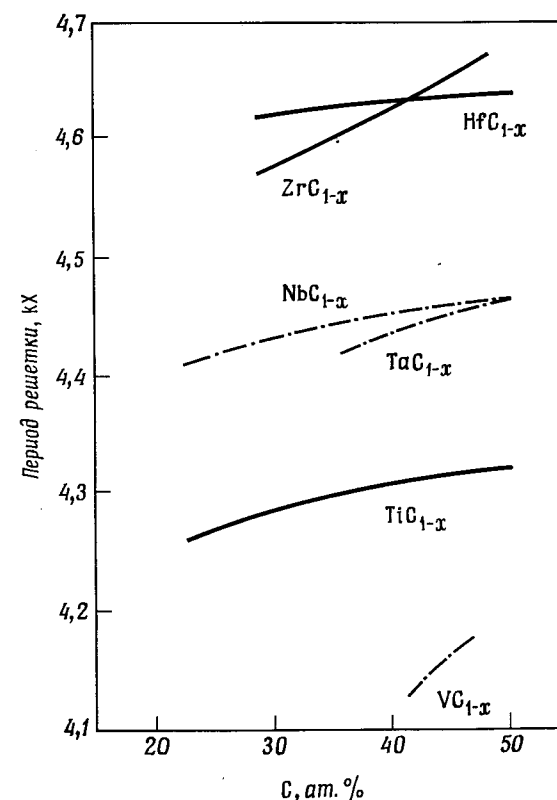
Для хрома — элемента VI группы — можно считать, что гипотетическая область растворимости углерода подавлена и замещена тремя различными карбидами со сложной структурой; это связано с меньшим размером атомов металла. В MoC и WC, структура которых еще сохраняет некоторое сходство с кубической, но отличается изменениями в последовательности упаковки, отклонения от стехиометрии, по-видимому, еще значительны, хотя на фиг. 4.19 они малы (количество данных недостаточно), в то время как для кубического UC при высоких температурах наблюдается сильная тенденция к отклонениям от стехиометрии в сторону избыточного содержания углерода (см. выше карбиды UC — UC₂).

Для гексагональных карбидов типа M₂C отклонения от стехиометрии значительно меньше, чем для кубических карбидов: переход к гексагональной упаковке можно по существу рассматривать как конечный результат чрезмерного увеличения отношения числа вакансий к числу атомов углерода в решетке монокарбида при уменьшении содержания углерода. Следует отметить, что в IV группе вместе с отсутствием карбидов типа M₂C (например, Ti₂C) наблюдается образование карбидов MC с наиболее дефектной решеткой; в V группе предельные отклонения от стехиометрии в карбидах MC значительно меньше, но зато образуются карбиды M₂C. Кроме того, как видно из диаграммы состояния Ti — C (фиг. 4.1), в этой системе при малых концентрациях углерода имеет место перитектоидная реакция β-Ti + TiC → α-Ti, соответствующая превращению в гексагональную фазу, хотя последняя представляет собой не карбид, а твердый раствор углерода в титане.

Возможную степень отклонения от стехиометрии можно показать на примере системы Ti — W — C (фиг. 4.20) [262]. Как видно, область существования TiC с дефектной решеткой может охватывать



Фиг. 4.20. Приближительная диаграмма состояний Ti — W — C [262].

Фиг. 4.21. Изменение периода решетки в пределах отклонений от стехиометрии для монокарбидов MC_{1-x} металлов IV (сплошные линии) и V (штрихпунктирные линии) групп.

широкий интервал составов, которому в случае вольфрама соответствует двухфазная область $WC + W_2C$.

Рассмотренные отклонения от стехиометрии играют важную роль в протекании многих процессов, например диффузии, окисления и обезуглероживания, при фазовых превращениях или при облучении. Кроме того, имеющиеся в карбиде вакансии обуславливают его повышенную способность растворять атомы третьего («примесного») элемента, например кислорода.

На фиг. 4.21 показано изменение периодов решетки TiC, ZrC, HfC, VC, NbC и TaC в пределах отклонений от стехиометрии. В связи с недостаточной точностью данных, полученных разными авторами (что, в частности, обусловлено недостаточной чистотой карбидов), значительная разница в наклоне кривых для ZrC и HfC, а также для NbC и TaC вызывает сомнение. Однако более важной чертой является, по-видимому, то, что наклон всех кривых примерно одинаков и не зависит от различий в абсолютной величине периодов. Средние значения наклона (выражающие отношение сжатия решетки в ангстремах к дефициту по атомам углерода в процентах) составляют: TiC — 0,002₂; ZrC — 0,004₈; HfC — 0,001₂; VC — 0,006₄; NbC — 0,002₂; TaC — 0,001₈.

4.9. Методы получения карбидов

Подробное описание методов получения карбидов выходит за рамки настоящей книги, и по этому вопросу следует обращаться к другим работам [91, 263a]. Здесь будут кратко рассмотрены лишь некоторые принципиальные моменты.

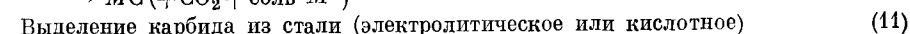
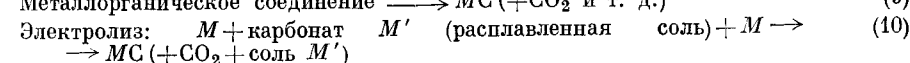
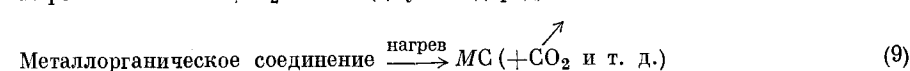
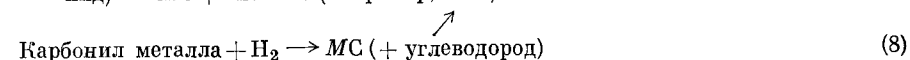
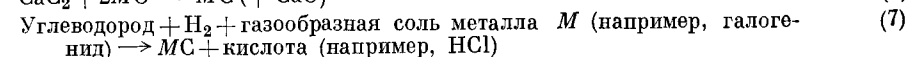
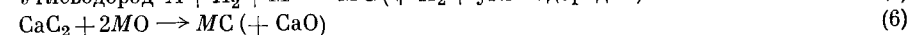
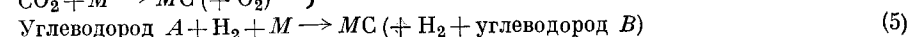
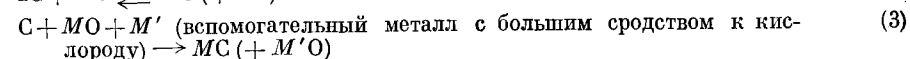
Существуют два основных метода синтеза карбидов: а) непосредственно из элементов и б) из соединений, содержащих эти элементы. Кроме того, используется метод извлечения карбидов из сплавов, содержащих углерод, например из сталей.

Каждая из реакций, показанных в табл. 4.7, характеризует в принципе определенный и установившийся технологический процесс. Например, в классическом методе синтеза тугоплавких карбидов, предложенном Муассаном в 1880 г., используются прямые реакции (1) и (2); в основе этого метода лежит сплавление металла с углеродом при очень высоких температурах (~2000° C) в печи с угольным электродом.

Современным вариантом метода Муассана является, пожалуй, синтез карбида из элементов или из окислов и углерода посредством дуговой плавки в вакууме или инертной атмосфере или плавки в печах сопротивления с графитовым нагревателем. Однако методы плавления имеют свои недостатки. Они обусловлены обратимостью реакций, приведенных в табл. 4.7, т. е. возможностью изменения направления реакции в зависимости от сочетания таких переменных факторов, как температура, давление, окружающая атмосфера и кон-

Таблица 4.7

Основные реакции, используемые при получении карбидов

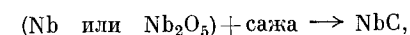


1) Различные стехиометрические составы и количественные соотношения опущены для упрощения.

центрация. Возможность применения этих методов ограничена также относительно высокими температурами плавления реагентов и недостаточной устойчивостью самих карбидов, в результате чего при тех высоких температурах, которые часто необходимы для синтеза, некоторые карбиды фактически распадаются, а не образуются.

Науглероживание в твердом состоянии, например нагрев смеси порошков металла (или окисла металла) и углерода, имеет по сравнению с методами плавления некоторые преимущества, связанные не только с более низкими температурами процесса, но также с более легким его контролем и большей надежностью получения желаемого продукта; кроме того, этот метод позволяет получить меньший размер зерна, что часто имеет большое практическое значение.

Реакция типа

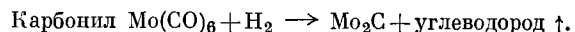


которая эффективно протекает при температуре около 1300° C, является типичной для синтеза большинства карбидов переходных металлов, например V, Nb, Ta, Cr, Mo и W. Однако при получении

карбидов металлов IV группы (Ti, Zr или Hf) в качестве исходных металлов вместо чистых металлов предпочитают использовать гидриды. Углеводороды могут действовать как эффективные ускорители реакции.

Используется также науглероживание металла (или окисла металла) из газовой среды, содержащей углерод, которое осуществляют, выдерживая нагретый металлический порошок или проволоку, например из W или Ta, в атмосфере проходящего газа. В качестве последнего можно применять метан, пары бензина или CO; часто к этим газам подмешивают H_2 или $H_2 + N_2$.

Важное значение имеет метод осаждения карбидов из газообразных солей металлов: карбид обычно осаждается на поверхности нагретой проволоки [263] из газообразной смеси галогенида металла с CO, углеводородом или H_2 [реакция типа (7) в табл. 4.7]. В качестве материала для проволоки можно использовать металл, карбид которого получают, или какой-либо из металлов платиновой группы, или W, Ta и т. д. Этот метод успешно применялся в основном для получения сравнительно небольших количеств карбидов высокой степени чистоты, необходимых для лабораторных исследований, а не для промышленного производства карбидов. Разработано много усовершенствованных вариантов рассматриваемого метода. В одном интересном варианте [120] используют нити (или тонкие стержни) из углерода (а не металла) и получают карбид в виде тонких трубок. Метод разложения газообразных солей применяется для получения многих тугоплавких карбидов металлов IV—VI групп. Используется также разложение карбониллов, например карбонила вольфрама, молибдена или хрома (гл. 10), которое можно осуществить при довольно низких температурах ($\sim 500^\circ C$) и давлениях. Основная реакция в этом случае имеет следующий вид (например, для молибдена; о карбонилах см. гл. 10):



Еще одним методом получения карбидов, который, однако, осуществим лишь при тщательном соблюдении заданных условий, является электролиз расплавленной соли, или процесс Андриё — Вейсса [264], основанный на разложении карбонатов в присутствии металла с образованием тугоплавкого карбида. Для этой цели используют главным образом карбонаты натрия или щелочных металлов с добавками других солей.

В фундаментальных исследованиях карбидных систем вместо метода плавления обычно используется метод диффузии в твердом состоянии, поскольку последний обеспечивает более точный контроль состава, хотя он и более продолжителен. Все более широкое промышленное применение в настоящее время находит метод спекания, используемый, в частности, для получения твердых сплавов (например, [263b]; см. также обзор литературы в конце главы).

Выделение карбидов из сталей, чугунов или других сплавов, содержащих углерод, нельзя рассматривать как промышленный метод получения карбидов. Однако, хотя этот метод экономически не выгоден, в некоторых случаях он является наиболее подходящим и эффективным методом получения небольших количеств карбида, необходимых для исследования. Это относится, например, к цементиту, $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , η -карбиду и χ -фазе, которые очень трудно получить другими химическими методами. В силу самой природы этих менее устойчивых карбидов их возникновение и сохранение непосредственно зависят от их сосуществования с твердым раствором углерода в металле матрицы, из которого они образуются во многих случаях в результате выделения. Для получения нужного карбида как в отношении состава, так и физического состояния, например размера частиц, необходим тщательный контроль термической обработки. Можно сказать, что если бы встала задача получения таких карбидов наиболее эффективным методом, то им могла бы оказаться выплавка сплавов углерода с избыточным количеством металла, как при выплавке стали, с последующим химическим отделением карбидов (хотя если получение нужного карбида является главной целью, то, несомненно, выбирались бы составы, которые отличаются от обычных составов промышленных сталей).

Разработано много методов электролитического или химического выделения карбидов из стали (см. стр. 27). Аналогичным образом часто можно получить и тугоплавкие карбиды (TiC, NbC, TaC и т. д.), используя электролитическое выделение карбидов из ферросплавов или высоколегированных углеродистых сталей, содержащих соответствующие металлы. Можно сформулировать общее теоретическое положение: тугоплавкий карбид MC (например, NbC) легко образуется, если в расплав другого металла M' с более низкой температурой плавления и меньшим сродством к углероду (большим номером группы) ввести по отдельности M и C . В качестве примера, помимо сталей, можно привести образование TaC из Ta и C в расплавленном алюминии [265] или образование твердого раствора TiC — TaC в аналогичном расплаве алюминия [266]. Можно также вновь упомянуть Муассана, впервые использовавшего этот метод для получения монокристалла молибдена из расплава $Mo + C + Al$ [267].

Для промышленного получения тугоплавких карбидов в настоящее время широко применяется горячее прессование порошков, осуществляемое обычно в графитовых формах.

В связи с применением карбидов в изделиях, работающих при высоких температурах (материалы для авиационной и космической техники), важное значение имеют разработанные в последние годы пиролитические методы получения карбидов (а также других соединений) внедрения, например боридов, и графита).

4.10. Карбидные системы

4.10.1. Двойные карбидные системы

Различные простые карбиды, рассмотренные в последних разделах, образуют друг с другом системы, которые обычно можно предсказать, исходя из относительных размеров атомов и электронной концентрации. Так, например, все кубические монокарбиды металлов IV и V групп образуют непрерывные ряды твердых растворов, за исключением систем VC — ZrC и VC — HfC, для которых отношение атомных размеров металлов превышает предельно допустимое.

Таблица 4.8

Классификация систем карбидов переходных металлов по взаимной растворимости

I. Системы с полной растворимостью		
TiC—ZrC	VC—TaC	UC—TaC
TiC—HfC	VC—MoC ¹⁾	UC—ThC
ZrC—HfC	NbC—TaC	UC—PuC
TiC—VC	NbC—MoC ¹⁾	U ₂ C ₃ —Pu ₂ C ₃
TiC—NbC	TaC—MoC	Также: V ₂ C—Nb ₂ C—Ta ₂ C
TiC—TaC	MoC ²⁾ —WC	Mo ₂ C—W ₂ C (хотя сомнительно)
ZrC—NbC	Cr ₂₃ C ₆ —Mn ₂₃ C ₆	Отношение атомных радиусов металлов $R_{M1}/R_{M2} = 1,0 \pm 0,1$
ZrC—TaC	Cr ₇ C ₃ —Mn ₇ C ₃	
HfC—NbC	UC—ZrC	
HfC—TaC	UC—HfC	
VC—NbC	UC—NbC	
II. Системы с ограниченной растворимостью		
ZrC—VC	NbC—Cr ₃ C ₂ (Cr ₂₃ C ₆)	Cr ₃ C ₂ и т. д.—MoC(Mo ₂ C)
HfC—VC	NbC—Mo ₂ C	Cr ₃ C ₂ и т. д.—WC(W ₂ C)
TiC—Cr ₃ C ₂	NbC—WC	UC—VC
TiC—MoC(Mo ₂ C)	TaC—Cr ₃ C ₂ (Cr ₂₃ C ₆) [?]	UC—TiC
TiC—WC(W ₂ C)	TaC—Mo ₂ C	$R_{M1}/R_{M2} = 1,0 \pm 0,15$ (отношения атомных радиусов в основном аналогичны их отношениям для приведенных выше систем, но разница в электронной структуре более значительна)
ZrC—MoC(Mo ₂ C)	TaC—WC(W ₂ C)	
ZrC—WC(W ₂ C)	VC—Mn _a C _b ³⁾	
HfC—MoC(Mo ₂ C)	VC—Fe ₃ C	
HfC—WC(W ₂ C)	VC—[Co, Ni—C]	
VC—Cr ₃ C ₂ (Cr ₂₃ C ₆)	Cr ₃ C ₂ —Mn _a C _b ³⁾	
VC—MoC (модификация, отличающаяся от кубической)	Cr ₃ C ₂ —Fe ₃ C	
VC—WC(W ₂ C)	Cr ₃ C ₂ —[Co, Ni—C]	
	Cr ₂₃ C ₆ } — { Fe ₃ C	
	Cr ₇ C ₃ } — { (Co, Ni)—C	

Продолжение табл. 4.8

III. Системы с отсутствием растворимости (или с весьма незначительной растворимостью)

TiC—Mn _a C _b	NbC—Mn _a C _b ³⁾	WC(W ₂ C)—Fe ₃ C ⁴⁾
TiC—Fe ₃ C	NbC—Fe ₃ C	WC(W ₂ C)—(Co, Ni—C) ⁴⁾
TiC—[Co, Ni—C]	NbC—(Co, Ni—C)	ThC ⁵⁾ —HfC
ZrC—Cr ₃ C ₂ и т. д.	TaC—Mn _a C _b ³⁾	UC—Cr ₃ C ₂ и т. д. ⁴⁾
ZrC—Mn _a C _b	TaC—Fe ₃ C	UC—MoC(Mo ₂ C) ⁴⁾
ZrC—Fe ₃ C	TaC—(Co, Ni—C)	UC—WC(W ₂ C) ⁴⁾
ZrC—(Co, Ni—C)	MoC(Mo ₂ C)—Mn _a C _b ^{3, 4)}	UC—Mn _a C _b ⁴⁾
HfC—Cr ₃ C ₂ и т. д.	MoC(Mo ₂ C)—Fe ₃ C ⁴⁾	UC—Fe ₃ C ⁴⁾
HfC—Mn _a C _b	MoC(Mo ₂ C)—(Co, Ni—C) ⁴⁾	UC—(Co, Ni—C) ⁴⁾
HfC—Fe ₃ C	WC(W ₂ C)—Mn _a C _b ⁴⁾	$R_{M1}/R_{M2} = 1,0 \pm 0,30$
HfC—(Co, Ni—C)		

1) Только кубическая модификация MoC.

2) Только простая гексагональная модификация MoC.

3) Небольшая область растворимости для всех карбидов марганца.

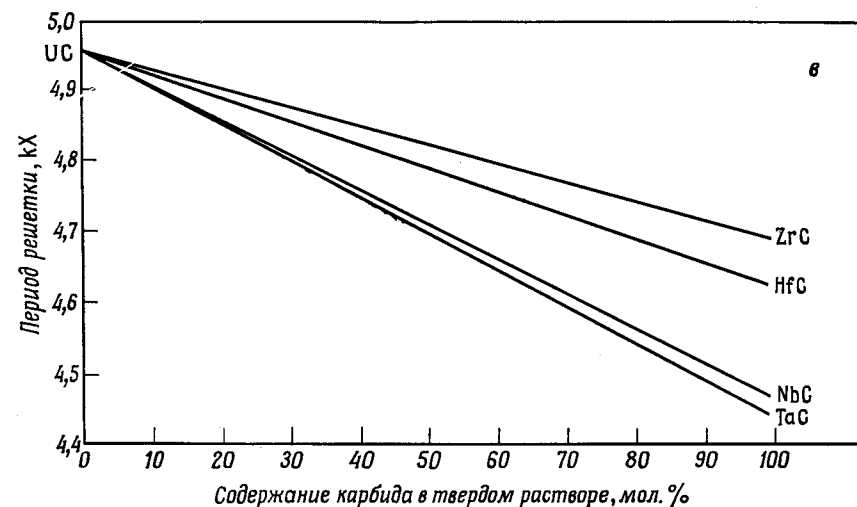
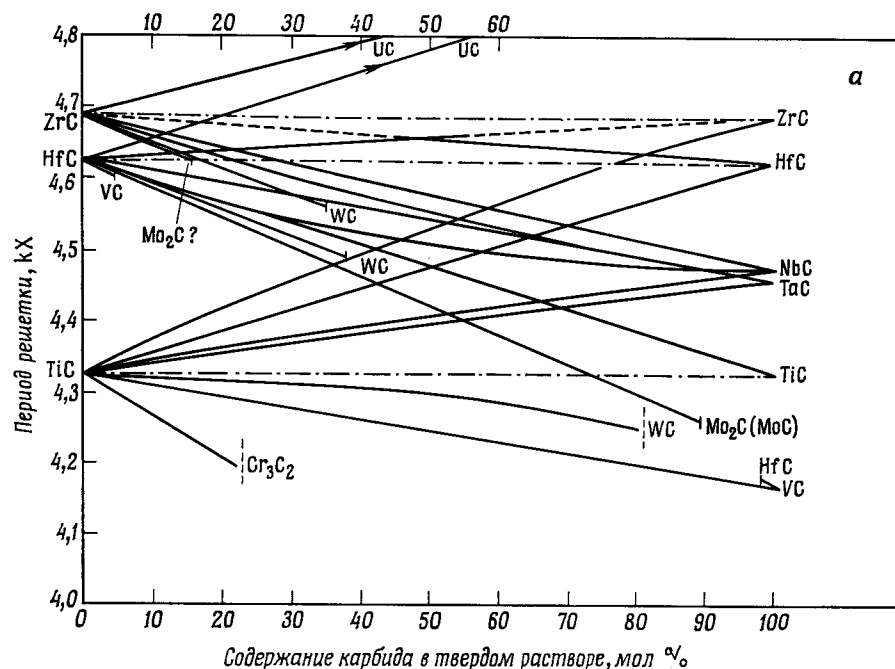
4) Образование двойного карбида.

5) Сведений о твердых растворах на основе ThC весьма мало, однако на основании общих соображений можно предположить ограниченную растворимость. Примечание. Карбиды скандия, иттрия и редкоземельных металлов также образуют, по-видимому, с изоморфными карбидами металлов IV группы и актиноидов системы со значительной растворимостью, однако данные об этих системах весьма ограничены.

В табл. 4.8 приведены карбидные системы, для которых была экспериментально установлена полная, частичная или весьма незначительная растворимость, а также отсутствие растворимости, наряду с отношениями атомных размеров соответствующих металлов. В таблицу включены результаты наиболее поздних исследований, опубликованные в работах [91, 268, 269]. Много ценных сведений о простых системах удалось также почерпнуть из исследований более сложных карбидных равновесий в легированных сталях и жаропрочных сплавах, которые значительно углубили наши знания о фундаментальных закономерностях в карбидных системах.

Из данных табл. 4.8 видно, что важным условием образования твердых растворов между карбидами является их изоморфизм и что при соблюдении его взаимная растворимость почти полностью определяется размерным фактором. В такой ситуации автоматически выполняются условия совпадения типа связи и электронной структуры. Однако UC, ThC и PuC представляют собой особый случай и требуют специального обсуждения.

С другой стороны, отсутствие растворимости между карбидами металлов IV—VI групп и карбидами металлов группы железа вновь



Ф и г. 4.22. Изменения периода решетки кубических карбидов (типа NaCl).
 а — карбидов IV группы при добавлении карбидов V и VI групп; б — карбидов V группы при добавлении карбидов IV и VI групп; в — карбидов VI группы (т. е. только UC) при добавлении карбидов IV и V групп.
 ZrC — VC и HfC — VC (на фиг. 4.22, а) практически нерастворимы. — обозначает ограниченную растворимость; на графике б обратите внимание на пересечение кривых (х).
 Примечание к графику б: имеющиеся данные о системах UC — TiC и UC — VC не показаны, так как они представляются сомнительными. Данные о системах UC — Cr₃C₂, UC — Mo₃C (MoC) и UC — WC недостаточно надежны, поскольку не были достигнуты полностью равновесные состояния.

подчеркивает промежуточное положение карбидов хрома и марганца, которые хотя и не обладают полной взаимной растворимостью ни с одним другим карбидом, но, по крайней мере частично, растворимы во всех карбидах ¹⁾).

Рассмотрим сначала системы, образованные карбидами металлов IV—VI групп, а затем карбидами металлов VII и VIII групп.

Табл. 4.8 показывает, что правило, согласно которому карбиды металлов, образующих друг с другом непрерывный ряд твердых

¹⁾ В противоположность этому утверждению было установлено [163], что в легированных сталях карбид (Nb, Ta, C) не растворяет ни один из карбидов хрома, хотя VC растворяет эти карбиды. Однако это можно объяснить существованием в стали особых условий равновесия по сравнению с чисто карбидной системой. Хром стремится остаться в твердом α -растворе, а не образовывать карбид. Сравнительно высокая чистота NbC, который образуется в легированных сталях, содержащих хром, хорошо согласуется с данными, полученными автором. Поэтому следует с осторожностью относиться к распространению зависимостей, полученных в чисто карбидных системах, на те случаи, когда карбиды находятся в металлической матрице, т. е. в каждом конкретном случае следует критически рассмотреть вопрос о том, возможно ли достижение равновесия.

растворов, в свою очередь образуют непрерывный ряд твердых растворов, в общем справедливо [с оговоркой «во всяком случае в некоторых из их модификаций», учитывающей такие системы, как $\text{Mn}_3\text{C} - \text{Fe}_3\text{C}$, где непрерывные ряды твердых растворов ограничены γ - и δ -(Fe, Mn)].

Экспериментальные данные подтверждают также весьма удовлетворительное соблюдение «правила 15%», учитывающего относительные размеры атомов.

На фиг. 4.22 показано изменение периодов решетки в зависимости от состава в пределах областей растворимости двойных систем кубических (типа NaCl) карбидов. Как видно из этих данных, для систем кубических карбидов $\text{TiC} - \text{ZrC}$, $\text{TiC} - \text{VC}$, $\text{TiC} - \text{NbC}$, $\text{TiC} - \text{TaC}$, $\text{ZrC} - \text{NbC}$, $\text{ZrC} - \text{TaC}$, $\text{VC} - \text{NbC}$ и $\text{NbC} - \text{TaC}$ зависимости периодов решетки от состава представляют собой почти прямые линии. Видна также весьма ограниченная растворимость в системах $\text{ZrC} - \text{VC}$ и $\text{HfC} - \text{VC}$. Кроме того, на фиг. 4.22 показаны кривые для не изоморфных, но обладающих значительной взаимной растворимостью карбидов, например систем $\text{WC} - \text{TiC}$ и $\text{MoC}(\text{Mo}_2\text{C}) - \text{TiC}$.

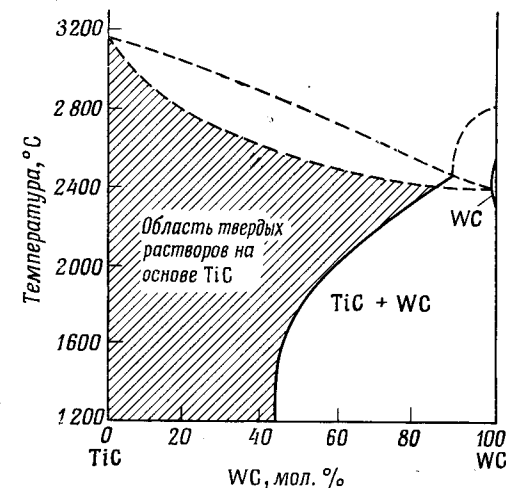
Системы с полной растворимостью, как правило, хорошо подчиняются правилу Вегарда. Лишь в некоторых случаях, например для системы $\text{TiC} - \text{NbC}$, кривые слегка выгнуты в сторону карбида металла с большим размером атома. Если предположить, что указанное обстоятельство не обусловлено отсутствием достижения равновесного состояния при экспериментах (а это вполне возможно), то отсюда вытекает, что добавление более крупных металлических атомов, например Nb, соответствует относительному избытку электронов. Весьма интересно пересечение кривых $\text{VC} - \text{NbC}$ и $\text{VC} - \text{TaC}$; оно показывает, что, хотя в чистых NbC и TaC ниобий имеет немного больший атомный размер, замещение ниобия и тантала ванадием постепенно изменяет это соотношение на обратное. Аналогичным образом пересекаются кривые $\text{HfC} - \text{NbC}$ и $\text{HfC} - \text{TaC}$, что указывает на еще более сильное изменение эффективного размера атомов Nb при легировании гафнием, чем при легировании ванадием. Этот эффект, возможно, характерен и для других систем, но недостаточная точность имеющихся экспериментальных данных не позволяет установить его. С помощью прецизионных измерений периодов решетки этой серии карбидов можно получить весьма интересные данные о поведении переходных металлов. Поэтому такие исследования обязательно следует провести.

Ни в одном из исследований этих карбидных систем не было обнаружено какого-либо упорядочения атомов. Однако образование сверхструктуры не исключено, например после продолжительного отжига. Кроме того, не исключено, что в некоторых случаях существует скрытая область несмешиваемости при низких температурах, хотя сообщения об этих областях пока отсутствуют. Такие области несме-

шиваемости всегда существуют в тройных системах, подобных системе $\text{ZrC} - \text{NbC} - \text{VC}$, где NbC как промежуточный растворитель устраняет гетерогенность, присущую системе $\text{ZrC} - \text{VC}$. Примеры этого показаны на фиг. 4.23.

Основная трудность при исследовании этих систем тугоплавких карбидов заключается в том, что применяемые гомогенизирующие обработки могут не обеспечивать достижения полного равновесия, в результате чего структура может содержать две или более неравновесные изоморфные фазы.

Во многих более ранних экспериментальных работах не учитывали этого обстоятельства и в некоторых системах позднее удалось достичь полной растворимости, судя по постепенному сближению периодов решетки с увеличением длительности выдержки или с повышением температуры. Кроме того, во многих



Ф и г. 4.23. Псевдобинарный разрез системы $\text{TiC} - \text{WC}$ [272])

промышленных процессах, например при производстве легированных сталей или твердых сплавов, равновесие не только не достигается, но оно даже не всегда желательно. Поэтому такие фазы, как NbC и TiC, VC и Cr_{23}C_6 , TiC и WC, могут существовать одновременно вследствие медленной диффузии или физического разделения частиц, которые потенциально способны реагировать между собой, несмотря на то что истинное равновесие соответствует либо однофазному состоянию, либо двум фазам, представляющим твердые растворы карбидов.

Системы, содержащие в качестве одного из компонентов карбид гафния, были изучены только сравнительно недавно в связи с существовавшей ранее дефицитностью гафния и трудностью его отделения от циркония. Однако было установлено [269], что эти системы весьма последовательно подчиняются «правилу 15%». Карбид HfC образует непрерывные ряды твердых растворов с TiC, ZrC, NbC и TaC, но (аналогично ZrC) обладает лишь незначительной взаимной растворимостью с VC и Cr_3C_2 . С другой стороны, HfC может растворять по меньшей мере до 90% MoC и около 40% WC (при 2000° C, а при более высоких температурах растворимость, по-видимому, еще больше). Результаты определения периодов кристаллической

решетки в системах на основе HfC показаны на фиг. 4.22. Интересно отметить, что в системе HfC — MoC возможна полная растворимость между HfC и кубической модификацией MoC [270], которую карбид гафния стабилизирует.

Данные о взаимной растворимости WC и неизоморфных карбидов металлов IV и V групп показывают, что растворимость WC в кубических карбидах значительна, а растворимость этих карбидов в WC мала или практически отсутствует. Аналогичные зависимости характерны для MoC; при этом обнаружено, что метастабильная кубическая модификация MoC стабилизируется NbC и взаимно растворима с ним, как, несомненно, и с другими кубическими карбидами. Эта значительная растворимость согласуется с полной взаимной растворимостью исходных металлов, т. е. Mo с Nb, V, Ta, Ti и т. д. Некоторые из этих зависимостей были весьма точно подмечены еще в одной из ранних работ [271] (табл. 4.9).

Таблица 4.9

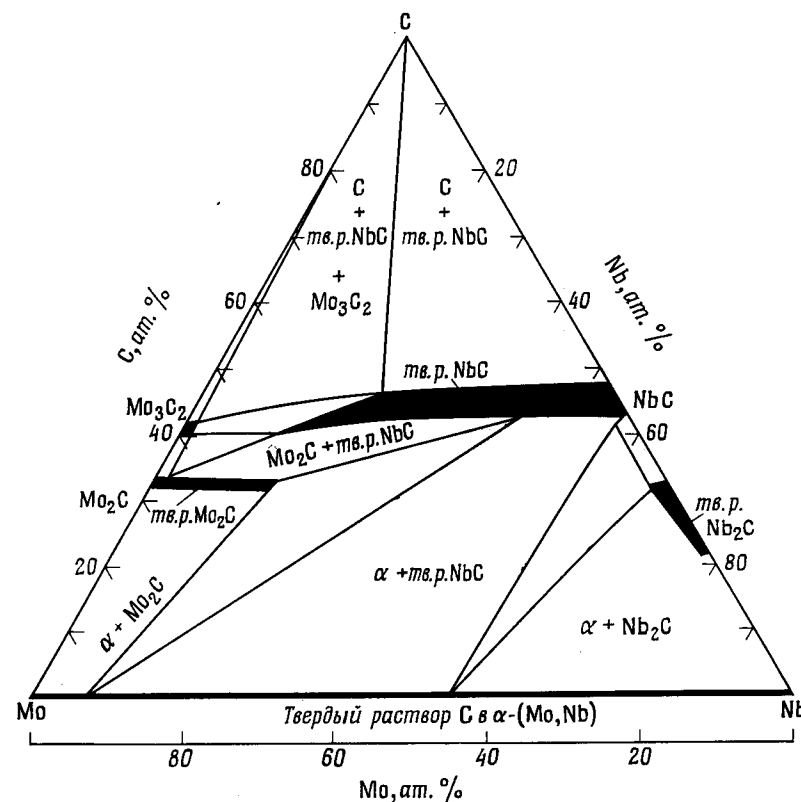
Данные о взаимной растворимости карбидов [271]

Карбиды	Растворимость, %	Карбиды	Растворимость, %
WC	82	TiC в $\begin{cases} WC \\ Mo_2C \\ Cr_3C_2 \\ VC \end{cases}$	Незначительная
Mo ₂ C } в TiC	85		»
Cr ₃ C ₂ }	40		10
WC в Mo ₂ C	53		Полная
WC или Mo ₂ C в VC	76		

В этой работе было также дано приблизительное описание тройной и четверной систем, основанное на наблюдении в литых сплавах гомогенных кубических твердых растворов в определенных областях диаграмм состояния. Эти области ограничены, например, в системе TaC — Mo₂C — WC 21—40% TaC, 0—40% Mo₂C, 39—60% WC, а в системе TiC — Mo₂C — WC — VC 50—58% TiC, 6—9% Mo₂C, 22—28% WC и 5—22% VC.

На фиг. 4.23 показана система TiC — WC, сыгравшая столь важную роль в развитии твердых сплавов. Главной особенностью системы является резкое изменение взаимной растворимости карбидов с температурой и сильное влияние карбидов третьего элемента, например TaC [262, 272—274].

На фиг. 4.24 показана более детально система Mo — Nb — C [275]. В отличие от существовавших ранее представлений на этой диаграмме γ'-MoC изменен на «Mo₃C₂» (поскольку эта фаза имеет дефектную решетку и формально аналогична Cr₃C₂, хотя структура с гексагональной элементарной ячейкой γ' подтверждена). Интересно,



Фиг. 4.24. Разрез тройной системы Mo — Nb — C при 1900° C [275].
Тв. р. NbC, тв. р. Mo₂C и тв. р. Nb₂C означают соответственно твердые растворы на основе NbC, Mo₂C и Nb₂C.

что по этим данным между «MoC» и NbC существует лишь частичная растворимость, а Mo₂C и Nb₂C вместо непрерывного ряда твердых растворов образуют лишь весьма ограниченные области взаимной растворимости, между которыми находится широкая двухфазная область металл (Mo, Nb) + твердый раствор (Mo, Nb)C. Из этих новых и совершенно неожиданных данных вытекает, что карбиды M₂C, которые устойчивы для отдельных металлов, при легировании становятся неустойчивыми и переходят в монокарбиды. (Если данные о распаде M₂C → MC + M в системах с металлами V и VI групп будут подтверждены, то это приведет к радикальному пересмотру существующих представлений. Однако это требует проверки, поскольку весьма возможно длительное существование метастабильного равновесия.) Это, по-видимому, относится также к родственным системам Ta — Mo — C и Ta — W — C и к устойчивости твердых растворов карбидов MC и M₂C в этих системах.

Растворимость карбида вольфрама в карбидах металлов IV и V групп непрерывно уменьшается с увеличением разности атомных размеров между карбидообразующими металлами, т. е. в последовательности $TiC \rightarrow ZrC \rightarrow HfC$ и $VC \rightarrow NbC \rightarrow TaC$ (см. также фиг. 4.22). С другой стороны, хотя WC не растворяет кубические карбиды IV группы, он растворяет карбиды V группы; при этом растворимость VC в WC довольно велика, а растворимость NbC и TaC незначительна.

Взаимная растворимость всех этих карбидов IV и V групп с карбидами молибдена и вольфрама сильно зависит от температуры, что позволяет контролировать температуру превращения гексагональной структуры в кубическую и свойства сложных карбидов. Это имеет важное практическое значение для твердых сплавов, например в системах WC — TiC (данные о конкретных карбидных системах можно найти в литературе в конце главы).

Исследование разреза системы Zr — Mo — C при 2100° C [138] дало интересные результаты, которые согласуются с высказанными ранее общими соображениями в том отношении, что в этой системе существует широкая область твердого раствора $ZrC \rightarrow Mo_3C_2$, простирающаяся до $Zr_{0,02}Mo_{2,9}C_2$, т. е. изменение структуры происходит лишь при почти полном отсутствии циркония. Фазу « Mo_3C_2 » (содержит 38 ат. % C; периоды решетки: $a = 3,010$, $c = 14,62$ Å) можно рассматривать как производную от MoC с большим дефицитом по углероду, т. е. как еще один вариант MoC; в связи с этим необходимы дополнительные исследования.

В системе Ti — Cr — C [276] единственной обнаруженной карбидной фазой является твердый раствор на основе первичного TiC, однако эта система изучена только при содержании Cr до 20% и C до 1%; при более высоком содержании Cr происходит превращение в карбид типа Cr_3C_2 [277b].

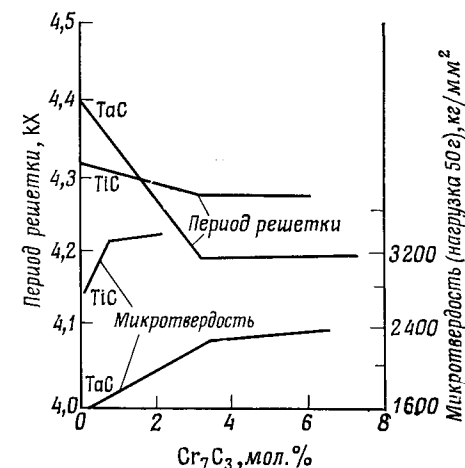
Монокарбид урана UC также образует с кубическими монокарбидами широкие области твердых растворов. Как видно из фиг. 4.22, в соответствии с величиной отношения атомных радиусов это имеет место в системах с ZrC и HfC, но вряд ли с NbC и TaC. С TiC и VC монокарбид урана образует лишь ограниченные твердые растворы, однако эти данные также недостаточно надежны. Системы UC с ZrC, NbC и TaC были исследованы Браунли и сотр. [278].

Установлено [279, 280], что UC и PuC обладают неограниченной взаимной растворимостью (исследования проведены при температурах ниже 635° C, но это справедливо, по-видимому, для всех температур); при этом пределы отклонений от стехиометрического состава изменяются незначительно.

Вопрос о взаимной растворимости карбидов усложняется вследствие образования в некоторых карбидах дефектных решеток, как было отмечено выше. Эти отклонения от стехиометрии, связанные с наличием вакансий и возможными остаточными примесями эле-

ментов внедрения, например O или N, могут приводить к уменьшению наблюдаемых периодов решетки и, вероятно, оказывают некоторое влияние на границы растворимости. В экспериментальных работах такое влияние не всегда учитывалось, хотя насыщение углеродом часто соответствовало максимально возможному пределу. Этому в значительной степени способствовало то, что в исследовательских работах карбиды часто получают науглероживанием гидридов, которые готовят из весьма чистых металлов, а не из окислов.

В работе [277] исследовано изменение периодов решетки и твердости в системах, включающих, с одной стороны, карбиды хрома Cr_7C_3 и Cr_3C_2 и, с другой стороны, WC, TaC и TiC. Оба карбида хрома растворяются в TiC и TaC (с увеличением твердости), однако об-



Ф и г. 4.25. Изменение периода решетки и твердости TiC и TaC при легировании Cr_7C_3 [277].

ратная растворимость отсутствует. Карбид WC, напротив, обладает значительной растворимостью в Cr_7C_3 и Cr_3C_2 , однако последние не растворимы в WC. Растворимость WC в этих двух карбидах различается незначительно¹⁾. Соответствующие изменения периода решетки и твердости показаны на фиг. 4.25. При исследовании тройной системы WC — TiC — Cr_3C_2 [276] были подтверждены отсутствие растворимости Cr_3C_2 и TiC в WC и наличие растворимости обоих карбидов в TiC.

4.10.2. Некоторые новые двойные карбиды

Возвращаясь к карбиду урана, можно отметить образование двойных карбидов, как одну из наиболее интересных особенностей карбидных систем UC — карбиды VI группы [281]. В системах U — Cr — C, U — Mo — C и U — W — C образуются три структурных карбида: $UCrC_2$, $UMoC_2$ и UWC_2 . Изучение монокри-

¹⁾ Карбид $Cr_{23}C_6$ не рассматривается, но его взаимная растворимость с WC, по-видимому, аналогична. Следует также напомнить о полной растворимости между $Cr_{23}C_6$ и $Fe_{21}W_2C_6$. Действительный псевдобинарный разрез будет проходить между Cr_3C_2 и WC.

сталлов позволило установить, что эти карбиды имеют ромбическую структуру с 16 атомами (т. е. с четырьмя формульными единицами карбида) на элементарную ячейку. Периоды решетки и другие сведения о структуре карбидов приведены в табл. 4.10. Отмечена

Таблица 4.10

Структура UCrC_2 , UMoC_2 и UWC_2
(ромбическая, 4 формульные единицы на элементарную ячейку)

	Периоды решетки, кХ			Источник
	a	b	c	
UCrC_2	5,42 ₂	3,22 ₅	10,61 ₅	[281]
UMoC_2	5,61 ₂	3,22 ₅	10,9 ₅	[281]
UWC_2	5,62 ₅	3,24 ₉	10,980	[282]
	5,62	3,24 ₅	10,9 ₅	[281]
Cr_3C_2 (для сравнения)	5,52	2,821	11,46	

Недавно обнаружены другие изоморфные карбиды [208b]: UMnC_2 , UTeC_2 , UREC_2 , т. е. структура рассматриваемого типа может образовываться также с участием металлов VII группы. Родственные карбиды, но с иным стехиометрическим составом могут образовываться с участием металлов VIII группы (U_2RhC_2 , U_2IrC_2). Кроме того, обнаружены карбиды UCrC_x и UTeC_x , аналогичные карбидам UMC_2 , но с дефицитом по углероду; вероятно, существует еще много подобных карбидов.

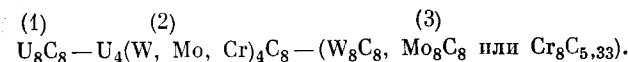
Атомные параметры x, y, z в структуре UCrC_2

	Атом U	Атом Cr	Атомы C	
			I	II
x	0,083	0,350	~ 0,5	0,72
y	1/4	1/4	1/4	1/4
z	0,143	0,860	0,04	~ 0,0

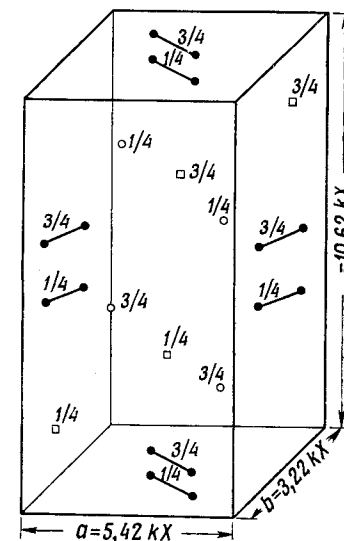
структурная связь с Cr_3C_2 , предполагающая замещение двух атомов Cr одним атомом U: $\text{Cr}(\text{Cr}_2)\text{C}_2 \rightarrow \text{CrUC}_2$. Структуру этих карбидов можно также рассматривать как псевдогексагональную, в которой атомы углерода могут располагаться в тетраэдрических порах между двумя слоями металлических атомов; замещение $\text{U} \rightleftharpoons \text{Cr}_2$ сопровож-

дается образованием диполей ¹⁾ C_2 . Здесь уже можно обнаружить зачатки сходства со структурами боридов и силицидов (см. далее). Структура UCrC_2 показана на фиг. 4.26.

Эти двойные карбиды, несомненно, представляют промежуточные стадии между UC, с одной стороны, и WC, MoC и $\text{CrC}_{0,67}$ ²⁾ — с другой; их еще можно рассматривать как «монокарбиды», образованные металлами VI группы при соответствующем их соотношении. Сравнение этих карбидов позволяет записать их формулы в следующем виде (исходя из числа атомов в элементарной ячейке):



Эта последовательность, по существу, вновь характеризует изменение упаковки. Кубическая плотноупакованная структура карбида (1) при легировании металлом той же группы с меньшим атомным размером переходит в псевдогексагональную плотноупакованную структуру (2), которая в конечном счете превращается в одну из структур (3) — простую гексагональную в случае WC, семейство модификаций в случае MoC и ромбическую в случае Cr_3C_2 . Эта последовательность представляет особый интерес, поскольку она вновь подтверждает принцип непрерывности в изменении структуры, отмеченный ранее.

Ф и г. 4.26. Элементарная ячейка UCrC_2 или UWC_2 [281].

□ уран; ○ вольфрам или хром; ● углерод.

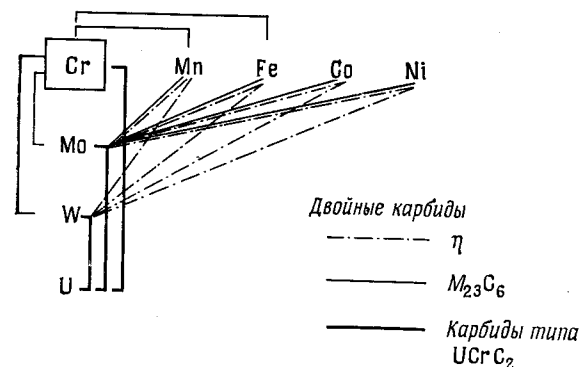
Следует также заметить, что образование диполей из атомов углерода свойственно не только UMC_2 . В структуре UC_2 с более высоким содержанием углерода этот процесс развивается еще дальше. Можно напомнить, что уже UC, способный растворить избыточное количество углерода, проявляет известную склонность к образованию такой структуры. Рассматривая вопрос в более общем плане, можно заме-

¹⁾ Под диполями C_2 автор имеет в виду характерные для структуры типа CaC_2 изолированные пары атомов C, которые соединены прямой связью. — Прим. перев.

²⁾ Вместо идеального несуществующего «CrC», который вследствие дефицита по углероду вырождается в более сложный Cr_3C_2 .

тять, что здесь мы впервые встречаемся с двойными карбидами, образуемыми металлами одной и той же группы, а именно VI группы, хотя, как было показано ранее, существуют двойные карбиды с малым содержанием одного из металлов: $(Cr, W)_{23}C_6$ и $(Cr, Mo)_{23}C_6$ со структурой $Cr_{23}C_6$ и η -карбиды. Эти новые карбиды дополняют систему двойных карбидов, которую теперь можно представить в таком виде, как это показано на фиг. 4.27.

Из графика видно, что возможно образование следующих двойных карбидов (в порядке уменьшения содержания углерода): 1) MC ,



Фиг. 4.27. Диаграмма образования двойных карбидов металлами VI группы.

2) $M_{23}C_6$ ($\approx M_4C$) и 3) M_6C ; здесь M обозначает следующие металлы: в MC — U и W, Mo или Cr; в $M_{23}C_6$ — Cr и W, Mo, Mn, Fe, Co или Ni; в M_6C — (W или Mo) и Mn, Fe, Co или Ni. Отсюда вытекает, по-видимому, правило, согласно которому двойные карбиды могут образовывать металлы, расположенные в периодической системе как по диагонали (фиг. 4.2), так и по вертикали. Однако последнее справедливо только для VI группы и, насколько известно, не распространяется на металлы V и IV групп; в связи с этим интересно исследовать, возможно ли существование таких карбидов, например, при более низких температурах. В частности, представляет интерес исследование возможности образования сложных двойных карбидов (V, Pa), (Ti, Th), (Zr, Th) и (Hf, Th), например, в результате перитектической реакции с участием указанных пар металлов, не обладающих взаимной растворимостью.

4.10.3. Тройные и более сложные карбидные системы

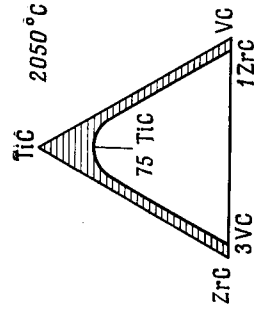
Исходя из диаграмм состояния рассмотренных двойных карбидных систем, можно довольно точно предсказать диаграммы состояния соответствующих тройных систем. Имеющиеся ограниченные экспериментальные данные, как правило, подтверждают такие «идеальные» диаграммы. Например, все тройные комбинации из двой-

ных систем, входящих в I группу табл. 4.8, представляют системы с полной растворимостью, в то время как, например, двухфазные области систем $ZrC - VC$ и $HfC - VC$ исчезают при введении третьего монокарбида с промежуточным размером металлического атома, обладающего полной растворимостью с двумя другими карбидами. На фиг. 4.28 показаны диаграммы тройных систем, которые в настоящее время можно считать достаточно обоснованными; многие диаграммы еще не подтверждены экспериментально, но базируются на надежных предсказаниях. Обзор тройных систем приведен также в работе Бенезовского и Руди [83с].

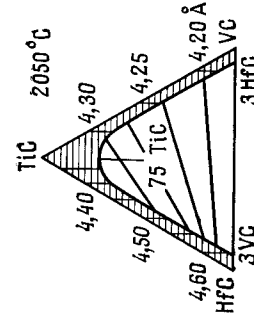
Наличие в этих системах гетерофазных областей и сильное изменение растворимости с температурой имеют важное практическое значение, так как позволяют воздействовать на конечную структуру и используются в технологии твердых сплавов. Свойства сплавов этих систем можно улучшить путем закалки и старения. Дальнейшего улучшения свойств, например твердости, вязкости и т. д., можно достичь, вводя в раствор добавки четвертого карбида, а также боридов, нитридов, силицидов и окислов (например, TiO), хотя последние часто оказывают отрицательное влияние (см. также разд. 4.13). Взаимная растворимость карбидов и металлических матриц, служащих в качестве связующего (например, кобальт), также сильно изменяется. На совокупности всех этих реакций базируется целая технология, а именно производство твердых сплавов, а также различных тугоплавких сплавов, разработанных сравнительно недавно.

Многие закономерности очевидны уже из фиг. 4.28 (хотя она дает недостаточно полную картину). Например, в системах $(NbC \rightarrow TaC \rightarrow TiC) - ZrC - VC$ наблюдается последовательное увеличение гетерофазной области. Изменения периода решетки, т. е. линии, соответствующие определенным значениям периода в однофазных областях, и соединяющие их прямые в двухфазных областях, для большинства систем не показаны; они, естественно, вытекают из соответствующих значений периода в двойных системах. В качестве различных примеров показаны изменения периода решетки в системах $TiC - HfC - VC$, $TaC - HfC - VC$, $NbC - HfC - VC$ [283] и $TiC - TaC - WC$ [284].

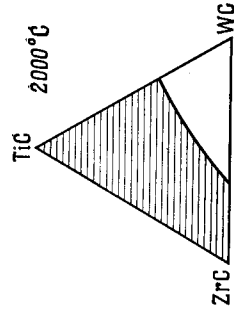
Диаграмма состояния системы $TiC - ZrC - WC$, полученная Томбрилом [285] и приведенная на фиг. 4.29, показывает типичную картину фазовых равновесий для систем, в которых третий карбид (WC) не соответствует по структуре двум другим карбидам, а также типичное смещение фазовых границ и контуров одинаковых периодов решетки с понижением температуры, которого следует ожидать в подобных системах. Особый интерес в этой системе представляет область, где начало превращения кубической структуры в гексагональную вызывает образование дефектов упаковки в исходной кристаллической решетке.



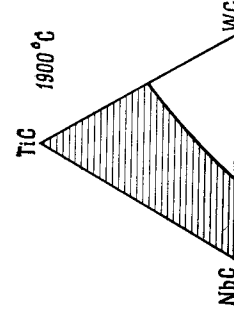
1



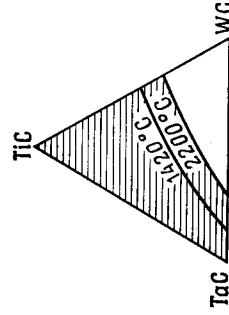
2



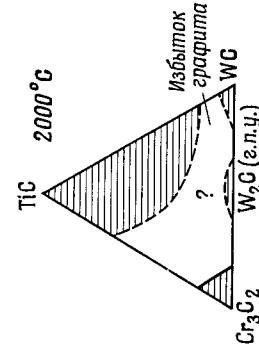
3



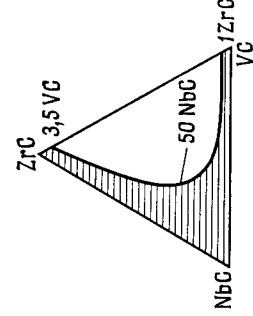
4



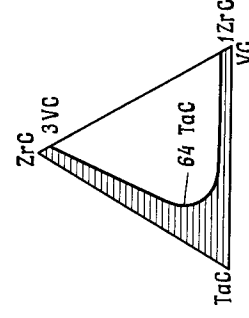
5



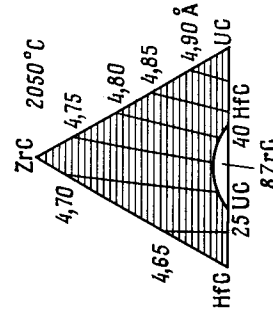
6



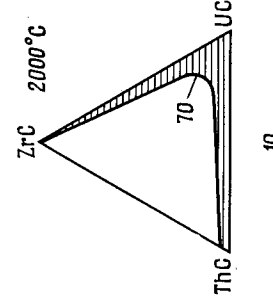
7



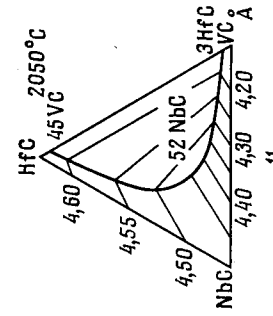
8



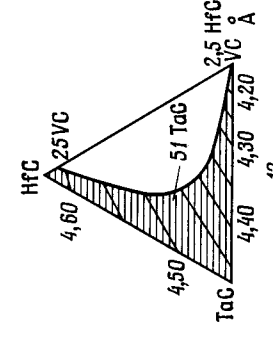
9



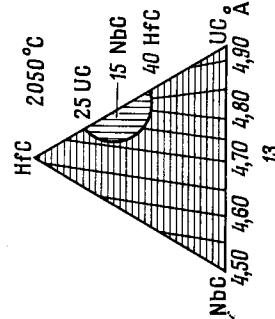
10



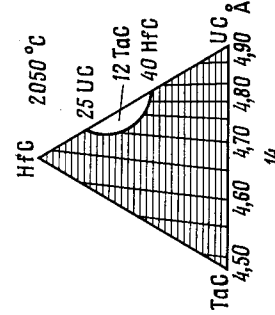
11



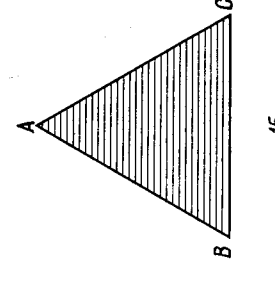
12



13



14



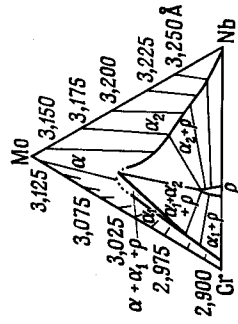
15

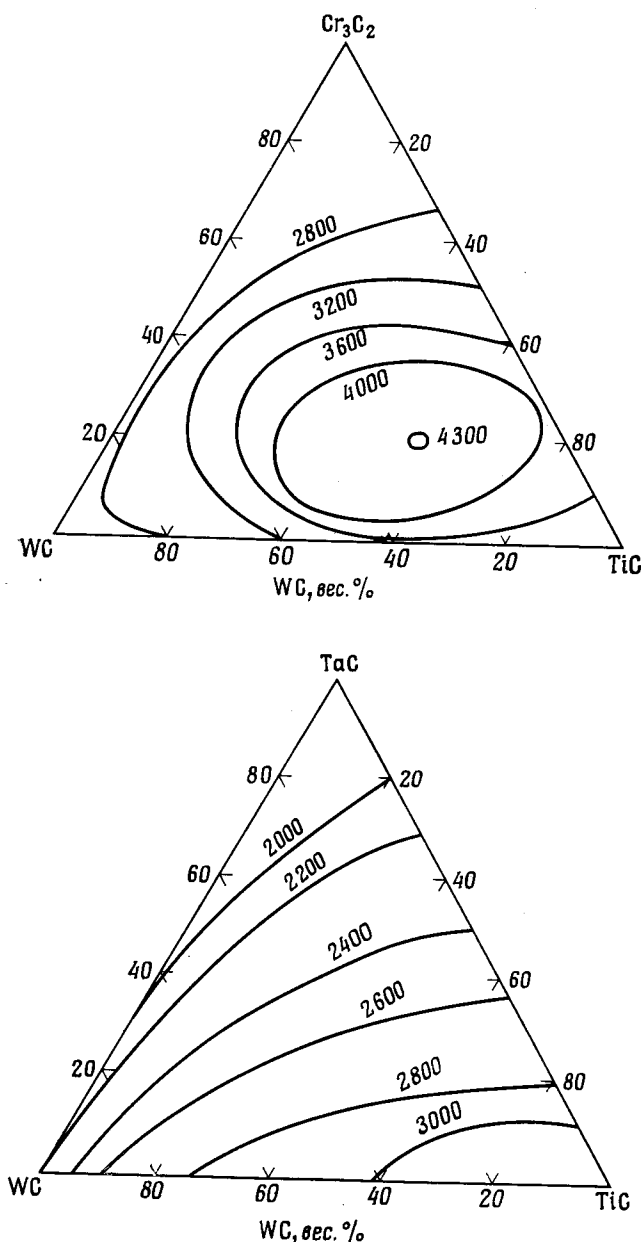
Ф и г. 4.28. Тройные системы карбидов IV—VI групп.

Диаграмма Nb—Mo—Cr приведена для сравнения [151].

К 15-му типу диаграмм состояния относятся следующие системы (в основном гипотетические, но под-тверждаются известными двойными системами):

A	B	C	A	B	C
TiC	ZrC	HfC	TiC	NbC	TaC
NiC	ZrC	NbC	ZrC	NbC	TaC
TiC	ZrC	TaC	HfC	NbC	TaC
TiC	HfC	TaC	VC	NbC	TaC
ZrC	HfC	NbC	ZrC	NbC	UC
TiC	VC	NbC	NbC	TaC	UC
TiC	VC	TaC	NbC	TaC	UC





Фиг. 4.31. Изменение микротвердости (в кг/мм^2) в системах WC — TiC — Cr_3C_2 и WC — TiC — TaC [277b].

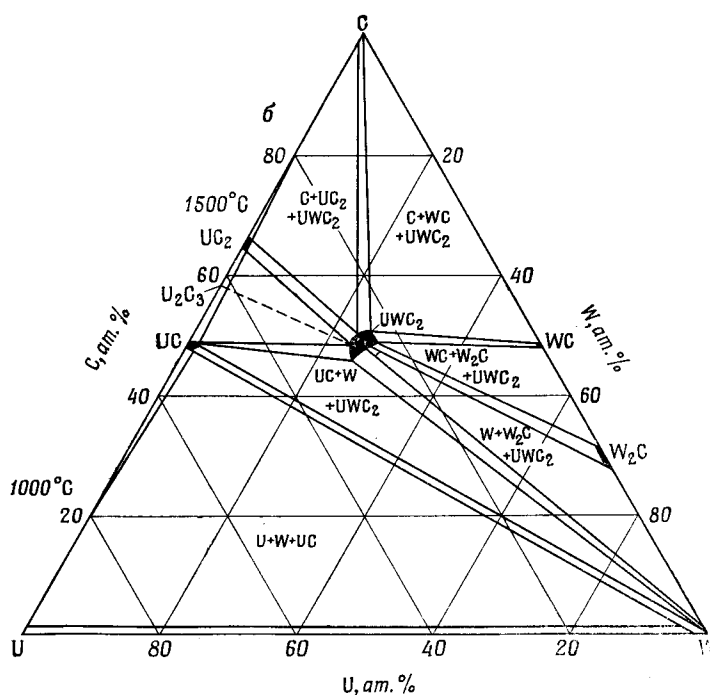
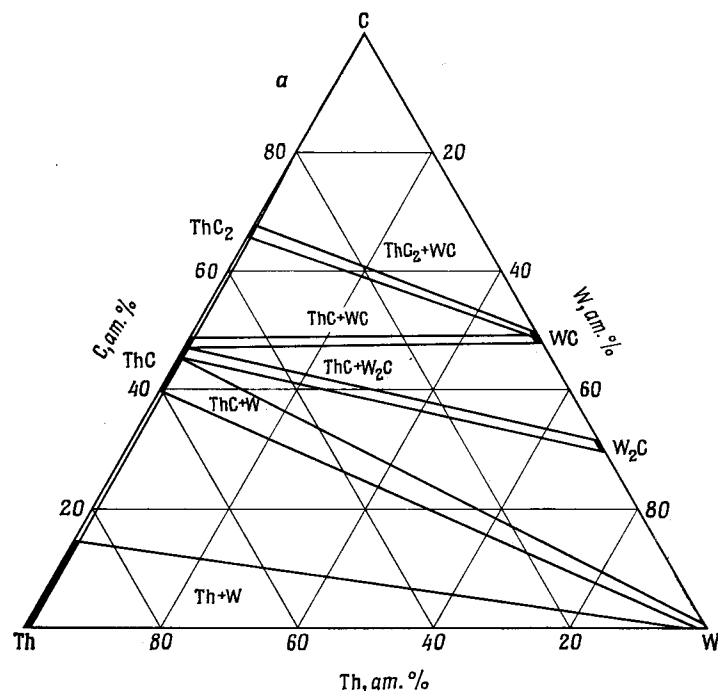
не проведены ¹⁾. Образование истинных двойных карбидов невозможно, но эти карбиды могут предшествовать образованию устойчивых Mo_2C , W_2C и MoC (с неизвестными твердыми растворами на основе Cr). В системе Mo — W — C при легировании непрерывных твердых растворов Mo — W углеродом, несомненно, будут образовываться карбиды $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{C}$ и $(\text{Mo}, \text{W})\text{C}$, хотя и в этом случае желательно провести систематическое исследование (о системах Mo — W — C и Mo — Ti — C см. также в работе Алберта и Нортон [287]).

Системы U — W — C и Th — W — C, изученные более широко [259], существенно отличаются друг от друга (фиг. 4.32). В первой системе образуется тройное соединение UWC_2 , которое находится в равновесии с (последовательно) UC, U_2C_3 , UC_2 , W, W_2C , WC и C и обладает незначительной взаимной растворимостью с этими фазами. Во второй системе тройного соединения не образуется, и она содержит лишь области равновесия двух карбидов, как видно из фиг. 4.32. Обе системы можно разделить на две псевдотройные системы $\text{U(Th)} - \text{W} - \text{UC(ThC)}$ и $\text{UC(ThC)} - \text{W} - \text{C}$. Весьма вероятно, что диаграммы систем $\text{U(Th)} - \text{Mo} - \text{C}$ имеют аналогичный вид, но для окончательного ответа на этот вопрос необходимы дополнительные исследования.

Изучение систем V — W — C и V — Mo — C [259] подтвердило, что разрезы $\text{V}_2\text{C} - \text{W}_2\text{C}$ и $\text{V}_2\text{C} - \text{Mo}_2\text{C}$ представляют собой непрерывные ряды твердых растворов. С другой стороны, параллельные разрезы VC — WC и VC — MoC показывают лишь ограниченную растворимость: в VC растворяется до 43 мол. % WC и 70 мол. % MoC ²⁾

¹⁾ Недавнее исследование системы Cr — W — C [286] несколько исправило это положение. Оно показывает (для разреза при 1350°C), что Cr нерастворим в WC, но обладает весьма значительной растворимостью в W_2C , образуя серию карбидов $(\text{W}, \text{Cr})_2\text{C}$, содержащих до 90 ат. % Cr и 10 ат. % W. При дальнейшем повышении содержания хрома сначала образуется тройное соединение, структура которого близка к W_2C (ромбическая, типа Mo_2C с $a = 4,475$, $b = 5,680$ и $c = 4,950$ кХ,) а затем ограниченные твердые растворы W в Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 . То, что весьма малые добавки W (и, несомненно, Mo) приводят к исчезновению сложных структур карбидов хрома, имеет принципиальное значение, показывая, что хром можно легко превратить в «нормальный» металл VI группы, реагирующий с углеродом аналогично молибдену и вольфраму; при этом аномальное поведение хрома, обусловленное его сравнительно малым атомным размером, исчезает. Таким образом, соединение « Cr_2C » почти существует. Образование тройной фазы со структурой Mo_2C как промежуточной стадии между $(\text{W}, \text{Cr})_2\text{C}$ и карбидом хрома также вполне закономерно. Все эти данные имеют непосредственное отношение к структуре легированных сталей, так как они подтверждают, что в хромистых сталях при легировании вольфрамом или молибденом вместо карбидов M_{23}C_6 и M_7C_3 может происходить образование M_2C . Однако железо, напротив, должно стабилизировать карбид M_{23}C_6 (см. систему Fe — Cr — W — C) и действительно стабилизирует структуру η -карбида, который не образуется в системе Cr — W — C. При более высоком содержании углерода WC и Cr_3C_2 находятся в равновесии с графитом, как и насыщенный хромом твердый раствор на основе W_2C .

²⁾ У авторов это соединение обозначено как « Mo_3C_2 » (см. предыдущее обсуждение).



Ф и г. 4.32. Диаграммы состояния систем Th — W — C (a) и U — W — C (б) [259].

(при 1800° C), растворимость VC в WC по существу отсутствует, а в MoC достигает 15 мол. %. Однако имеются данные, свидетельствующие о полной растворимости карбидов VC и Mo₃C₂ при очень высоких температурах, причем последний в данном случае имеет кубическую (типа B1) структуру, которую можно стабилизировать весьма малыми добавками урана и тория, что хорошо согласуется с нашей общей картиной. Соответствующие кривые изменения периода решетки показаны на фиг. 4.22. Авторы считают, что разрез VC — WC при предельных температурах (2500° C) представляет собой почти непрерывный ряд твердых растворов с решеткой B1 и что ниже линии солидуса возможно образование кубической модификации WC (W₃C₂, аналогичный Mo₃C₂ и Cr₃C₂), хотя ее существование пока не подтверждено.

Установлено [288], что все системы UC с Cr, Fe, Co, Ni и UFe₂ содержат эвтектики (табл. 4.11).

Таблица 4.11

Эвтектики, образующиеся в системах с UC

Система	Эвтектическая температура, °C	Состав, вес. %
UC — Cr	1435	34 Cr
UC — Fe	1170	51,5 Fe
UC — UFe ₂	1040	92 UFe ₂ 1)
UC — Ni	Образуются более сложные эвтектики: до 30% Ni UC + UC ₂ + UNi ₅ 1) при 40—50% Ni UC ₂ + C (графит) + UNi ₅ при 60—90% Ni C + Ni + UNi ₅ Возможно образование тройной эвтектики при более низкой температуре.	

1) В работе [289] высказано предположение о существовании тройного соединения UFeC₂ на разрезе UC₂ — Fe. Это показывает возможность образования металлами VIII группы фаз, аналогичных рассмотренной выше фазе UCrC₂. Возможно, что UFeC₂ является типичным представителем еще одной группы фаз UMC₂. Показано также [290], что при легировании UC никелем образуется тетрагональная фаза UNiC₂ с $a = 4,961$ и $c = 7,345$ Å.

Это, несомненно, согласуется с ослаблением тенденции к образованию карбидов и усилением, в том же порядке, тенденции к образованию устойчивых интерметаллических соединений. Можно с достаточной уверенностью предположить, что Mn и Co занимают соответствующее место в этой последовательности. (Ссылки на работы, посвященные этим и другим диаграммам состояния U — M — C, см. в списке литературы в конце главы.)

Особый интерес для выяснения принципиальных положений представляет система Re — W — C и происходящие в ней реакции,

поскольку здесь наблюдается изоморфизм между металлом последующей группы периодической системы и карбидом металла предыдущей группы. Установлено [291], что в рений растворяется до 33 об. % WC, при этом происходит расширение решетки: периоды решетки изменяются от $a = 2,760$, $c = 4,458$ Å для чистого Re до $a = 2,882$, $c = 4,564$ Å при насыщении WC. Главное, однако, заключается в возможности замещения гексагонального чистого металла изоморфным карбидом. Таким образом, хотя Re не является карбидообразующим элементом, концентрированный твердый раствор C в Re (гл. 3) переходит в истинный карбид при уменьшении числа электронов (происходящем при замещении $Re \rightarrow W$). Однако, строго говоря, изоморфизм существует между Re и W_2C , так как и тот и другой имеют г. п. у.-решетку металлических атомов. Поэтому интересно выяснить, обладают ли в действительности Re и W_2C полной взаимной растворимостью, как это утверждается в недавней работе советских исследователей [292]. В рассматриваемой системе образуется эвтектика с очень низкой температурой плавления.

4.11. Карбидные системы на основе металлов группы Mn и группы Fe, Co, Ni

Ранее были рассмотрены только тройные системы $M_1 - M_2 - C$, в которых M_1 и M_2 — металлы IV—VI групп. В настоящем разделе рассматриваются системы, в которых M_1 — металл VII или VIII группы (Mn, Fe, Co, Ni) и в отдельных случаях металл платиновой группы, а M_2 по-прежнему находится в IV, V или VI группе, и системы, в которых как M_1 , так и M_2 расположены в VII и VIII группах.

Если учесть особую важность этих систем для металлургии стали, то может показаться странным, что в их систематическом исследовании все еще существуют значительные пробелы и что сведения об этих системах получены в основном попутно при изучении отдельных сплавов. В последующем изложении будет предпринята попытка обобщить, насколько это возможно, основные структурные особенности этих систем. Четверные и многокомпонентные сплавы часто изучены гораздо полнее, чем основные тройные и даже двойные сплавы. Однако это, по-видимому, естественно вытекает из того факта, что сначала в промышленности начали применять комплексно легированные стали, разработанные главным образом эмпирически, исходя из оптимальных свойств и часто почти без использования теоретических представлений, и лишь позднее последовало изучение состава карбидов, роли дислокаций и т. д., при котором перешли от химически более сложных к более простым системам. Это ни в коей мере не умаляет ценности первых данных, полученных в основном эмпирическим путем, и в настоящее время по всем признакам процесс начинает развиваться в обратном направлении, т. е. новые материалы разрабатываются на основе постепенно накапливаю-

щихся знаний о диаграммах состояния. Аналогичный переход от более сложных систем к более простым и обратно произошел в технологии стекла, минералогии и других областях.

Помимо пояснений, приведенных ниже, полезно показать в общих чертах диаграммы состояния тройных систем на основе железа с углеродом (фиг. 4.33). Хотя эта глава посвящена в основном карбидам, а не α - и γ -ограниченным твердым растворам, последние, очевидно, входят как составные части в эти диаграммы.

Системы будут рассмотрены в следующем порядке:

Система	M — металлы групп
Mn — M — C	IV $\rightarrow$ V $\rightarrow$ VI
Fe — M — C	IV $\rightarrow$ V $\rightarrow$ VI $\rightarrow$ VII $\rightarrow$ VIII
(Co и Ni) — M — C	IV $\rightarrow$ V $\rightarrow$ VI $\rightarrow$ VII $\rightarrow$ VIII

1. Mn — (Ti, Zr, Hf, Th) — C. Ни одна из этих систем не изучена в достаточной степени. Диаграммы состояния соответствующих двойных систем, конечно, хорошо установлены: диаграммы Mn — C и (Ti, Zr, Hf, Th) — C см. в предыдущем разделе ¹⁾.

Для систем Mn — (Ti, Zr, Hf, Th) характерны интерметаллические соединения Mn_3Ti , Mn_2Ti и σ -фаза $MnTi$, образующаяся по перитектической реакции, фазы Лавеса Mn_2Zr , Mn_2Hf и Mn_2Th , а также, возможно, соединение $Mn_{12}Th$. В ограниченных твердых растворах на основе титана Mn стабилизирует β -Ti (до эвтектической концентрации), в то время как в твердых растворах на основе марганца Ti стабилизирует δ -Mn, т. е. в обоих случаях стабилизируются фазы с о. ц. к.-решеткой. Системы Mn — Zr, Hf и Th в этом отношении мало изучены.

В тройных системах, по-видимому, могут образовываться двойные карбиды типа η -карбида (по крайней мере метастабильные), например гипотетический карбид « Mn_3Zr_3C » или « Mn_3Hf_3C », однако сообщения о них отсутствуют (этот вопрос заслуживает исследования). Относительно системы Mn — Ti — C можно отметить, что хотя двойной η -карбид еще не известен, однако существует η -окисел Mn_2Ti_4O [11], так же как окисел Mn_2V_4O . Преобладающая устойчивость карбидов TiC, ZrC, HfC и ThC в значительных областях тройных систем почти не вызывает сомнений. Эти карбиды, по-видимому, находятся в равновесии с первичным Mn и интерметаллидными фазами.

¹⁾ Данные о двойных системах M — C, используемых здесь и далее, см. в предыдущих разделах настоящей главы. Твердые растворы металл — металл и интерметаллические соединения здесь лишь упоминаются, поскольку их полное описание выходит за рамки настоящей книги. Более подробные сведения о них приведены в книгах Хансена [293, 175] и Пирсона [294]. Хотя жидкие растворы здесь не рассматриваются, в связи с затронутыми вопросами образования карбидов уместно указать на работу Шенка и сотр. [295], которые установили влияние различных третьих элементов на растворимость C в жидких Mn, Fe, Co и Ni.

занное ранее положение, что легирование углеродом независимо от того, находится ли он в твердом растворе или образует карбид, приводит к появлению фазы с плотноупакованной решеткой.

В системе $Ti - Mn$, а также в системах $Ti - Fe$, $Ti - V$ и $Ti - Cu$ при введении углерода однофазная область β ограничивается более высокими температурами. (В работе [296] приводятся подробные данные о старении и механических свойствах, обусловившие интерес к этим сплавам, например об упрочнении и падении пластичности, чувствительности к термомеханической обработке, положительном, как правило, влиянии небольших добавок углерода и т. д.)

2. $Mn - (V, Nb, Ta, Pa) - C$. Ни одна из этих систем не исследована систематически. Исходя из строения электронных оболочек атомов, вполне можно предположить существование двойных карбидов, однако пока ни один η -карбид типа « Mn_3Nb_3C » или « Mn_3Ta_3C » не обнаружен.

Сплавы, расположенные на диаграмме со стороны $Mn - M$, содержат σ -фазу, отвечающую приблизительно составу Mn_3V и переходящую для более тяжелых металлов в фазы Лавеса Mn_2Nb и Mn_2Ta . Весьма вероятно, что ограниченные твердые растворы на основе Mn (α -, β -, γ -, δ - Mn) с различной растворимостью углерода (фиг. 4.1) находятся в непосредственном равновесии с VC , NbC и TaC , а также с σ -фазами и фазами Лавеса. Однако образование карбидов типа V_2C , Nb_2C и Ta_2C может быть ограничено образованием двойных карбидов, промежуточных между этими карбидами и интерметаллидами, особенно для двух более тяжелых металлов.

При легировании ванадием и другими металлами V группы сплавов псевдобинарного разреза $Mn - MC$, расположенных со стороны углерода, образование различных карбидов марганца также, вероятно, будет вскоре подавляться в результате образования монокарбидов. Однако все сказанное следует рассматривать как гипотезу, требующую экспериментальной проверки.

Данные о системе $Mn - Pa - C$ отсутствуют.

3. $Mn - (Cr, Mo, W, U) - C$. Твердо установлено образование η -карбидов Mn_3Mo_3C и Mn_3W_3C , однако это почти единственные надежные сведения о тройных системах, за исключением сообщения [3d] о существовании χ -фазы в системе $Mn - W - C$. Представляет интерес исследование характера связи этой фазы с α - Mn (имеющим изоморфную ей решетку) и возможности образования твердого раствора.

Система $Mn - Cr - C$, как это ни странно, изучена весьма слабо. Установлено, что $Mn_{23}C_6 - Cr_{23}C_6$ и $Mn_7C_3 - Cr_7C_3$ образуют непрерывные ряды твердых растворов, в то время как Mn_3C растворяет, по-видимому, лишь ограниченное количество Cr [далее идет, вероятно, область устойчивости карбида $(Cr, Mn)_7C_3$]. Со стороны

$Mn - Cr$ преобладает обширная область твердого раствора марганца в хроме, за которой следует область σ -фазы Mn_3Cr , а затем становятся устойчивыми твердые растворы α -, β -, γ -, δ - $Mn \rightarrow Cr$. Однако в дальнейшем происходят сложные фазовые превращения, например переход одной из σ -фаз в низкотемпературную модификацию σ' и α' -фазу, структура которой близка к α - Mn . Сложность превращений, отличающая двойные сплавы $Cr - Mn$, в присутствии углерода обуславливает сложность карбидных структур, которые изучены далеко не достаточно.

Сплавы $Mn - Mo$ также содержат σ -фазу состава, близкого к Mn_2Mo , которая при введении углерода способствует образованию η -карбида и, вероятно, карбида $(Mn, Mo)_{23}C_6$. Это справедливо также и для системы $Mn - W - C$. Непосредственное равновесие карбидов MoC , Mo_2C , WC , W_2C с Mn является, по-видимому, более сложным в результате образования этих двойных карбидов. Однако данных по этому вопросу недостаточно.

В системе $Mn - U - C$ также возможно образование двойных карбидов.

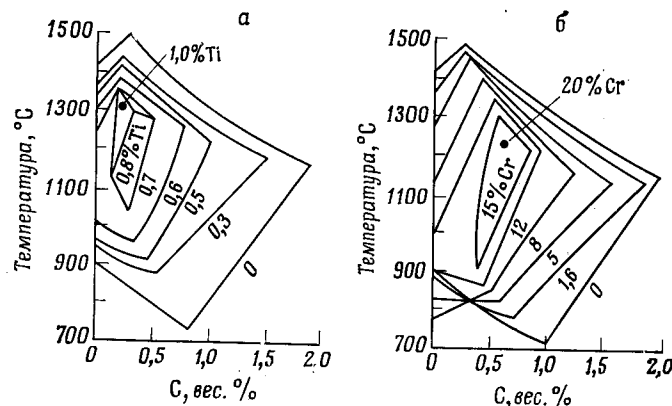
4. $Fe - Ti - C$ (фиг. 4.33). Угол этой системы [297, 298] со стороны железа показывает следующие принципиальные особенности. Двойные сплавы, примыкающие к этому углу, содержат Fe_3C , TiC , Fe_2Ti (фаза Лавеса), $FeTi$ (о. ц. к.-решетка с возможной сверхструктурой) и, кроме того, соединение $FeTi_2$, существование которого вызывает сомнения; увеличение содержания Ti быстро приводит к замыканию γ -области на основе Fe , стабилизируя α -фазу, в то время как в углу со стороны Ti железо стабилизирует β - Ti .

Тройная система не содержит новых карбидов и состоит из областей (α - $Fe + Fe_3C$), ($\alpha + Fe_3C + TiC$), ($\alpha + TiC$), ($\alpha + TiC + Fe_2Ti$), ($\alpha + Fe_2Ti$) ниже A_3 ; (γ - $Fe + Fe_3C$), ($\gamma + Fe_3C + TiC$), ($\gamma + TiC$), ($\gamma + \alpha + TiC$), ($\alpha + TiC$), ($\alpha + TiC + Fe_2Ti$), ($\alpha + Fe_2Ti$) выше A_3 .

При добавлении углерода к сплавам $Fe - Ti$ замкнутая γ -область сначала расширяется, однако после достижения определенного содержания углерода ($\sim 0,35$ вес. %) сужается вновь. Превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ при легировании титаном смещается в область более высоких температур и более высоких содержаний углерода, так что сплавы с малым содержанием углерода сохраняют ферритную структуру до точки плавления. Постепенное сужение и исчезновение γ -области с увеличением содержания титана показано на фиг. 4.34, а. Аналогичные изменения наблюдаются в системах $Fe - V - C$ и $Fe - Cr - C$ (последняя показана на фиг. 4.34, б). С другой стороны, исчезновение γ -области сопровождается появлением TiC и увеличением его содержания, т. е. обе металлические г.ц.к.-структуры замещают одна другую. Именно поэтому разрез γ - $Fe - TiC$ становится квазибинарным (этот важный вопрос рассматривается ниже; относительно титанового угла этой системы см. [296]).

5. $\text{Fe} - \text{Zr} - \text{C}$ (фиг. 4.33). Эта система весьма близка к системе $\text{Fe} - \text{Ti} - \text{C}$. Псевдобинарными разрезами являются [299] α - или γ - $\text{Fe} - \text{ZrC}$, $\text{Fe}_3\text{C} - \text{ZrC}$ и $\text{Fe}_3\text{Zr}_2 - \text{ZrC}$. Здесь снова видно, что в системах подобного типа гранецентрированный кубический карбид находится в непосредственном равновесии с металлом VIII группы, цементитом и интерметаллическим соединением.

Двойные сплавы $\text{Fe} - \text{Zr}$ содержат только соединение Fe_2Zr с кубической структурой фазы Лавеса (типа MgCu_2). Цирконий



Фиг. 4.34. Проекция границ г. ц. к. γ -области в разрезах тройных систем при различных содержаниях Ti и Cr на плоскость $\text{Fe} - \text{C}$.

Следует отметить, что с увеличением содержания Ti (а) и Cr (б) γ -область сокращается и в конце концов исчезает, однако г. ц. к.-структура «передается» карбидам MC. Система $\text{Fe} - \text{C} - \text{V}$ занимает промежуточное положение между системами а и б.

практически нерастворим в α - и γ -Fe, хотя обладает гораздо большей растворимостью в δ -Fe; Fe не растворяется в α -Zr и слабо растворяется в β -Zr. Однако при легировании этих сплавов углеродом растворимость Zr в γ -Fe становится довольно значительной уже при достижении псевдобинарного разреза $\text{Fe} - \text{ZrC}$ (до 0,8% C, 6% Zr при эвтектической температуре 1460° C).

Тройная система $\text{Fe} - \text{Zr} - \text{C}$ разделена квазибинарными разрезами на две аналогичные части: $\text{Fe} - \text{ZrC} - \text{Fe}_3\text{C}$ и $\text{Fe} - \text{ZrC} - \text{Fe}_2\text{Zr}$ (подробнее см. в [2b]).

6. $\text{Fe} - \text{Hf} - \text{C}$ (фиг. 4.33). Сведения об этой тройной системе отсутствуют¹⁾, однако не возникает сомнений, что она аналогична системе $\text{Fe} - \text{Zr} - \text{C}$. В ней содержится известная фаза Лавеса Fe_2Hf и карбид HfC , аналогичные Fe_2Zr и ZrC .

7. $\text{Fe} - \text{Th} - \text{C}$. Данные об этой системе отсутствуют. Известны

¹⁾ В статье советских авторов [300] приведена подробная диаграмма состояния системы $\text{Fe} - \text{Hf} - \text{C}$ при содержании Hf до 20 вес.% и C до 2,5 вес.%. Эти данные подтверждают общее сходство с системой $\text{Fe} - \text{Zr} - \text{C}$, например преобладание области $\gamma + \text{HfC}$, стабилизацию этой области углеродом и ее эвтектический распад, хотя имеются некоторые количественные различия.

четыре интерметаллических соединения: Fe_7Th_2 , Fe_5Th , Fe_3Th и Fe_3Th_7 . Однако вопрос о том, какие фазовые равновесия существуют между этими соединениями и Fe_3C , с одной стороны, и ThC и ThC_2 , с другой стороны, остается открытым.

8. $\text{Fe} - \text{V} - \text{C}$ (фиг. 4.33). Угол этой системы со стороны железа был изучен в ряде работ [301—303], обзор которых дан Дэшем [304]. Здесь также наблюдаются псевдобинарные разрезy $\text{Fe} - \text{V}_4\text{C}_3$ и $\text{Fe}_3\text{C} - \text{V}_4\text{C}_3$, но на этот раз действует и новый фактор, связанный с полной растворимостью исходных металлов ($\text{Fe} - \text{V}$), хотя, согласно последним данным, в системе $\text{Fe} - \text{V}$ образуется σ -фаза. Отсюда вытекает, что вплоть до значительного содержания ванадия карбид V_4C_3 находится в равновесии с этим твердым раствором. Образование σ -фазы FeV в указанных работах не учитывается. Еще одним новым фактором является образование V_2C при более высоких содержаниях V. Ванадиевый угол фактически еще мало исследован, и вполне уместно поставить вопрос о возможности тесной связи таких двух явлений, как образование σ -фазы и низшего карбида, что позволяет предположить существование области (пока гипотетической), показанной пунктиром на фиг. 4.33.

Поскольку при увеличении содержания ванадия γ -область в чистом железе быстро становится замкнутой, легирование сплавов $\text{Fe} - \text{C}$ ванадием приводит к постепенной изоляции и уменьшению γ -области в тройной системе (фиг. 4.34). Таким образом, мы вновь наблюдаем эволюцию областей карбидов со структурой на основе γ -Fe, которые далее в последовательности $\text{V} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Fe}$ переходят в одну общую область, т. е. две отдельные области на основе г. ц. к.-решетки карбидов сливаются в одну. Как следствие в этой тройной системе область твердого раствора γ простирается от γ -Fe — C до γ -Fe — V с минимальной шириной при определенном соотношении элементов, а кинетика превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ и распада $\gamma \rightarrow$ карбид, несомненно, определяет микроструктуру и свойства ванадиевых сталей при различных содержаниях V.

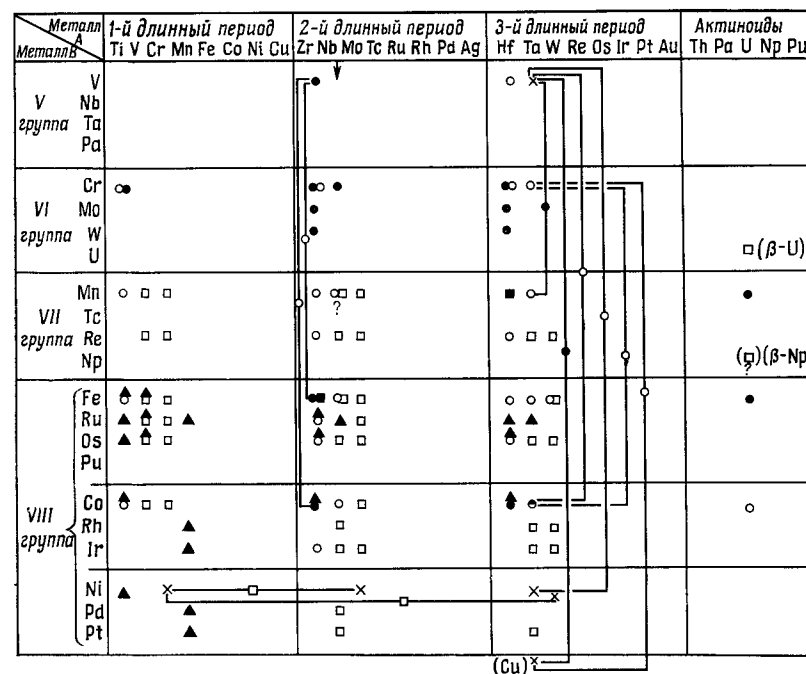
Исследование [303], проведенное с целью выяснить, содержат ли ванадиевые стали «VC», или « V_4C_3 », или оба эти карбида, не дало окончательных результатов; в свете современных представлений следует считать, что существует один карбид с дефектной решеткой, имеющий определенную область гомогенности, и в настоящее время придерживаются такой точки зрения. Какой конкретный состав карбида будет преобладающим, в значительной степени зависит от состава и предшествующей термической обработки рассматриваемой стали, и, как показывают некоторые данные, в действительности может иметь место гетерогенная серия изоморфных кубических карбидов, охватывающая ряд параметров решетки. Более того, стали могут содержать или не содержать гексагональный карбид V_2C , что в случае сталей с относительно низким содержанием ванадия связано с образованием метастабильного ϵ -карбида.

9. Fe — Nb — C (фиг. 4.33). Ниобий в отличие от ванадия не обладает полной растворимостью в железе и образует интерметаллические соединения Fe_2Nb (фаза Лавеса со значительной областью гомогенности), $\sim\text{FeNb}$ (σ -фаза) и Fe_2Nb_3 (структура типа η -карбида). Поэтому в железном угле диаграммы Fe — Nb — C [305] к псевдобинарному разрезу Fe — Nb_4C_3 также примыкают области ($\text{Fe} + \text{Nb}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_2\text{Nb}$) и ($\text{Fe} + \text{Nb}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$). Аустенитная (γ) область Fe — Fe_3C при легировании ниобием также сужается, что связано с образованием Nb_4C_3 . Ниже 705°C происходит распад типа $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Nb}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$; с другой стороны, при 920°C происходит превращение $\gamma + \text{Fe}_2\text{Nb} \rightarrow \alpha + \text{Nb}_4\text{C}_3$. Однако со времени работы Эггера и Питера [305] на стороне Fe — Nb было установлено [2g] образование σ -фазы и фазы Лавеса с широкой областью гомогенности, что делает систему Fe — Nb — C промежуточной между системами Fe — Zr — C и Fe — V — C. Кроме того, следует учитывать возможность образования Nb_2C и существования области гомогенности $\text{Nb}_4\text{C}_3/\text{NbC}$ с дефицитом атомов углерода. Поэтому другие области диаграммы, помимо железного угла, нельзя считать достаточно установленными.

Весьма вероятно, хотя это еще не подтверждено, что границы области гомогенности дефектной решетки карбида с более высоким и более низким содержанием углерода соответствуют равновесию с первичным α (γ)-Fe и фазой Лавеса. Из этого вытекал бы более общий вывод, что науглероживание фаз Лавеса переходных металлов приводит к образованию карбидов с дефектной решеткой типа NaCl, а науглероживание сплавов с более высоким содержанием железа (или кобальта и никеля) — к образованию карбидов с более заполненной решеткой. Аналогично σ -фазы состава FeCr , FeMo , FeV и т. д. при науглероживании имеют тенденцию к образованию карбида $M_{23}\text{C}_6$. В связи с этим целесообразно дать общую картину (фиг. 4.35) образования фаз Лавеса, σ -фаз и фаз типа CsCl в металлических системах [2h] и сопоставить эти фазы с типом образующихся карбидов.

10. Fe — Ta — C (фиг. 4.33). Систематические исследования этой тройной системы не проведены. Однако сходство двойных систем Fe — Nb и Fe — Ta (наличие фаз Лавеса и т. д.), а также Nb — C и Ta — C позволяет предположить общую аналогию с системой Fe — Nb — C.

11. Fe — Cr — C (фиг. 4.33). Характер диаграммы состояния этой важной системы в значительной степени определяется тремя известными карбидами хрома — Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 — и значительной растворимостью железа в этих карбидах, а также значительной растворимостью хрома в Fe_3C . Fe_3C — Cr_7C_3 представляет псевдобинарную систему. На фиг. 4.36 показаны диаграммы фазовых равновесий при 1150 , 850°C и комнатной температуре, полученные по данным работы [306]. Эта работа (а также предшествующая работа



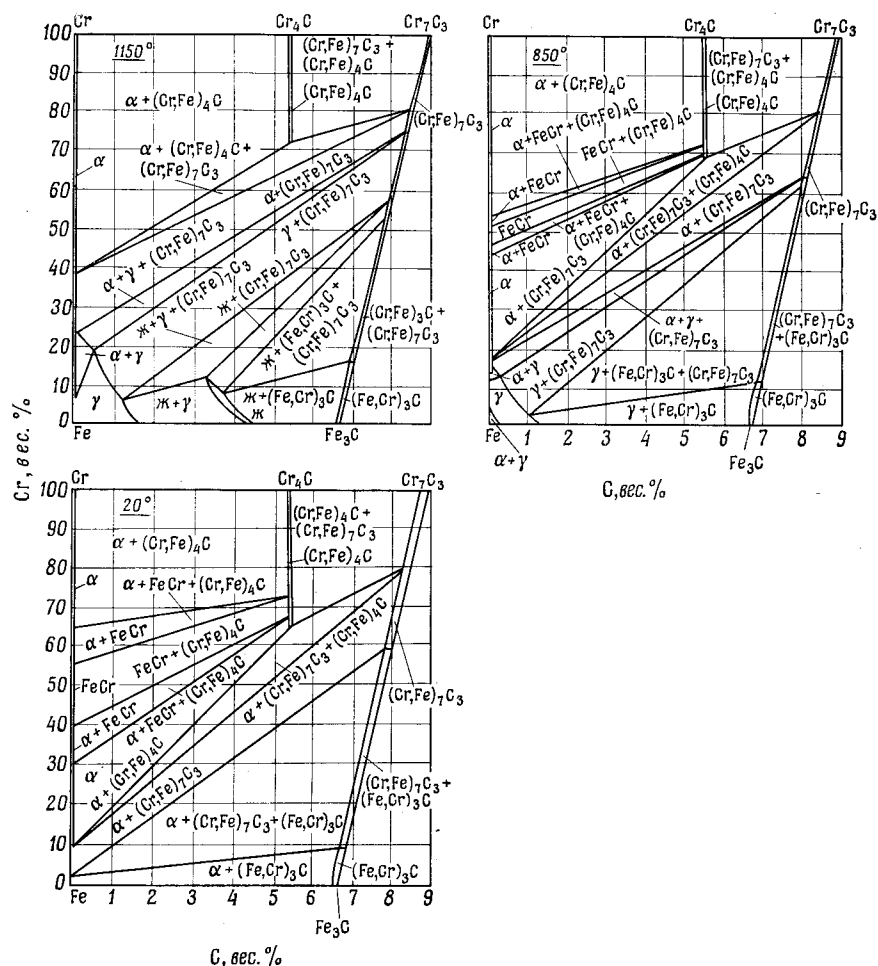
Ф и г. 4.35. Двойные и тройные фазы Лавеса, σ -фазы и фазы типа CsCl, образуемые переходными металлами [2h].

● типа MgCu_2
○ типа MgZn_2
■ типа MgNi_2 } Фазы Лавеса AB_2 ;

●○ низко- и высокотемпературные модификации; ▲ сверхструктуры типа CsCl; ●○ тройные фазы Лавеса; × элемент, участвующий в образовании тройной фазы, но не образующий двойной фазы; □ σ -фаза $A_{1\pm x}B_{1\pm x}$; —□— тройная σ -фаза.

Тофатэ) является, по-видимому, одним из наиболее полных исследований подобного рода. На фиг. 4.37 показана более полная и несколько упрощенная диаграмма состояния [307]. Характер фазовых равновесий, структура фаз и изменение периодов решетки были достаточно хорошо изучены уже в раннем рентгенографическом исследовании системы Fe — Cr — C, проведенном Вестгреном, Фрагменом и Негреско [308]. Следует отметить отсутствие двойных карбидов, которые, однако, образуются в случае элементов VI группы с более крупными атомами (Mo и W). (Обзор системы Fe — Cr — C см. также в работе Монипенни [307].)

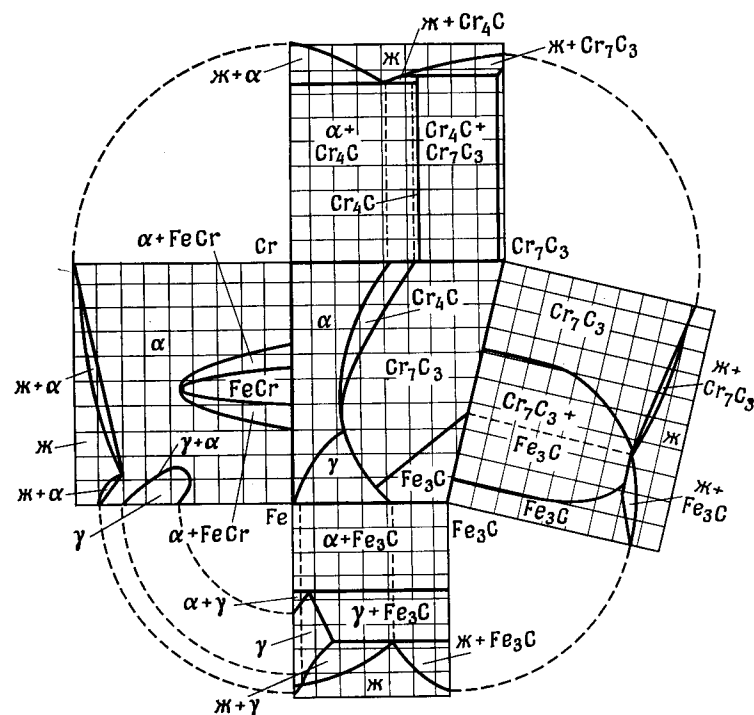
σ -фаза FeCr , которая в двойной системе образуется из твердого раствора при температурах ниже 830°C , появляется в тройной системе вместе с $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ — важный момент в связи с эффектами



Фиг. 4.36. Фазовые равновесия в системе Fe — Cr — C; разрезы при 1150, 850 и 20° С [3d].

обезуглероживания и т. д. Растворимость углерода в σ -фазе, как и в α -(Fe, Cr), незначительна, однако некоторые данные, полученные автором, показывают, что в метастабильном состоянии σ -фаза может растворять значительное количество углерода.

При легировании сталей хромом γ -область постепенно сужается (фиг. 4.34, б). Следует отметить, что сужение в этом случае происходит менее интенсивно, чем при легировании титаном (фиг. 4.34, а), а следующий элемент IV периода (марганец) фактически стабилизирует γ -область. Предельное сужение γ -области достигается при



Фиг. 4.37. Кристаллизация сплавов в системе Fe — Cr — Cr_3C_2 (= Cr_{23}C_6) — Cr_7C_3 — Fe_3C [306, 307].

20 вес.% Cr и 0,6 вес.% C. Одной из отличительных черт этой системы является сложность фазовых превращений (см. работу [307], где обсуждаются превращения в нержавеющих сталях), которые играют важную роль при разработках современных высокопрочных сталей.

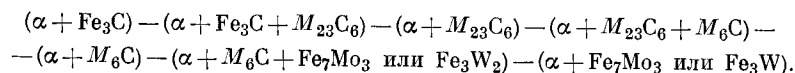
При распаде γ -фазы образуются карбиды $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$ и $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$, и конечные равновесные структуры, показанные на фиг. 4.36 и 4.37, состоят из α -фазы и этих карбидов. Следует подчеркнуть, что в применяемых хромистых сталях указанные фазовые равновесия достигаются редко и многие свойства таких сталей обусловлены метастабильными состояниями, при которых, однако, стали содержат те же фазы и какие-либо новые фазы, по-видимому, отсутствуют.

Равновесия Cr_3C_2 (тугоплавкого карбида) с другими фазами системы Fe — Cr — C систематически не исследовались. В связи с этой системой представляет интерес рентгенографическое исследование [309] сплавов Fe — Cr — C при высоких температурах, в кото-

ром показано растворение фазы Cr_{23}C_6 в решетке аустенита и изучена кинетика образования твердого раствора. Недавно были проведены дополнительные исследования системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{C}$ [310—312]; при этом последняя работа, посвященная кинетике образования карбида в хромистых сталях, типична для обширной литературы по технологии этих сталей.

12. $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{C}$ и $\text{Fe} - \text{W} - \text{C}$ (фиг. 4.33). Для систем $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{C}$ и $\text{Fe} - \text{W} - \text{C}$ характерно образование двойных карбидов, а именно 1) $\eta_1\text{-Fe}_4(\text{Mo}, \text{W})_2\text{C}$ или $\text{Fe}_3(\text{Mo}, \text{W})_3\text{C}$ и 2) $\text{Fe}_{21}(\text{Mo}, \text{W})_2\text{C}_6$, изоморфного с Cr_{23}C_6 . Кроме того, опубликовано сообщение о другом карбиде типа $M_6\text{C}$, $\eta_2\text{-Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$ [3e]; при избыточном содержании железа (как, например, в быстрорежущей стали) был обнаружен только карбид $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ (η_2 -карбид не обнаружен).

Данные о фазовых равновесиях в железном угле этих тройных систем см. в работах [3a, 163, 313, 314]. В течение длительного времени считали, что последовательность фазовых равновесий при низких температурах имеет следующий вид (начиная от стороны $\text{Fe} - \text{C}$):



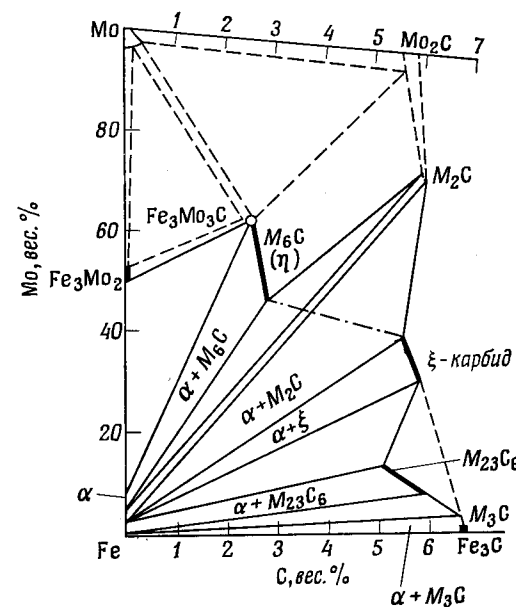
Однако в случае длительных отжигов, помимо указанных фаз, образуется [314] тройная карбидная фаза, обозначенная ξ , и при более высоких содержаниях молибдена — фаза « Mo_2C », которая представляет собой, по-видимому, твердый раствор на основе Mo_2C , содержащий значительное количество Fe . Последняя диаграмма состояния системы $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{C}$ показана на фиг. 4.38.

Двойные сплавы $\text{Fe} - \text{Mo}$ и $\text{Fe} - \text{W}$ содержат интерметаллические соединения Fe_2Mo и Fe_2W (фазы Лавеса), $\text{Fe}_7\text{Mo}_6 - \text{Fe}_3\text{W}_2$ (Fe_7W_6) с ромбоэдрической структурой и высокотемпературные σ -фазы FeMo и FeW . Опубликованы также сообщения о гексагональной фазе Лавеса $\text{Fe}_2\text{Mo} - \text{Fe}_2\text{W}$. Mo и W обладают значительной растворимостью в Fe , и при увеличении их содержания γ -область быстро замыкается. При добавлении углерода сразу же образуются карбиды $M_{23}\text{C}_6$ и $M_6\text{C}$, т. е. углерод не растворяется в интерметаллических соединениях. Однако в этих системах обнаружены также фазы χ (типа $\alpha\text{-Mn}$) и π (типа $\beta\text{-Mn}$) [2e, 3d]. В работах, посвященных исследованию карбидов в сталях, содержащих Mo и W , используются «равновесные» и «неравновесные» диаграммы $\text{Fe} - \text{W} - \text{C}$ и $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{C}$ [3b]. На фиг. 4.4 показаны две такие диаграммы системы $\text{Fe} - \text{W} - \text{C}$, наложенные одна на другую. Можно привести некоторые выводы из работы Куо [3b], в которой наряду с этими системами была также исследована система $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{C}$:

1. В системе $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{C}$ при 700°C равновесные структуры содержат карбиды Fe_3C , Cr_7C_3 или Cr_{23}C_6 в порядке увеличения

содержания хрома в сплаве. Карбид Cr_3C_2 в хромистых сталях не образуется.

2. В системе $\text{Fe} - \text{W} - \text{C}$ при 700°C устойчивыми карбидами являются Fe_3C и WC , если атомное отношение $\text{W} : \text{C}$ в стали меньше единицы; в противном случае устойчивыми карбидами будут $M_6\text{C}$ и WC . Карбиды $M_{23}\text{C}_6$ и W_2C — метастабильные фазы. В случае изотермического превращения аустенита при 700°C с увеличением атомного отношения $\text{W} : \text{C}$ в стали образуются последовательно карбиды Fe_3C , $M_{23}\text{C}_6$ и $M_6\text{C}$.



Фиг. 4.38. Фазовые равновесия в сплавах $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{C}$ при 700°C [314].
--- предельная равновесная система.

3. В системе $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{C}$ также обнаружены устойчивые и метастабильные карбиды, аналогичные карбидам, описанным выше. Кроме того, в сталях, содержащих 1—5% Mo , обнаружен новый двойной железомолибденовый карбид $M_a\text{C}_b$ с неизвестной структурой; состав этого карбида находится, по-видимому, в пределах от $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$ до $\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{C}$. Этот карбид неустойчив, и его наблюдали только после длительного отжига при 700°C . Кроме того, в молибденовых сталях с весьма низким содержанием молибдена (0,4%) при изотермическом превращении образуется карбид Mo_2C .

4. При отпуске во всех сталях сначала образуется карбид Fe_3C , наследующий состав металла матрицы (после ϵ -карбида железа). Однако при длительном отпуске другие легированные карбиды, образующиеся за счет Fe_3C , могут растворять до 18% Cr , но менее 1—2% Mo или W .

5. Карбидные реакции в хромистых сталях обычно связаны с образованием карбидов Fe_3C , Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 . Установлено, что реакция $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$ протекает в две стадии: концентрация хрома в Fe_3C до достижения максимальной растворимости и превращение Fe_3C в Cr_7C_3 . Те же стадии могут иметь место при карбидной реакции $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$. Установлено, что при высоких температурах Cr_{23}C_6 менее устойчив, чем Cr_7C_3 ; Cr_{23}C_6 первым и полностью растворяется в аустените.

6. В вольфрамовых сталях вслед за Fe_3C образуются содержащие вольфрам карбиды в порядке увеличения отношения $\text{W} : \text{C}$, т. е. M_{23}C_6 ($\text{Fe}_{21}\text{W}_2\text{C}_6$), WC , M_6C ($\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$) и W_2C . При длительном отпуске после W_2C образуется M_6C , а после M_6C — соединение M_{23}C_6 . Метастабильные карбиды W_2C и M_{23}C_6 позднее полностью исчезают. Карбид Fe_3C сначала вновь растворяется в феррите, обеспечивая углеродом последующее образование карбидов, содержащих вольфрам, а затем, если отношение $\text{W} : \text{C}$ меньше единицы, выделяется опять, когда весь имеющийся вольфрам связан в WC .

7. Карбидные реакции в молибденовых сталях аналогичны реакциям в вольфрамовых сталях, за исключением следующих моментов: а) с увеличением атомного отношения $\text{Mo} : \text{C}$ при отпуске стали вслед за карбидом Fe_3C последовательно образуются M_{23}C_6 , MoC и Mo_2C ; M_6C , по-видимому, всегда появляется после Mo_2C ; б) после M_6C появляется карбид M_aC_b , а не M_{23}C_6 .

8. При объяснении наблюдаемых карбидных реакций вместо кристаллической структуры карбидов рассматривают химический состав карбидов и матрицы. Полагают, что Cr_7C_3 образуется в результате реакции между Fe_3C и матрицей, в то время как карбиды, содержащие молибден и вольфрам, образуются непосредственно из матрицы.

9. Установлено, что в закаленных и отпущенных образцах скорость карбидной реакции выше. Это объясняется, по-видимому, внутренними напряжениями, вызванными закалкой. В хромистых сталях реакция протекает с высокой скоростью, а в молибденовых сталях — с чрезвычайно низкой скоростью.

Хотя некоторые из этих положений являются спорными и требуют дополнительных исследований, они дают, по-видимому, наиболее приемлемое обобщение характера тех сложных равновесий, которые имеют место в системах $\text{Fe} - \text{C}$ — металлы VI группы. Проведенное позднее исследование состава сталей [315] позволило в значительной степени выяснить кинетику образования карбидов. Однако необходимы более полные исследования фазовых равновесий в системах $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{C}$, $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{C}$ и $\text{Fe} - \text{W} - \text{C}$.

В системе $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{C}$ следует еще раз отметить карбид « M_aC_b » [3b], формула которого в настоящее время определена [20] (см. стр. 165) как Fe_2MoC (т. е. вариант Fe_3C , содержащий молибден) и который представляет промежуточный карбид, предшествующий образованию η -карбида $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$.

Важное значение имеет сообщение [316] о существовании в системе $\text{Fe} - \text{W} - \text{C}$ карбида $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ с низким содержанием углерода. В структурном отношении карбид $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ тесно связан с $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (η -карбидом); это подтверждает предположение о том, что карбид M_6C не является неизменным по составу, а может содержать дефектные места в позициях атомов углерода, т. е. изменять состав в сторону фазы Fe_7W_6 . Тенденция к такому переходу наблюдается довольно часто, например при обезуглероживании инструментальных сталей и т. д. Положения атомов углерода в $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ были определены методом дифракции нейтронов [149a].

Интересно привести параметры атомов в этом карбиде « M_{12}C », который можно обозначить как $\bar{\eta}$, поскольку он образуется в результате вычитания атомов углерода из η -решетки (фиг. 4.7).

Пространственная группа: $Fd\bar{3}m$

16 атомов Fe в $1/2, 1/2, 1/2; 1/4, 1/2, 1/4; 1/2, 1/4, 1/4; 1/4, 1/4, 1/2 + \text{ГЦТ}$ (d -положения), где ГЦТ — гранецентрированная трансляция.

32 атома Fe в $\pm (u, u, u; u, 1/4 - u, 1/4 - u; 1/4 - u, u, 1/4 - u; 1/4 - u, 1/4 - u, u) + \text{ГЦТ}$ (e -положения), где $u = 0,705$.

48 атомов W в $\pm (x, 1/8, 1/8; 1/8, x, 1/8; 1/8, 1/8, x; 1/4 - x, 1/8, 1/8; 1/8, 1/4 - x, 1/8; 1/8, 1/8, 1/4 - x) + \text{ГЦТ}$ (f -положения), где $x = 0,070$.

8 атомов C в $\pm (1/8, 1/8, 1/8) + \text{ГЦТ}$.

Таким образом, элементарная ячейка $\bar{\eta}$ содержит 96 атомов металла и 8 атомов углерода против 96 и 16 атомов соответственно в η_1 и η_2 (т. е. $\eta = \text{M}_{96}\text{C}_8$, $\eta = \text{M}_{96}\text{C}_{16}$), причем атомы металла занимают те же положения, но количество занятых положений атомов углерода изменяется. (Это только предположение, поскольку нейтронографическое исследование, выполненное Лесиевичем [149a] на M_{12}C , для M_6C , по-видимому, еще не проведено.)

Весьма вероятно, что существует также аналогичный карбид молибдена $\text{Fe}_6\text{Mo}_6\text{C}$ и что эти карбиды являются лишь первыми представителями нового семейства $\bar{\eta}$ -фаз, связанных с рассмотренными выше η -фазами; т. е. в M_{12}C обычно $\text{M} = [\text{Металл IV—VIA групп} + \text{Металл VII—VIII групп}]$, а углерод может быть замещен азотом, кислородом или вакансиями. Учитывая последнее, можно предположить, что интерметаллические соединения типа $\bar{\eta}$, не содержащие элементов внедрения (например, Ti_2Ni), и фазы M_{12}X представляют собой лишь определенные стадии непрерывного процесса уменьшения содержания элементов внедрения, начинающегося при максимальном заполнении положений атомов внедрения, соответствующем фазе M_6X^1 (см. также табл. 4.2).

¹) Однако даже это точно не установлено и возможно по меньшей мере пересыщение углеродом.

Возвращаясь к полным диаграммам состояния Fe — Mo — C и Fe — W — C, следует подчеркнуть, что вопрос о том, какое место занимают в этих диаграммах новые фазы η , $\bar{\eta}$ и M_aC_b (Fe_2MoC) и как они связаны с фазами Лавеса, еще совершенно не ясен. Исследования в этой области могут дать ценные научные результаты и, кроме того, имеют важное практическое значение для легированных инструментальных сталей (обезуглероживание и т. д.).

13. Fe — U — C, Fe — Np — C и Fe — Pu — C. Сведения о системе Fe — U — C фактически отсутствуют, за исключением общего положения [317], что «легирование углеродистых сталей ураном приводит к образованию двух новых структурных составляющих», которые интерпретируют как карбиды урана, и последних данных, приведенных в табл. 4.11, в частности о двойном карбиде $FeUC_2$ [289].

Данные о системах Fe — Np — C и Fe — Pu — C в литературе отсутствуют.

14. Fe — Mn — C (фиг. 4.33). Выше уже были рассмотрены сложные фазовые равновесия в системе Mn — C (стр. 172; см. также фиг. 4.1). Железо, естественно, должно способствовать образованию цемента за счет $Mn_{23}C_6$ и Mn_7C_3 . Ранее [318] было установлено, что марганец стабилизирует структуру $(Fe, Mn)_3C$.

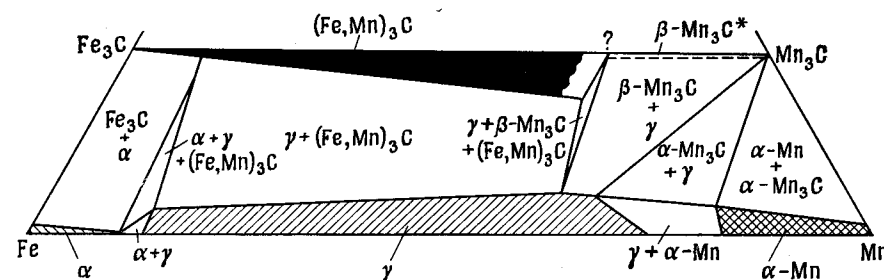
Для двойной системы Fe — Mn характерно сильное стабилизирующее влияние Mn на γ -область, во многом аналогичное влиянию Ni. Добавление углерода будет только способствовать этой стабилизации, и при высоких температурах сплавы представляют твердые растворы с г. ц. к.-структурой γ -Mn, в которой при закалке возникают тетрагональные искажения. Устойчивые интерметаллические соединения не образуются, однако при содержании 5—15% Mn отмечено метастабильное превращение $\gamma \rightarrow \varepsilon$ и превращение, аналогичное мартенситному: $\gamma \rightarrow \alpha$. Опубликовано сообщение о σ -фазе в системе Fe — Mn, существование которой весьма вероятно, однако еще не подтверждено.

Метастабильная фаза ε -(FeMn) имеет гексагональную плотноупакованную структуру. Значительный интерес представляет не решенный до сих пор вопрос о связи этой фазы (как твердого раствора) с изоморфными гексагональными карбидами, особенно ε -карбидом Fe. Последние данные советских исследователей показали, что легирование сплавов Fe — Mn углеродом препятствует образованию ε -фазы.

Твердые растворы на основе α -Mn и β -Mn растворяют примерно до 30% Fe.

Проведено значительное количество исследований периодов кристаллической решетки твердых растворов α -Fe, γ -(Fe, Mn), α -(Mn, Fe) и β -(Mn, Fe), но периоды решетки сплавов, легированных углеродом, изучены мало. Очевидно, должна существовать линия α -Mn — γ -фаза, как и линия β -(Mn, Fe) — π -фаза, также со значительной растворимостью углерода — еще один вопрос, требующий ответа.

Тройной системе Fe — Mn — C посвящено много исследований [319—322], но только Фогель и Дюринг [154] дали ориентировочную равновесную диаграмму состояния (фиг. 4.39), хотя и с оговорками: в частности, на этой диаграмме не отражены карбиды $M_{23}C_6$ и M_7C_3 . В большинстве других работ изучали главным образом метастабильные реакции в системе Fe — Mn — C, например образование ε -фазы и обусловленное ею упрочнение; приведенные в этих работах диаграммы состояния тесно связаны с исследованными промежуточными и неустойчивыми состояниями. Много ценных данных о системе Fe — Mn — C, несомненно, получено при исследовании свойств сталей, превращений при закалке и изучении мартенситных структур (типичные работы [318, 320]).



Фиг. 4.39. «Идеальная» диаграмма системы Fe — Mn — C [154].

Звездочка означает, что вместо этой фазы, по-видимому, существует еще не определенная область $Mn_{23}C_6$ — Mn_7C_3 — Mn_3C . Греческими буквами α и γ обозначены твердые растворы на основе α -Fe и γ -Fe.

Опубликовано сообщение [61b] о существовании железомарганцевого двойного карбида с моноклинной структурой, содержащего 68% Mn, 25% Fe и 7% C, однако подтверждений этого сообщения не последовало. С тех пор как в 1948 г. автором был дан обзор исследований системы Fe — Mn — C [2b], опубликовано, по-видимому, лишь несколько новых работ.

При более низком содержании Mn (более высоком содержании Fe) равновесная структура состоит из феррита, аустенита и $(Fe, Mn)_3C$.

Однако определение термодинамических активностей в сплавах Fe — Mn — C [323] не только подтверждает возможность существования Mn_7C_3 и твердых растворов $(Fe, Mn)_7C_3$, содержащих значительное количество железа, в равновесии с графитом, но, кроме того, показывает идеальное замещение марганца железом; строго говоря, истинно псевдобинарной системой является система Mn_7C_3 — « Fe_7C_3 », хотя последний карбид не существует и в действительности при уменьшении содержания Mn происходит превращение в Fe_3C . Это свидетельствует о существенном отличии от системы Fe — Cr — C, где псевдобинарным разрезом является $Cr_7C_3 \leftrightarrow Fe_3C$. В системе Mn — Fe — C наряду с псевдобинарным разрезом Mn_7C_3 — « Fe_7C_3 »

существует еще псевдобинарный разрез $Mn_3C - Fe_3C$. Возникает вопрос о возможности существования определенной области гомогенности по содержанию углерода [т. е. от $(Fe, Mn)_3C$ до $(Fe, Mn)_7C_3$], но этот вопрос пока еще не выяснен. Некоторые отклонения от стехиометрии в этих структурах представляются весьма вероятными.

Положение фазы на основе $Mn_{23}C_6$ в системе $Fe - Mn - C$ не ясно, но, по всей вероятности, она находится в равновесии как с γ -г. ц. к.-раствором, из которого эта фаза может выделяться (что, как известно, и происходит в большинстве случаев, например в аустенитной хромистой стали), так и с σ - и χ -фазами.

15. **Fe — (Re и металлы Pt-группы) — C.** О тройных системах $Fe - Re - C$ и $Fe - (Ru, Os, Rh, Ir; Pd, Pt) - C$ ничего не известно, хотя двойные системы $Fe - M$ достаточно хорошо изучены. Учитывая все возрастающее графитизирующее влияние этих металлов при легировании углеродом, можно почти с полной уверенностью сказать, что в тройных системах не будут образовываться новые карбиды. Кроме того, Re и металлы Pt-группы стабилизируют γ -модификацию железа и либо полностью, либо частично растворимы в ней. Таким образом, эти металлы действуют аналогично углероду, добавление которого, очевидно, должно смещать эффекты, наблюдаемые в двойных системах, в сторону более низких содержаний M .

В системе $Fe - Re$ еще существует интерметаллическое соединение Fe_3Re_2 со структурой типа σ -фазы, и, судя по аналогии с Mn (расположен в VII группе выше Re) и предшествующим системам $Fe - (металлы VI группы) - C$, вполне возможно, что в тройной системе существуют карбиды типа $M_{23}C_6$ и M_7C_3 , т. е. $(Fe, Re)_{23}C_6$ и $(Fe, Re)_7C_3$ могут находиться в равновесии с σ -фазой состава Fe_3Re_2 , как это и происходит на самом деле в других случаях. Этот вопрос заслуживает исследования.

Одной из важнейших особенностей двойных систем рассматриваемых металлов является образование *сверхструктур*, например Fe_3Pt , $FePt$ и $FePt_3$ типа Cu_3Au , $CuAu$ и (снова) Cu_3Au соответственно. Проведены большие исследования этого эффекта и связанных с ним значительных изменений магнитных свойств.

При более детальном и последовательном рассмотрении этих систем выявляются следующие особенности.

- $Fe - Re$: существенная растворимость Re в γ и α ; все еще устойчивое интерметаллическое соединение $Fe_3Re_2(\sigma)$;
- $Fe - Ru$: Ru стабилизирует γ -фазу; интерметаллические соединения или сверхструктуры не известны, но начальные стадии их образования возможны;
- $Fe - Os$: Os стабилизирует γ -фазу; соединения или сверхструктуры неизвестны, но возможны;
- $Fe - Rh$: Rh стабилизирует γ -фазу; непрерывный ряд твердых растворов; сверхструктура возможна, но имеющиеся о ней данные недостаточны;

- $Fe - Ir$: Ir стабилизирует γ -фазу; непрерывный ряд твердых растворов; возможно упорядочение в $FeIr$;
- $Fe - Pd$: Pd стабилизирует γ -фазу; соединения отсутствуют; известны сверхструктуры:
 $FePd$ (типа $CuAl$, тетрагональная гранецентрированная) и $FePd_3$ (типа Cu_3Au);
 Fe_3Pd возможна, но не подтверждена;
- $Fe - Pt$: Pt стабилизирует γ -фазу; непрерывный ряд твердых растворов, соединения отсутствуют; резко выраженное упорядочение, распространяющееся в высокотемпературную область γ -(Fe, Pt) : Fe_3Pt , $FePt$, $FePt_3$.

Легирование углеродом, несомненно, будет влиять на степень и характер превращения упорядочение — разупорядочение в этих системах, но механизм влияния углерода неизвестен и требует исследования.

16. **Fe — Co — C** (фиг. 4.33). Двойная система $Fe - Co$ включает область непрерывных г. ц. к.-твердых растворов γ -Fe — β -Co и область о. ц. к.-растворов α -Fe, доходящую до 78% Co; в последней области образуются сверхструктуры Fe_3Co и $FeCo$.

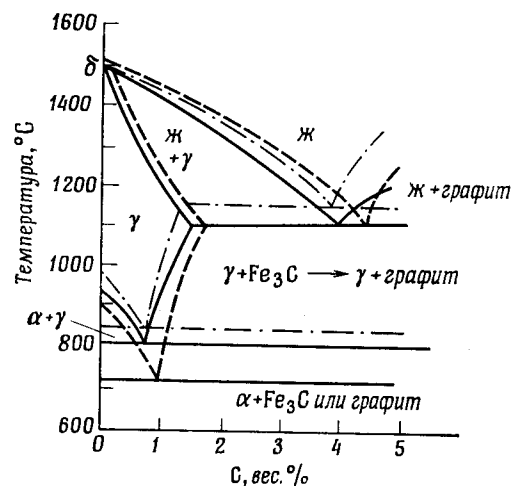
Как было отмечено ранее (стр. 167), цементит растворяет Co, но при этом становится все менее устойчивым, поскольку Co_3C является совершенно неустойчивым карбидом. Кроме того, с увеличением содержания кобальта усиливается тенденция к переходу от $(Fe, Co)_3C$ к ферриту. В тройной системе не образуется никаких новых карбидов и преобладает аустенитный (Fe, Co, C) твердый раствор, в то время как область твердого раствора углерода в (Fe, Co)-феррите незначительна. Кобальт, растворенный в γ -(Fe, C), оказывает сильное стабилизирующее влияние на аустенит и повышает его устойчивость при отпуске. Эта система хорошо изучена [324]; на фиг. 4.40 показаны последовательные сечения тройной системы при различных отношениях Fe : Co.

Изменения в γ -твердом растворе и эвтектоидной реакции происходят сравнительно медленно, но постепенно равновесие с цементитом уступает место равновесию с графитом, что проявляется в наложении эвтектик, содержащих (Fe, Co) $_3$ C и графит. В этой переходной области уже незначительные изменения скорости охлаждения или давления могут определить, в каком виде будет находиться углерод, причем эти эффекты в значительной степени зависят от металлографической структуры, закаливаемости и т. д. (см. стр. 174).

Установлено [179], что замещение $Fe \rightarrow Co$ приводит к повышению точки Кюри Fe_3C ; замечено, что вопреки ожиданиям Co по отношению к цементиту является более сильным графитизирующим элементом, чем Ni. Некоторые сечения четверной системы $Fe - Co - Cr - C$ были исследованы в работе [325].

17. **Fe — Ni — C** (фиг. 4.33). Главными особенностями этой системы, как и предыдущей, является образование непрерывного

ряда г. ц. к.-твердых растворов γ -(Fe, C) с γ -(Fe, Ni), а также связь и сходство реакций мартенситного типа в системе Fe—C с подобными мартенситу переходными стадиями в системе Fe—Ni. Очень медленные реакции, которые делают превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ в двойной системе Fe—Ni все еще проблематичным, сохраняются в тройной системе и затрудняют точное определение границ раздела фазовых состояний. Однако в принципе низкотемпературные фазовые области



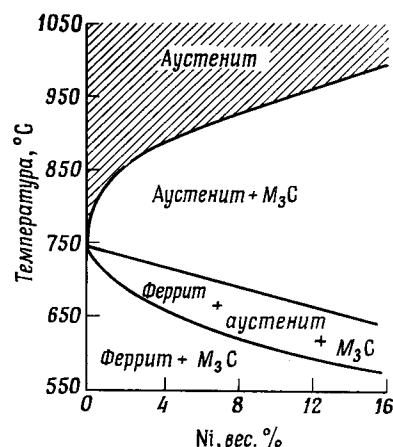
Ф и г. 4.40. Фазовые равновесия в системе Fe—Co—C [324].

Разрезы, проведенные из углеродного угла, соответствуют следующим соотношениям Fe/Co: — 49 : 1; — 2,3 : 1; — 1 : 1.

[α -твердый раствор, $\alpha + \gamma$, γ -твердый раствор, $\alpha + \gamma + (\text{Fe, Ni})_3\text{C}$, $\alpha + (\text{Fe, Ni})_3\text{C}$, $\gamma + \text{графит}$] не вызывают сомнений [326–330].

Никель аналогично кобальту постепенно делает цементит все менее устойчивым, способствуя графитизации. Ni повышает точку Кюри Fe₃C, в то время как он еще находится в твердом растворе, хотя графитизирующее влияние высокого содержания никеля нейтрализуется возрастающей устойчивостью аустенита, т. е. реакции $(\text{Fe, Ni})_3\text{C} \rightarrow \alpha + \text{графит}$ и $\alpha\text{-(Fe, Ni, C)} \rightarrow \gamma\text{-(Fe, Ni, C)}$ в значительной степени компенсируют одна другую (полное описание кинетики реакций см., например, в монографии [307]). Следует также упомянуть о широком значении этой системы для различных марок стали и чугуна. На фиг. 4.41 показана диаграмма состояний сплавов Fe—Ni—C [320], содержащих 1% C и 0,3% Mn, которая, однако, не учитывает графитизации.

18. Co—(Ti, Zr, Hf, Th)—C и Ni—(Ti, Zr, Hf, Th)—C. Систематические данные об этих системах весьма ограничены, за исклю-



Ф и г. 4.41. Разрез диаграммы Fe—Ni—C при 1 вес. % C и 0,3 вес. % Mn [330].

чением исследования сплавов с высоким содержанием титана [296], в котором, однако, изучены в основном технологические свойства (см. стр. 241). Относительно образования соединений известно лишь, что существуют η -карбиды (M_6C) , $\text{Co}_2(\text{Ti, Ta})_4\text{C}$ и $\text{Ni}_2(\text{Ti, Ta, Nb})_4\text{C}$ [3b]. Тем не менее характер смежных двойных систем, а именно а) значительная растворимость Ti в Co и Ni и наличие б) фаз Лавеса Co_2Ti и Ni_2Ti , в) соединений CoTi и NiTi с о. ц. к.-структурой и г) соединений CoTi_2 и NiTi_2 , а также д) стабилизация β -Ti до эвтектидной точки кобальтом и никелем позволяют предположить, что тройные диаграммы состояния близки к диаграмме Fe—Ti—C (фиг. 4.33, 1). Однако в связи с неустойчивостью карбида типа цементита в этих системах равновесные структуры состоят из твердого раствора на основе Co(Ni) и графита. По-видимому, существуют следующие квазибинарные разрезы, исходящие из TiC:

TiC $\rightarrow$ CoTi(NiTi),
TiC $\rightarrow$ фазы Лавеса,
TiC $\rightarrow$ г.ц.к. (Co, Ni)-твердый раствор¹⁾.

Сплавы Ni—Ti—C уже были рассмотрены в литературе [331]; это относится и к сплавам Co—Ti—C [332]. В отношении первой системы было показано (при 870° C [333]), что интерметаллические соединения Ni—Ti находятся в двухфазном равновесии с TiC и что Ni_2Ti (фаза Лавеса) может растворять значительное количество углерода. Карбид TiC и графит обладают существенной растворимостью в никеле (многие важные подробности см. в оригинальной статье).

В системах с цирконием образуется фаза Лавеса Co_2Zr и, кроме того, интерметаллические соединения Co_4Zr и Ni_4Zr ; Ni_3Zr , NiZr и NiZr_2 . В системах с гафнием также существует фаза Лавеса Co_2Hf .

Почти не вызывает сомнений, что в системах (Co, Ni)—Zr—C фазовые равновесия Co и Ni с графитом быстро сменяются равновесиями с карбидом. Однако образованию устойчивого карбида (TiC, ZrC, HfC и ThC) может предшествовать образование одного или более двойных карбидов типа $\text{Co}_x\text{Zr}_y\text{C}$, $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{C}$ (не обязательно η -карбида). Это также одно из интересных направлений дальнейших исследований.

19. Co—(V, Nb, Ta, Pa)—C и Ni—(V, Nb, Ta, Pa)—C. Данные об этих тройных системах весьма ограничены. Однако установлено существование η -карбидов, в состав которых входят комбинации Co—Nb и V—Nb—Ta (табл. 4.2).

Для относящихся сюда двойных систем металл—металл характерна значительная растворимость, образование σ -фаз CoV , Ni_2V_3 и соединений V_3Co , V_3Ni , которые, согласно опубликованным дан-

¹⁾ Эта последовательность еще раз наглядно показывает унифицирующее влияние легирования углеродом на структуру: все три интерметаллических соединения с различными структурами при введении углерода превращаются в один и тот же карбид со структурой типа NaCl.

ным, имеют структуру типа β -W. Кроме того, существуют соединения Co_3V (Co_2V ?) и Ni_3V (Ni_2V), которые, по-видимому, близки к структуре типа фазы Лавеса. Существуют также фазы Лавеса Co_2Nb и Co_2Ta , в то время как в системах $\text{Ni} - \text{Nb}$ и $\text{Ni} - \text{Ta}$ образуются соединения Ni_3Nb (Ni_3Ta) с упорядоченной гексагональной плотноупакованной структурой, которые, по-видимому, аналогичны NiNb и « Ni_2Ta_3 ».

Можно предположить, что эти тройные системы подобны соответствующим тройным системам для Fe (фиг. 4.33) с некоторыми видоизменениями.

20. $\text{Co} - \text{Cr} - \text{C}$. Сведения об этой тройной системе ограничены работами [334, 335]. Для стороны $\text{Co} - \text{Cr}$ характерно образование σ -фазы, значительная растворимость в твердом состоянии и стабилизация гексагональной модификации кобальта при легировании хромом. Углерод обладает значительной растворимостью в сплавах $\text{Co} - \text{Cr}$, образуя затем карбиды $(\text{Cr}, \text{Co})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr}, \text{Co})_7\text{C}_3$ и $(\text{Cr}, \text{Co})_3\text{C}_2$. При этом первый карбид образуется вместо σ -фазы, а второй и третий — вместо графита и неустойчивого карбида Co_3C при легировании хромом. (Статья Каутсорадиса и Хабракена [325] посвящена главным образом технологическим аспектам сплавов на этой основе.)

21. $\text{Ni} - \text{Cr} - \text{C}$. Как ни странно, систематических данных об этой важной системе почти не имеется. Однако вполне возможно, что в системе $\text{Ni} - \text{Cr}$ г. ц. к.-твердые растворы со стороны Ni и о. ц. к.-твердые растворы со стороны Cr , образующие простую двойную систему, непосредственно находятся в равновесии с тремя карбидами хрома, до тех пор пока при более низких содержаниях Cr не будет преобладать система $\text{Ni} - \text{графит}$.

22. $\text{Co} - (\text{Mo}, \text{W}, \text{U}) - \text{C}$ и $\text{Ni} - (\text{Mo}, \text{W}, \text{U}) - \text{C}$. Для систем $\text{Co} - (\text{Mo}, \text{W}) - \text{C}$ и $\text{Ni} - (\text{Mo}, \text{W}) - \text{C}$ характерно образование η -карбида как типа η_1 , так и типа η_2 (табл. 4.2). Это было впервые показано в работах Вестгрена и сотр. [19] и Такеда [177]. Наблюдается также склонность к образованию карбидов M_{23}C_6 . Двойные металлические системы содержат ряд интерметаллических фаз. Для Co — это Co_3Mo , Co_7Mo_6 (μ -фаза, изоморфная Fe_7Mo_6), Co_3W , Co_7W_3 и, возможно, σ -фаза; для Ni — Ni_4Mo , Ni_3Mo , NiMo и Ni_4W .

Наиболее полно изучена система $\text{Co} - \text{W} - \text{C}$, играющая важную роль в разработке и исследовании твердых сплавов. На фиг. 4.10 показана диаграмма состояния этой системы, построенная Раутала и Нортеном [22]; она содержит три двойных карбида: $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (η_1), $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_2$ ($\text{Co}_2\text{W}_4\text{C} [= \eta_2]$) и $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_4$. В более поздней работе [23] было установлено, что последний карбид имеет гексагональную структуру, а его состав отвечает формуле $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$. На фиг. 4.10 показан также разрез $\text{Co} - \text{WC}$, имеющий важное значение для твердых сплавов. Растворимость WC в Co понижается с уменьшением содержания Co , однако в области, соответствующей использованию Co в качестве связующего металла, она еще значительна. Несом-

ненно, что двойные карбиды образуются только при дефиците углерода. Однако вследствие медленного протекания реакций, например в процессе спекания, важно различать устойчивое равновесие и неустойчивое (см. [91, 263, 336—339]). Устойчивость η -карбидов, содержащих вольфрам, уменьшается в последовательности $(\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni})_3\text{W}_3\text{C}$, что было замечено еще в ранней работе Вестгрена.

Для систем, содержащих Ni и Mo , подобные исследования, по-видимому, не проводились. Можно предположить, что эти системы близки к системе $\text{Co} - \text{W} - \text{C}$, но имеют некоторые существенные отличия. Известно [338], что Ni растворяет до $\sim 15\%$ WC (кобальт — до 12%) и что при насыщении никеля WC выделяется свободный углерод (по этой причине никель менее пригоден для использования в качестве связующего металла, чем кобальт). Это явление связано (поскольку здесь рассматриваются фазовые равновесия) с общим вопросом усиления тенденции к графитизации в последовательности $\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$.

Данные о системах $\text{Co} - \text{U} - \text{C}$ и $\text{Ni} - \text{U} - \text{C}$, по-видимому, отсутствуют, и можно лишь предположить существование некоторых двойных карбидов. В системах $\text{Co} - \text{U}$ и $\text{Ni} - \text{U}$ образуется несколько устойчивых интерметаллических соединений, которые могут находиться в равновесии с UC , хотя это равновесие усложняется вмешательством устойчивых или неустойчивых смешанных карбидов.

23. $\text{Co} - \text{Re} - \text{C}$, $\text{Ni} - \text{Re} - \text{C}$, $\text{Co} - (\text{металлы Pt-группы}) - \text{C}$, $\text{Ni} - (\text{металлы Pt-группы}) - \text{C}$. Диаграммы состояния этих тройных систем, насколько удалось выяснить автору, не установлены, хотя соответствующие двойные металлические системы, несомненно, изучены довольно хорошо. По сравнению с системами на основе железа склонность к образованию сверхструктур становится все более преобладающей. Кроме того, по существу не вызывает сомнений, что устойчивые карбиды в этих системах не образуются. Между прочим, можно отметить, что этот переход также имеет свою физическую параллель, выражающуюся в переходе от образования действительных карбидов и сравнительно сильной, хотя и неустойчивой, межатомной связи к простому адсорбционному связыванию элементов внедрения и каталитическим реакциям.

Относительно рения можно сделать дополнительное замечание, связанное с его граничным положением в отношении образования карбидов. Известно, например, что Re образует с переходными металлами IV—VI групп устойчивые интерметаллические соединения, такие, как Re_2Zr и Re_2Hf , типа гексагональных фаз Лавеса с высокой температурой плавления [340], но в присутствии углерода они разлагаются с образованием ZrC или HfC . Аналогичная в принципе ситуация будет, по-видимому, иметь место в случае Os и других металлов платиновой группы, с одной стороны, и Ti , V , Nb , Ta , Cr , Mo , W , с другой стороны, хотя возможны некоторые отличия.

24. $Mn - Co - C$ и $Mn - Ni - C$. Эти системы также мало изучены систематически. Для систем $Mn - Co$ и $Mn - Ni$, как и для $Mn - Fe$, характерны непосредственные равновесия между гранецентрированными твердыми растворами (Mn, Co), (Mn, Ni), которые охватывают значительные области диаграммы состояния, а при высоких температурах — всю диаграмму, соединяясь с областями твердых растворов на основе γ - и δ - Mn , которые стабилизируются кобальтом и никелем. Однако диаграмма системы $Mn - Ni$ усложнена соединением $MnNi$, образующимся из гранецентрированного γ -твердого раствора при более низких температурах; при закалке эта фаза имеет кубическую структуру типа тетрагональной $CuAu$, но при высоких температурах она имеет кубическую объемноцентрированную структуру. При составе, соответствующем Mn_3Ni , происходит образование сверхструктуры. В некоторых отношениях эта система имеет много общего с системой $Cu - Au$.

Растворимость углерода в γ -твердом растворе значительна, но уменьшается с увеличением содержания Co и Ni . Легирование марганцем будет, по-видимому, стабилизировать неустойчивые цементитные структуры Co_3C и Ni_3C , в то время как с увеличением содержания Co и Ni , напротив, будет происходить быстрое исчезновение $Mn_{23}C_8$ и Mn_7C_3 . Влияние углерода на превращения в области, примыкающей к соединению $MnNi$, не установлено и требует изучения.

П р и м е ч а н и е: В дополнение к приведенным выше данным о некоторых системах интересно привести данные о растворимости ряда карбидов металлов IV—VI групп в Fe , Co и Ni , полученные в исследовании Эдвардса и Рейна [341], связанном с применением разработанных ими твердых сплавов. Эти данные показаны в табл. 4.12. Образцы после выплавки отжигали при $1250^\circ C$ в тече-

Таблица 4.12

Растворимость при $1250^\circ C$ карбидов TiC , V_4C_3 , NbC , TaC , Cr_3C_2 , Mo_2C , WC и смесей (50/50 $TiC - WC$) в Fe , Co и Ni [341]

Карбид	Растворимость в					
	γ -Fe	Co	Ni	Fe	Co	Ni
	Мол. %			Вес. %		
TiC	< 0,9	1,9	9,3	< 0,5	1	5
V_4C_3	1,8	9,9	11,4	3	6	7
NbC	1,1	5,6	3,3	1	5	3
TaC	0,3	2,5	3,1	0,5	3	5
Cr_3C_2	11,9	18,2	18,2	8	12	12
Mo_2C	4,1	11,5	7,0	5	13	8
WC	4,1	14,5	7,5	7	22	12
$TiC - WC$ (50/50)	0,4	1,8	4,6	0,5	2	5

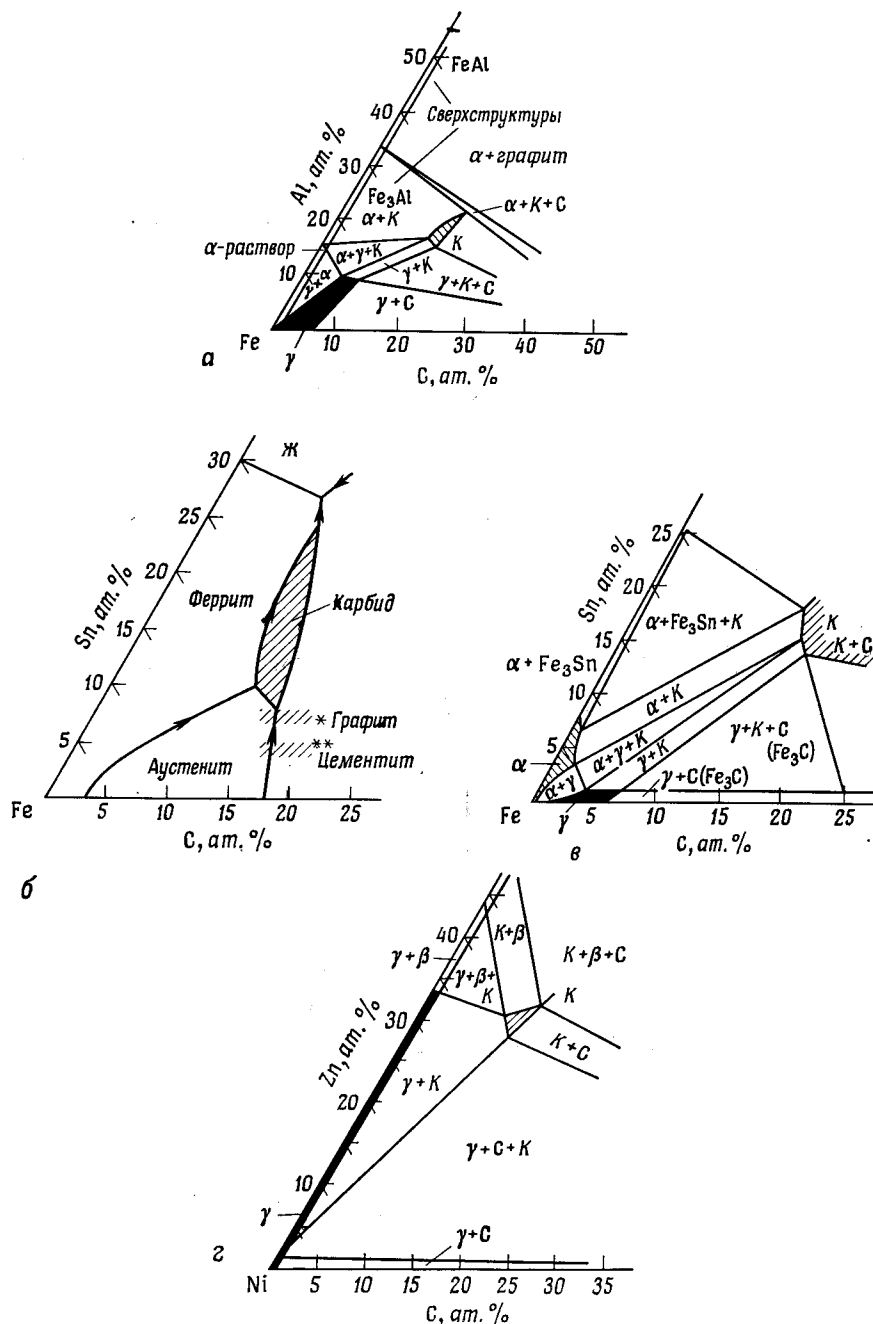
ние 24 час. Использование этой таблицы, конечно, ограничено конкретными экспериментальными точками и указанной термической обработкой, однако она позволяет проследить некоторые существенные тенденции, связанные с расположением металлов в группе и периоде системы Менделеева и не требующие пояснений.

4.12. Карбиды, образованные переходными и непереходными металлами

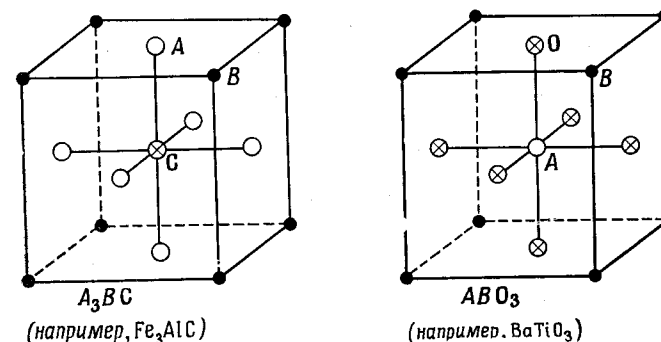
Существует ряд карбидов типа A_xB_yC , которые по существу образованы переходными металлами (A), но содержат также другие металлы (B), например Al , Mg , Sn или Zn . Эти двойные карбиды имеют специфические кристаллическую структуру и свойства; η -карбиды подобного типа уже были упомянуты выше (табл. 4.2). Наибольший интерес представляет группа карбидов с кубической структурой типа перовскита, наблюдаемой обычно у двойных окислов, например титаната бария $BaTiO_3$. К этим двойным карбидам относятся, например, Fe_3AlC и Mn_3ZnC , в которых металлические атомы образуют г. ц. к.-решетку, стабилизированную атомами углерода. Формула Fe_3AlC соответствует идеальному составу [342—344]; фактически этот карбид занимает значительную область гомогенности в системе $Fe - Al - C$, как показано на фиг. 4.42. Следует отметить, что в то время как в системе $Fe - Al$ соединения с г. ц. к.-решеткой не образуются, добавление углерода делает возможным образование такого соединения из упорядоченного о. ц. к.-твердого раствора Fe_3Al . Видно также, что область этой фазы является прямым продолжением области г. ц. к.-аустенита (γ).

Структура Fe_3AlC типа перовскита показана на фиг. 4.43. Она довольно просто образуется из обычной кубической гранецентрированной структуры железа, где атомы металла расположены беспорядочно. Атомы Fe занимают центры граней ($1/2, 1/2, 0$), а атомы Al — вершины куба ($0, 0, 0$), в то время как атомы C занимают октаэдрические поры, т. е. центр куба ($1/2, 1/2, 1/2$). Такую упорядоченную г. ц. к.-структуру можно также рассматривать как простую эволюцию о. ц. к.-сверхструктуры типа Fe_3Al , образующейся в области $Fe - Al$ ферритного раствора, т. е. как «стабилизированный углеродом продукт» превращения $\alpha \rightarrow \gamma$, образующийся в условиях упорядоченной структуры, в отличие от условий неупорядоченной структуры, характерных, например, для карбидов с решеткой типа $NaCl$. В более широком смысле здесь мы имеем дело с третьим видом карбидов, в которых металлические атомы образуют гранецентрированный куб; два других вида — это карбиды со структурой типа $B1$ (каменной соли), например TiC , и более редкой структурой типа $C1$ (полевого шпата).

Может возникнуть вопрос о том, как структура карбида A_3BC типа перовскита связана с более изученной структурой окисла



Ф и г. 4.42. Фазовые равновесия, включающие двойной карбид A_3BC . а — разрез диаграммы Fe — Al — C при 1000° C [342], $K \approx Fe_3AlC$; б — диаграмма Fe — Sn — C (проекции поверхностей ликвидуса) [356], $K \approx Fe_3SnC$ (* сфероидальный графит, ** пластинчатый графит); в — разрез диаграммы Fe — Sn — C при 800° C; г — разрез диаграммы Ni — Zn — C при 800° C [354], γ — твердый раствор на основе Ni; $K \approx Ni_3ZnC$, β — NiZn (типа AuCu).



Ф и г. 4.43. Элементарная ячейка карбида (а) и окисла (б) со структурой типа перовскита.

Идеальная структура кубическая: возможны отклонения от стехиометрии типа A_3BC_x и ABO_{3-x} , связанные с изменением содержания и расположения атомов внедрения и вызывающие анизотропию, например тетрагональные искажения. А — переходный металл; В — непроводящий металлы; С — углерод; О — кислород.

ABO_3 (см. также гл. 8), которая показана для сравнения на фиг. 4.43. Последняя структура отчасти противоположна первой в том отношении, что в центрах граней находятся атомы кислорода, а не металлические атомы; при этом атомы одного металла располагаются в вершинах куба (аналогично структуре каменной соли), а атом второго металла занимает центр куба. Однако действительная структура может отличаться от этой «идеальной» структуры вследствие отклонений от стехиометрического состава и предпочтительного расположения различных атомов в определенных местах решетки, вызывающего тетрагональные искажения. Последние обуславливают хорошо известные ферроэлектрические свойства структур типа перовскита и превращения в этих соединениях при изменении температуры, например у $BaTiO_3$ и $NaNbO_3$.

Аналогичные эффекты имеют место в карбидах. Так, например, карбиды могут иметь значительный дефицит по углероду (см. ниже), приводящий к существованию «вакантных» элементарных ячеек. Расположение атомов С в центре куба принято лишь как наиболее вероятное [345]; при этом не учитывается возможность их расположения в вершинах куба (аналогично окислам). Можно предположить, что атомы углерода могут занимать как те, так и другие положения в зависимости от температуры и состава. В карбидах, как и в окислах, существуют анизотропные искажения и вполне возможно существование смешанных оксикарбидов типа перовскита, хотя сообщения о них пока отсутствуют.

Характерные двойные карбиды типа перовскита показаны в табл. 4.13. Большинство данных, приведенных в этой таблице, взято из работ Штаделмайера и Хуттера и их сотрудников. Отно-

Двойные карбиды типа A_3BC , образованные переходным металлом A (Mn, Fe, Co, Ni) и непереходным металлом B ¹⁾

Основная структура типа перовскита (одна формульная единица на элементарную ячейку; см. фиг. 4.43)

Карбид	x (прибли- зительные значения)	Период решетки, кХ	Примечания	Источник
С алюминием				
Mn_3AlC_x	1—1,20	3,86	Ферромагнитный	[344—347]
Fe_3AlC_x	~ 0,66	3,72—3,78	»	[342—344, 348]
Co_3AlC_x	0,59	3,69	»	[349]
Ni_3AlC_x	0,29	3,61	Немагнитный	[344]
С магнием				
Co_3MgC_x	?	3,81	?	[344]
Ni_3MgC_x	0,5—1,25	3,72—3,81	Немагнитный	[350]
(В системе Fe—Mg—C двойной карбид не обнаружен)				
С цинком				
Mn_3ZnC_x	1	3,92		[345, 347, 351]
Fe_3ZnC_x	—	3,80		[351]
Co_3ZnC_x	—	3,72		[352, 353]
Ni_3ZnC_x (позднее)	0,7	3,65		[345, 354]
формула изменена на $Ni_2ZnC_{0,3}$				
С галлием, германием, индием и оловом				
Mn_3GaC_x	~ 1	3,86—3,87	}	[351]
Fe_3GaC_x	~ 0,5	3,70—3,76		
Co_3GaC_x	~ 0,5	3,64		
Ni_3GaC_x	0,1	3,59	}	[344]
Mn_3GeC_x	1	3,86—3,87		
Fe_3GeC_x	0,45	3,65		
Co_3GeC_x	0,25	3,59—3,62	}	[346]
Ni_3GeC_x	0,15	3,57		
Ti_3InC_x	~ 1	4,199		
Mn_3InC_x	—	3,90—3,94		[355]
Fe_3InC_x	—	3,87		[344]
Co_3InC_x	0,75	3,81—3,89		[344]
Ni_3InC_x	0,5	3,77—3,79		[349]
Mn_3SnC_x	0,8	3,90—3,98		[346]
Fe_3SnC_x	1	3,85		[351, 356]
Co_3SnC_x	0,7	3,77		[351, 357]

1) Членами этого семейства являются также Ti_3AlC , Ti_3InC , Ce_3InC_x , Y_3TiC_x , $CeTiC_x$, Ce_3SnC_x , Ce_3PdC_x и некоторые аналогичные нитриды [358].

шение $A : B$ для всех карбидов составляет 3 : 1, однако содержание C часто значительно отличается от стехиометрического, главным образом в сторону образования дефектной решетки (т. е. вакантной элементарной ячейки; см. фиг. 4.43). Это обуславливает тенденцию к образованию по меньшей мере ограниченных твердых растворов с чистометаллическими г. ц. к.-фазами (например, аустенитом); в случае Ni_3Ga (упорядоченная г. ц. к.-структура) $\rightarrow Ni_3GaC$ образуется непрерывный ряд твердых растворов. Увеличение периода кристаллической решетки, связанное с внедрением атомов углерода, достаточно хорошо удовлетворяет линейному закону.

Кроме того, карбиды типа A_3BC находятся, как правило, в равновесии с г. ц. к.-металлом (например, γ -Fe, Ni), с одной стороны, и графитом — с другой. Следовательно, двойной карбид вполне можно рассматривать как промежуточную структурную стадию в равновесии г. ц. к.-металл $\rightarrow$ графит; в системах Ni — C, Co — C и (с некоторыми ограничениями) γ -Fe — C это превращение происходит непосредственно, но в присутствии металлов B (Al и т. д.) ему предшествует образование указанной промежуточной упорядоченной структуры.

Из табл. 4.13 видно, что для данного металла B содержание углерода в карбиде уменьшается с увеличением порядкового номера металла A в первом длинном периоде (от Mn к Ni), т. е. параллельно заполнению $3d$ -орбитали электронами. Интересно, что для никеля электронная концентрация становится достаточной для образования изоморфной упорядоченной кубической гранецентрированной структуры уже при отсутствии углерода, например в Ni_3Al , который растворяет углерод до Ni_3AlC . Еще один вывод, вытекающий из табл. 4.13, состоит в том, что для данного переходного металла период кристаллической решетки карбида и степень отклонения его состава от стехиометрического (величина x) последовательно изменяются в соответствии с атомными размерами непереходного металла (ср. с фиг. 2.1).

Было опубликовано сообщение [124] о карбиде « Cr_3AlC » с неизвестной структурой, который располагался бы в начале серии карбидов, представленных в табл. 4.13 (начинающейся с карбида системы Mn — Al — C), однако эти данные не были подтверждены. Штаделмайер при исследовании композиций, близких по составу к Cr_3AlC , не обнаружил двойного карбида; вместо этого было установлено, что в области предполагаемого карбида « Cr_3AlC » преобладает карбид $Cr_2_3C_8$. Следовательно, есть достаточные основания рассматривать описанный ранее карбид $M_{23}C_8$ (фиг. 4.6) как видоизмененный «хромовый вариант» карбида A_3BC и предшествующий ему карбид с меньшей электронной концентрацией. В основе структуры обоих карбидов лежит гранецентрированный куб (хотя структура $Cr_{23}C_8$ значительно сложнее), а их состав соответствует формуле M_4C или близок к ней.

Сходство электронной структуры (трехвалентность) атомов Al и Cr позволяет предположить, что возможно частичное замещение хрома алюминием¹⁾ в Cr_2C_6 (аналогично многим соединениям $\text{Cr} - \text{Al}$), которое при переходе от элементов VI группы к элементам VII и VIII групп приводит к образованию упорядоченной структуры перовскита $\text{Al}/(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$.

Кроме того, следует добавить, что все приведенные в табл. 4.13 карбиды, изоморфные перовскиту, обладают частичной или полной взаимной растворимостью в твердом состоянии. Например, Mn_3AlC растворяет как Fe (полностью), так и Cr (в значительной степени), а Mn_3ZnC растворяет до 10 ат. % Al и Ga. Эти соединения на основе марганца (как и некоторые другие) интересны в том отношении, что они показывают переход к ферромагнетикам и приобретают высокие магнитные свойства с приближением температуры к абсолютному нулю.

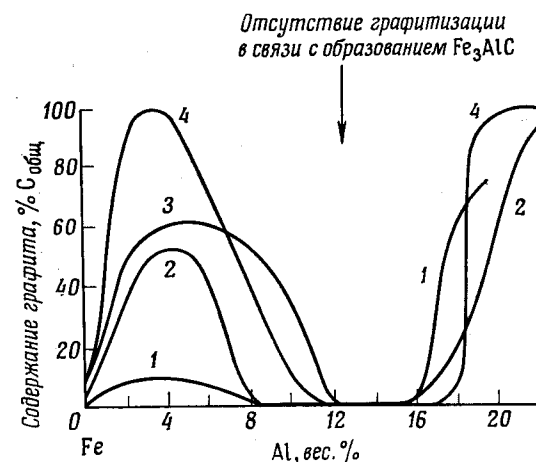
Особый интерес вызывает существование фаз со структурой перовскита, не содержащих элементов внедрения (т. е. типа интерметаллических соединений) [358a]. К ним относятся Ce_3In , Ce_3Sn и Ce_3Pb . Эти фазы имеют упорядоченную г. ц. к.-решетку типа Cu_3Au (что, естественно, и следует ожидать при отсутствии элементов внедрения); вакантные положения могут быть заполнены атомами углерода до состава Ce_3InC_x , Ce_3TiC_x и т. д., где x близок к 1. Особенно благоприятные условия для полного отсутствия элементов внедрения существуют, когда соединения содержат один из металлов III группы или редкоземельных металлов, однако в принципе это справедливо, хотя и в меньшей степени, для изоморфных соединений, содержащих металлы IV и последующих групп.

Образование двойного карбида в такой системе, как $\text{Fe} - \text{Al} - \text{C}$ (имеющей важное значение, например, для чугунов), приводит к тому, что в определенном интервале содержания алюминия графитизация задерживается. Это явление, показанное на фиг. 4.44, непосредственно связано с образованием тройного соединения. И наоборот, всякое замедление графитизации, установленное экспериментально, можно считать достаточно надежным указанием на существование двойного карбида. Аналогичная картина наблюдается в системе $\text{Mn} - \text{Al} - \text{C}$, где карбид M_2C_6 также препятствует

¹⁾ Упорядочение могло иметь место уже в $(\text{Cr}, \text{Al})_{23}\text{C}_6$ в различных случаях, обсуждавшихся ранее; этот вопрос было бы интересно исследовать. Недавно был синтезирован карбид Ti_3AlC типа перовскита [358b], сосуществующий с «Н»-фазой Ti_2AlC (см. ниже) и тесно связанный с ней. Период решетки этого карбида $a = 4,15 \text{ \AA}$. Это позволяет предположить, что существуют и другие изоморфные с перовскитом карбиды, содержащие металлы IV—VI групп (например, V_3AlC), и подтверждает возможность образования Cr_3AlC . Очевидно, что Ti_3AlC представляет простое отклонение от TiC с дефицитом по углероду, где добавление алюминия при повышенном содержании углерода способствует превращению $\text{NaCl} \rightarrow$ структура типа перовскита. Кроме того, установлена [358a] структура перовскита для Ti_3InC (и некоторых соединений с азотом).

образованию графита, что вполне согласуется с близостью структуры этого карбида к структуре Fe_3AlC (как было показано выше). На фиг. 4.42 приведены также диаграммы состояния систем $\text{Fe} - \text{Sn} - \text{C}$ и $\text{Ni} - \text{Zn} - \text{C}$. Из первой диаграммы особенно хорошо видна непрерывность перехода аустенит — карбид; кроме того, на ней показаны области образования сфероидального и пластинчатого графита и видно, что двойной карбид способствует образованию сфероидального графита.

Следует подчеркнуть еще один принципиальный момент: в состав этих двойных карбидов входят только те переходные металлы,



Фиг. 4.44. Диаграмма графитизации сплавов $\text{Fe} - \text{Al} - \text{C}$, показывающая образование двойных карбидов [343].
1—4 — после различной термической обработки.

которые относятся к VII или VIII группе, т. е. металлы, которые обычно (в отсутствие Al и т. д.) являются слабыми карбидообразующими элементами или вообще не образуют карбидов.

Металлы IV—VI групп, которые сами являются достаточно сильными карбидообразующими элементами, не образуют с металлами подгруппы В двойных карбидов. Таким образом, вырисовывается общая картина, согласно которой присутствие атомов Al, Mg и т. д. в кристаллической решетке помогает металлам группы железа также стать сильными карбидообразующими элементами! В этом смысле серии карбидов типа каменной соли (TiC , V_4C_3 и т. д.) и типа перовскита (Mn_3AlC и т. д.) можно рассматривать как прямых структурных потомков, уступающих друг другу место при изменении номера группы.

В отношении структуры карбид A_3BC представляет еще один важный пример, подтверждающий высказанные ранее соображения

о превращениях г. ц. к.-фаз (матрица $\rightarrow$ карбид). В системах $A - B$, не содержащих углерода, это превращение связано с образованием интерметаллических соединений и сверхструктур. Тенденция к упорядочению фактически «наследуется» карбидом и становится еще более сильной; с этой точки зрения атомы углерода способствуют тому, чтобы упорядочение, которое в чисто металлической системе могло быть лишь частичным, стало полным. Это проявляется также в изменении дефицита по углероду (величины x , табл. 4.13), которое показывает, что металлические системы (например, $Ni - Al$), обладающие наиболее сильной тенденцией к образованию сверхструктуры, требуют наименьшего количества углерода для стабилизации двойного карбида.

Температуры плавления этих карбидов [351] близки к температурам плавления исходных переходных металлов (т. е. находятся в пределах 1200—1500° С, хотя в некоторых случаях имеют место несколько более высокие значения); таким образом, эти карбиды менее тугоплавки, чем карбиды металлов IV—VI групп.

Существование таких карбидов находит широкое практическое применение, например при разработке различных марок чугуна и для улучшения механических свойств материалов. Так, увеличение содержания карбида Fe_3AlC в сплавах системы $Fe - Al - C$ позволило улучшить их свойства при повышенных температурах и избежать охрупчивания, обусловленного образованием сверхструктуры Fe_3Al [348]. В этом смысле реакция $Fe_3Al \rightarrow Fe_3AlC$, происходящая при легировании углеродом, может оказать положительное влияние.

Наконец, некоторые из этих карбидов обладают интересными физическими свойствами. Баттерс и Майерс [345] детально исследовали ферромагнитные свойства карбидов, в частности Mn_3ZnC , Mn_3AlC и Ni_3ZnC , а также связь этих свойств со структурой и отклонениями от стехиометрического состава.

Более полный обзор двойных карбидов, содержащих один из металлов подгруппы В, включая аналогичные нитриды и бориды, дан Штаделмайером [359].

Недавно была обнаружена еще одна группа карбидов, которые по структуре близки к перовскиту, но обычно имеют состав A_2BC , где A — переходный металл V или VI группы, а B — неперегородный металл, например Cr_2AlC , V_2GeC , Cr_2GaC . Эти фазы, приведенные в табл. 4.14, имеют гексагональную структуру. Для Cr_2AlC $a = 2,86$, $c = 12,8_2$ Å ($c/a = 4,48_3$). Структуру карбидов этой группы можно с достаточными основаниями рассматривать как гексагональную аналогию кубической структуры перовскита. Более подробные сведения относительно структуры и электронных условий образования этих так называемых H -фаз [358] следует искать в оригинальных работах. Структура этих фаз показана на фиг. 4.45 (сверху — элементарная ячейка, внизу — сечения по определенным плоскостям и расположение атомов С).

Таблица 4.14

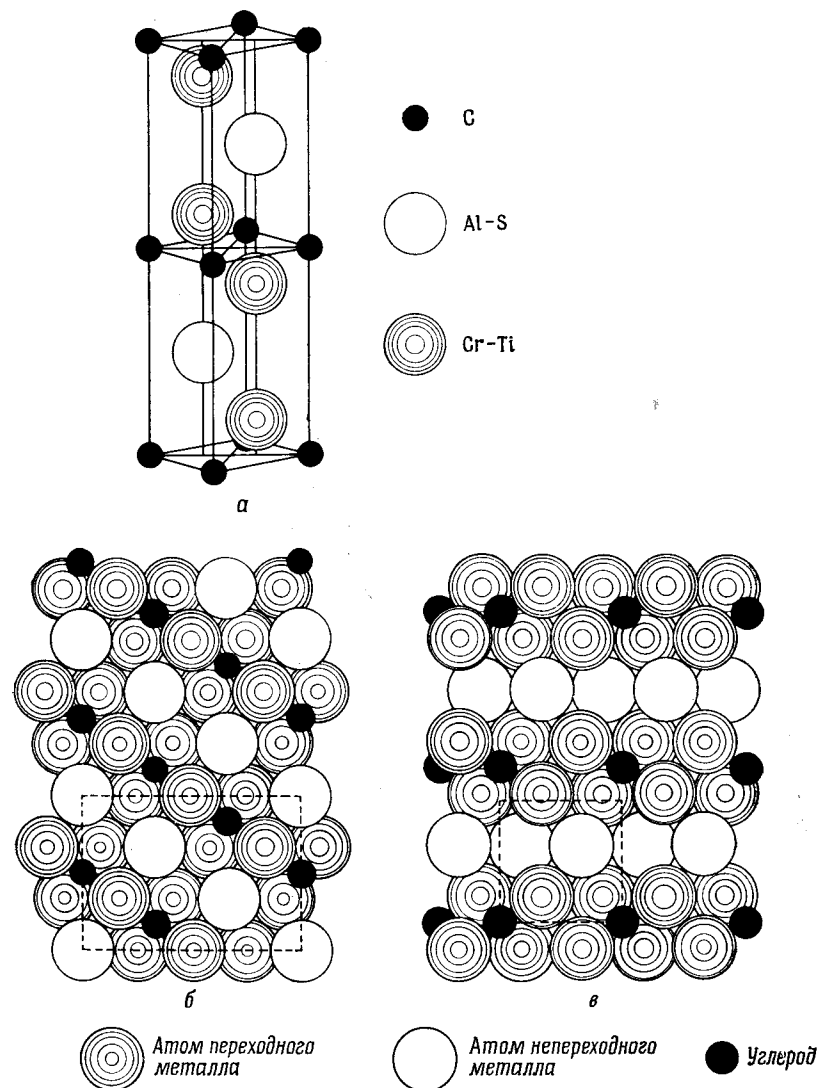
Двойные H -фазы состава A_2BC [355, 358]

Карбид 1)	Периоды решетки, Å 2)		
	a	c	c/a
Ti_2AlC	3,04	13,60	4,47
V_2AlC	2,913	13,14	4,51 ₁
Nb_2AlC	3,10 ₃	13,8 ₃	4,64
Ta_2AlC	3,07 ₅	13,8 ₃	4,49 ₈
Cr_2AlC	2,86 ₀	12,8 ₂	4,48 ₃
Ti_2SnC	3,16 ₃	13,67	4,22 ₃
Cr_2SnC	—	—	—
Zr_2SnC	3,34 ₇	14,5 ₉	4,35 ₉
Hf_2SnC	3,31 ₂	14,3 ₉	4,34 ₄
Nb_2SnC	3,24 ₅	13,77	4,24 ₃
Ti_2GaC	3,06 ₄	13,30 ₅	4,34 ₂
V_2GaC	2,93 ₈	12,8 ₄	4,37 ₀
Nb_2GaC	3,13	13,56 ₃	4,33 ₂
Ta_2GaC	3,10 ₄	13,57	4,37 ₁
Cr_2GaC	2,88 ₆	12,61 ₀	4,37 ₀
Mo_2GaC	3,07	13,1 ₈	4,36 ₉
Ti_2GeC	3,07 ₉	12,93	4,19 ₉
V_2GeC	3,00 ₁	12,25	4,08 ₃
Cr_2GeC	2,95 ₄	12,08	4,09 ₁
Ti_2InC	3,13 ₂	14,06	4,49 ₀
Zr_2InC	3,34 ₇	14,91	4,45 ₅
Hf_2InC	3,30 ₇	14,73	4,45 ₅
Nb_2InC	3,17 ₂	14,37	4,53 ₀
Ti_2PbC	3,20 ₉	13,81	4,30 ₂
Zr_2PbC	—	—	—
Hf_2PbC	—	—	—
Ti_2CdC	3,09 ₉	14,41	4,65 ₃
Ti_2TlC	3,15 ₈	13,98	4,42 ₆
Zr_2TlC	—	—	—
Hf_2TlC	—	—	—

1) Данные о некоторых аналогичных нитридах см. в гл. 5.

2) При наличии области гомогенности некоторые значения могут изменяться.

Между карбидами этой группы и карбидами типа β -Mn, рассмотренными ранее, существует тесная структурная связь. В самом деле, здесь мы сталкиваемся с тремя новыми фазами [358a] типа β -Mn, а именно:



Ф и г. 4.45. Структура H -фазы типа Cr_2AlC [358с].

а — элементарная ячейка H -фазы (типа Cr_2AlC или Ti_2SC); б — псевдогексагональный разрез кристаллической структуры карбида типа перовскита, показывающий расположение атомов (на фигуре они видны полностью) в плоскости (110). Частично виден также расположенный ниже слой атомов; по этим двум слоям можно представить всю кристаллическую структуру; в — разрез структуры H -фазы, соответствующей графике а. На обоих разрезах атом углерода окружен шестью атомами переходного металла.

$\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, $a = 6,86_0 \div 6,86_6 \text{ \AA}$ (от наиболее высокого до наиболее низкого содержания Al в области гомогенности),

$\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$, $a = 7,06 \text{ \AA}$,

$\text{Ta}_3\text{Al}_2\text{C}$, $a = 7,03_9 \text{ \AA}$.

Эти фазы, несомненно, являются лишь первыми представителями более обширного семейства фаз A_aB_bX (где X — элемент внедрения).

Вполне естественно может возникнуть вопрос, не будут ли эти структуры типа $\beta\text{-Mn}$ при более низких температурах или в результате критических изменений состава превращаться в структуры типа $\alpha\text{-Mn}$, как это происходит в случае π - и χ -фаз или металлического Mn.

В этой области были обнаружены также фазы [358с], близкие к фазам типа η -карбида, в состав которых входят переходный и непереодный металлы, такие, как Ti_2ZnC_x , Hf_2ZnC_x и Nb_2ZnC_x ($x < 1$), а также аналогичные нитриды.

Таким образом, перечисленные ниже карбиды: а) типа перовскита; б) « H »-фазы; в) типа $\beta\text{-Mn}$ (π -фазы); г) типа $\alpha\text{-Mn}$ (χ -фазы); д) η -карбиды и подобные им соединения — следует рассматривать как семейство весьма близких в отношении кристаллической структуры и электронного строения фаз, которые могут содержать множество различных комбинаций металлов (переходных или других), элементов внедрения (в том числе азота и кислорода) и вакансий (вплоть до образования чисто интерметаллических соединений). Еще один вариант представляет группа карбидов, по составу близких к $\text{A}_{11}\text{B}_7\text{C}_5$ и имеющих структуру типа Mn_5Si_3 ($D8_8$), характерную для некоторых силицидов, карбосилицидов и боридов, например $\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$, $\text{Ta}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$ и $\text{Ta}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ ($x < 1$). Кроме того, эти карбиды структурно связаны с окислами, например в настоящее время известен аналогичный окисел $\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{O}_x$ [358а].

Исследования тройных систем $\text{Mo} - \text{Al} - \text{C}$ и $\text{W} - \text{Al} - \text{C}$ [358а, б] показали возможность существования других подобных карбидов, а также новых модификаций. Не вызывает сомнения, что будет обнаружено еще много подобных фаз, которые получат практическое применение.

4.13. Применение карбидов

4.13.1. Общий обзор

Области применения карбидов слишком широки и многообразны, что не позволяет подробно рассмотреть их в рамках настоящей книги. Различные технологические аспекты использования карбидов рассмотрены в ряде достаточно полных обзоров, ссылки на которые будут даны ниже. Здесь дано лишь краткое описание основных областей применения карбидов, дополняющее предыдущие разделы.

Карбиды, являющиеся фазами внедрения, используются главным образом в следующих областях:

1) как вторичные фазы в сталях с целью повышения твердости и прочности, что связано не столько с высокой твердостью самих карбидов, сколько со способом их выделения и влиянием дисперсных карбидов на закрепление дислокаций;

2) в твердых сплавах (режущий инструмент и т. д.);

3) в современных материалах для работы при высоких температурах, например жаропрочных сплавах для реактивных двигателей и космических аппаратов¹⁾.

Интересно отметить, что эти три области применения в том же порядке соответствуют «прошлому», «настоящему» и «будущему» карбидов.

Применение карбидов в области 1 было известно еще в античную эпоху, но наиболее интенсивное развитие этого процесса относится к XIX и началу XX вв. и быстро продолжается в настоящее время на более серьезной научной основе. Техническое применение карбидов в области 2 относится к 20—30 годам нашего столетия, хотя начало ему было положено около 1900 г., когда Муассан впервые синтезировал твердые карбиды (эта область, несомненно, еще продолжает развиваться). Область 3, которая во многих отношениях объединяет опыт, полученный в областях 1 и 2, начала развиваться в 40—50 годах и, несомненно, еще не достигла своего расцвета. Кроме того, отмеченное деление на три области в технологическом и историческом отношении явно соответствует разделению карбидов по их положению в периодической системе, как уже было отмечено ранее:

а) область 1 связана главным образом с металлами VIII группы и в незначительной степени с металлами IV—VII групп (эти металлы используются в основном как упрочняющие элементы);

б) область 2 связана с металлами IV—VI групп и в незначительной степени с металлами VIII группы (используются как связующие);

в) область 3 перекрывает две предыдущие области, но в зависимости от требуемой температуры и свойств смещается от металлов VIII группы в сторону металлов IV—VI групп.

Помимо указанных трех областей, карбиды используют для различных специальных целей, например UC и PuC — в атомных реакторах, а неустойчивые карбиды VIII группы или «карбидоподобные» адсорбционные пленки — в качестве катализаторов.

Рассмотрение лучше всего начать с твердых сплавов — наиболее прямого применения карбидов. Остальные области в значительной степени относятся к последующим главам.

¹⁾ Эти материалы включают также отдельные высоколегированные стали, однако сюда главным образом относятся сплавы на Ni- и Co-основе, применяемые при температурах до ~1000° C, в то время как для более высоких рабочих температур следует использовать сплавы на основе металлов IV—VI групп.

4.13.2. Твердые сплавы

Чрезвычайно высокая твердость и высокие температуры плавления устойчивых карбидов IV—VI групп (TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr₃C₂, Mo₂C/MoC и WC) обуславливают перспективность их использования в качестве основы для промышленных материалов, например инструмента, обеспечивающего высокие скорости резания или обладающего высокой износостойкостью. Однако применение карбидов для этих целей встречает определенные трудности, связанные с их хрупкостью и отсутствием способности к непосредственному спеканию (за исключением наиболее высоких температур). В большинстве случаев для практического применения карбидов необходимо обеспечить определенную вязкость материала без ухудшения его твердости. Это предполагает использование эффективных связующих металлов, которые более пластичны, но в то же время обладают достаточной прочностью и высокой температурой плавления.

Одним из условий, ограничивающих выбор связующих металлов, является необходимость хорошей смачиваемости карбидов расплавленными металлами. Кроме того, эти металлы не должны быть карбидообразующими элементами, однако частичная (предпочтительно изменяющаяся в зависимости от температуры) растворимость между металлом и карбидом оказывает положительное влияние и способствует повышению прочности связи. При выборе подходящего связующего металла следует тщательно учесть его взаимодействие с карбидом. Связующий металл должен обладать существенной растворимостью в карбиде в жидком состоянии (это способствует смачиванию) и при спекании, но при охлаждении он должен выделяться из твердого раствора, чтобы карбидная составляющая была возможно более чистой, сохраняя в то же время достаточную связь с металлом. Связующий металл не должен также образовывать тройного соединения.

Поскольку процесс резания обычно связан с высокими, хотя кратковременными и локальными температурами, инструмент должен обладать¹⁾ высоким сопротивлением окислению и термическим ударам при высоких температурах, что подразумевает также хорошую теплопроводность, обеспечивающую быстрое рассеивание тепла. Другими важными свойствами, несомненно, являются плот-

¹⁾ Практические требования к режущим инструментам включают высокие значения твердости, износостойкости и прочности. Необходимо, чтобы твердость инструмента была выше твердости обрабатываемого материала, например стали. Инструмент не должен изнашиваться, т. е. должен сохранять свою режущую кромку, что обусловлено не только твердостью, а сочетанием твердости с определенной вязкостью и достаточной межкусталлической связью. Кроме того, важными факторами являются ударная вязкость и свойства (кратковременные) при высоких температурах, уже отмечавшиеся выше, а также мелкозернистая структура.

ность, модуль упругости, прочность при изгибе и соотношение коэффициентов термического расширения карбида и связующих фаз. Указанные условия, которые часто противоречат друг другу, в значительной степени сужают практический выбор комбинаций фаз, и определение оптимального варианта, обеспечивающего решение определенной задачи, требует, как правило, больших исследований. Возникают также дополнительные затруднения, связанные с технологией производства. Например, важное значение имеет отсутствие примесей элементов внедрения (особенно кислорода) в исходных порошках карбидов, что можно обеспечить, только используя методы порошковой металлургии (а не плавнения).

Все эти вопросы определяются свойствами простых карбидов, приведенных в табл. 4.1, а также рассмотренными кристаллографическими соотношениями и диаграммами фазовых равновесий (фиг. 4.1, 4.3, 4.10, 4.28 и т. д.). Особое значение имеют такие факторы, как изменение взаимной растворимости между карбидами, а также между карбидами и металлами в зависимости от температуры и возможное образование соединений.

Наиболее широкое применение находят материалы на основе WC — TiC с кобальтовой связкой, которые в наибольшей степени отвечают перечисленным требованиям. Соответствующие системы показаны на фиг. 4.10, 4.20 и 4.23 (Ti — W — C, Co — W — C и WC — TiC — Co). Диаграмма состояния Co — W — C, построенная Раутала и Нортон, показывает склонность к образованию охрупчивающих η -карбидов ($\text{Co}_3\text{W}_2\text{C}$) при недостаточном содержании углерода или после специальной термической обработки (по перетектической реакции при температуре ниже $\sim 1350^\circ\text{C}$) вместо требуемых твердых растворов (W, Ti)C и Co(WC). Кроме того, простые системы W — C и Ti — C (фиг. 4.1) указывают, с одной стороны, на опасность возможного образования W_2C при уменьшении содержания углерода, что повышает хрупкость и понижает сопротивление окислению, и, с другой стороны, на опасность образования дефектной решетки в TiC_{1-x} . Последнее само по себе не приносит большого вреда, но способствует проникновению в кристаллическую решетку кислорода и, следовательно, охрупчиванию материала. С другой стороны, избыток углерода также оказывает отрицательное влияние вследствие образования свободного графита, который может помешать эффективной связи кобальта с WC (образование такого графита особенно вероятно в тех случаях, когда используемые карбиды имеют недостаточную чистоту или реакция их образования прошла неполностью).

Целесообразно несколько подробнее остановиться на этих материалах, поскольку они хорошо иллюстрируют взаимодействие фаз внедрения. Фазы TiC и TiO — изоморфные соединения, образующие непрерывный ряд твердых растворов. Это положительно влияет на свойства твердых сплавов и служит одной из причин введения

в их состав TiC. Методами рентгенографии установлено [272], что в процессе резания на поверхности TiC образуется тонкая пленка TiO. Эта пленка обладает защитными свойствами и изолирует инструмент от обрабатываемого металла, например стали; она предотвращает локальную сварку между твердым сплавом и сталью, которая обычно играла главную роль в износе инструмента из применявшихся ранее WC — Co-материалов (не содержащих TiC). На карбиде WC такая пленка не образуется, так как окисел WO_3 испаряется. Поэтому для защиты WC необходимо использовать TiC с его плотно прилегающим и тугоплавким слоем, изолированным наружной пленкой TiO_2 (рутила), которая при высокой температуре действует как «смазка». Хорошему сцеплению способствует образование твердого раствора TiC — TiO, который обеспечивает непрерывный переход от карбида к окислу на поверхности инструмента и эффективное сохранение окисного слоя. (Это имеет и отрицательный аспект в том отношении, что одной из трудностей при производстве карбида титана из окисла титана, гидрида или чистого металла является достижение полного науглероживания до чистого TiC; однако указанное превращение можно ускорить в присутствии хлора.)

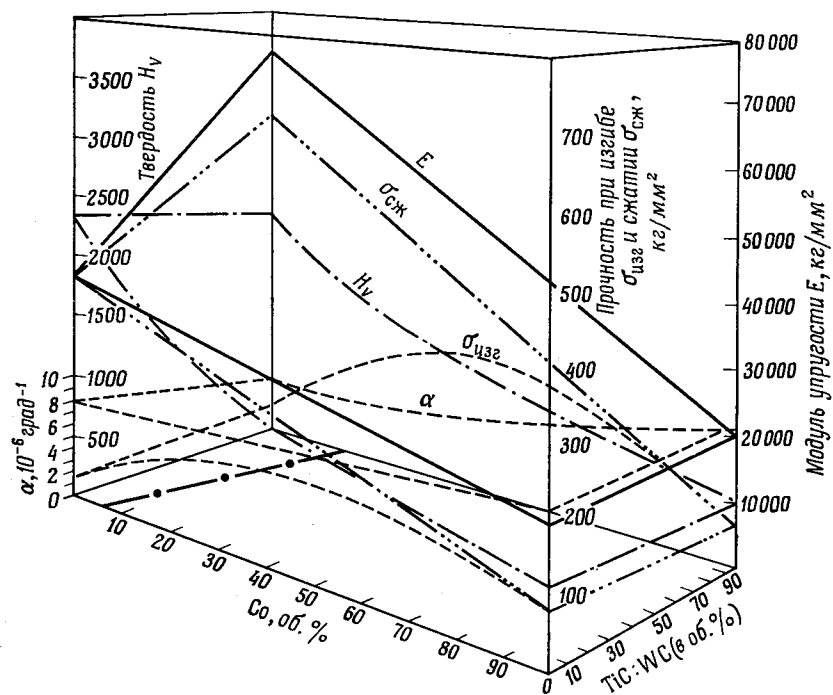
Аналогичные реакции протекают в сплавах на основе TiC (см. ниже), используемых в газовых турбинах; они повышают сопротивление окислению при высоких температурах. Эти реакции также протекают в керметах на основе TiC [360].

Состав сплавов системы Co — WC — TiC, применяемых в промышленности, весьма разнообразен. Изменение соотношения Co : WC : TiC позволяет создавать сплавы, в наибольшей степени соответствующие тому или иному практическому применению, т. е. в зависимости от основного требования обеспечивать, например, высокую твердость, прочность при ударных нагрузках, вязкость, необходимые эксплуатационные характеристики при кратковременной работе в условиях весьма высоких температур или длительной работе в менее жестких условиях. Существующие промышленные марки инструментальных твердых сплавов могут обеспечивать эти требования (например, содержание Co обычно изменяется от 6 до 13%).

На фиг. 4.46 показана диаграмма, иллюстрирующая свойства твердых сплавов на основе системы WC — TiC — Co [361].

Комбинация WC — TiC — Co [263, 362—365]¹⁾, очевидно, является лишь основой, на базе которой могут быть и были разработаны различные сплавы с требуемой структурой и свойствами, содержа-

¹⁾ Гёрленд и Нортон [366] рассматривают основные механические свойства (прочность и разрушение) такой структуры, состоящей из твердых хрупких частиц, распределенных в мягкой пластичной матрице, при различном соотношении компонентов, размере зерна и форме зерна, исходя из более общего принципа.



Фиг. 4.46. Влияние состава на некоторые свойства твердых сплавов [361].
 α — коэффициент линейного расширения. --- составы твердых сплавов.

щие как другие карбиды, так и иные связующие металлы. Что касается последних, то были предприняты попытки использовать в качестве связующих Fe, Ni, а также сплавы типа нержавеющей сталей (Fe — Ni — Cr), однако если исключить специальные области применения, то кобальт все же, как правило, обеспечивает наилучшую прочность и вязкость.

Добавление карбида тантала (TaC) позволило существенно улучшить свойства твердых сплавов. Этот карбид образует кубический твердый раствор TiC — TaC (фиг. 4.3) и приносит двойную пользу: повышает температуру плавления и уменьшает степень растворения кислорода, а также окисление в процессе эксплуатации.

Это, по-видимому, непосредственно связано с сужением области гомогенности при переходе от TiC_{1-x} к TaC_{1-x} (фиг. 4.19). TaC, будучи карбидом металла V группы, менее склонен к растворению кислорода, не говоря уже о его более высокой температуре плавления. Кроме того, Ta непосредственно примыкает к W в VI группе и близок к последнему по размеру атома, что обуславливает увели-

чение взаимной растворимости и прочности связи с WC. Можно вновь сослаться на диаграмму состояния TiC — TaC — WC (фиг. 4.28), которая содержит ряд составов, имеющих промышленное значение. Эти составы, как правило, находятся в двухфазной области (Ti, Ta, W)C + WC, которая соответствует области превращения кубической структура → гексагональная структура и максимально благоприятным условиям для возникновения дефектов упаковки и закрепления дислокаций. Эти дефекты кристаллической решетки развиваются в еще большей степени вследствие быстрого уменьшения взаимной растворимости с понижением температуры [273]. Положительное влияние Ta состоит также в том, что он значительно повышает прочность связи и вязкость твердого сплава, отчасти благодаря измельчению зерна. Например, в недавней работе советских авторов [367] было показано, что материалы TiC — WC — TaC с кобальтовой связкой обладают лучшими свойствами, чем материалы без TaC (более высокие твердость, температура плавления и прочность).

Из других перспективных добавок можно отметить NbC (действующий аналогично TaC), MoC, ZrC, HfC, VC и Cr_3C_2 . Каждая из этих добавок оказывает специфическое влияние на структуру и свойства твердых сплавов, причем не обязательно положительное. Карбиды ванадия и хрома могут вызвать существенное снижение температуры плавления, но обеспечивают достаточную пластичность. Особый интерес в последнее время вызывает карбид гафния¹⁾, имеющий наибольшую устойчивость, самую высокую температуру плавления и наибольшую твердость из всех карбидов. Это свидетельствует о больших перспективах использования HfC [368], особенно в композициях HfC — WC — TiC/Co (см. также взаимные растворимости; фиг. 4.22).

В дальнейших прикладных разработках большое внимание было обращено на твердые сплавы на основе чистого TiC (без вольфрама), особенно с точки зрения их использования в качестве материалов для работы при высоких температурах, например для газовых турбин. Сравнительно более низкая температура плавления TiC позволяет обеспечить лучшее спекание; весьма плотные детали из TiC удалось изготовить [369] горячим прессованием при 3000° С. Эти детали обладали достаточно прочной связью между частицами карбида (что невозможно для WC) и значительной прочностью при изгибе. Недостаток, связанный с низким сопротивлением окислению, можно устранить введением добавок Ni — Co — Cr [370].

¹⁾ HfC, очевидно, является одним из наиболее интересных карбидов в технологическом отношении ввиду его чрезвычайно высокой устойчивости. Поэтому в настоящее время ведется много прикладных исследований, посвященных изучению его физических свойств при высоких температурах (например, [96]). Важное значение в связи с этим имеет отличие состава HfC_{1-x} от стехиометрического; действительно, состава, отвечающего строго стехиометрическому соотношению 1 : 1, по-видимому, не существует.

Помимо более распространенного применения в качестве инструментальных материалов, твердые сплавы на карбидной основе в настоящее время приобретают все большее значение в качестве материалов для работы при весьма высоких температурах, например деталей реактивных двигателей, ракетных сопел и т. д., где уже нельзя использовать «высокожаропрочные» сплавы с более низкой температурой плавления (например, сплавы типа нимоник, специальные стали, сплавы на основе кобальта, стеллиты). Проведено много исследований, направленных на борьбу с низким сопротивлением карбидов окислению, а также их низкой пластичностью и недостаточным сопротивлением термическим ударам. Например, в лабораториях фирмы «Планзее» были исследованы сплавы на основе TiC и ZrC с Co, Mo или W в качестве связующих; сплав, содержащий 80% TiC и 20% Co, показал обнадеживающие результаты. Сопротивление окислению можно улучшить, используя в качестве связующих известные жаростойкие сплавы, например сплавы на основе Ni — Cr или Co — Cr.

Разработанные сплавы такого типа на основе TiC со связкой Ni — Co — Cr (твердые сплавы WZ [370]) показали высокую прочность, удовлетворяющую, например, требованиям, предъявляемым, к дискам и лопаткам газовых турбин, наряду с хорошим сопротивлением окислению. Изменяя соотношение TiC/связка в сплавах в пределах от 75/25 до 35/65, можно получить материалы, удовлетворяющие различным техническим требованиям [371—375]. Разработаны также сплавы на основе TiC — TaC с Co и Ni в качестве связки [266], обладающие высокой длительной прочностью и хорошим сопротивлением окислению. Перспективны также твердые сплавы на основе TiC, в которых в качестве связки использованы различные жаростойкие материалы, включая мартенситные стали [376]. Японские ученые разработали кермет на основе TiC, используя в качестве связки сплав Ni — Cr — Mo [377].

Предложены также различные составы сплавов TiC — TaC — NbC с никелевой связкой и TiC — Cr₃C₂ с кобальтовой связкой [378, 379]; сплавы, содержащие карбид хрома, представляют особый интерес в том отношении, что тонкая пленка Cr₂O₃ обеспечивает защиту от окисления. Это привело к созданию нового жаростойкого и инструментального материала с никелевой связкой, который обладает высокими сопротивлениями износу и коррозии. Такой материал можно применять в основном при не слишком высокой или комнатной температуре; большое значение придается возможности его использования в химической промышленности как материала, стойкого к действию кислот и едкого натра [380]. Кроме того, коэффициент линейного расширения карбида хрома близок к значениям этого коэффициента для стали, что в ряде случаев представляет существенное преимущество, например в точных измерительных приборах или в случае стальной матрицы с твердосплавными встав-

ками или покрытиями, где важным свойством является также износостойкость. Таким же преимуществом, между прочим, будет обладать и η-карбид Fe₄W₂C, если его использовать в качестве твердого сплава (подробно исследован автором [211]). Вообще говоря, карбиды металлов VII и VIII групп не теряют своего практического значения, но их главное применение смещается в некоторые более специальные области. По этому вопросу, а также относительно сплавов на основе карбидов, предназначенных для работы при температурах до 1500° C, имеется большая техническая и патентная литература.

Что касается методов получения твердых сплавов, то достаточно сослаться на литературу (например, [381]). Особый интерес представляет метод пропитки (в отличие от обычного метода спекания смеси порошков карбидов и металла-связки), при котором жидкий металл заполняет капиллярные поры в карбидном каркасе¹⁾.

Практическое использование карбидов не следует рассматривать изолированно, и, как будет показано в следующих главах, другие соединения внедрения — нитриды, бориды, силициды — находят аналогичное применение, причем иногда в сочетании с карбидами. Так, рассмотрение различных комбинаций карбид — окисел привело бы нас в область металлокерамики. Для этих целей пытались использовать, например, комбинации TiC — Al₂O₃ и TiC — MgO (гл. 10).

Дальнейшего промышленного применения карбидных твердых сплавов, помимо режущего инструмента (токарные резцы с твердосплавными пластинками, фрезы, сверла, буровые долота в горной промышленности), можно ожидать, например, в матрицах для экструзии, фильерах для волочения, штампах для горячего прессования, износостойких деталях и в качестве твердых покрытий. Что касается последних, то можно упомянуть метод «пламенного напыления», который позволяет наносить твердое покрытие на поверхность обычных металлов, даже имеющих более низкую температуру плавления (например, Fe, Al, Cu). Для напыления используют WC + Co, но покрытие состоит не из этих двух фаз, как в спеченных изделиях, а из η-карбида Co₃W₂C (фиг. 4.10) как устойчивого соединения.

Литература по методам получения компактных карбидов из порошков, а также механизмам их связывания и спекания весьма обширна. Для получения высокой прочности целесообразно исполь-

¹⁾ Не слишком ли рискованно здесь стать на высказанную ранее более общую точку зрения (см. приложение) и сравнивать такие макроскопические каркасы, пропитанные жидким металлом, со сплавами внедрения в атомном масштабе? «Инфильтрация» атомов C или N в кристаллическую решетку переходного металла увеличивает межатомные силы связи, и аналогия между диффузией атомов в вакантные места решетки, даже если последние возникли в результате искажения решетки, и капиллярным эффектом в некоторых отношениях справедлива.

зовать горячее прессование. Было проведено много исследований с целью обеспечения хорошей связи карбидных частиц при минимальном количестве связующего металла. Например, применяются «летучие связки», главная функция которых заключается в том, чтобы способствовать образованию твердого раствора на поверхности раздела карбида с матрицей и локальному смачиванию (см., например, [382]). В дальнейшем связующий металл (Co или Ni) или его окисел удаляют высокотемпературным спеканием в вакууме.

Использование в качестве режущего инструмента быстрорежущих сталей, которые среди инструментальных сталей стоят наиболее близко к твердым сплавам, ограничено максимальной температурой локального нагрева около 300—400° С, т. е. определяется разупрочнением, обусловленным распадом мартенсита или (для более высоких температур) образованием аустенита. Образующийся в быстрорежущей стали η -карбид, хотя и обладает очень высокой твердостью, не играет существенной роли в процессе резания по сравнению с матрицей, даже если его содержание в стали достигает 30%; он не может действовать как твердый карбид, пока его содержание в стали не будет искусственно увеличено.

4.13.3. Карбиды в сталях и жаропрочных сплавах

В отличие от твердых сплавов, где от карбидов требуется прежде всего устойчивость, твердость и высокая температура плавления, использование карбидов в сталях в значительной степени связано с их способностью к превращениям и даже неустойчивостью. Очевидно, что в простых углеродистых сталях наиболее важную роль играет метастабильный цементит; однако легирование другими переходными элементами, как было показано выше, изменяет структуру и устойчивость карбидной фазы. Легирование металлами VII (Mn), VI, V и IV групп должно стабилизировать $M_{23}C_6$, кубические, гексагональные и двойные карбиды, а легирование кобальтом или никелем — понижать устойчивость любых карбидов.

Вопрос о карбидах в сталях и высокожаропрочных сплавах настолько сложен и многообразен, что требует специального рассмотрения. Однако важно отметить, что с точки зрения практического использования карбиды не являются единственными в своем роде структурными составляющими и выделениями в сталях и сплавах. Аналогичное изменение свойств, т. е. повышение твердости, прочности или хрупкости, вызывают многие интерметаллические соединения, нитриды, бориды и другие фазы (хотя карбиды, несомненно, имеют наибольшее значение). Часто все эти фазы действуют совместно и, находясь в виде дисперсных частиц, оказывают сложное влияние на последовательность структурных изменений в данной стали или сплаве: растворение, распад, повторное образование,

превращение или выделение — в зависимости от температуры, предшествующей термической обработки и концентрации. Действительно, в жаропрочных сплавах важным фактором является сама сложность и «неустойчивая» природа этих фазовых равновесий при различных температурах и термических обработках.

Более того, некоторые наиболее важные функции карбидов как структурных составляющих связаны не с их полным выделением, а с состоянием «в момент выделения» (*in statu nascendi*), когда их сходство и отличие от исходной фазы еще слабо выражено. Именно в этом состоянии они оказывают наиболее сильное влияние на движение дислокаций. К числу наиболее важных факторов в этих случаях относятся сопряженность кристаллических решеток, соответствие или несоответствие периодов решетки карбида и матрицы, деформации на границе раздела фаз и их влияние на дефекты упаковки, а также возникновение в решетке карбидоподобных конфигураций перед образованием карбидов.

Эти аспекты уже были в известной степени рассмотрены в гл. 1, 2 и начале настоящей главы, и к ним придется еще не раз возвращаться в дальнейшем.

4.13.4. Другие области применения карбидов

Помимо таких широко известных областей применения, как твердые сплавы и в качестве структурных составляющих в сталях и т. д., карбиды внедрения находят применение для различных специальных целей.

Небольшие количества дисперсных карбидов могут оказывать упрочняющее действие в сплавах на основе тугоплавких металлов — Cr, Mo, W, Nb и Ta, — а также в сплавах на основе Ti и Zr (см., например, [383]). В этих случаях можно непосредственно использовать нерастворимость или весьма ограниченную растворимость углерода в указанных металлах, и получение тонкодисперсных частиц карбидов, например Ta_2C в тантале или TiC в титане и молибдене, представляет большой интерес. Такие карбиды могут сохранять устойчивость при очень высоких рабочих температурах и обеспечивать существенное упрочнение. Если растворимость углерода при весьма высоких температурах становится значительной, как, например, в вольфраме при температурах выше 2000° С [151], но при более низких температурах ничтожно мала, то возможно выделение W_2C и дисперсионное твердение.

В электроламповой промышленности давно используются науглероживание вольфрамовых нитей в газе, содержащем углерод [88], которое позволяет получить жесткий слой карбида вольфрама, повышающий механическую прочность и предотвращающий «провисание». Подобным же образом создают слой Ta_2C (или TaC) на тантале с целью получения более эффективных и тугоплавких источников

света, чем тантал (ср. с предыдущим обсуждением различий в температурах плавления).

Вообще говоря, разработаны различные методы получения тонких и обладающих некоторой пластичностью карбидных покрытий на металлах. В связи с этим следует напомнить о многочисленных хорошо разработанных методах поверхностного упрочнения сталей науглероживанием, которые представляют один из аспектов применения карбидов в сталях, хотя в данном случае желаемый эффект обусловлен совместным действием карбидов и мартенсита. К карбидам относятся также многое из того, что будет сказано о нитридах (гл. 5).

Еще одним интересным примером применения карбидов (а также боридов) служит их использование в электролизерах для получения алюминия [384]. Для этой цели долгие годы использовали графит, который не обеспечивал достаточной экономичности процесса вследствие слишком высокого электросопротивления. Использование карбидов и боридов переходных металлов позволило значительно повысить экономичность не только за счет их более низкого электросопротивления, но также и потому, что они устойчивы при высоких температурах и не реагируют с расплавленным алюминием и электролитом. Область применения карбидов в аналогичных промышленных процессах и оборудовании весьма широка.

Ранее уже было упомянуто применение карбидов урана в элементах ядерных реакторов. В этой области используют также ThC, NpC, PuC и твердые растворы между UC и карбидами металлов IV — VI групп, которые стабилизируют UC. Наиболее полные сведения о применении карбидов в ядерной энергетике приведены в материалах двух последних симпозиумов [208, 210] (см. также литературу в конце главы). Много исследований было также посвящено превращениям в частицах тепловыделяющих элементов из (U, Zr)C, покрытых пиролитическим графитом [305], и оценке UC как ядерного топлива [386]. Использование твердых растворов UC — ZrC и их устойчивости по отношению к графиту служит примером непосредственного и изящного приложения результатов исследования фазовых равновесий к решению практической задачи, т. е. разработке топливного элемента, получаемого методом порошковой металлургии (см. также систему U — Zr — C, фиг. 4.30). В этом случае необходимый баланс свойств достигается в результате сочетания активного UC с более тугоплавким ZrC, когда достаточное содержание ZrC позволяет задерживать образование промежуточного слоя UC₂ в процессе диффузии между карбидом и графитовым покрытием.

Неустойчивые карбиды VIII группы (Fe₃C, Co₃C, Ni₃C) используются в качестве катализаторов химических реакций [198]. Даже «не существующие» в обычных условиях карбиды металлов платиновой группы могут играть определенную роль как катализаторы, образуясь в виде тонких карбидоподобных слоев на поверхностях

и границах раздела. Следует также вновь напомнить, что при очень высоких давлениях возможно образование некоторых новых устойчивых карбидов; весьма вероятно, что это происходит, например, в процессе синтеза алмазов, где в качестве катализаторов используют металлы VIII группы. Можно с достаточными основаниями предположить, что такие «карбиды, полученные при высоких давлениях», если только они кратковременно сохраняют устойчивость, можно косвенно использовать в некоторых технологических направлениях; действительно, тот же цементит можно рассматривать как продукт высоких давлений, образующийся в пределах поля упругих напряжений кристаллической решетки стальной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Westgren A., Phragmén G., a) *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, **13**, 539 (1928); b) *Jernkont. Annlr.*, **117**, 1 (1933); c) *J. Iron Steel Inst.*, № 1, 241 (1922); d) *Z. Phys.*, **33**, 777 (1925); e) *Z. anorg. allg. Chem.*, **187**, 401 (1930); f) *Z. anorg. allg. Chem.*, **156**, 27 (1926).
2. Goldschmidt H. J., *J. Iron Steel Inst.*, a) **170**, 189 (1952); b) **160**, 345 (1948); c) **194**, 169 (1960); d) не опубликовано; e) *Metallurgia*, **56**, 17 (1957); f) *Symp. on High Temperature Steels and Alloys for Gas Turbines. Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **43** (1951); g) *Research*, Lond., **10**, 289 (1957); h) *J. less-common Metals*, **2**, 138 (1960); i) англ. пат. 668847, 1952; j) *Metallurgia*, **47**, 215 (1953).
3. Kuo K., a) *Jernkont. Annlr.*, **137**, 141 (1953); b) *J. Iron Steel Inst.*, **173**, 368 (1953); c) *J. Iron Steel Inst.*, **184**, 288 (1956); d) *J. Metals*, **8**, 97 (1956); e) *Acta metall.*, **1**, 301, 611 (1953).
4. Lipson H., Petch N. J., *J. Iron Steel Inst.*, **142**, № 2, 95 (1940).
5. Ridal K. A., Quarrell A. G., *J. Iron Steel Inst.*, **195**, 307 (1960); **200**, 359 (1962); Honeycombe R. W. K., в книге: *Metallography 1963, Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **80**, 245 (1964).
6. Beech J., Warrington D. H., *J. Iron Steel Inst.*, **204**, 460 (1966).
7. Кислякова Е. Н., *ЖФХ*, **17**, вып. 2, 108 (1943).
8. Kiessling R., *Proc. Int. Symp. Reactivity of Solids*, Gothenburg, 1952, p. 1065.
9. Newitt M. V., в книге: *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*, Beck P. A., ed., Intersci., New York, 1963; имеется перевод: *Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов*, изд-во «Металлургия», М., 1966, стр. 97.
10. Orell F. L., Fontana M. A., *Trans. ASM*, **47**, 554 (1955).
11. Rostoker W., *J. Inst. Metals*, **4**, 209 (1952).
12. Taylor A., Sachs K., *Nature*, Lond., **169**, 441 (1952).
13. Reiffenstein E. et al., *Mh. Chem.*, **96**, 1543 (1965).
14. Rieger W. et al., *Mh. Chem.*, **96**, 232 (1965).
15. Karlsson N., *Mh. Chem.*, **168**, 558 (1951).
16. Westgren A., a) *Nature*, Lond., **132**, 480 (1933); *Jernkont. Annlr.*, **117**, 501 (1933); b) *Jernkont. Annlr.*, **118**, 231 (1935).
17. Hellborn K., Westgren A., *Svensk kem. Tidskr.*, **45**, 141 (1933).
18. Crafts W., Lamont J. L., *Trans. AIMME*, **188**, 561 (1950).
19. Adelskjöld V., Sundelin A., Westgren A., *Z. anorg. allg. Chem.*, **212**, 401 (1933).
20. Dyson D. J., Andrews K. W., *J. Iron Steel Inst.*, **202**, 325 (1964).
21. Cadek J. et al., *Kovove Mater.*, **1**, 83 (1963).

22. Rautala P., Norton J. T., *J. Metals*, **4**, 1045 (1952); *Plansee Proc.*, p. 303 (1952).
23. Schönberg N., a) *Acta metall.*, **2**, 837 (1954); b) *Acta chem. scand.*, **8**, 624 (1954).
24. Hendricks H. B., *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **74**, 534 (1930).
25. Andrews K. W., a) *Acta crystallogr.*, **16**, 68 (1963); b) *Acta metall.*, **11**, 939 (1963); c) *Acta metall.*, **12**, 921 (1964); d) *Nature*, Lond., **164**, 1015 (1949).
26. Вертман А. А., Самарин А. М., Туровский Б. М., *Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо*, № 6, 123 (1960).
27. Chipman J. et al., *Trans. ASM*, **44**, 1215 (1952).
28. Hägg G., *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **89**, 92 (1934).
29. Jack K. H., a) *Nature*, Lond., **158**, 60 (1946); b) *Proc. Roy. Soc.*, **A194**, 41, 56 (1948); *Acta crystallogr.*, **3**, 392 (1950).
30. Roberts E. C., *Trans. ASM*, **50**, 123 (1958).
31. Лященко Б. Г., Сорокин Л. М., *Кристаллография*, **8**, вып. 3, 382 (1963).
32. Гардин А. И., *ДАН СССР*, **146**, № 5, 1068 (1962).
33. Kudielka H., Möller H., *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **118**, 213 (1963).
34. Keh A. S., *Acta metall.*, **11**, 1101 (1963).
35. Radcliffe S. V. et al., *J. Iron Steel Inst.*, **201**, 143 (1963).
36. Hilliard J. E., *Trans. AIMME*, **227**, 429 (1963).
37. Pitsch W., *Acta metall.*, **10**, 897 (1962).
38. Hale K. F., McLean D., *J. Iron Steel Inst.*, **201**, 337 (1963).
39. Lipschutz M. E., Anders E., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **24**, 83 (1961); *Science*, N.Y., **134**, 2095 (1962).
40. Bundy F. P., *J. chem. Phys.*, **38**, 631 (1963).
41. De Carli P. S., Jamieson J. C., *Science*, N.Y., **133**, 1821 (1961).
42. Alder B. J., Christian R. H., *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 367 (1961).
43. Am. Soc. Metals Handbook, 1948.
44. Andrews K. W., Hughes H., *J. Iron Steel Inst.*, **193**, 304 (1959).
45. High Strength Steels (Symp.), *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **76** (1962).
46. Hofer L. J. E., Peebles W. C., *J. Am. chem. Soc.*, **69**, 893 (1947).
47. Clarke J., Jack K. H., *Chem. Ind.*, **46**, 1004 (1951).
48. Trillat J. J., Oketani S., *Acta crystallogr.*, **5**, 469 (1952).
49. Löhberg K., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **32**, 409 (1961).
50. Oketani S., Nagakura S., *J. phys. Soc. Japan*, **17**, 235 (1962).
51. Nagakura S., *J. phys. Soc. Japan*, **14**, 186 (1959); **16**, 1213 (1961).
52. Dilewijn J., *Cobalt*, **11**, 28 (1961).
53. Johnston W. D. et al., *J. phys. Chem.*, Ithaca, **64**, 1720 (1960).
54. Hofer L. J. E., Cohn E. M., *J. Am. chem. Soc.*, **71**, 189 (1949); *J. chem. Phys.*, **218**, 766 (1950).
55. Белоус М. В., Черепин В. Т., *ФММ*, **12**, вып. 5, 685 (1961).
56. Апаев Б. А., Яковлев Б. М., Тихонов Г. Ф., *ФММ*, **12**, вып. 2, 249 (1961).
57. Senetaeur J. P., Fruchart R., *CR hebdom. Séanc. Acad. Sci.*, Paris, **256**, 3114 (1963).
58. Палатник Л. С., Косевич В. М., Равлик А. Г., *ФММ*, **11**, вып. 2, 236 (1961).
59. McMullin J. G. et al., *Trans. ASM*, **46**, 799 (1954).
60. Kasper J. S., *Acta metall.*, **2**, 456 (1954).
61. Ohman E., a) *Metallwirt., Metallwiss., Metalltech.*, **9**, 825 (1930); b) *Jernkont. Annlr.*, **128**, 13 (1944); c) *J. Iron Steel Inst.*, **123**, 445 (1931).
62. Preston G. D., *Phil. Mag.*, **52**, 1198 (1928).
63. Bradley A. J., *Phil. Mag.*, **50**, 1018 (1925).
64. Koh P. K., *J. Metals*, **5**, 339 (1953).
65. Ver Snyder F. L., Beattie H. J., *Trans. ASM*, **47**, 211 (1954).

66. Cadoff I., Nielsen J. P., *J. Metals*, **5**, 248 (1953).
67. Ehrlich P., *Z. anorg. allg. Chem.*, **249**, 1 (1949).
68. Jaffee R. I., Ogden H. R., Maykuth D. J., *Trans. AIMME*, **188**, 1261 (1950).
69. Robins D. A., в книге: *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, NPL Symp. 9, H. M. Stat. Office, Lond. 1959.
70. Piper J., *J. appl. Phys.*, **33**, 2394 (1962).
71. Bikerdike R. L., Hughes G., *J. less-common Metals*, **1**, 42 (1959).
72. Williams W. S., Schaal R. D., *J. appl. Phys.*, **33**, 955 (1962).
73. Krikorian N. H. et al., *J. electrochem. Soc.*, **110**, 587 (1963).
74. Houska C. R., *Physics Chem. Solids*, **25**, 359 (1964).
75. Меерсон Г. А., Липкес Я. М., *ЖПХ*, **14**, № 3, 291 (1941).
76. Taylor R. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 525 (1961).
77. Hoch M., Vardi J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 245 (1963).
78. Brookes C. A., в книге: *Special Ceramics*, Acad. Press, New York, 1962, p. 221.
79. Norton J. T., Lewis R. K., *NASA Rep. CR 321*, 1963.
80. Hollox G. E., Smallman R. E., *Proc. Brit. ceram. Soc.*, **1**, 211 (1964).
81. Raman S., Ramachandran G. N., *Curr. Sci.*, **31**, 321 (1962).
82. Самсонов Г. В., Розина Н. С., *Изв. сектора физ.-хим. анализа*, **27**, 126 (1956).
83. Benesovsky F., Rudy E., a) *Planseeber. Pulv. Metall.*, **8**, 66 (1960); b) **9**, 65 (1961); c) *Metall.*, **14**, 875 (1960).
84. Уманский Я. С., Чеботарев Н. Т., *Изв. АН СССР, серия физическая*, **15**, № 1, 24 (1951).
85. Ковальский А. Е., Макаренко Т. Г., см. [91].
86. Shaffer P. T. B., *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 177 (1963).
87. Lepie M. P., *Trans. Brit. ceram. Soc.*, **63**, 431 (1964).
88. Becker R., *Phys. Z.*, **34**, 185 (1935); *Z. Phys.*, **31**, 268 (1925); *Hochschmelzende Hartstoffe und ihre technische Verwendung*, Verlag Chemie, Berlin, 1933.
89. Norton J. T., Mowry A. L., *J. Metals*, N.Y., **1**, 133 (1949).
90. Westrum E. F., Feick G., *J. chem. Engng. Data*, **8**, 176 (1963).
91. Самсонов Г. В., Уманский Я. С., *Твердые соединения тугоплавких металлов*, Металлургиздат, М., 1957.
92. Nowotny H. et al., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **7**, 79 (1959).
93. Nowotny H., *Adv. X-Ray Analysis*, **5**, 13 (1962).
94. Cotter D. G., Kohn J. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 415 (1954).
95. Glaser F. W. et al., *J. Metals*, **5**, 1119 (1953).
96. Sanders W. A. et al., в книге: *High-temperature Materials*, Ault et al., eds., vol. 2, Intersci., New York, 1963, p. 469.
97. Rostoker W., Yamamoto A., *Trans. ASM*, **46**, 1136 (1954).
98. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф., *ДАН СССР*, **96**, № 6, 1165 (1954).
99. Storms E. K., McNeal R. J., *J. phys. Chem.*, Ithaca, **66**, 1401 (1962).
100. Fujishiro S., Gokcen N. A., a) *J. electrochem. Soc.*, **109**, 835 (1962); b) *Trans. metall. Soc. AIME*, **221**, 275 (1961).
101. Волкова Н. Н., Гельд П. В., *Изв. вузов, Цветная металлургия*, № 5, 89 (1963).
102. Mah A. D., *US Bur. Mines, Rep. Invest.*, 6177, 1963.
103. Bowman A. L. et al., *Acta crystallogr.*, **19**, 6 (1965).
104. Storms E. K., Krikorian N. H., *J. phys. Chem.*, Ithaca, a) **63**, 1747 (1959); b) **64**, 1471 (1960).
105. Kempter C. P., Storms E. K., Fries R. J., *J. chem. Phys.*, **33**, 1873 (1960).
106. Elliott R. P., *Trans. ASM*, **53**, 13 (1961); *Rep. US atom. Energy Comm.* TID 7625.
107. Kimura H., Sasaki V., *Trans. Japan Inst. Metals*, **2**, 98 (1963).

108. Brauer G., Lesser R., *Z. Metallk.*, **50**, 8 (1959).
109. Brauer G. et al., *Z. anorg. allg. Chem.*, **277**, 249 (1954).
110. Huber E. J. et al., *J. phys. Chem.*, Ithaka, **65**, 1846 (1961); **67**, 793 (1962).
111. Ковальченко М. С., Самсонов Г. В., *ДАН УССР*, стр. 1478 (1961).
112. Гельд П. В., Кусенко Ф. Г., *Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо*, № 2, 79—86 (1960).
113. Bowman A. L., *J. phys. Chem.*, Ithaka, **65**, 1596 (1961).
114. Roehon M. L. et al., в книге: *Reactive Metals*, Clough W. R., ed., Intersci., New York, 1959, p. 327.
115. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф., *ДАН СССР*, **96**, № 3, 557 (1954).
116. Cooper J. R., Hansler R. L., *J. chem. Phys.*, **39**, 248 (1963).
117. Klein R., Leder L. B., *J. chem. Phys.*, **38**, 1863 (1963).
118. Косолапова Т. Я., Самсонов Г. В., *Укр. хим. журнал*, **28**, вып. 8, 931 (1962).
119. Ellinger I. H., *Trans. ASM*, **31**, 89 (1943).
120. Burgers W. G., Basart J. C. M., *Z. anorg. Allg. Chem.*, **216**, 209 (1934).
121. Ковальский А. Е., Макаренко Т. Г., см. [91].
122. Frieman E., Sauerwald F., *Z. anorg. allg. Chem.*, **203**, 64 (1931).
123. Hatsuta K., *Technology Rep. Tôhoku Univ.*, **10**, 680 (1932).
124. Bloom D. S., Grant N. J., *J. Metals*, **2**, 41 (1950).
125. Kelley K. K., *Tech. Pap. Bur. Mines, Wash.*, 662 1944; *Ind. Engng. Chem. analyt. Edn.*, **36**, 865 (1944).
126. Ruff O., Föhr T., *Z. anorg. allg. Chem.*, **104**, 27 (1918).
127. Львов С. Н., Немченко В. Ф., Косолапова Т. Я., Самсонов Г. В., *ФММ*, **11**, вып. 1, 143 (1961).
128. Meinhardt D., Kriement O., *Z. Naturf.*, **15**, 880 (1960).
129. Винтайкин Ф. З., *ФММ*, **16**, вып. 1, 144 (1963).
130. Nowotny H., Kieffer R., *Z. anorg. allg. Chem.*, **267**, 261 (1952).
131. Kuo K., Hägg G., *Nature, Lond.*, **170**, 245 (1952).
132. Nowotny H. et al., *Mh. Chem.*, **85**, 255 (1954).
133. Lander J. J., Germer L. H., *Trans. AIME*, **175**, 660 (1948).
134. Sykes W. P., van Horn K. R., Tucker C. M., *Trans. AIME*, **117**, 173 (1935).
135. Rudy E., Benesovsky F., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **10**, 42 (1962).
136. Tuttiija H., *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res., Tokyo*, **19**, 384 (1932).
137. Hoyt S. L., *Trans. AIME*, **89**, 9 (1930).
138. Wallace T. C. et al., *J. phys. Chem.*, Ithaka, **67**, 796 (1963).
139. Clougherty E. V. et al., *Nature, Lond.*, **191**, 1194 (1961).
140. Еременко В. Н., Великанова Т. Я., *Порошковая металлургия*, № 1, 41 (1965).
141. Kaye G., *Nature, Lond.*, **195**, 1195 (1962).
142. Parthé E., Sadagoran V., *Acta crystallogr.*, **16**, 202 (1963).
143. Skaupy F., *Z. Elektrochem.*, **33**, 512 (1927).
144. Sykes W. P., *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, **18**, 968 (1930).
145. Kelley K. K., *US Bur. Mines Bull.*, **407** (1937); *J. Am. chem. Soc.*, **62**, 818 (1940).
146. Ивсен В. А., Ковальский А. Е., *ФММ*, **13**, вып. 5, 793 (1962).
147. Doloff L. I., Sara R. V., *OTS Rep. AD 278009*, 1961; Sara R. V., *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 251 (1965).
148. Gleiser W. C. M., Chipman J., *Trans. metall. Soc. AIME*, **227**, 1278 (1962).
149. Lesiejewicz J., a) *J. less-common Metals*, **7**, 318 (1964), b) *Acta crystallogr.*, **14**, 200 (1961).
150. Буторина Л. Н., Пинскер З. Г., *Кристаллография*, **5**, вып. 4, 585 (1960).

151. Goldschmidt H. J., Brand J. A., *J. less-common Metals*, **5**, 181 (1963).
152. Isobe M., *Sci. Rep. Res. Insts. Tôhoku Univ.*, **3**, 468 (1951).
153. Jacobson B., Westgren A., *Z. phys. Chem.*, **B20**, 362 (1933).
154. Vogel R., Döring W., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **9**, 247 (1935).
155. Kuo K., Persson L. E., *J. Iron Steel Inst.*, **178**, 39 (1954).
156. Gokcen N. A., Fujishido S., *Trans. Met. Soc., AIME*, **227**, 542 (1963).
157. Hughes J. E., *J. less-common Metals*, **1**, 377 (1959).
158. Trzebiatowski W., *Z. anorg. allg. Chem.*, **233**, 376 (1937).
159. Epstein S., *The Alloys of Iron and Carbon: Constitution*, McGraw-Hill, New York, 1936.
160. Например, Wever F., Rose A., Peter W., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **21**, 367 (1950).
161. Esser H., Müller G., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **7**, 265 (1933).
162. Petch N. J., *J. Iron Steel Inst.*, **149**, 143P (1944).
163. Krainer H., *Arch. Eisenhüttenwes.*, a) **21**, 119 (1950); b) **21**, 39 (1950); c) **22**, 53 (1951).
164. Lipson H., Parker A. M. B., *J. Iron Steel Inst.*, **149**, 123P (1944).
165. Genot M., *Mém. sci. Rev. Métall.*, **60**, 416 (1963).
166. Hale K. F., McLean D., *J. Iron Steel Inst.*, **201**, 337 (1963).
167. Hume-Rothery W. et al., *J. Iron Steel Inst.*, **145**, 143P (1942).
168. Horstmann D., *The Fe — C constitutional diagram and the principles of heat treatment of Fe — C Alloys*, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1961.
169. Johnston W. D. et al., *J. phys. Chem.*, Ithaka, **64**, 1720 (1960).
170. McGrawth J., Rawlings R., *Acta metall.*, **12**, 958 (1964).
171. Cotterill R. M. J., Segall R. L., *5th Int. Conf. Electron Microsc.*, I, J13, Acad. Press, New York, 1963.
172. a) Rist A., Chipman J.; b) Cordier J. A., Kozokevitch P. P., в книге: *The Physical Chemistry of Steel Making*, Elliot J. F., ed. Wiley, New York, Chapman a. Hall, Lond., 1956.
173. Keh A. S., *Acta metall.*, **11**, 1101 (1963).
174. Leslie W. C., Fisher R. M., Sen N., *Acta metall.*, **7**, 632 (1959).
175. Elliott R. P., *Constitution of Binary Alloys. First Supplement*, McGraw-Hill, New York, 1965; русский перевод: Эллиот Р. П., *Структура двойных сплавов*, 1-е дополн., изд-во «Металлургия», М., 1970; см. [293].
176. Meger W. E., *Metallwirt., Metallwiss., Metalltech.*, **17**, 413, 465 (1938).
177. Takeda S., *Honda Anniversary Vol.*, Tôhoku Univ., 1936, p. 864.
178. Bahr M. H., Jessen V., *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **63**, 2226 (1930).
179. Drain J., *Annls. Chim.*, **8**, 900 (1953).
180. Nagakura S., *J. phys. Soc. Japan*, **14**, 189 (1959); **16**, 1213 (1961).
181. Dilewijn J., *Cobalt*, **11**, 28 (1961).
182. Kohlhaas R., Meyer W. F., *Metallwirt., Metallwiss., Metalltech.*, **17**, 786 (1938).
183. Bernier R., Michel A., *Bull. Soc. chim. Fr.*, **11**, 199 (1949).
184. Bernier R., *Annls. Chim.*, **6**, 104 (1951).
185. Oketani S. et al., *Nippon Kink. Gakk.*, **18**, 325 (1954).
186. Morrough H., Williams W. J., *J. Iron Steel Inst.*, **155**, 341 (1947).
187. Browing L. C., Emmett P. H., *J. Am. chem. Soc.*, **74**, 1680 (1952).
188. Вертман А. А., Самарин А. М., Филиппова Е. С., *ДАН СССР*, **148**, № 2, 342 (1963).
189. Meyer G., Sheffer C. E., *J. Am. chem. Soc.*, **75**, 486 (1953).
190. Tebbboth J. A., *J. Soc. chem. Ind.*, Lond., **67**, 65 (1948).
191. Hofer L. J. E. et al., *J. phys. Colloid Chem.*, **54**, 1161 (1950).
192. Lander J. J. et al., *J. appl. Phys.*, **23**, 1305 (1952).
193. Сидоренко Р. А., *ФММ*, **8**, вып. 4, 595 (1959).

194. Collier L. J., et al., *J. Farad. Soc.*, **30**, 581 (1934).
195. König H., *Naturwissensch.*, **38**, 154 (1951).
196. Kempter C. P., *J. chem. Phys.*, **41**, 1515 (1964).
197. Jeantet B., Knapton A. G., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **12**, 12 (1964); Knapton A. G., частное сообщение.
198. Nadler M. R., Kempter C. P., *J. phys. Chem.*, Ithaka, **64**, 1468 (1960).
199. Raub E., Falkenburg G., *Z. Metallk.*, **55**, 186, 190 (1964).
200. Kempter C. P., Nadler M. R., *J. chem. Phys.*, **33**, 1580 (1960).
201. Wilhelm H. A., Chiotti P., *Trans. ASM*, **42**, 1295 (1950).
202. Wilhelm H. A. et al., *J. chem. Soc.*, **2**, 318 (1949).
203. Chiotti P., *J. electrochem. Soc.*, **101**, 567 (1954) (а также более ранние статьи).
204. Peterson D. T., *Trans. ASM*, **53**, 765 (1961).
205. Kempter C. P., Krikorian N. H., *J. less-common Metals*, **4**, 244 (1962).
206. Brett N. H., Law D., Livey D. T., *J. inorg. nucl. Chem.*, **13**, 44 (1960).
207. Bates L. F., Unstead P. B., *Brit. J. appl. Phys.*, **15**, 543 (1964).
208. a) Carbides in Nuclear Energy, Russell L. E. et al., eds., Macmillan, London, 1964; b) Farr J. D., Bowman A. L., p. 184; c) Chubb W., Keller D. L., p. 208; d) Heeney J. et al., p. 69; e) Alcock D. C. et al., p. 330; f) De Crescente H. A., Miller A. D., p. 342; g) Wheeler H. J., p. 358; h) Dalton J. T., p. 77; i) Stahl D., Strasser A., p. 373; j) Briggs, Dutta K. S., White J., p. 231; k) Nichols J. L., Marples J. A. C., p. 246.
209. Hill N. A., Cavin O. B., Rep. Oak Ridge natn. Lab. 3588, 1964.
210. 4th Uranium Carbide Conf., East Hartford, Conn. Rep. US At. Energy Comm. TID 7676, 1963.
211. Sharma B. D., *Acta crystallogr.*, **16**, 322 (1963).
212. Atoda T. et al., *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res.*, Tokyo, **55**, 217 (1961).
213. Chang R. et al., Conf. on Materials Science and Technology for Advanced Appl., ASM, 1962, p. 533.
214. Graham L. J. et al., *J. appl. Phys.*, **34**, 1572 (1963).
215. Grossmann L. N., *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 265 (1963).
216. Mallett M. W., *J. electrochem. Soc.*, **98**, 1718 (1951).
217. Rundle R. E. et al., *J. Am. chem. Soc.*, **70**, 99 (1948).
218. Burdick M. D. et al., *Bur. Stand. J. Res.*, **54**, 217 (1955).
219. Litz L. M. et al., *J. Am. chem. Soc.*, **70**, 1718 (1949).
220. Esch U., Schneider A., *Z. anorg. allg. Chem.*, **257**, 254 (1948).
221. Gillam E., *Acta crystallogr.*, **15**, 1183 (1962).
222. Willis B. T. M., a) *Nature*, Lond., **167**, 755 (1963); b) *Proc. R. Soc.*, **A279**, 122 (1963); c) *Proc. Brit. ceram. Soc.*, **1**, 9 (1964).
223. Kieffer R., Benesovsky F., Nowotny H., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **5**, 33 (1957).
224. Levinson L. S., *J. chem. Phys.*, **38**, 2105 (1963).
225. Brown D. J., Stobo J. J., *Plansee Proc.*, 279 (1961).
226. Chiotti P., *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**, 123 (1952).
227. Hardy G. F., Hulm J. K., *Phys. Rev.*, **93**, 1010 (1954).
228. Chang R., *Acta crystallogr.*, **14**, 1097 (1961).
229. Wilson W. B., *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 77 (1960).
230. Rough F. A., Bauer A. A., The Constitution of Uranium and Thorium Alloys, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1958; Rough F. A., Chubb W., *Battelle Mem. Inst. Rep.*, BML 370 (1959); 1441 (1960); Chubb W., Phillips W. M., *Trans. ASM*, **53**, 465 (1961); Bredig M. A., Chubb W., *Trans. ASM*, **53**, 938 (1961).
231. Blumenthal B., Rep. Argonne natn. Lab. 5958, 1959.

232. *Nucl. Engng.*, **5**, 354 (Aug. 1960).
233. Powder Metallurgy in Atomic Engineering (4th Plansee Seminar), Benesovsky F., ed., 1962; a) Murray P., p. 325; b) Benesovsky F., p. 357.
234. Sheft I., Fried S. F., *J. Am. chem. Soc.*, **75**, 1236 (1953).
235. Zachariasen W. H., *Acta crystallogr.*, **2**, 388 (1949); **5**, 17 (1952).
236. Coffinberry A. S., Ellinger F. H., Rep. US atom. Energy Comm. A/Conf. 8 P826, 1955.
237. Kruger O. L., *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 80 (1963).
238. Mulford R. N. R. et al., Proc. 2nd Int. Conf. Pluton. Metall., Grenoble, 1960, Cleaver-Hume, Lond., 1961, p. 301.
239. Rosen S. et al., *J. nucl. Mater.*, **10**, 90 (1963).
240. Pascard R., *Plansee Proc.*, 387 (1961).
241. Vickery R. C. et al., *J. Am. chem. Soc.*, **60**, 498, 503, 505 (1959).
242. Vickery R. C., Chemistry of the Lanthanides, Butterworth, Lond., 1953.
243. Friedrich E., Sittig L., *Z. anorg. allg. Chem.*, **144**, 186 (1925).
244. Nowotny H., Auer-Welsbach H., *Mh. Chem.*, **92**, 789 (1961).
245. Spedding F. H. et al., *Trans. AIMME*, **215**, 192 (1959).
246. Carlsson O. N. et al., в книге: Symposium on Newer Metals, *Spec. tech. Publ. ASTM*, **272**, 144 (1960).
247. Brewer L., Krikorian O., *J. electrochem. Soc.*, **103**, 38 (1956).
248. Stackelberg M., *Z. phys. Chem.*, **B9**, 437 (1930); *Z. Elektrochemie*, **37**, 542 (1931).
249. Warf J. C., Palenik G., OTS Rep. AD 236014, 1960; PB 160016.
250. Gschneidner K. A., Rare Earth Alloys, Van Norstrand, Princeton, 1961.
251. Spedding F. H., Daane A. H., The Rare Earths, Wiley, New York, 1961.
252. a) Atoji M. et al., *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 1804 (1958); b) Atoji M., *J. chem. Phys.*, **35**, 1950 (1961); Atoji M., Williams D. C., *J. chem. Phys.*, **35**, 1960 (1961).
253. Spedding F. H., Gschneidner K. A., Daane A. H., *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 4499 (1958).
254. Williams J. et al., *J. less-common Metals*, **2**, 352 (1960).
255. Griffiths L. B., *Phil. Mag.*, **7**, 827 (1962).
256. Hunt E. B., Rundle R. E., *J. Am. chem. Soc.*, **73**, 4172 (1951).
257. Gaines G. B., Sims C. T., Jaffee R. I., *J. electrochem. Soc.*, **106**, 881 (1959).
258. Kaye G., *Nature*, Lond., **195**, 1195 (1962).
259. Rudy E., Rudy E., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, **93**, 522 (1962).
260. Mallet M. W. et al., *J. electrochem. Soc.*, **98**, 505 (1951); **99**, 197 (1952).
261. Storms E. K., Los Alamos Sci. Lab., Univ. Calif. Rep. LA 2942, 1964.
262. Nowotny H., Glenk G., *Metallforschung*, **2**, 265 (1947).
263. Schwarzkopf P., Kieffer R., a) Refractory Hard Metals; b) Cemented Carbides, Macmillan, Lond., 1953, 1960.
264. Andrieux J. L., Weiss G., *Bull. Soc. chim. Fr.*, **15**, 598 (1948).
265. McKenna P. M., *Metal Progr.*, **36**, 152 (1939).
266. Redmond J. C., Smith E. N., *J. Metals*, N.Y., **1**, 987 (1949).
267. Moissan H., Hoffmann M. K., *C.R. hebdom. Séanc. Acad. Sci.*, Paris, **138**, 1358 (1904).
268. Norton J. T., Mowry A. L., *J. Metals*, **3**, 923 (1951).
269. Nowotny H., Kieffer R. et al., *Mh. Chem.*, **90**, 86, 669 (1959).
270. Nowotny H. et al., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **7**, 79 (1959).
271. Молюков Л. П., Виккер И. В., Вестник металлопромышленности, № 6, 75 (1936).
272. Metcalfe A. G., *J. Inst. Metals*, **73**, 591 (1946).

273. Nowotny H., Kieffer R., Knotek O., *Berg- u. hüttenm. Mh.*, 96, 6 (1951).
274. Hinnüber J., Kinna W., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 29, 391 (1958).
275. Rudy E., Benesovsky F., Sedlatschek K., *Mh. Chem.*, 92, 841 (1961).
276. Курнаков Н. Н., Тронева М. Я., *ЖХХ*, 7, вып. 1, 157 (1962).
277. Rüdiger O., a) *Tech. Mitt. Krupp*, 44, 136 (1956); b) *Metall*, 7, 967 (1953).
278. Brownlee L. et al., *J. Inst. Metals*, 87, 58 (1958).
279. Rosen S., Nevitt M. V., Mitchell H. W., *J. nucl. Mater.*, 9, 137 (1963).
280. Pascard R., *Plansee Proc.*, 387 (1961).
281. Nowotny H., Kieffer R., Benesowsky F., Laube E., *Mh. Chem.*, 88, 336 (1957); 89, 692, (1958).
282. Cromer D. T. et al., *Acta crystallogr.*, 17, 272 (1964).
283. Rudy E. et al., *Mh. Chem.*, 91, 176 (1960); *Planseeber. Pulv. Metall.*, 8, 72 (1960).
284. Brownlee L. D., Whitehead K., *Metrop. Vickers Res. Rep.* 4933, 1952.
285. Tombriel F., *Plansee Proc.*, p. 205 (1955).
286. Stecher P., Benesovsky F., Nowotny H., *Planseeber. Pulv. Metall.*, 12, 89 (1964).
287. Albert H. J., Norton J. T., *Planseeber. Pulv. Metall.*, 4, 2 (1956).
288. Barta J., Briggs G., White J., *J. nucl. Mater.*, 3, 322 (1961).
289. Baldock P., McLaren T. R. et al., *J. nucl. Mater.*, 5, 257 (1962).
290. Anselin F., Calais D., Dean G., *C.R. hebde; Séanc. Acad. Sci.*, Paris, 257, 3916 (1963).
291. Havell R. F., Baskin J., *J. electrochem. Soc.*, 108, 1068 (1961).
292. Кузьма Ю. Б., Лах В. И. и др., Порошковая металлургия, № 6, 100 (1962).
293. Hansen M., *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958; имеется перевод: Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, Металлургиздат, М., 1962.
294. Pearson W. B., *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Alloys*, Pergamon, London, 1958.
295. Schenck H. et al., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 34, 37 (1963).
296. Craighead C. M. et al., *J. Metals*, 2, 485, 514, 532 (1950).
297. Tofaute W., Büttlinghaus A., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 12, 33 (1938); *Metallurgist*, Lond., 11, 190 (1938).
298. Northcott L., *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, 24, 107 (1939).
299. Vogel R., Löhberg K., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 7, 473 (1934).
300. Свечников Ю. Н., Шурин А. К., в Сб. научн. трудов Института металлофизики АН УССР, № 16, 124 (1962).
301. Vogel R., Martin E., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 4, 487 (1931).
302. Wever F. et al., *Mitt. K.-Wilhelm-Inst. Eisenforsch.*, Düsseld., 18, 229 (1936).
303. Maurer E. et al., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 13, 337 (1940).
304. Desch C. H., *Rep. Br. elect. all. Ind. Res. Ass.* JET 125, 1940.
305. Eggers H., Peter W., *Mitt. K.-Wilhelm-Inst. Eisenforsch.*, Düsseld., 20, 205 (1938).
306. Tofaute W., Küttner C., Büttlinghaus A., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 9, 607 (1936).
307. Monypenny J. H. G., *Stainless Iron and Steel* (2 vols.), Chapman a. Hall, Lond., 1951, 1954.
308. Westgren A., Phragmén G., Negresco T., *J. Iron Steel Inst.*, p. 386 (1928).

309. Белоцкий А. В., Гриднев В. Н., *Изв. вузов*, Черная металлургия, № 12, 107 (1961).
310. Shukov J., *J. phys. Chem.*, Ithaka, 36, 2787 (1962).
311. Pepperhoff H. et al., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 33, 611 (1962).
312. Koch W., Kolbe-Rhode H., *Z. anorg. allg. Chem.*, 319, 312 (1963).
313. Takeda S., *Technology Rep. Tôhoku Univ.*, 9, 627 (1930); 10, 42 (1931).
314. Sato T. et al., *Nippon Kink. Gakk.*, 6, 395 (1960).
315. *Precipitation Processes in Steels*, Quarrell A. G., ed., *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, 64 (1959).
316. Уманский Я. С., Чеботарев Н. Т., *Изв. АН СССР*, серия физическая, 15, № 1, 24 (1951).
317. Bennet H., Holzschelter C. G., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 9, 193 (1935).
318. Bain E. C. et al., *Trans. AIMME*, 100, 228 (1932).
319. Walters F. M., Wells C., *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, 21, 830 (1933); *Trans. ASM*, 23, 751 (1935).
320. Gensamer M., *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, 21, 1028 (1933).
321. Кузнецов В. Г., Евсеева Н. Н., *ЖОХ*, 12, 405 (1939).
322. Wever F., Matthieu K., *Mitt. K.-Wilhelm-Inst. Eisenforsch.*, Düsseld., 22, 9 (1940).
323. Butler J. F., McCable C. L., Paxton H. W., *J. Metals*, 13, 479 (1961).
324. Vogel R., Sundermann W., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 6, 35 (1932).
325. Coutouradis D., Habraken L., *Cobalt*, 4, 3 (1959).
326. Bain E. C., *Trans. AIMME*, 100, 13 (1932).
327. Lange H., Mathieu K., *Mitt. K.-Wilhelm-Inst. Eisenforsch.*, Düsseld., 20, 175 (1938).
328. Söhnchen E., Piwowarsky E., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 5, 111 (1931).
329. Andrew J. H. et al., *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, 23, 5 (1938).
330. Samuel P. L. G., Finch L. G., Rait J. R., *Nature*, Lond., 175, 37 (1955).
331. Steinitz R. (цитируется диссертация Э. Р. Стовера, Массачусетский технологический институт, 1952), *J. Metals*, 5, 891 (1953).
332. Зеликман А. Н., Бернштейн О. С., Сб. научн. трудов Моск. инст. цветных металлов и золота, № 23, 1952, стр. 48.
333. Stover E. R., Wulff J., *Trans. AIMME*, 215, 127 (1959).
334. Lane J. R., Grant N. T., *Trans. ASM*, 44, 113 (1952).
335. Wever F., Hashimoto U., *Mitt. K.-Wilhelm-Inst. Eisenforsch.*, Düsseld., 11, 319 (1929).
336. Gurland J., Norton J. T., *J. Metals*, 4, 1051 (1952).
337. Sandford E. T., Trent E. M., *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, 38, 84 (1947).
338. Чапорова И. Н., Щетилина Е. А., *Изв. АН СССР*, ОТН, Металлургия и топливо, № 5, 91 (1959); № 1, 126 (1961).
339. Dawidl W., Schröter K., *Z. Metallk.*, 41, 231 (1950).
340. Krikorian N. H. et al., *J. phys. Chem.*, 64, 1517 (1960).
341. Edwards A. R., Raine T., *Plansee Proc.*, p. 232 (1952).
342. Morral F. R., *J. Iron Steel Inst.*, 130, 419 (1934).
343. Löhberg K., Schmidt J., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 11, 607 (1938).
344. Huetter L. T., Stadelmaier H. H., *Z. Metallk.*, 50, 199 (1959).
345. Butters R. G., Myers H. P., *Phil. Mag.*, 46, 132, 895 (1955).
346. Morgan E. R., *J. Metals*, 6, 983 (1954).
347. Swanson M. L., *Can. J. Phys.*, 40, 719 (1962).
348. Waller J. M., *OTS Rep. AD 239436*, 1960; PB 153673.
349. Huetter L. J., Stadelmaier H. H., Fraker A. C., *Metall*, 14, 113 (1960).

350. Scheil E., Huetter L. J., *Z. Metallk.*, **44**, 387 (1953).
351. Stadelmaier H. H., Huetter L. J., *Acta metall.*, **7**, 415 (1959).
352. Stadelmaier H. H., Duplessis J. J., *Metall*, **15**, 763 (1961).
353. Stadelmaier H. H., Hardy W. K., *Z. Metallk.*, **52**, 391 (1961).
354. Stadelmaier H. H., Hammad F. H., *Metall*, **15**, 124 (1961).
355. a) Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F., *J. less-common Metals*, **7**, 133 (1964); b) Nowotny H., Jeitschko W., Benesovsky F., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **12**, 31 (1964).
356. Stadelmaier H. H., Waller T. M., *Metall*, **15**, 125 (1961).
357. Huetter L. J., Stadelmaier H. H., Hardy W. K., *Trans. metall. Soc. AIME*, **218**, 859 (1960).
358. Jeitschko W. et al., *Mh. Chem.*, a) **95**, 30 (1964); b) **94**, 247, 332, 672, 1201 (1963); c) **95**, 133, 156, 178, 319, 432, 1040 (1964).
359. Stadelmaier H. H., OTS Rep. AD 265251, 1961; *Z. Metallk.*, **52**, 758 (1961).
360. McBride L., Greenhouse H. M., Shevlin T. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**, 82 (1952).
361. Ballhausen C., *Stahl u. Eisen*, **72**, 489 (1952).
362. Brownlee L. D. et al., *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **38**, 73 (1947).
363. Креймер Г. С., Сафонова О. С., *Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо*, № 3, 947 (1962).
364. Doege H. H., *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, p. 663 (July 1960).
365. Функе В. Ф., Юлковский С. И., Панов В. С., *Порошковая металлургия*, № 6, 61 (1962).
366. Gurland J., Norton J. T., *Plansee Proc.*, p. 99 (1956).
367. Рыбальченко Р. В., Чапорова И. Н., Третьяков В. И., *ЖХХ*, **6**, вып. II, 2517 (1961).
368. Kieffer R., Benesovsky F., Messmer K., *Metall*, **13**, 919 (1959); **6**, 243 (1952).
369. Glaser F. W., Ivanick W., *J. Metals*, **4**, 387 (1952).
370. Kieffer R., Kölbl F., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **1**, 17 (1953).
371. Benesovsky F., Kieffer R., *Neue Hütte*, **2**, 545 (1957).
372. Pfaffinger K., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **3**, 17 (1955).
373. Havelkotte W. L., *Metal Prog.*, **64**, 67 (1953).
374. Agte C., Blum G., *Neue Hütte*, **6**, 139 (1961).
375. Engel W. J., *Metal Prog.*, **59**, 664 (1951).
376. Epner M., *Metal Treat. Drop Forg.*, **12**, 12, 40 (1961).
377. Sugiyama M., Suzuki H., *J. Japan. Soc. Powd. Metall.*, **8**, 152 (1961).
378. Trent E. M. et al., *Metallurgia*, **42**, 111 (1950).
379. Roach J. O., *J. electrochem. Soc.*, **98**, 160 (1951).
380. Kennedy J. D., *Steel*, **131**, 92 (1952).
381. Kieffer R., Benesovsky F., Hartstoffe, Springer, Vienna, 1963, русский перевод (с сокращениями): Твердые материалы, изд-во «Металлургия», М., 1968.
382. Forster L. S. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 27 (1949).
383. Semchyshen M. J., Barr H. N., *J. Metals*, **13**, 669 (1961).
384. Ransley C. E., *J. Metals*, **14**, 129 (1962).
385. Benesovsky F. et al., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **11**, 146 (1963).
386. Rough F. A., Chubb W., Battelle Mem. Inst. Rep., BMI 1488, 1961.
387. Houska C. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 310 (1964).
388. Портной К. И., Левинский Ю. В., Фадеева В. И., *Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо*, № 2, 147 (1961).
389. George A. L. et al., *Phys. Rev.*, **129**, 1524 (1963).
390. Richardson F. D., *J. Iron Steel Inst.*, **175**, 33 (1953).
391. Eick H. A. et al., OTS Rep. TID 17413.

392. а) Федоров Т. Ф., Кузьма Ю. Б., *Порошковая металлургия*, № 3, 75 (1965); б) Еременко В. Н., Великанова Т. Я., *Порошковая металлургия*, № 1, 41 (1965); в) Федоров Т. Ф., Кузьма Ю. Б., Горшкова Л. Б., *Порошковая металлургия*, № 3, 69 (1965).
393. Nowotny H. et al., *Z. Metallk.*, **44**, 97 (1954).
394. Hinnüber J., Kinna W., *Stahl u. Eisen*, **82**, 31 (1962).
395. Кузьма Ю. Б., Федоров Т. Ф., Швеиц Э. А., *Порошковая металлургия*, № 2, 22 (1965).
396. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф., *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 1, 7 (1958).
397. Самсонов Г. В., Нешпор В. С., Стрельникова Н. С., *ДАН УССР*, 838 (1958).
398. Rudy E., Nowotny H., *Mh. Chem.*, **94**, 507 (1963).
399. Rudy E. et al., *Mh. Chem.*, **93**, 1176 (1962).
400. Brownlee L. D., Edwards R., Raine T., *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **58**, 302 (1956).
401. Щетилина Е. А., Туманов В. И., Сереброва О. И., *Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и горное дело*, № 6, 142 (1964).
402. Dawidl W., Altmayer G., *Z. Metallk.*, **54**, 645 (1963).
403. Lied R. C., White G. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 149 (1962).
404. Rosen S., Nevitt M. V., Barker J. J., *J. nucl. Mater.*, **9**, 128 (1963).
405. Krikorian N. H. et al., *J. electrochem. Soc.*, **110**, 560 (1963).
406. Katz S., *J. nucl. Mater.*, **6**, 172 (1962).
407. Briggs G., Guha J., Barta J., White J., *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **62**, 221 (1963).
408. Nowotny H., Kieffer R., *Metallforschung*, **2**, 257 (1947).
409. Duwez P., Odell F., *J. electrochem. Soc.*, **97**, 299 (1950).
410. Ковальский А. Е., Уманский Я. С., *ЖФХ*, **20**, вып. 8, 769 (1946); вып. 9, 929 (1946).
411. Rudy E., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **10**, 32 (1962); *Z. Metallk.*, **54**, 112, 213 (1963).
412. Benesovsky F., Rudy E., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **10**, 42 (1962).
413. Rudy E., Benesovsky F., Rudy E., *Mh. Chem.*, **93**, 693 (1962).
414. Rudy E., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, a) **93**, 1279 (1962); b) **94**, 85 (1963); c) **94**, 204 (1963).
415. Rudy E., Chang Y. A., 5th Plansee Seminar, Paper 40, 1964.
416. Nowotny H., a) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1881 (1960); б) в книге: Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements, Векс Р. А., ed., Intersci., New York, 1963, p. 179; русский перевод: Новотный Г., в сб. «Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов», изд-во «Металлургия», М., 1966, стр. 166.
417. Norton J. T., *Metals*, **3**, 966 (1951).
418. Glenn E., Taylor T. A., *Powder Metall.*, **1**, 2, 189 (1958).
419. Murray P., *Powder Metall.*, **5**, 64 (1960).
420. Kieffer R., Benesovsky F., *Metall*, **6**, 171 (1952).
421. Dawidl W., Dinglinger E., *Handbuch der Hartmetall-Werkzeuge*, Springer, Berlin, 1953, 1956.
422. Merz A., в книге: Eisenkolb F., Fortschritte der Pulvermetallurgie, Vol. 2, Ch. 10. Akademie-Verlag, Berlin, 1963.
423. Bowman M. G., 5th Plansee Seminar, Paper № 42, 1964.
424. Robinson J. W., OTS Rep. AD 290247, 1962.
425. Harrington L. C., Rowe G. H., *Proc. ASTM*, **63**, 620, 633 (1963).
426. Fitzgerald L. M., *J. less-common Metals*, **5**, 356 (1963).
427. Eick H. A. et al., *Proc. Symp. Thermodynamics of Nuclear Materials*, Vienna, 1962.

428. a) Alcock C. B. et al.; b) Kaufman L., Sarney A.; AIME Symp. on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology, Boulder, Colorado, 1964; c) Piper J., Rep. AD 435624, NASA 464-1954, 1964.
429. Быстрова К. А., Новикова Т. А., Функе В. Ф., *Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgia и топливо*, № 4, 124 (1960).
430. Болгар А. С., Верхоглядова Т. С., Самсонов Г. В., *Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgia и топливо*, № 1, 142 (1961).
431. Anderson J. S., Nat. Phys. Lab. Symp. 9, paper 7A, H. M. Stat. Office, Lond., 1959.
432. Самсонов Г. В., Падерно В. Н., *Planseeber. Pulv. Metall.*, 12, 19 (1964).
433. Bain E. C., The Function of Alloying Elements in Steels, ASM, Ohio, 1939; русский перевод: Бейн Э. С., Влияние легирующих элементов на свойства стали, Metallurgizdat, 1945.
434. Roberts G. A., Hamaker J. C., Johnson A. R., Tool Steels, ASM, Ohio, 1962.
435. Cohen M., On the Development of High Strength Steels (14th Hatfield Memorial Lecture), *J. Iron Steel Inst.*, 201, 833 (1963).
436. Metallography 1963, Quarrell A. G., ed., *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, 80 (1964).
437. Structural Processes in Creep, *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, 70 (1961).
438. High Temperature Steels and Alloys for Gas Turbines, *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, 43 (1951): a) Harris G. T., Bailey W. H., p. 160; b) Harris G. T., Child H. C., p. 167.
439. High Temperature Materials I, Campbell I., ed. Intersci., New York, 1959.
440. High Temperature Materials II, Ault G. M., ed., Intersci., New York, 1963.
441. AGARD Symposium Refractory Metals and Alloys, Semchyshe M., Perlmuter I., eds., Pergamon, Lond., 1963.
442. Betteridge W., The Nimonic Alloys, Arnold, Lond., 1959; русский перевод: Беттеридж У., Жаропрочные сплавы типа нимоник, Metallurgizdat, 1961.
443. Oliver D. A., Harris G. T., *Metallurgia*, 34, 293 (1946); *Trans. Inst. mar. Engrs.*, 59, 79 (1947); *J. W. Scott. Iron Steel Inst.*, 54, 97 (1946).
444. Harris G. T., Johnson W., *Metallurgia*, 51, 17 (1955).
445. Hagel W. C., Beattie H. J., *Trans. ASM*, 49, 978 (1956).
446. Beattie H. J., Ver Snyder F. L., *Trans. ASM*, 45, 397 (1952); 49, 883 (1956); *Nature*, Lond., 178, 209 (1956).
447. Beattie H. J., *J. Metals*, 14, 77 (1962).
448. Zwell L., Fasiska E. J., Gemmingen F., *Trans. metall. Soc. AIME*, 224, 198 (1962).
449. Mahla E. M., Nielsen N. A., *Trans. ASM*, 43, 290 (1950).
450. Westbrook J. H., *J. Metals*, 9, 898 (1957).
451. Urbain M., *Cobalt*, 12, 11 (1961).
452. Lux B., Bollman W., *Cobalt*, 12, 32 (1961).
453. Habraken L., Coutsouradis O., *Cobalt*, 12, 3 (1961).
454. Barker J. E., Coutts W. H., Morris R. J., *Metal Prog.*, 78, 94 (1960).
455. Radavick J. F., Pennington W. J., *Metal Prog.*, 79, 94 (1961).
456. Henry G., Plateau J. et al., *C. r. hebdom. Séanc. Acad. Sci.*, Paris, 252, 2550 (1961).
457. Poynter V. M., *Metal Prog.*, 82, 111 (1962).
458. Smith E., Nutting J., *J. Iron Steel Inst.*, 187, 314 (1957).
459. United Nations Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. VI, Geneva, United Nations, 1958.
460. Strasser A., *Nucl. Engng.*, Lond., 5, 353 (1960).
461. Grossman L. N.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 264 (1963).

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО КАРБИДАМ

I. Двойные системы металл—углерод (разд. 4.6)

Термическое расширение карбидов металлов IV группы изучено в работах [73, 74] и в более поздней работе [387], где были исследованы также карбиды металлов V группы. В [388] были определены температуры плавления сплавов систем (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) — C, а также некоторых тройных систем, включающих комбинации этих металлов, и подтверждено существование эвтектик. В [70] изучена постоянная Холла и удельное электросопротивление TiC при низких температурах, а в [78] — фрикционные свойства и деформация при высоких температурах. В последней работе подробно описаны многие технологические свойства TiC, используемые при изготовлении изделий из керамики.

В [389] рассмотрены свойства низших карбидов металлов V группы (V₂C, Nb₂C, Ta₂C) как сверхпроводящих материалов.

Результаты некоторых исследований TaC с использованием эмиссионного микроскопа приведены в работе [110].

В работах Келлея (например, [145]) приведено большое количество данных по термодинамическим свойствам тугоплавких карбидов.

Стормс [261] недавно опубликовал критический обзор исследований двойных карбидных систем металлов IV—VI групп и актиноидов, а статья Ричардсона [390] по термодинамическим свойствам карбидов и углерода в настоящее время стала классической.

Сборник докладов [208], представленных на симпозиуме, который был проведен Британским научно-исследовательским институтом атомной энергии (Харуэлл, 1963 г.), содержит дополнительные сведения о системах, включающих U, Np и Pu, физических и механических свойствах карбидов U, Pu и Th, а также об их технологических свойствах и применении, в частности данные об испарении сплавов U — C [208c], свойствах при высоких температурах [208d] и теплопроводности [208e].

В [391] обсуждаются термодинамические свойства карбидов Th, U и Pu при высоких температурах.

В связи с карбидами редкоземельных металлов представляет интерес работа [252], где в результате нейтронографического исследования получены данные о структуре карбидов La, а также YC₂ и карбидов редкоземельных металлов типа MC₂ и M₂C₃. Обзор исследований в области магнетохимических свойств и поглощения рентгеновских лучей карбидами редкоземельных металлов дан Викери [241], опубликовавшим ранее обзор по химическим свойствам этих карбидов [251] (см. также [250]).

II. Тройные карбидные системы (разд. 4.10)

В ряде статей приведены дополнительные данные о псевдобинарных системах, включающих карбидные пары, или тройных системах M₁ — M₂ — C. Ниже указаны изученные системы в последовательности от металлов IV группы к металлам VIIIA группы и соответствующие работы: TiC — HfC, ZrC — HfC и системы на основе HfC, включающие карбиды металлов V и VI групп [269]; Ti — Mo — C и Mo — W — C, Ti — Mo — C [287]; Zr — Cr — C [392a, b]; Zr — Mo — C [138, 392c]; Ti — W — C [393, 394]; Zr — W — C [395]; VC — WC [396]; NbC — TaC и ZrC — NbC [397]; Hf — Ta — C [398]; Ta — W — C [399]; (TiC, TaC, WC) — Cr₇C₃ [277].

Дополнительные данные о карбидных композициях WC — TiC — TaC — Co, характерных для твердых сплавов, см. также в работе [400].

В проведенном недавно исследовании [401] изучена растворимость TiC, NbC, TaC, Mo₂C, WC и комбинаций этих карбидов в Co; результаты дилатометрического и структурного исследования сплавов WC — Co см. также в работе [402].

В связи с изысканием материалов для атомных реакторов были широко исследованы тройные системы на базе карбида урана, например:

UC — PuC [403 (предварительные данные), 279, 280];

U — Pu — C [404] (полный обзор); [208h] (особенно разрез $U_2C_3Pu_2C_3$); свойства сплавов этой системы см. в работе [208];

UC — HfC [405] (подтверждена полная растворимость при высоких температурах, однако при более низких температурах растворимость, по-видимому, ограниченная);

U — Zr — C и U — Nb — C [208b] (температуры плавления, кристаллографическое строение и свойства тройных фаз UMC_2).

В работе [406] исследована кинетика и скорости диффузии для реакций (при 400—600° C) между карбидами урана и рядом металлов: Ti, Zr, Th, V, Nb, Cr, Mo, Fe, Al и нержавеющей сталью; исследованы системы U — Nb — C, U — W — C, U — Re — C и U — V — C [208c] (структура и твердость); U — Cr — C, U — Ni — C, U — Fe — Cr — C [208j] (фазовые равновесия); U — Fe — C, Pu — Fe — C и (в ограниченной степени) U — Pu — Fe — C [208k] (широко изучены фазовые равновесия); UC — ZrC, UC — NbC и UC — TaC [278] (образуют непрерывный ряд твердых растворов, хорошо подтверждая правило Вегарда); системы на основе UC, UC_2 и UN [407].

Данные о параметрах кристаллической решетки карбидных сплавов приведены в [268, 408—410] (см., например, фиг. 4.22).

Работы, выполненные в Планзее (Киффер, Бенезовский и др.) и Вене (Новотный), содержат дополнительные сведения о системах: Cr — W — C [386]; U — Zr — C, U — Hf — C, U — Th — C, U — Nb — C, U — Ta — C, V — Mo — C, V — W — C, Nb — Mo — C, Ta — W — C [411, 412]; HfC + другие карбиды MC [270]; V — Mo — C [413]; Zr — Th — C [414a]; Hf — Ta — C [398]; Th — Mo — C и U — Mo — C [414a, c].

Некоторые из псевдобинарных систем монокарбидов были изучены в более ранней работе [408].

Фазовые равновесия UC_2 с UC, с одной стороны, и с C, ZrC, HfC, NbC и TaC, с другой стороны, приведены в [414c].

В работе [270], посвященной исследованию HfC, представлены также более общие данные о термодинамических условиях равновесия в тройных карбидных системах, включающие расчеты энтальпий образования карбидов и взаимной растворимости карбида в карбиде и карбида в металле [411, 415]. Неполный обзор этих исследований дан в других работах Новотного [416].

III. Разработка и применение твердых сплавов (разд. 4.13.2)

Металлокерамические материалы («корметы»), включая твердые сплавы на карбидной основе, рассмотрены в ряде книг и обзорных статей [91, 263, 417—424]. Работа [263b] заняла место предыдущей классической работы [263a].

На технологические аспекты карбидных твердых сплавов большее внимание обращено в [421]. В справочнике по твердосплавному инструменту [423] представлен последний обзор по химическим свойствам тугоплавких карбидов при высоких температурах, в то время как в работе [424] рассмотрена технология и свойства тугоплавких материалов, включая карбиды, с точки зрения их использования в ракетной технике.

В ряде работ рассмотрены некоторые специальные свойства твердых карбидов: термическое расширение [425], твердость при высоких температурах [426] (включая бориды), теплофизические свойства [427, 428a], термодинамическая стабильность [428b], электрические свойства [428c], различные свойства при высоких температурах [418], структура и свойства сплавов на основе системы WC — Co [429], упругость паров и скорости испарения [430], отклонения от стехиометрии и их влияние на свойства твердых карбидов [431]; в [432] рассмотрены твердые растворы карбидов, их свойства и получение.

В ранних работах Беккера [88], предназначенных для работников промышленности, были успешно обобщены данные о тугоплавких карбидах, и эта работа долгое время являлась основной по данному вопросу, так же как многочисленных публикации Муассана (около 1900 г.).

IV. Жаропрочные стали и сплавы, содержащие карбидные фазы: новые достижения (разд. 4.13.3)

Следует указать дополнительную литературу по следующим вопросам: роль легирующих элементов в сталях [433] (классический труд); нержавеющие стали [307]; инструментальные стали [434]; высокопрочные стали [45, 435]; выделения в легированных сталях (представляющие в основном карбиды) [315, 436]; в последней работе дан обзор исследований Куарелла, Хоникомба, Наттинга, Маклина и других авторов, посвященных отдельным аспектам этого вопроса; процессы, происходящие во время ползучести [437]; жаропрочные сплавы для газовых турбин [438] и другие высокотемпературные материалы [439—441].

П р и м е ч а н и е. Упрочнение сплавов на основе Ni — Cr типа нимоник связано главным образом с интерметаллическими фазами (Ni_3Al и т. д.) и в меньшей степени зависит от карбидных выделений; см. для сравнения работу [442].

Аустенитные (например, сталь типа G18B) и ферритные жаропрочные стали для газовых турбин и т. д. описаны в [2], 438, 443, 444].

Механизмы дисперсионного твердения в жаропрочных сплавах на основе железа, кобальта и никеля рассмотрены в [445—450].

Сплавы на основе кобальта (например, сплав типа виталлиум) см. в [334, 451—453]; много дополнительных данных по этому вопросу содержат статьи, опубликованные в журнале «Cobalt», издаваемом Информационным центром по кобальту в Брюсселе.

Сплавы на никелевой основе (типичные) описаны в [454—456]; см. также [442].

Общие вопросы металлостроения сталей изложены в [25, 213, 457, 458] и других статьях, например работах школы Наттинга, Хоникомба, Гранта и Коэна.

V. Применение карбидов в атомной энергетике (разд. 4.13.4)

Сборник докладов на конференции в Харуэлле в 1963 г. [208] содержит 74 статьи, посвященные использованию карбида урана и сходных с ним карбидов. Второй том этого сборника посвящен в основном технологическим аспектам — получению карбидов и производству из них изделий, влиянию облучения на свойства карбидов, в то время как в первом томе рассматриваются основные свойства карбидов. Аналогичные данные содержатся в сборниках докладов на конференции (1963 г.) в Ист-Хартфорде (США) [210], на 4-м (1961) г. симпозиуме в Планзее [232] и симпозиуме (1959 г.), проведенном Организацией Объединенных Наций [459]; помимо данных о карбидах урана и т. д. эти сборники содержат данные по нитридам, окислам, боридам и т. д. Полезен также обзор свойств карбидов урана, включающий изменение свойств в зависимости от температуры [460], который позволяет исправить данные, приводимые в справочниках, изданных ранее, а последний обзор [461] содержит данные о теплофизических свойствах карбида урана при высоких температурах. Статьи, посвященные карбидам, содержит также сборник докладов, представленных на симпозиуме AIME [428].

Глава 5

Нитриды

5.1. Общие замечания

Нитриды переходных металлов во многих отношениях очень тесно примыкают к карбидам. Они близки к карбидам по структуре и свойствам (у металлов начальных групп, например, и те и другие обладают металлической природой, высокими температурами плавления, высокой твердостью) и по сфере практического применения. Закономерности образования нитридов и карбидов в рамках периодической системы элементов и их устойчивость весьма сходны между собой. Существуют, однако, и важные различия, которые в очень большой степени связаны с различием валентности азота и углерода. Поскольку атом азота трехвалентен, а атом углерода четырехвалентен, прочность связи между атомом металла и атомом неметалла в нитридах оказывается более низкой. Разница в атомных размерах у азота и углерода относительно мала, так что в некоторых случаях при сравнительной оценке размеров межузельных атомов азота и углерода возникают забавные противоречия. В гл. 2, например, уже упоминалось, что размер атома азота в нитридах металлов IV—VI групп меньше, чем размер атома углерода (радиус атома азота в этом случае равен 0,69 Å, тогда как радиус атома углерода 0,77 Å), однако в нитридах VII и VIII групп атом азота оказывается более крупным и превышает размер атома углерода. Это было четко показано в работах Джека, изучавшего нитриды и карбиды железа. Ниже мы еще вернемся к этому вопросу.

О том, что атом азота, расположенный в междоузлии, сравнительно мал, свидетельствует и тесная структурная связь нитридов с исходным твердым раствором. Правило Хэгга для нитридов хорошо выполняется. Однако с переходом к VIII группе соотношение атомных размеров приближается к критическому, и это влечет за собой важные практические последствия.

С точки зрения термодинамики еще одно различие между нитридами и карбидами неразрывно связано с уязвимостью паров самого азота, который в случае высокоазотистых нитридов стремится выделяться в свободном виде (подобно тому как в карбидах образуется устойчивый графит). Это приводит к возникновению у дислокаций, границ зерен и в пустотах изолированных объемов газообразного азота, пребывающего под высоким давлением сначала в атомарном, а затем и в молекулярном состоянии. Когда свободный азот выделяет-

ся на свободной поверхности, образуется адсорбированный слой. Так, например, в истинно стабильной системе Fe — N равновесие имеет место между α -твердым раствором, γ -твердым раствором и газообразным азотом, а не нитридом (как в системе Fe — C в равновесии участвует графит, а не цементит). Однако это не исключает возможности образования метастабильных нитридов, которые хотя и являются, строго говоря, переходными фазами, на самом деле весьма стойки, что оказывается чрезвычайно полезным на практике. Так, высокая твердость, свойственная азотированному слою у сталей, может быть непосредственно связана с искажениями, возникающими в кристаллической решетке металла из-за принципиальной нестабильности положения атомов азота в занимаемых ими позициях.

Между высокой стойкостью метастабильного состояния азота и вышеупомянутым непостоянством его кажущегося атомного размера, проявляющимся при переходе от одного типа нитридов к другому, существует тесная взаимосвязь. Можно представить себе, например, что атом азота, прочно связанный с титаном в TiN, и на самом деле меньше; однако при последовательном переходе от нитридов IV группы к нитридам VIII группы, т. е. к нитридам железа, происходит постепенное ослабление связи, постепенное «освобождение» атома азота, приближающее его к тому натуральному объему, который свойствен ему в свободном состоянии. Иными словами, можно считать, что атом азота в решетке этих нитридов фактически находится под высоким давлением, оказываемым силами металлической связи. Поэтому интересно было бы исследовать состояние атома азота в нитридах VII и VIII групп при очень высоких давлениях и выяснить, принимает ли он в этом случае те же размеры, что и в нитридах предшествующих групп, т. е. становится ли он опять меньше, чем атом углерода.

5.2. Нитриды отдельных металлов. Обзор

В табл. 5.1 собраны из многих источников, систематизированы и сопоставлены сведения о составе, кристаллической структуре и различных свойствах нитридов переходных металлов IV—VIII групп. В таблицу включены также сведения о нитридах элементов, расположенных слева от IV группы, а именно о нитридах скандия, иттрия, редкоземельных (например, CeN) и щелочноземельных металлов; все эти соединения очень стойки и тугоплавки. С другой стороны, переход к самым последним группам нитридообразующих элементов знаменует постепенным «вырождением» нитридов, поэтому считают, что склонность к нитридообразованию (а также и карбидообразованию) практически отсутствует уже у Co и Ni, хотя и имеются сообщения о существовании чрезвычайно неустойчивых соединений Cu_3N и Ag_3N . Однако очень большое значение в данном случае имеет давление, и применением крайне высоких давлений, по-видимому,

Структура и свойства¹⁾

Обозначения

Структурный тип (B, C, D) дан по номенклатуре Strukturberichte;

a, b, c — периоды решетки, Å;

M — число формульных единиц на элементарную ячейку;

о. ц. т.-структура — объемноцентрированная тетрагональная структура;

Металл	Нитрид	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C
Ti	IV группа			
	Возможно Ti ₃ N	Тетрагональная; a=4,92, c=5,16		Образуется по перитектической реакции ниже 1050°
	Ti ₂ N	Тетрагональная, тип «антирутил»; a=4,9452; c=3,0342		
	TiN $\leftrightarrow$	Кубическая, B1; M=4; a=4,221 (TiN _{0,45}), a=4,244 (TiN)	5,43	2950 (или 2350?)
Zr	ZrN $\leftrightarrow$	Кубическая, B1; M=4; a=4,537 (со стороны Zr), a=4,577 (ZrN _{1,0})	7,3	2980
Hf	HfN $\leftrightarrow$	Кубическая, B1; M=4; a=4,524 (HfN _{0,74}), a=4,518 (HfN _{1,0})	14,0	3310
Th	ThN $\leftrightarrow$	Кубическая, B1; M=4; a=5,1593	11,56	2630
	Th ₂ N ₃	Гексагональная, D _{5d} ; M=1; a=3,883, c=6,187	10,40	?

¹⁾ Данные по свойствам могут содержать значительную ошибку за счет наличия примеси

Таблица 5.1

нитридов переходных металлов

 $\leftrightarrow$ наличие области гомогенности; ρ — удельное электросопротивление, мком·смE — модуль упругости, кг/мм²;

СП — сверхпроводимость (при температуре ниже указанной).

Теплота образования, ккал/г-атом (при комнатной температуре и давлении 1 атм.)	Микротвердость, кг/мм ²	Другие свойства: ρ , E, СП	Замечания
			TiN имеет широкий интервал гомогенности: по имеющимся данным до TiN _{0,06} при 900° C; период решетки имеет максимальное значение при эквивалентном соотношении Ti и N
-80,4	От 1200 для TiN _{0,6} до 1900 для TiN _{0,97} при нагрузке 50 г; 8—9 по Моосу	$\rho=113$ для TiN _{0,56} , $\rho=27$ для TiN; E=8000; СП < 5,6° K	
-87,3	1510 по Кнупу при нагрузке 100 г; +8 по Моосу	$\rho=21-160$ в зависимости от состава; СП < 10° K или выше	Область гомогенности широкая, но меньше, чем у TiN
-88,2	1640 для HfN _{0,86}	$\rho=33$ для HfN _{0,86}	Область гомогенности меньше, чем у ZrN (см. табл. 5.4)
-310			

кислорода или неучтенных отклонений от стехиометрии.

Металл	Нитрид	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C
V	V группа (V ₃ N?)V ₂ N $\longleftrightarrow$	Г. п. у. (атомы N распределяются упорядоченно); $M=1$; $a=2,823$, $c=4,545$ (VN _{0,48}), $a=2,839$, $c=4,560$ (VN _{0,50})		
	VN $\longleftrightarrow$	Кубическая, B1; $M=4$; $a=4,066$ (VN _{0,72}) $a=4,139$ (VN _{1,0})	6,1	2050 (или 2360?)
Nb	Nb ₂ N $\longleftrightarrow$	Г. п. у.; $M=1$; $a=3,056$, $c=4,957$ (со стороны Nb), $a=3,056$, $c=4,995$ (со стороны N)	8,31	2400
	Nb ₁₄ N ₁₁ (?) $\longleftrightarrow$	Тетрагонально искаженная решетка, B1; $a=4,385$, $c=4,310$ (со стороны Nb), $a=4,386$, $c=4,331$ (со стороны N)		
	От NbN _{0,9} до NbN _{1,0}	Кубическая, B1; $M=4$; $a=4,381 \div 4,392$		
	NbN $\longleftrightarrow$	Простая гексагональная, тип WC; $M=1$; $a=2,950$, $c=2,772$ (со стороны Nb), $a=2,958$, $c=2,779$ (со стороны N)	7,3	2050
	NbN $\longleftrightarrow$ (вторая модификация) (NbN _{0,95})	Гексагональная, B8 ₁ ; $M=2$; $a=2,968$, $c=5,535$		

Продолжение табл. 5.1

Теплота образования, ккал/г-атом (при комнатной температуре и давлении 1 атм)	Микротвердость, кг/мм ²	Другие свойства: ρ , E, СП	Замечания
	1900 для VN _{0,34} при нагрузке 50 г	$\rho=123$ для VN _{0,34}	Сообщалось о более богатой ванадием фазе с о. ц. т.-структурой (~16 ат. % N), но возможно загрязнение кислородом
-52	1520 у VN _{0,74} при нагрузке 50 г	$\rho=85$ у VN _{1,0} ; СП < 3° K	Период решетки имеет максимальное значение при 50 ат. % N
-61,4	1720 для NbN _{0,46} при нагрузке 50 г		Существование NbN со структурой B1, в отличие от TaN, может быть стабилизировано примесью кислорода Приведенные модификации „NbN“ имеют родственную структуру: вторая форма характеризуется удвоенной элементарной ячейкой; сообщалось также о третьей модификации со структурой типа γ' -MoN
-59	1396 для NbN _{0,96} при нагрузке 50 г	$\rho=40-200$ в зависимости от состава; СП < 16° K (!)	

Металл	Нитрид	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C
Ta	Ta ₂ N _↔	Г. п. у.; $M=4$; $a=3,048$, $c=4,915$ (TaN _{0,41}), $a=3,042$, $c=4,923$ (TaN _{0,5})	15,86	
	От TaN _{0,8} до TaN _{0,9↔}	Простая гексагональная, тип WC; $M=4$; $a=2,938$, $c=2,883$		
	TaN _↔	Гексагональная, B35; $M=3$; $a=5,1913$, $c=2,9100$ (TaN _{1,0})	14,34	3090
Pa	PaN ₂	Кубическая, тип CaF ₂ (C1); $M=4$ (как у UN ₂)		
Cr	VI группа			
	Cr ₂ N _↔ (интервал гомогенности невелик)	Г. п. у. (атомы N распределяются упорядоченно); $a=4,759$, $c=4,438$ (со стороны Cr), $a=4,805$, $c=4,479$ (со стороны N)		
	CrN _↔	Кубическая, B1; $M=4$; $a=4,149$	6,1	1450 (разлаг.)
Mo	~ Mo ₇ N _{3↔} (высокотемпературная «β-фаза», содержание N ~ 28 ат.%)	Г. п. т.; $M=4$; $a=4,188$, $c=4,024$		Стабильна только выше 600° C

Продолжение табл. 5.1

Теплота образования, ккал/г-атом (при комнатной температуре и давлении 1 атм)	Микротвердость, кг/мм ²	Другие свойства: ρ, E, СП	Замечания
-64	1220 для TaN _{0,58} при нагрузке 50 г	ρ=263 для TaN _{0,45} ; СП отсутствует	Известно также существование серии богатых танталом «нитридов» (вплоть до TaN _{0,05}), которые представляют собой сверхструктуры на основе твердых растворов N в Ta
-59,0	1060 для TaN _{1,0} при нагрузке 50 г	ρ=128 для TaN _{1,0} ; СП отсутствует	При высоких давлениях и высоких температурах существует г. п. к. (тип B1) модификация TaN, неустойчивая при нормальном давлении
-31	1570 для CrN _{0,47} при нагрузке 50 г	ρ=79 у CrN _{0,5} ; СП отсутствует	
-30	1083 для CrN _{0,99} при нагрузке 50 г	ρ=640 у CrN _{0,93} ; СП отсутствует	
	Твердость неизвестна	ρ неизвестно	Устойчива выше ~ 600° C

Ме- талл	Нитрид	Кристаллическая структура	Плот- ность, г/см ³	Температура плавления, °C
Mo	Mo ₂ N $\longleftrightarrow$	Кубическая, B1; $M=4$ (атомы N распределяют- ся упорядоченно?); $a=4,165$ (со стороны Mo), $a=4,169$ (со стороны N)		Выше 895° C (при 1 атм) разлагается на Mo + N
	MoN $\longleftrightarrow$	Гексагональная (атомы N распределяются упоря- дочно); $M=8$; $a=5,725$, $c=5,608$		
W	W ₂ N $\longleftrightarrow$	Кубическая, B1; $M=4$; $a=4,126$		
	WN $\longleftrightarrow$	Простая гексагональная, тип WC, $M=2$; $a=2,893$, $c=2,826$		
	WN ₂	Ромбоэдрическая; $M=3$; $a=2,89$, $c=16,40$		
U	UN	Кубическая, B1; $M=4$; $a=4,8897$	14,32	2650 (при дав- лении выше 2,5 атм 2850° C)

Продолжение табл. 5.1

Теплота образования, ккал/г-атом (при комнат- ной темпера- туре и давле- нии 1 атм)	Микротвердость, кг/мм ²	Другие свойства: ρ , E , $СП$	Замечания
-19,5	Твердость неиз- вестна	$СП < 5^\circ K$	
	То же	$СП < 12^\circ K$	Вторая гексагональная мо- дификация MoN, обнару- женная с помощью элек- тронной дифракции, ве- роятно, метастабильна и существует только в по- верхностных слоях
-17	» »	ρ неизвестно	Имелись сообщения о су- щественности другой мо- дификации W ₂ N (простой кубической), однако они не подтвердились; веро- ятно, эта форма стабили- зируется кислородом
	» »	$\rho=9$	Решетка WN дефектна [по азоту; в вакууме WN раз- лагается до W ₂ N. Обна- руженная ранее структу- ра WN ₂ была недавно под- тверждена; она имеет сходство со структурой UN ₂ ; «MoN ₂ », аналогич- ная «WN ₂ », отсутствует
	580 по Кнупу при нагрузке 100 г	$\rho=208$	UN химически устойчивее, чем UC; эвтектика U—UN при 1130° C

Металл	Нитрид	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С
U	Две модификации $\begin{cases} \text{U}_2\text{N}_3 \leftrightarrow \\ \text{U}_2\text{N}_3 \leftrightarrow \end{cases}$	О. ц. к., тип Mn_2O_3 (D53); $M=16$; $a=10,68 \div 10,58$ ($\text{UN}_{1,75}$) Тригональная, тип La_2O_3 (D52); $a=3,700$, $c=5,826$	11,24	Точка превращения $\sim 1120^\circ \text{C}$
	$\text{UN}_2 \leftrightarrow$	Кубическая, тип CaF_2 (C1); $M=4$; $a=5,301$	11,73	
VII группа				
Mn	$\text{Mn}_4\text{N} \leftrightarrow$ (небольшая)	Г. ц. к., тип Fe_4N (атомы N распределяются упорядоченно); $M=1$; $a=3,852$ (со стороны Mn), $a=3,868$ (со стороны N)		
	$\text{Mn}_5\text{N}_2 - \text{Mn}_2\text{N}$ (широкая область гомогенности)	Г. п. у. (атомы N распределяются неупорядоченно); $M=1$; $a=2,779$, $c=4,529$ (со стороны Mn), $a=2,834$, $c=4,537$ (со стороны N)		Разлагается выше $\sim 900^\circ \text{C}$
	$\text{Mn}_3\text{N}_2 \leftrightarrow$ (небольшая) ~ 38 ат. % N	Г. ц. т. (дефектная); $a=4,202$, $c=4,039$ (со стороны Mn), $a=4,215$, $c=4,137$ (со стороны N)		

Продолжение табл. 5.1

Теплота образования, ккал/г-атом (при комнатной температуре и давлении 1 атм)	Микротвердость, кг/мм ²	Другие свойства: ρ , E, $\sigma_{\text{П}}$	Замечания
			С UN_2 дает ограниченный твердый раствор; растворимость сильно зависит от давления. При высоких давлениях $\text{U}_2\text{N}_3 \rightarrow \text{UN} + \text{UN}_2$
-30,3		Ферромагнетик (точка Кюри 470°C)	Широкая область твердых растворов N в Mn; N стабилизирует γ -Mn; при закалке возникают тетрагональные искажения; при высоких температурах вместе с γ -Mn возникает Mn_4N
-48,2			Область гомогенности Mn_2N простирается от 28,4 до 34,6% N
			Азот в Mn_4N распределяется упорядоченно, в Mn_2N и Mn_3N_2 — неупорядоченно

Ме- талл	Нитрид	Кристаллическая структура	Плот- ность, г/см ³	Температура плавления, °C
Mn	Mn ₆ N ₅ ↔	Г. ц. т.; $a = 4,2234$, $c = 4,1086$ (со стороны Mn), $a = 4,2145$, $c = 4,1486$ (со стороны N)		
Re	Re ₃ N — Re ₂ N (метастабиль- ный)	Атомы металла образуют г. ц. к.-решетку; $a = 3,93$		
Np	NpN	Кубическая, B1; $M = 4$; $a = 4,897$	14,2	
VIII группа				
Fe	Fe ₄ N (γ'-фаза)	Г. ц. к. (атомы N распе- деляются упорядоченно); $M = 1$; $a = 3,791$ (со стороны Fe), $a = 3,801$ (со стороны N)	6,6	Образуется ниже ~ 700° C
	Fe ₃ N — Fe ₂ N↔ (ε-фаза, широ- кая область го- могенности)	Г. п. у. (атомы N распе- деляются упорядоченно); $a = 2,660$, $c = 4,344$ (со стороны Fe), $a = 2,764$, $c = 4,420$ (со стороны N) (однако име- ются и другие значения)	Пере- менная	
	Fe ₂ N (ζ-фаза)	Ромбическая (атомы N рас- пределяются упорядо- ченно); $a = 5,511$, $b = 8,29$, $c = 4,425$	6,4	Образуется из ε-фазы ниже ~ 500° C

Продолжение табл. 5.1

Теплота образования, ккал/г-атом (при комнат- ной темпера- туре и давле- нии 1 атм)	Микротвердость, кг/мм ²	Другие свойства: ρ, E, СП	Замечания
			Mn ₆ N ₅ — новая фаза, обра- зующаяся по перитекто- идной реакции ниже ~ 580° C; ниже 400° C стабильные нитриды Mn отсутствуют?
~ 0			
-2,6	Очень высокая твердость, по- видимому, обу- словленная об- разованием азо- тистого мартен- сита; зависит от термообработки	Ферромагнетик (точка Кюри 480° C)	Обширная область раство- римости N в γ-Fe Равновесие Fe—N сильно зависит от давления; про- межуточные стадии: N-аустенит/N-мартенсит/ /Fe ₄ N и ε-превращения
-0,9			

Металл	Нитрид	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С
Ru } Os }	Данные отсутствуют, однако наличие стабильных нитридов малово			
Pu	PuN $\longleftrightarrow$	Кубическая, B1; $M=4$; $a=4,906$	14,2	
Co	Co ₃ N $\longleftrightarrow$ (метастабильный)	Г. п. у. (атомы N распределяются упорядоченно); $a=2,663$, $c=4,360$ (со стороны Co), $a=2,66$, $c=4,358$ (со стороны N)	7,92	
	Co ₂ N	Ромбическая (как у Co ₂ C); $M=2$; $a=2,848$, $b=4,636$, $c=4,338$	6,3	
Ni	Ni ₃ N $\longleftrightarrow$ (метастабильный)	Г. п. у., тип $\epsilon = \text{Fe}-\text{N}$ (атомы N распределяются упорядоченно); $M=2$; $a=2,668$, $c=4,312$		Разлагается при $\sim 400-500^\circ\text{C}$ (в зависимости от давления)

Металлы платиновой группы

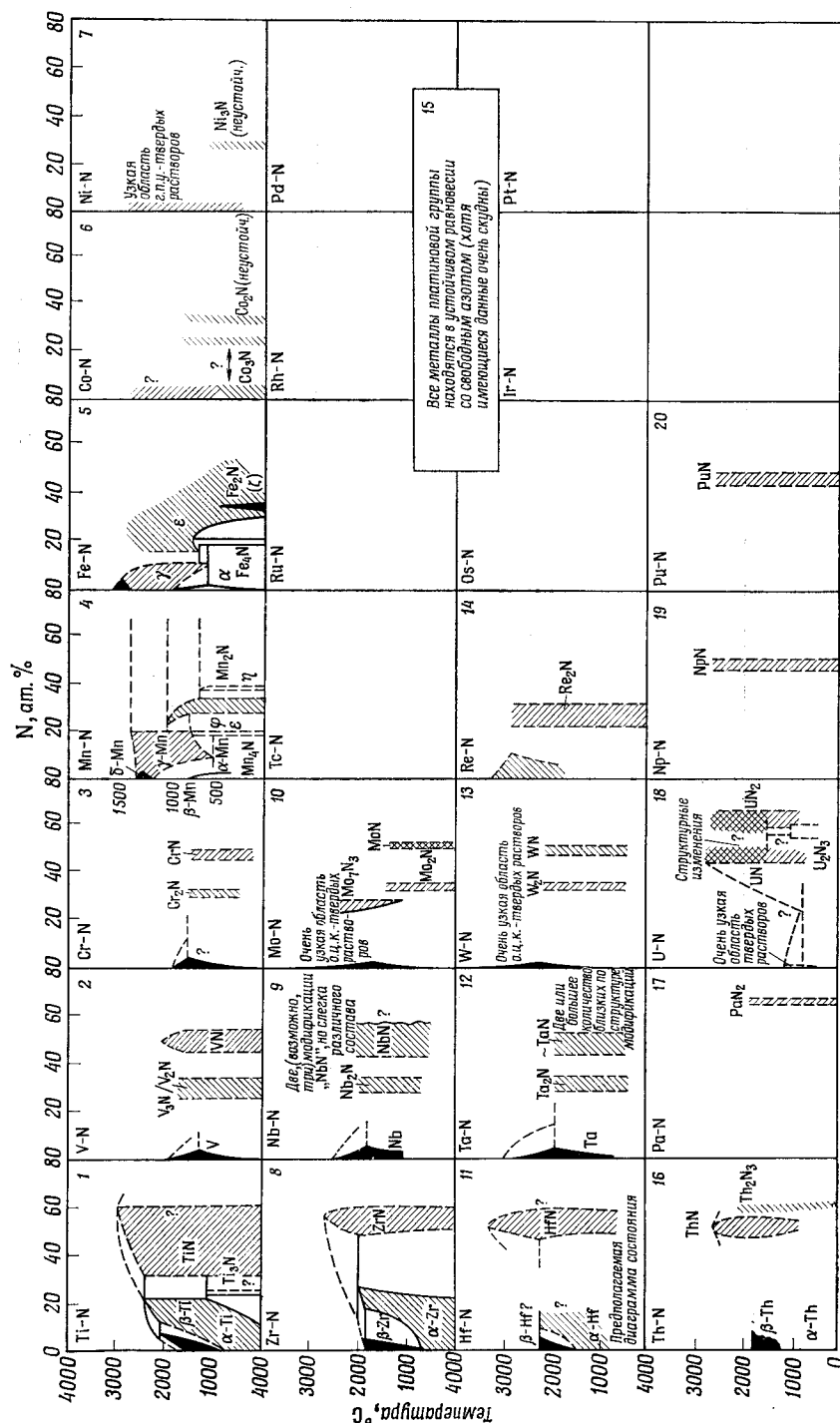
Нитриды отсутствуют, однако возможно образование нитридоподобных структур

Продолжение табл. 5.1

Теплота образования, ккал/г-атом (при комнатной температуре и давлении 1 атм)	Микротвердость, кг/мм ²	Другие свойства: ρ , E , СП	Замечания
роятно			
(-95?)			
+2			Обширная область растворимости N в α - и β -Co, но стабильные нитриды отсутствуют
0,2			Данные о существовании «Ni ₂ N» (аналогичного Co ₂ N) отсутствуют, однако существование этой фазы возможно

(Rh, Ir, Pd, Pt)

тур в поверхностных слоях (за счет адсорбции)



Фиг. 5.1. Диаграммы состояния двойных систем металлов — азот.

можно добиться стабилизации ряда новых структур нитридов этих металлов.

Очень устойчивые нитриды образуют легкие (непереходные) элементы Si, Al, Mg, B и Be, а также, возможно, щелочные металлы (например, литий), которые в данном разделе могут быть упомянуты лишь вскользь¹⁾.

Говоря о таких свойствах нитридов, как высокая твердость и тугоплавкость, приходится иметь в виду, что первое из них часто сводится на нет из-за исключительной хрупкости нитридов, а второе — из-за того, что нитриды значительно хуже сопротивляются высокотемпературному окислению, чем силициды, бориды и карбиды. Фактором, ограничивающим возможность их использования, является также высокое давление диссоциации при повышенных температурах, особенно в случае нитридов VI—VIII групп. Тем не менее нитриды представляют большой интерес, особенно как добавки к другим соединениям внедрения (они входят, например, в состав карбонитридов) и как вспомогательные фазы в высокотемпературных материалах. В частности, на примере нитридов кремния и бора, где азот с кремнием или азот с бором являются как бы равноправными партнерами по внедрению, мы убеждаемся в способности азота к поддержанию при высоких температурах прочной и устойчивой связи, которой совершенно не удастся достигнуть в случае нитридов металлов.

На фиг. 5.1 представлены диаграммы состояния металлов IV—VIII групп с азотом, расположенные в том же порядке, в котором указанные металлы располагаются в периодической системе элементов. Сведения, представленные на этой фигуре и в табл. 5.1, могут быть успешно использованы в дальнейшем, например, для сопоставления со сведениями об аналогичных системах карбидов, боридов, силицидов, окислов и гидридов.

Металлам IV группы (Ti, Zr и, вероятно, Hf) присуща способность к растворению больших количеств азота с образованием α -твердого раствора, обладающего гексагональной решеткой; благодаря стабилизирующему действию азота α -модификация устойчива вплоть до очень высоких температур²⁾.

¹⁾ Следует напомнить о высокой твердости и выдающейся тугоплавкости нитридов кремния и бора, представляющих собой так называемые «фазы взаимного внедрения» (гл. 2). Несмотря на ряд принципиальных различий, существующих между нитридами кремния и бора, с одной стороны, и нитридами металлов (TiN, например) — с другой, области их практического применения тесно между собою связаны и дополняют друг друга.

²⁾ Стабилизирующее действие азота на α -Ti настолько сильно, что при 1400° С, когда концентрация азота приближается к 25 ат.%, α -Ti представляет собой фазу с г. п. у. структурой, которую можно рассматривать и как «псевдонитрид», образовавшийся непосредственно из первичного твердого раствора. При этом расположение примерно 20% атомов азота упорядочивается, а решетка расширяется настолько [1], что ее периоды a и c становятся соответственно равными 3,03 и 5,09 Å (у чистого Ti $a = 2,9504$, $c = 4,6833$ Å). Согласно другому

Температура перитектических реакций (в системе Ti — N она достигает 2350° C) значительно выше точки плавления чистого металла. Насыщенные твердые растворы азота в α -Ti и в α -Zr можно рассматривать уже как псевдонитриды, в частности потому, что с точки зрения структуры они превосходят возникновение у металлов V группы истинных нитридов с гексагональной структурой: $V_{3-2}N$, Nb_2N , Ta_2N . Практически и пределы растворимости азота (гл. 3) в α -Ti и α -Zr приближаются к стехиометрии этих нитридов V группы. С ростом концентрации азота в любой из перечисленных систем происходит превращение гексагональной структуры в плотноупакованную кубическую по схеме α -(Ti, N) $\rightarrow$ $\rightarrow$ TiN, α -(Zr, N) $\rightarrow$ ZrN, α -(Hf, N) $\rightarrow$ HfN (ср. $V_2N \rightarrow VN$ и далее $Cr_2N \rightarrow CrN$).

Однако у тех металлов V группы, которые обладают более крупными атомами, т. е. у ниобия и тантала, дело обстоит иначе. Превращение гексагональной упаковки в кубическую у них фактически не реализуется, решетка остается гексагональной: соединения NbN¹⁾ и TaN (дефектное по азоту) кристаллизуются в простую гексагональную структуру типа WC. Таким образом, оказывается, что этот тип структуры переходит от карбидов VI группы к нитридам V группы. Помимо структуры типа WC, у мононитридов ниобия и тантала встречаются и другие формы гексагональной структуры, например типа B8 у NbN и B35 у TaN.

По природе связи соединение TiN подобно соединению TiC (обобщенная металлическая связь), но отличается от соединения TiO, характеризующегося ионной связью. Недавно это было подтверждено, исходя из электрохимических свойств [4] и ионных размеров [5], однако затем против такого положения были выдвинуты некоторые резонные возражения [6]. Азот способен растворяться в TiO и в виде ионов и в виде ковалентных атомов, но кислород может растворяться в TiN только в виде ионов.

Изучение зависимости удельного электросопротивления и микротвердости фазы TiN_{1-x} от степени отклонения от стехиометрического состава указывает на ионный характер связи в TiN_{1-x}, а не на

сообщению [2], растворимость азота в α -Ti при 900° C составляет 17 ат.%, а образующийся при этом твердый раствор является неупорядоченным. В дальнейшем этот раствор постепенно переходит [3] в Ti₂N, обладающий тетрагональной структурой антирутила. Казалось бы, что между данными работ [1] и [2] существует видимое противоречие. Однако эффект упорядочения может проявиться или не проявиться в зависимости от термообработки и степени равновесности системы. А поэтому достоверным может оказаться как упорядоченное, так и неупорядоченное состояние. Эффективным средством для решения этого вопроса является, по-видимому, метод дифракции нейтронов.

¹⁾ Предполагалось, что в данном случае ниобий образует соединения типа Nb₁₄N₁₁ с тетрагонально искаженной структурой типа B1 (табл. 5.1), однако позднее стали склоняться к мысли, что на самом деле это соединение стабилизируется кислородом и обладает составом $\sim Nb_{14}(N, O)_{11}$.

металлический, как в карбидах. Чем больше недостаток азота в структуре нитрида, тем сильнее выражен ионный характер связи. Вывод, который следует из этих наблюдений, может быть в равной степени отнесен и к другим нитридам IV и V групп, и, по существу говоря, мононитриды представляют собой как бы промежуточную стадию между монокарбидами и моноокислами.

Следует обратить внимание на широкие пределы гомогенности у всех нитридов IV и V групп. Обнаружение различных полиморфных модификаций не означает, что они непременно относятся к одному и тому же стехиометрическому составу; возможно, что сама по себе стехиометрия может несколько изменяться. Например, у соединения NbN_{0,95} (структура типа B8₁) простое чередование слоев заменяется более сложным, что приводит к удвоению периода *c* по сравнению с NbN_{1,0}. Имеются сведения о существовании у NbN третьей модификации — типа γ -MoC, и многое из того, что было сказано по поводу структуры MoC (гл. 4), можно также отнести и к NbN.

«Мононитрид» тантала характеризуется целой серией весьма близких друг другу модификаций [8], содержание азота в которых, вероятно, слегка различно¹⁾.

Важно отметить, что критическое влияние на образование той или иной структуры могут оказывать следы примесей (например, O или C); вероятно, во многих из ранних работ по изучению равновесия в нитридных системах не учитывалось присутствие примесей кислорода или углерода.

Учет влияния примесей позволил устранить ряд сомнений, касающихся системы ванадий — азот. Оказалось, например, недостоверным сообщение о присутствии в системе V — N фазы с объемноцентрированной тетрагональной (о. ц. т.) решеткой, содержащей около 16 ат.% N; на самом деле эта фаза содержит некоторое количество кислорода. Недавно опубликовано сообщение [10] об аналогичном тетрагональном искажении о. ц. к.-решетки ограниченного твердого раствора в системе Ta — N, подвергнутого закалке от высокой температуры. Можно ли такой твердый раствор рассматривать как истинный нитрид — вопрос спорный. Несомненно лишь, что состояние это метастабильно и способно изменяться в процессе отжига. Аналогичные богатые металлом «полунитриды» почти наверняка могут образовываться в ограниченных твердых растворах и других металлов IV—VI групп, хотя, как уже упоминалось,

¹⁾ Система Ta — N представляет весьма поучительный пример изменения последовательности упаковки атомных слоев в серии образующихся в ней соединений. Мы имеем здесь последовательный переход от плотной упаковки к простой и далее к сложной, «смешанной». В настоящее время открыто множество новых нитридов тугоплавких металлов, последовательность упаковки атомных слоев в решетке которых может быть задана почти по желанию с помощью термообработки или легирования (изоморфными компонентами). В несколько измененном виде это относится и к карбонитридам железа.

заклучение об образовании той или иной фазы усложняется из-за возможного влияния примесей.

Анализ кинетики взаимодействия Ta и N в интервале температур от 800 до 1300° С позволил обнаружить, что в зависимости от давления, температуры и длительности взаимодействия образуется сложная серия фаз от исходного твердого раствора азота в тантале до истинных нитридов [10]. К этой серии относятся такие фазы, как Ta₂₀N, Ta₂N, Ta_{1,25-1,41}N и TaN. Фаза Ta₂₀N по существу представляет собой слегка искаженный твердый раствор, обладающий о. ц. к.-сверхструктурой и возникающий в областях межзеренных границ. Возникновение на границах зерен таких фаз, являющихся, вероятно, метастабильными, характеризующихся высоким содержанием металлического компонента и отличных по структуре от матрицы, — важный эффект, типичный для процесса азотирования тугоплавких металлов вообще. В последующих разделах книги будет показано, что аналогичные закономерности присущи и образованию новых окислов типа NbO_x, TaO_y и т. д., также обладающих высоким содержанием металлического компонента (гл. 8). Такие сплавы с низким содержанием азота склонны к дисперсионному упрочнению. Эта склонность была подробно исследована на сплавах системы Cr — N [11]; работы аналогичного направления особенно целесообразно было бы развивать применительно к системам V — N, Ta — N, Nb — N (а также Nb — O).

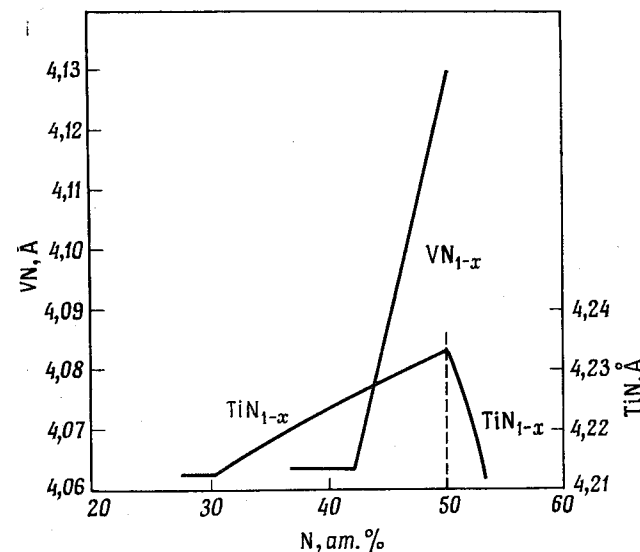
Различия между этими модификациями нитридов гораздо лучше именовать «вариациями», поскольку они заключаются лишь в изменении последовательности укладки атомных слоев в решетке. Следует думать, что образование дефектов упаковки в монокристаллах нитридов при наличии локальных искажений кристаллической решетки, обусловленных, например, вакансиями или примесными атомами, — обычное явление, и вообще вполне возможно, что эти структурные вариации настолько тесно переплетаются в объеме данного кристалла нитрида (особенно вблизи дислокаций и границ субзерен), что говорить в таких случаях о структурно «чистой» или структурно совершенной фазе не имеет смысла.

В то время как у нитридов типа M₂N область гомогенности соответствует, как правило, решетке, дефектной по азоту, у моонитридов можно наблюдать избыток как атомов металла, так и атомов азота. Изменение периода решетки в таких фазах в зависимости от содержания азота показано на фиг. 5.2 на примере соединений TiN_{1-x} и VN_{1-x}.

Среди факторов, определяющих возникновение той или иной структуры у нитридов металлов V группы, особенно важным является давление. В случае моонитрида тантала TaN, например, при давлении около 45 кбар и температуре 1400° С можно получить обычно не существующую кубическую структуру [12c], изоморфную структуре нитридов металлов IV группы (TiN и т. п.).

Таким образом, вероятно, вполне возможно, подбирая состав, давление и температуру, получать непрерывные ряды твердых растворов этой фазы высокого давления TaN_{1-x} с кубическими нитридами, стабильными при обычном давлении: TiN_{1-x}, ZrN_{1-x} или HfN_{1-x}; аналогично должны вести себя при высоких давлениях NbN_{1-x} и VN_{1-x}.

Нитриды металлов VI группы менее устойчивы и характеризуются более низкими теплотами образования, нежели нитриды металлов



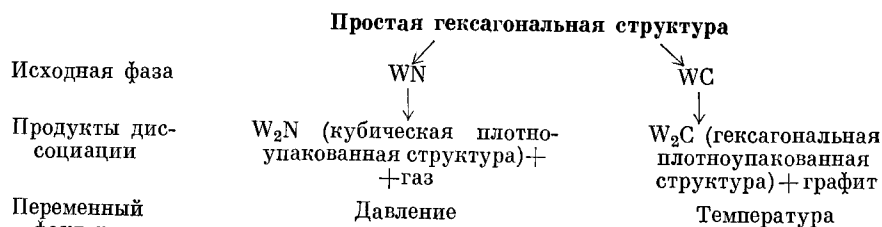
Фиг. 5.2. Изменение периода решетки моонитридов титана [12a] и ванадия [12b] в зависимости от содержания азота в интервалах гомогенности.

V и IV групп. Стоит, между прочим, заметить, что большой разброс в данных о температуре плавления, обнаруженный ранее у так называемого чистого хрома, в последующих работах связывали с присутствием азота как в твердом растворе, так и в виде нитридов. Аналогично «гексагональный» хром, существование которого считали возможным, оказался в действительности нитридом хрома.

Широко исследовалось влияние азота на свойства хрома [12, 13], причем особое внимание уделяли механизму образования выделений Cr₂N в хромовой матрице.

Хрому присуща перестройка гексагонального нитрида в кубический по той же схеме, что и у ванадия, т. е. Cr₂N → CrN. Однако у молибдена и вольфрама эта реакция, по-видимому, «перевернута», т. е. Mo₂N и W₂N имеют плотноупакованную кубическую структуру, а MoN и WN — гексагональную, но простую, а не плотноупакованную.

Интересно отметить существование в случае молибдена богатой металлом высокотемпературной «β»-фазы (фиг. 5.1), содержащей около 28 ат. % N. Эту фазу, имеющую г. ц. т.-структуру, можно рассматривать как промежуточную стадию, предшествующую образованию Mo_2N с г.ц.к.-структурой, и считать, что тетрагональное искажение ее решетки связано со значительным недостатком азота, если только в действительности эта β-форма при рассматриваемой температуре не является также кубической, превращаясь в тетрагональную лишь в результате закалки (как это имеет место, например, в случае γ-Mn). Аналогичные превращения возможны и в системе W — N, хотя до настоящего времени о них и не было никаких сообщений. Согласно недавней работе по рентгеновскому исследованию системы Mo — N [14], у MoN имеется вторая гексагональная модификация, которая слегка отличается от первой расположением атомов азота и периодами решетки. Наличие этой модификации вполне можно рассматривать как проявление тенденции к образованию структурных вариаций, характерных для NbN и TaN; возможно, что такая модификация возникает и у WN. Превращение $\text{W}_2\text{N} \rightarrow \text{WN}$ — еще один пример изменения последовательности укладки атомных слоев под воздействием вводимого азота. Напомним, что карбид вольфрама WC (модификация с простой гексагональной решеткой) при очень высокой температуре диссоциирует, давая $\text{W}_2\text{C} + \text{C}$. Нитрид вольфрама WN тоже может разлагаться (и даже более активно), но не при высокой температуре, а в вакууме на $\text{W}_2\text{N} + \text{N}_2$. Таким образом, можно построить следующую схему:

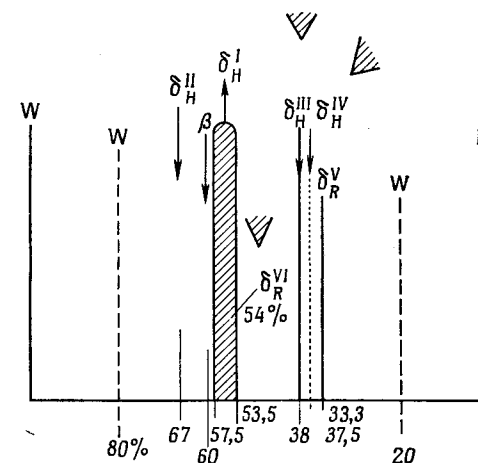


Новое явление в эволюции нитридов по мере перехода от IV групп к V и VI группам периодической системы — это возникновение динитрида вольфрама, и, не считая нитридов актиноидов, это самое высокоазотистое из известных соединений. Соединение MoN_2 не существует (но, возможно, возникает при высоком давлении?), так что WN_2 можно рассматривать как переход к нитридам урана, у которого имеется UN_2 . Уместно при этом напомнить об аналогичном переходе $\text{W} \rightarrow \text{U}$ в ряду карбидов, рассмотренном в гл. 4.

Нитрид WN_2 имеет ромбоэдрическую структуру с трехслойной упаковкой гексагональных слоев, отстоящих друг от друга на довольно большом расстоянии (5,47 Å). Атомы азота располагаются

в центрах тетраэдров, образуемых атомами вольфрама, и обуславливают заметные искажения решетки.

Природа химической связи и кристаллохимия нитридов вольфрама были рассмотрены в ряде статей советских ученых [15, 16]. В этих статьях приведена схематическая диаграмма состояния W — N (фиг. 5.3), а также некоторые более подробные сведения о фазах этой системы и их структуре (табл. 5.2). Согласно этим данным, имеется целая серия (шесть) индивидуальных нитридов вольфрама,



Фиг. 5.3. Расположение фаз в системе W — N [15] (см. также табл. 5.2).

Температурные интервалы существования не уточнены. Заштрихованные углы соответствуют высокотемпературным фазам переменного состава.

однако в структурном отношении они очень сходны и отвечают последовательному изменению типа связи от чисто металлической к смешанной ковалентно-металлической. В то время как для нитридов металлов первого большого периода (Ti, V, Cr) характерна октаэдрическая координация атомов металла, для нитридов металлов второго и третьего больших периодов (Nb, Mo, Ta, W) более характерна призматическая координация. При этом возникают структуры со сложной последовательностью укладки атомных слоев, в которых атомы металла могут занимать позиции трех кристаллографически неэквивалентных типов.

Некоторые из этих структур уже сравнимы со структурами боридов переходных металлов или сульфида молибдена. Здесь снова проявляется пограничное положение вольфрама с точки зрения химической связи с элементами внедрения; это отражается также в увеличении сложности структуры фаз в последовательности $\text{W} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{O}$ (при сходных диаграммах состояния); частично ковалентный характер связи, характерный для нитридов, получает дальнейшее развитие в оксидах.

Прежде чем покончить с тугоплавкими нитридами, кратко остановимся на структуре нитридов актиноидов (состав, некоторые свой-

Нитриды воль

Обозначение фазы	Периоды решетки, Å	Пространственная группа	Положения атомов	
			W	
			нормальные	дефектные
$\delta^I_{\text{гекс}}$	$a=2,885,$ $c=15,30 \div$ $\div 15,46,$ $c/a=5,3 \div$ $\div 5,35$	$P6_3/mmc-D_{6h}^4$	W_I в положениях 2 (c): $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4},$ $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$	W_{II} в положениях 4 (f): $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z,$ $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z, \frac{2}{3} \frac{1}{3}$ $\frac{1}{2} + z, \frac{1}{3} \frac{2}{3}$ $\frac{1}{2} - z$ при $z =$ $= 0,06$
$\delta^{II}_{\text{гекс}}$	$a=2,89,$ $c=22,85,$ $c/a=7,9$	$P\bar{3}-C_{3i}^I$	W_I в положениях 2 (c): $00z, 00\bar{z}$ при $z_I=0,0607$ W_{II} в положениях 2 (d): $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z,$ $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ при $z_{II} =$ $= \frac{1}{3} - z_I$ W_{III} в положениях 2 (d) при $z_{III} =$ $= \frac{1}{3} + z_I$	
$\delta^{III}_{\text{гекс}}$	$a=2,87,$ $c=11,00,$ $c/a=3,81$	$P6_3/mmc-D_{6h}^4$	W_I в положениях 2 (b): $00\frac{1}{4}, 00$ $\frac{3}{4}$	W_{II} в положениях 2 (a): $000, 00\frac{1}{2}$
$\delta^{IV}_{\text{гекс}}$	$a=2,89,$ $c=10,8,$ $c/a=3,73$	$P6_3-C_6^s$	W_I в положениях 2 (b): $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z,$ $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} + z$ при $z=0,625$	W_{II} в положениях 2 (b) при $z =$ $= 0,375$
$\delta^V_{\text{ромбоэдр}}$	$a=2,89,$ $c=16,4,$ $c/a=5,67$	$R\bar{3}m-D_{3d}^5$	W в положениях 3 (a): $000, \frac{1}{3}$ $\frac{2}{3} \frac{1}{3}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}$	
$\delta^{VI}_{\text{ромбоэдр}}$	$a=2,89,$ $c=23,35,$ $c/a=8,07$	$R\bar{3}m-D_{3d}^5$	W_I в положениях 3 (a): $000, \frac{1}{3} \frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}$	W_{II} в положениях 6 (c) при $z =$ $= 0,120$

ства и параметры их структуры приведены в табл. 5.1 и на фиг. 5.1). Нитриды тория (протактиния?), урана, нептуния и плутония—все тугоплавки, однако их устойчивость сильно зависит от давления.

Подобно соответствующим карбидам, эти нитриды обнаруживают большое сходство с нитридами редкоземельных металлов и в отношении состава (все соответствуют ~ 50 ат. % N), и с точки зрения

Таблица 5.2

фрама [15]

N	Приближительная формула и теоретическая плотность, г/см ³	Минимальные расстояния между атомами, Å	
		W—N	N—N
N в положениях 4 (f) при $z = -0,165$	$W_{1,15}N - W_{1,8}N,$ $\rho = 13,6 \div 15,7$	$W_I - N$ 2,16 $W_{II} - N$ 2,26	2,60— 2,62
N_I в положениях 1 (b): $00\frac{1}{2}$ N_{II} в положениях 2 (d) при $z = 0,154$	$W_2N, \rho = 12,0$	$W_I - N$ 2,88 $W_{II} - N$ 3,09 $W_{III} - N$ 2,91	2,89
N в положениях 4 (f) при $z = 0,126$	$W_{0,64}N, \rho = 11,0$	$W_I - N$ 2,15 $W_{II} - N$ 2,16	2,75
N_I в положениях 2 (a): $00z, 00\frac{1}{2} - z$ при $z = 0,25$ N_{II} в положениях 2 (b) при $z = 0,25$	$W_{0,6}N, \rho = 10,63$	$W_I - N$ 2,16 $W_{II} - N$	1,67
N в положениях 6 (c): $(000, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}, \frac{2}{3} \frac{1}{3})$ $\frac{2}{3}) + 00z$ при $z = 0,1785$	$W_{0,5}N, \rho = 9,0$	W—N 2,915 3,03 3,04	1,71
N в положениях 6 (c) при $z = 0,277$	$W_{1,17}N, \rho = 13,6$	$W_I - N$ 2,13 $W_{II} - N$ 2,12	3,12

химических свойств (например, склонности к гидролизу), и по структуре.

Мононитриды ThN, UN, NpN и PuN имеют кубическую плотноупакованную структуру и (где известно) высокие температуры плавления. С увеличением содержания азота структура превращается в гексагональную (типа La_2O_3) в случае Th_2N_3 , но в о. ц. к.

(типа Mn_2O_3) в случае U_2N_3 ¹⁾. Но, может быть, наиболее интересный факт состоит в том, что в UN_2 сохраняется плотноупакованная кубическая решетка металлических атомов, как и в UN , но на этот раз структура нитрида относится к типу CaF_2 , а не $NaCl$; единственное различие между ними состоит в том, что атомы азота занимают теперь не октаэдрические пустоты, а более многочисленные, хотя и менее объемистые, тетраэдрические пустоты. Практически UN_2 можно получить только при высоком давлении азота. Возможно, что при высоких температурах могут образовываться взаимные твердые растворы $UN - UN_2$, в которых частично занятыми оказываются пустоты обоих типов. Это может, например, происходить в результате перитектоидного распада U_2N_3 при высоких температурах. Вспомним аналогичную ситуацию в системе $U - C$ (ср. фиг. 4.1а и 5.1). Структуру типа CaF_2 имеет также PaN_2 ; в случае тория динитрид, по-видимому, не существует.

Относительная «пустота» на диаграммах состояния $Np - N$ и $Pu - N$ (фиг. 5.1) не означает, что в этих системах отсутствуют другие нитриды, помимо MN , — просто в распоряжении автора нет соответствующих данных.

Интересная особенность всплывает при рассмотрении данных о температуре плавления UN . Ранее для нее было принято значение $2630^\circ C$. Однако измерения при высоких давлениях дают $2830^\circ C$. Полагают, что первое из них относилось к частично разложившемуся моонитриду, и это ставит под сомнение вообще все старые данные о температурах плавления (и других термодинамических свойствах) таких нитридов критической устойчивости. Отсюда и другой принципиальный вывод: правильность данных о любых свойствах нитридов переходных металлов последних групп должна быть проверена при высоких давлениях азота. Это относится также и к оксидам и в меньшей степени к карбидам.

При переходе к металлам VII и VIII групп в первом длинном периоде стабильность нитридов постепенно уменьшается, однако нитриды все же еще образуются. Во втором и третьем длинных периодах (металлы платиновой группы) склонность к нитридообразованию резко падает, нитриды образуются, возможно, только при очень высоких давлениях, т. е. наблюдается картина, совершенно аналогичная той, которая имела место в случае карбидов. По данным Самсонова и Верхоглядовой [7], существует кубический нитрид рения Re_2N , изоморфный W_2N ; аналогичный карбид рения отсутствует.

Характер изменения равновесия в системах металл — азот в ряду металлов $Ti - V - Cr - Mn - Fe - Co - Ni$ понятен из фиг. 5.1 и не требует особых пояснений. Более сложный характер систем

¹⁾ Здесь необходимо отметить изоморфизм некоторых из этих нитридов типа M_2N_3 с известными оксидами, который в случае карбидов еще не реализуется.

$Mn - N$ и $Fe - N$ является непосредственной основой их большой технической важности. По существу он обусловлен возрастающей неустойчивостью положения атомов азота в металлической решетке рассматриваемых нитридов и постепенным стиранием границы между твердым раствором со стороны металла и истинным нитридом (проявлением этой тенденции является образование азотистого мартенсита и возникновение связанных с этим эффектов; см. ниже).

Азот обуславливает стабилизацию г. ц. к.-структуры железа, марганца и никеля; отсюда — большая растворимость азота в этих фазах. После насыщения растворение азота как бы «продолжается», хотя и в иной форме — на основе фаз Mn_4N и Fe_4N , все еще имеющих г. ц. к.-структуры, но уже упорядоченных. Нитрид Mn_4N образуется непосредственно из г. ц. к.-γ-твердого раствора, а Fe_4N — из гексагональной ε-фазы. Этот ε-нитрид сам по себе обладает очень широкой областью гомогенности по азоту (см. диаграмму), и, возможно, его лучше рассматривать как «полунитрид» в том смысле, что его структура является как бы видоизменением структуры твердого раствора со стороны металла, заключающимся в изменении последовательности упаковки атомных слоев.

Выше о подобных явлениях уже упоминалось при рассмотрении стабильных нитридов первых групп переходных элементов (IV—VI группы); в данном случае эта тема получает дальнейшее развитие в смысле непрерывности перехода между соединениями и твердыми растворами на основе исходного металла. Другим следствием наличия этих в значительной мере нестабильных состояний является сильная зависимость кинетики взаимодействия компонентов в системе $Fe - N$ от давления и выделение свободного азота, например в вакууме.

Нитриды кобальта и никеля Co_3N , Ni_3N и Co_2N разлагаются при сравнительно низких температурах, а также при пониженном давлении. В структурном отношении переходы $Co \rightarrow Co_3N$ и $Ni \rightarrow Ni_3N$ по-прежнему соответствуют изменению последовательности упаковки кубического типа на гексагональную с упорядоченным расположением атомов азота. Нитрид Co_2N изоморфен карбиду Co_2C (ромбическая структура, см. гл. 4). «Гексагональная модификация» никеля, как было показано в работе [18], в действительности является нитридом Ni_3N , изоморфным ε- Fe_3N . Следует добавить, что существует также нестабильный нитрид меди Cu_3N , имеющий, вероятно, структуру типа ReO_3 ; он разлагается (при атмосферном давлении) при температуре выше $300^\circ C$.

С помощью нейтронографии было установлено [19], что элементарную ячейку Mn_4N можно представить в виде г. ц. к.-ячейки из атомов Mn , в центре которой расположен атом N ; аналогичную структуру имеет Fe_4N [20].

В работе [21] указывалось, что среди чистых переходных металлов железо характеризуется рядом аномалий; в частности, оно не кри-

сталлизуется в отличие от рутения и осмия — металлов той же группы — в гексагональной плотноупакованной структуре (что отмечалось в теории их кристаллических структур [22]). Образование г. п. у.-ε-(Fe, N), можно считать, исправляет эту аномалию. Электронное строение атома N таково, что он является эффективным агентом, способным поглощать 3d-электроны атомов Fe и тем самым способствовать возникновению у железа г. п. у.-структуры, как в случае рутения и осмия. Можно добавить, что аналогично действует азот и в случае марганца, способствуя кристаллизации его в структуру, которой обладают его тяжелые аналоги — технеций и рений. Стабилизирующее действие азота на г. ц. к.-структуру в случае марганца и железа согласуется с существованием г. ц. к.-модификаций уже у элементарных Co, Rh, Ir, Ni, Pd и Pt.

В целом нитриды переходных металлов отличаются широкими областями гомогенности (разд. 5.4). Кроме того, в случае некоторых нитридов, например NbN, TaN, существуют целые наборы очень близких по структуре аллотропных модификаций, различающихся, как правило, лишь величиной одного из параметров элементарной ячейки; эти различия обуславливаются незначительными искажениями структуры, например изменением последовательности упаковки атомных слоев, причем разные модификации в общем случае отвечают различному составу: изменения структуры вызываются расхождениями в содержании азота.

Устойчивость нитридов уменьшается в порядке Cr → Mn → Fe → Co → Ni; в том же порядке возрастает трудность их приготовления. Так, нитриды металлов IV—VI групп можно получить просто азотированием путем нагрева металла в атмосфере газообразного азота, нитриды же Mn, Fe, Co и Ni — только в аммиаке (или, с трудом, в азоте при повышенном давлении). Другими словами, в данном случае атомы азота для того, чтобы попасть в междоузлия металлической решетки, должны существовать в атомарном, а не молекулярном виде. (С нашей, «философской» точки зрения, это можно выразить, сказав, что в NH₃ один потенциально межузельный атом — атом водорода — действует как вспомогательная сила, временно удерживая другой потенциально межузельный атом — атом азота — в возбужденном состоянии, отвечающем наличию нескольких связей; это обеспечивает проникновение атомов азота в металлическую решетку. Такая помощь атомам азота требуется, по-видимому, только в случае плотных металлических решеток — Fe, Co и т. д.; в случае же более рыхлых решеток — Ti и т. д. — необходимости в ней нет).

В общем случае кристаллические структуры нитридов таковы, что атомы металлов в них образуют или те же самые решетки, что и в случае чистых металлов, т. е. кубические или гексагональные плотноупакованные, или очень сходные с ними. В нитридах Fe, Co и Ni атомы N имеют тенденцию располагаться упорядоченно, а не беспорядочно, как в более тугоплавких нитридах. Хотя взаимные

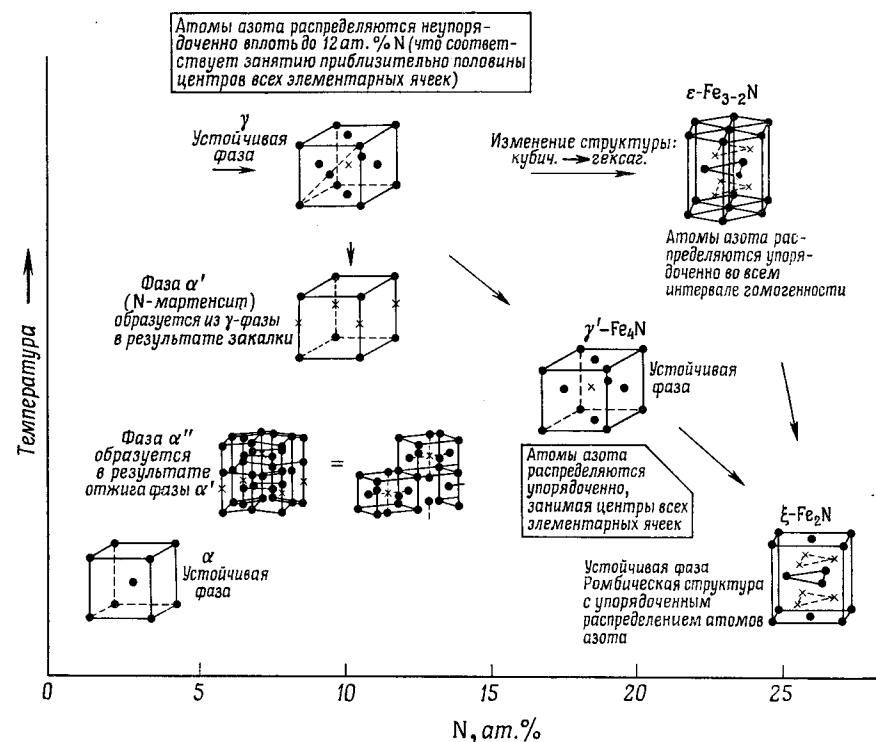
связи N — N в нитридах (как и C — C в карбидах) еще не образуются, как это имеет место в случае боридов и силицидов, такое правильное расположение («упорядочение») атомов азота в нитридах, вероятно, можно рассматривать как обусловленную энергетическими причинами первую стадию процесса образования неметаллических связей.

Разложение нитридов (при нагреве или при пониженном давлении) можно в этом смысле рассматривать как разрыв (уже слабых) связей азот — металл. Дальнейшими стадиями являются сегрегация атомов азота в виде кластеров (пока еще в решетке нитрида), затем образование связей N — N (объединение атомов в молекулы) и наконец выделение газообразного азота на дислокациях, границах зерен, в пустотах и на поверхности. Вместе с изменением состава протекает и изменение структуры нитрида — образуется низший нитрид (с иной последовательностью упаковки атомных слоев) или первичный твердый раствор.

Кинетика этого процесса выделения азота была исследована в ряде (в настоящее время ставших классическими) работ Джека, в частности на примере сплавов Fe — N со структурой г. п. у.-ε-фазы [18]. Благодаря наличию широкой области гомогенности (фиг. 5.1) выделение азота в данном случае не приводит к значительным изменениям структуры; изменяются лишь периоды решетки. Скорость выделения свободного азота зависит от скоростей трех последовательных процессов: 1) диффузии атомов N через решетку к пустотам или свободной поверхности, 2) объединения атомов N в молекулы, адсорбированные на внутренних или внешних поверхностях, и 3) десорбции образовавшихся молекул. Лимитирующей ступенью, определяющей общую скорость выделения, является второй процесс: он протекает гораздо медленнее, чем диффузия и десорбция.

Важность работ Джека по исследованию структуры и кинетики превращений в нитридах железа такова, что, хотя выше, в гл. 2, мы на них уже останавливались, необходимо еще раз подчеркнуть некоторые моменты. Диаграмма состояния Fe — N дает весьма неполную картину фазовых превращений, имеющих место в этой системе, так как наряду со стабильными фазами в действительности одинаково важное значение имеют различные промежуточные стадии, не фиксируемые (хотя и подразумеваемые) на равновесной диаграмме. Так, помимо структур Fe₄N (γ'-фаза), Fe₃N — Fe₂N (область гомогенности на основе ε-фазы) и Fe₂N (низкотемпературная ξ-форма), мы имеем так называемые азотистый мартенсит, образующийся при закалке (α'-стадия) и отпуске (α''-стадия), и азотистый аустенит.

α'-Мартенсит имеет тетрагональную объемноцентрированную структуру и полностью аналогичен углеродистому мартенситу. Атомы азота в нем беспорядочно распределены по позициям, соответствующим серединам ребер элементарной ячейки, параллельных



Ф и г. 5.4. Структура фаз в системе железо — азот.

четверной оси, что приводит к возникновению в решетке железа значительных деформаций. Однако при отпуске в отличие от системы Fe — C образуется структура, промежуточная между N-мартенситом и Fe_4N (ближайшим аналогом которой в системе Fe — C является имеющий совершенно иную структуру цементит). Фаза α'' имеет большую элементарную ячейку, содержащую восемь искаженных о. п. к.-ячеек исходного мартенсита; ее периоды $a = 5,72$ и $c = 6,29$ Å, идеальная формула Fe_{16}N_2 ; атомы распределены по позициям следующим образом ($z = 0,06$): 16 атомов Fe в положениях $0,0, z; 1/2, 1/2, 1/2 - z; 1/2, 1/2, z; 0,0, 1/2 + z; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2; \pm(1/4, 1/4, 1/4); \pm(1/4, 1/4, 3/4); \pm(1/4, 3/4, 1/4); \pm(3/4, 1/4, 1/4)$; 2 атома N в положениях $0, 0, 1/4$ и $1/2, 1/2, 3/4$.

Атомы азота, следовательно, располагаются относительно редко, но упорядоченно, занимая $1/24$ всех октаэдрических междоузлий; однако до половины позиций азота может быть незанято, т. е. α'' -фаза имеет область гомогенности от Fe_8N до Fe_{16}N . Структура α'' -мартениста показана на фиг. 5.4 (в двух видах: в виде описанной боль-

шой элементарной ячейки и в виде искаженной псевдоаустенитной г. п. к.-структуры). Здесь приведены также структуры γ -Fe, Fe_4N и α -фазы. Нитрид Fe_4N (γ' -фаза), как уже упоминалось, имеет неискаженную г. п. к.-решетку из атомов железа; единственное отличие структуры этой фазы от структуры N-аустенита состоит в том, что атомы азота в ней распределены упорядоченно, занимая положения $(1/2; 1/2, 1/2)$ — в центрах элементарных кубов.

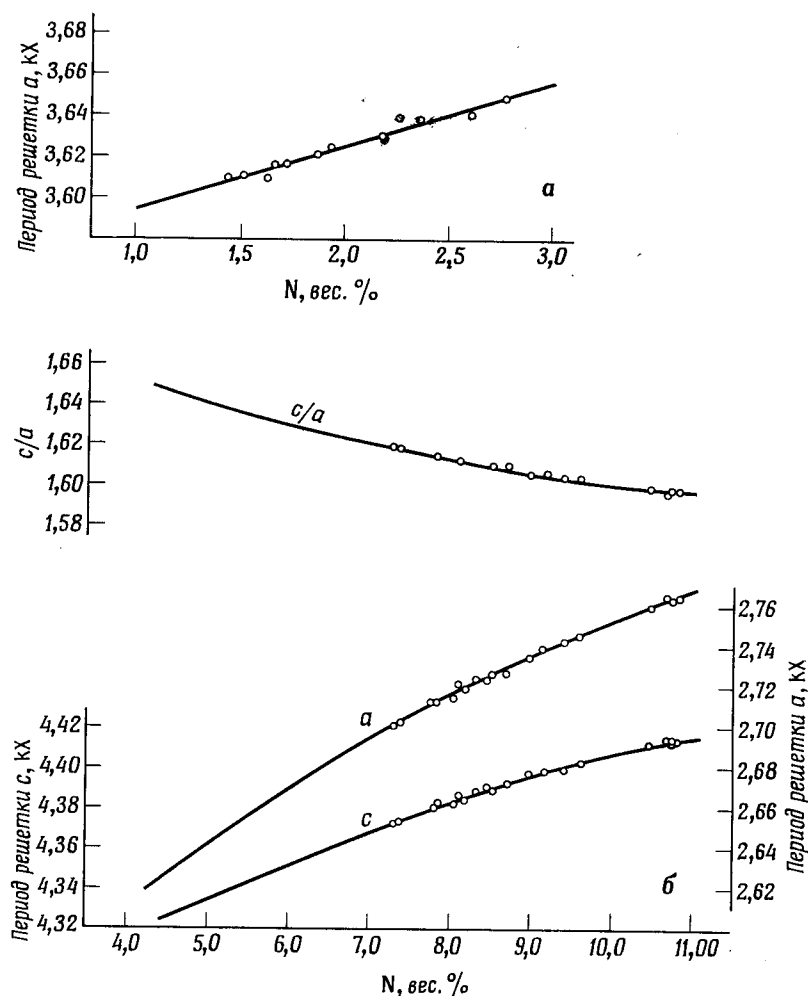
В случае гексагональной ϵ -фазы широкому интервалу гомогенности отвечают соответствующие изменения периодов решетки [24], как показано на фиг. 5.5. В ϵ -фазах состава $\sim \text{Fe}_3\text{N}$ и $\sim \text{Fe}_2\text{N}$ возникают сверхструктуры [23, 25] с периодами элементарной ячейки $a' = \sqrt{3}a$ и $c' = c$, где a и c — периоды г. п. у.-решетки Fe.

Эта сверхструктура, однако, сохраняется в модифицированном виде во всем интервале существования ϵ -фазы. Джек считает, что основной структурной единицей решетки ϵ -фазы, исходя из которой можно объяснить все стадии упорядочения, является ячейка с периодами $a' = 2\sqrt{3}a$ и $c' = c$. Позднее [21] образование г. п. у.-Fe — N-структуры было объяснено на основе представлений о гибридных связях.

Ромбическую структуру низкотемпературной ζ -фазы (Fe_2N) можно рассматривать как искаженную модификацию решетки ϵ -фазы. Увеличение числа атомов N в элементарной ячейке вызывает небольшие смещения атомов Fe. Упаковка атомов азота в ζ -фазе более плотная: упорядоченно расположенные вакантные места, имеющиеся в решетке ϵ -фазы, в ζ -фазе заполнены атомами азота. Если описывать структуру ζ -фазы, исходя из псевдогексагональной элементарной ячейки, этой структуре необходимо приписать периоды $a' = 4\sqrt{3}a$ и $c' = c$.

Таким образом, мы имеем последовательные изменения периодов решетки, обусловленные упорядочением в расположении атомов азота в гексагональной решетке из атомов железа, причем период a' меняется от $a\sqrt{3}$ до $4a\sqrt{3}$, а период c' остается постоянным, равным c . Наличие в решетке этих нитридов упорядоченно расположенных вакансий само по себе является важным фактором, поскольку оно оказывает влияние на диффузию межузельных атомов и на другие физические свойства. Эти эффекты имеют громадную техническую важность; они позволили понять, в частности, суть процесса поверхностного упрочнения путем азотирования. Ниже мы вернемся к этому вопросу еще раз (разд. 5.6).

Исследование магнитной структуры Mn_4N и Fe_4N с помощью дифракции нейтронов [19, 26] показало, что в общем случае увеличение концентрации вакансий по азоту приводит к уменьшению магнитного момента насыщения. Известно, что и магнитный момент г. п. к.-металлической решетки критическим образом зависит от содержания межузельных атомов азота. Наличие сверхструктуры атомов



Ф и г. 5.5. Изменение периодов решетки в зависимости от содержания азота [24].
а — в азотистом мартенсите (г. ц. к.-структура); б — в ϵ -фазе (г. п. у.-Fe — N-фаза).

азота в Fe_4N было установлено также на основании анализа интенсивности рентгеновских линий.

Большая работа была проведена по исследованию механизма выделения нитрида железа Fe_4N в феррите. С помощью методов электронной микроскопии и электронной дифракции было показано, что при выделении (метастабильного) очень низкоазотистого «нитрида» Fe_3N наблюдается резко выраженная преимущественная ориен-

тация его пластинок вдоль плоскостей (100) решетки исходного феррита [27, 28]. Нитрид Fe_4N также выделяется в виде пластинок, закономерно ориентированных относительно решетки исходной фазы (аустенита или феррита). Такие низкоазотистые «нитриды», однако, почти определенно являются лишь временными формами существования фаз, более богатых азотом; в рассмотренном случае низкоазотистую фазу, вероятно, можно рассматривать как пересыщенную железом γ' -фазу (Fe_4N) и считать, что при отжиге концентрация N в ней достигает нормы за счет поглощения из воздуха.

В работе [29] с помощью эффекта Мёссбауэра были определены электронные конфигурации атомов Fe и N в Fe_4N и в $(\text{Fe}, \text{Ni})_4\text{N}$. Полученные данные указывают, что атомы N, располагающиеся в центрах элементарных кубов, отдают электроны атомам Fe, располагающимся в центрах граней. Эти данные говорят также о том, что при добавлении к Fe_4N никеля атомы Ni упорядоченно распределяются в подрешетке атомов Fe, занимая места преимущественно в вершинах элементарной ячейки, а не в центрах граней (см. также табл. 5.5, стр. 343). В этом факте мы можем видеть усиление тенденции к упорядочению, лишь намечающейся в случае Fe_3Ni , при добавлении азота.

Но отсюда возникает гораздо более широкий вопрос: не могут ли в принципе межузельные атомы, являющиеся донорами электронов, способствовать упорядочению в двойных сплавах переходных металлов, которые при отсутствии примесей внедрения, как правило, остаются неупорядоченными? Это касается как г. ц. к., так и о. ц. к.-металлических фаз, и в настоящее время, по-видимому, накоплено уже достаточно много фактов, подтверждающих эту возможность.

Нитрид кобальта Co_2N изоморфен [30] карбиду Co_2C , имеющему ромбическую элементарную ячейку с межузельными атомами, расположенными в октаэдрических междоузлиях подрешетки кобальта. На примере Co_2N и Co_2C ярко проявляется заметное влияние размера атомов межузельного элемента на размер атомов партнера: объем, приходящийся на один атом кобальта в решетке Co_2N , равен $14,2 \text{ \AA}^3$, а в решетке Co_2C $14,03 \text{ \AA}^3$.

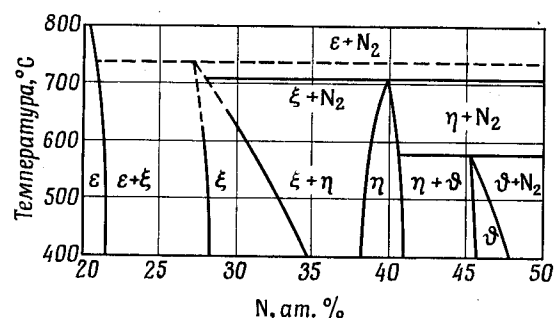
Нитриды Fe_2N и Co_2N имеют ромбическую структуру, но не изоморфны друг другу. Это обусловлено различиями в положении атомов N в г. п. у.-металлической решетке, что приводит к различной степени искажения исходной решетки. С другой стороны, Co_3N и Fe_3N (ϵ -фаза) изоструктурны (сверхструктура на основе г. п. у.-решетки металла; см. выше).

Таким образом, можно отметить, что увеличение содержания межузельного азота в Fe и Co, во-первых, приводит к стабилизации г. п. у.-структуры¹⁾, сначала вызывая образование сверхструктуры

¹⁾ Вполне возможно, что гексагональные (изоструктурные) α -Co и ϵ - Co_3N образуют непрерывный ряд твердых растворов, хотя это и не доказано.

на основе кубической плотноупакованной решетки металла в γ -Fe и γ' -(Fe, N), и, во-вторых, обуславливает искажение этой решетки, когда она оказывается «перегруженной» (пересыщенной) атомами азота, причем характер искажений в Fe и Co оказывается разным. Это буквально «перегрузка», потому что фактически эти нитриды очень нестабильны и легко выделяют свободный азот.

В недавней работе [31] по исследованию системы Mn — N были предложены некоторые уточнения диаграммы состояния (фиг. 5.6).



Фиг. 5.6. Участок диаграммы состояния марганец-азот [31].

(Для приготовления сплавов использовались амальгамы марганца.) Авторы подтвердили существование фаз Mn_4N , Mn_5N_2 и Mn_3N_2 (периоды решетки см. в табл. 5.1), но, кроме того, ими было обнаружено существование более высокоазотистого нитрида с тетрагональной гранецентрированной структурой вблизи состава Mn_6N_5 , который образуется по перитектоидной реакции при низких температурах. За исключением некоторых особенностей последовательного образования ряда структур, сходство этой диаграммы состояния системы Mn — N с диаграммой состояния Fe — N не очевидно. Интересно отметить, однако, что нитриды с содержанием азота, более высоким, чем в Mn_4N , могут образовываться только при низких температурах. Кроме того, следует указать также на непосредственное равновесие между Mn_4N и газообразным азотом при высоких температурах, которое в системах металлов следующих групп переходит в истинное равновесие между металлом и азотом (γ -Fe — N_2 и Co — N_2). По-видимому, система Mn — N требует дальнейшего уточнения аналогично тому, как это было сделано Джеком по системе Fe — N, включая экспериментальное исследование с помощью дифракции нейтронов.

5.3. Другие нитриды

Помимо нитридов переходных металлов, необходимо, хотя бы вкратце, остановиться на структуре и свойствах других нитридов, в частности на нитридах 1) редкоземельных металлов (РЗМ), металлов III группы и щелочных и щелочноземельных металлов; 2) непереходных металлов, особенно Al и легких элементов, и 3) Cu, Ag и металлов платиновой группы, т. е. элементов, «окаймляющих» в периодической системе группу переходных металлов.

1. Скандий, подобно его соседу титану, все еще образует очень стабильный мононитрид ScN, имеющий кубическую структуру типа NaCl [32] и температуру плавления 2650°C (температура плавления TiN равна 2950°C). Данные по нитридам иттрия, по-видимому, отсутствуют, хотя очень вероятно, что его мононитрид изоморфен ScN и тоже тугоплавко, как и нитриды РЗМ (табл. 5.3). Все они имеют структуру NaCl.

Нитриды щелочноземельных металлов, как и их карбиды, сильно гидролизуются. Нитриды Be_3N_2 , Mg_3N_2 и высокотемпературная форма Ca_3N_2 — все имеют кубическую структуру типа D_5 с большой элементарной ячейкой, содержащей 16 формульных единиц (периоды ячейки приведены в табл. 5.3). Нитриды Sr_3N_2 и Ba_3N_2 взаимно изоморфны, но структура их пока точно не определена. Что касается щелочных металлов, то структурные данные имеются только для Li_3N (гексагональная структура).

2. Очень стабильные нитриды ¹⁾ Al, Ga и In имеют гексагональную структуру вюрцита. Нитрид кремния Si_3N_4 существует в двух кристаллических модификациях: α и β (табл. 5.3). В последнее время он приобрел большое значение ввиду высокой жаропрочности и высокотемпературной ударной вязкости. Нитриды AlN и BN обладают высокой устойчивостью и вплоть до очень высоких температур ($> 1800^\circ\text{C}$) характеризуются низким давлением сублимации и диссоциации, так же как и Mg_3N_2 . Эти качества резко отличают их от нитридов переходных металлов, например TiN и ZrN, которые обладают гораздо большими давлениями и скоростями сублимации и разложения. Основное, что здесь следует отметить, состоит в том, что дефектные структуры TiN, ZrN и т. д. позволяют атомам азота гораздо легче выделяться из решетки и соединяться в молекулы, чем это возможно в более строго стехиометрических решетках нитридов непереходных металлов.

Теплоты образования (при 25°C) AlN, BN и Si_3N_4 , рассчитанные на основании данных об их давлениях диссоциации [34, 35], равны соответственно $-76,1$, $-59,8$ и $-176,3$ ккал/моль (ср. с данными для нитридов переходных металлов; табл. 5.1).

3. Нестабильность нитридов Cu_3N и Ag_3N (табл. 5.3) хорошо согласуется с характером изменения свойств в описанной последовательности соединений внедрения. В структурном отношении они очень сходны с γ -Fe, Fe_4N и с самими Cu и Ag (г. ц. к.-решетка); атомы N располагаются в междоузлиях металлической решетки

¹⁾ Эти нитриды, вообще говоря, не относятся к истинным соединениям внедрения, тем не менее в приведенной в конце главы литературе имеется ряд ссылок, относящихся и к AlN, BN и Si_3N_4 .

Структуры и периоды решеток нитридов некоторых элементов, «окаймляющих» группу переходных металлов в периодической системе элементов

Соединение	Период а, Å	Соединение	Структура	Периоды, Å		Соединение	Структура	Периоды, Å	
				а	с			а	с
Скандий и РЗМ (структура типа NaCl)	4,45	Щелочно-земельные металлы	Кубическая структура типа D_5	8,15	3,665	Другие металлы I—IV групп	Гексагональная структура типа B_4 (юрцит). Две формульные единицы на элементарную ячейку	3,110	4,975
ScN ¹⁾	5,301	Be_3N_2		9,97		AlN		3,19	5,18
LaN	5,02	Mg_3N_2	Гексагональная структура, тип не идентифицирован	11,42	—	GaN	Кубическая структура типа D_5 (как Mg_3N_2 и т. д.)	3,54	5,70
CeN	5,167	$\alpha-Ca_3N_2$		—		InN		—	—
PrN	5,151	$\beta-Ca_3N_2$	Щелочные металлы	—	—	ZnN	Две гексагональные модификации: α β	—	—
NdN	—	Ba_3N_2		—	3,890	Si ₃ N ₄	Изоморфизм Si_3N_4 Гексагональная графитоподобная структура, а также структура типа сфалерита	—	—
PmN	5,046	Li_3N	Гексагональная структура (нестабильная). Одна формульная единица на элементарную ячейку. Аналогичную структуру имеют, вероятно, Na_3N , K_3N и т. д.	—		Ge ₃ N ₄ BN	Кубическая структура типа анти-ReO ₃	7,753	5,618
SmN	5,014			—		Cu ₃ N		7,606	2,909
EuN	4,999			—		Ag ₃ N	Г. ц. к.-структура	4,379	—
GdN	4,933			—					
TbN	4,903			—					
DyN	4,874			—					
HoN	4,839			—					
ErN	4,809			—					
TmN	4,786			—					
YbN	4,766			—					
LuN	—			—					

1) YN имеет, вероятно, такую же структуру.

упорядоченно, хотя в случае Si_3N_4 данные не очень надежны. У металлов платиновой группы нитриды отсутствуют; в случае рения известен нитрид Re_2N , аналог W_2N .

Следует заметить, что образования нитридов можно ожидать даже у последних элементов рядов переходных металлов при высоких давлениях и в тонких пленках. Количество имеющихся данных, однако, очень невелико.

5.4. Отклонения от стехиометрии в нитридах

Нитриды переходных металлов, обладающие кубической или гексагональной плотноупакованной структурой, как уже упоминалось выше, весьма склонны к образованию дефектных решеток. Поэтому целесообразно попытаться сравнить имеющиеся по этому вопросу данные, как это было сделано в случае карбидов (гл. 4). Здесь существуют, правда, две трудности: одна обусловлена малочисленностью данных, другая связана с возможным наличием в исследованных материалах других элементов внедрения помимо азота в виде примесей внедрения. Об этом все время необходимо помнить.

Соответствующие данные сопоставлены на фиг. 5.7 и в табл. 5.4 (ср. с данными по карбидам, фиг. 4.3 и 4.19). Приведенные значения

Таблица 5.4

Области гомогенности нитридов переходных металлов IV—VIII групп периодической системы элементов

Система	Идеальная формула	Максимальная протяженность области гомогенности на основе данной плотноупакованной структуры	
		N, ат. %	в формульном выражении
IV группа			
Ti—N	TiN	27—52 (?)	TiN _{0,38} —TiN _{1,2}
Zr—N	ZrN	46 (?) — > 50	ZrN _{0,55} —ZrN _{1,0} при 1500° C
Hf—N	HfN	Неизвестна, но не равна нулю	HfN _{0,74} — > HfN _{1,1}
Th—N			
V группа			
V—N	V ₂ N	27—30 (?)	VN _{0,48} —VN _{0,50}
Nb—N	VN	41,5 — > 51	VN _{0,72} —VN _{1,0}
	Nb ₂ N	28,5—33,3	NbN _{0,40} —NbN _{0,50}
	ε-NbN	44,5—47,5 (?)	(Серия политипов, структура которых зависит от состава)
Ta—N	Ta ₂ N	29,1—33,3	TaN _{0,30} —Ta ₂ N _{0,50} (при 2000° C)
	TaN	44,5—47,5 (?)	TaN _{0,98} —Ta _{1,0} (серия политипов, структура которых зависит от состава). ε-TaN отвечает составу 50 ат. % N

Продолжение табл. 5.4

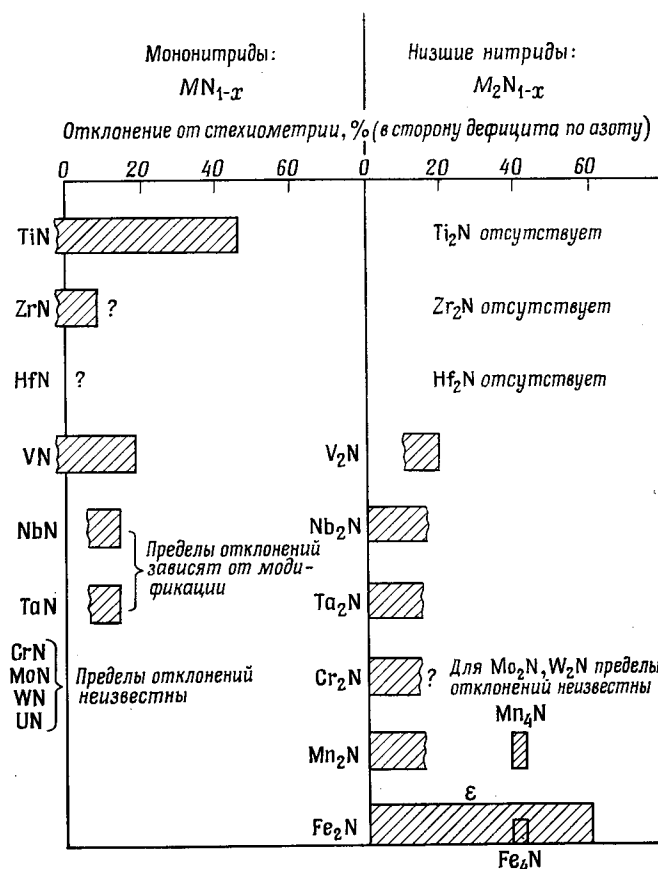
Система	Идеальная формула	Максимальная протяженность области гомогенности на основе данной плотноупакованной структуры	
		N, ат.%	в формульном выражении
VI группа			
Cr—N	Cr ₂ N	32 (или 27,5?)—33,3	Данные о существовании CrN отсутствуют ~28; высокотемпературная β-модификация
Mo—N	CrN		
	Mo ₂ N MoN	30—33,3	
W—N		Область гомогенности мала, точные границы неизвестны	
U—N		Точные данные отсутствуют (см. фиг. 5.3)	
		Точные границы неизвестны. Вероятно, при высоких температурах область гомогенности имеет значительную протяженность, при низких становится узкой (см. фиг. 5.1)	
VII группа			
Mn—N	Mn ₄ N	20,0—21,4	
	Mn ₂ N	28,4—34,6	
	Mn ₃ N ₂	~ 38—39	
VIII группа			
Fe—N	Fe ₄ N	19,0—20,6	~14—33
	Fe ₃ N—Fe ₂ N (ε-фаза)		
Co—N	} Данные отсут- ствуют		
Ni—N			

всюду соответствуют максимальным величинам безотносительно к температуре. Эти величины могут сильно зависеть от давления; приведенные значения относятся в основном к атмосферному давлению.

Никакой количественной закономерности на основании имеющихся данных пока установить не удалось. Фиг. 5.7 может служить в качестве «программы» дальнейших систематических исследований с целью установления точных границ отклонений от стехиометрии. Тем не менее изучение этих данных позволяет отметить ряд интересных особенностей.

Значительная дефектность г. ц. к.-решетки, характерная для нитридов металлов IV группы¹⁾, у металлов V группы уменьшается.

¹⁾ По крайней мере для TiN; в случае ZrN и HfN пределы отклонений от стехиометрии изучены недостаточно, но, вероятно, тоже велики.



Фиг. 5.7. Области гомогенности нитридов переходных металлов. Везде сопоставляются максимальные значения растворимости.

Правда, можно сказать, что у последних эта дефектность частично переносится, хотя и не в такой степени, как в случае мононитридов IV группы, на низшие нитриды (типа M_2N). Мононитриды начинают отклоняться от эквиатомного состава в сторону дефицита по азоту, и одновременно усложняется их структура. Замечено, что в отличие от карбидов мононитриды металлов IV и V группы могут растворять некоторое количество избыточного азота, однако пределы растворимости изучены плохо. Эта неопределенность положения границы отклонения от стехиометрии со стороны избытка азота в богатых азотом нитридах практически отражает факт принципиальной важности, который заключается в том, что саму непрочность подрешетки из межузельных атомов азота, препятствующую дальнейшему насы-

щению ее азотом, можно рассматривать как свидетельствующую о том, что азот в этой подрешетке находится в состоянии, переходном от истинно атомарного, внутрирешеточного к молекулярному, так что атомы его в результате, например, сегрегации на границах зерен легко могут спариваться и в конечном счете выделяться в виде молекул свободного газа. Во всяком случае, положение границы со стороны избытка азота должно очень сильно зависеть от давления, и в общем-то еще неизвестно, является ли наблюдаемое растворение избыточного азота в TiN, ZrN и VN истинно равновесным эффектом или это лишь переходная стадия. Даже если эта фаза и не является равновесной, это не противоречит наличию резкого излома на кривой зависимости периода решетки от содержания азота (фиг. 5.2).

При переходе к металлам VII и VIII групп моонитриды (или эквивалентные им фазы) полностью исчезают: в соответствии с отмеченной выше тенденцией они уступают место равновесию металл — газообразный азот. Образование низших нитридов железа и марганца сопровождается восстановлением широкой области гомогенности, особенно в случае гексагональной ϵ -фазы. В этом смысле мы можем считать, что широкая область твердых растворов азота в γ -Fe (N-аустенит) является прямым продолжением этой области отклонений от стехиометрии на область г. ц. к.-структур; небольшая аномалия наблюдается лишь в области упорядоченных структур γ' (Fe_4N , Mn_4N), которые могут существовать в относительно узком интервале гомогенности.

Наличие широкой области гомогенности вблизи состава TiN (фиг. 5.2) было подтверждено недавно в работе [36], где показано, что она простирается от 30 до 50 ат. % N; характер химической связи изменяется при этом от металлического до ионного [37]. Об этом свидетельствует нелинейность кривых зависимости электросопротивления от соотношения Ti/N в случае TiN_{1-x} ; в случае TiC_{1-x} эти кривые линейны. В случае фазы стехиометрического состава температурная зависимость сопротивления имеет линейный характер, но с увеличением концентрации вакансий возникают аномалии: на кривых появляется явно выраженный максимум, положение которого зависит от содержания азота. Этот эффект приписывается изменению соотношения вкладов металлической и ионной связи в характер химической связи при изменении степени дефектности решетки.

Заметим, что если в TiC химическая связь имеет еще существенно металлический характер, в TiN она уже более ионного типа — на полпути к TiO.

5.5. Двойные системы нитридов различных металлов

Исходя из состава, структуры и устойчивости нитридов отдельных металлов, описанных выше, часто можно сделать вполне разумные предсказания относительно характера равновесия в смешанных

Таблица 5.5

Данные о двойных системах нитридов переходных металлов
НТР — непрерывные ряды твердых растворов; ОТР — ограниченные твердые растворы; ТС — тройное соединение

Система	Твердые растворы или соединения	Структура; замечания	Литература	
Ti—Zr—N Ti—Hf—N	НТР TiN—ZrN Предположительно, как и в системе Ti—Zr—N, т. е. НТР TiN—HfN	Кубическая типа NaCl (B1)	[38]	
Ti—V—N Ti—Nb—N Ti—Ta—N	НТР TiN—VN НТР ¹⁾ TiN—NbN ОТР TiN—TaN	B1 B1 B1 до ~ 10 ат.% Ta, затем две фазы: Ti(Ta)N+TaN		[39b]
Тройные соединения в приведенных выше системах отсутствуют				
Ti—M—N	Данные отсутствуют	M=Cr, Mo, W, U, Mn, Fe и металлы платиновой группы	[39b]	
Ti—Co—N	ТС Ti ₇ Co ₃ N ₁₀ (т. е. стехиометрического состава «MN»)	Тип WC (простая гексагональная); a=2,94, c=2,90 Å	[39b]	
Ti—Ni—N	ТС Ti ₇ Ni ₃ N ₁₀ (т. е. тоже стехиометрического состава «MN»)	Тип WC	[39b]	
Zr—Hf—N	Точные данные отсутствуют, но, весьма вероятно, НТР ZrN—HfN	B1	[38]	
Zr—V—N	ОТР ZrN—VN (очень узкий интервал растворимости)	B1		
Zr—Nb—N Zr—Ta—N	НТР ¹⁾ ZrN—NbN Точные данные отсутствуют; вероятно, НТР, как в системе Zr—Nb—N	B1	[38]	
Zr—M—N	Данные отсутствуют	M=Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co, Ni и металлы платиновой группы	[38]	
Hf—M—N Th—M—N	} » »	M—любой металл		
V—Nb—N				
	НТР ¹⁾ VN—NbN	B1		

¹⁾ Данные противоречивы: полная взаимная растворимость маловероятна, так как «чистый» NbN имеет г. п. у.-структуру (возможно, благодаря наличию примеси кислорода); однако область растворимости определенно велика.

Система	Твердые растворы или соединения	Структура; замечания	Литература
V—Ta—N	ОТР VN—TaN; TC отсутствуют	B1 до ~ 25 ат.% Ta	[39b]
V—M—N	Данные отсутствуют	M = Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co, Ni и металлы платиновой группы	
Nb—M—N	Данные отсутствуют (хотя твердые растворы (Nb, Ta)N определено должны существовать)	M = Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co, Ni и металлы платиновой группы	
Ta—Cr—N	ОТР TaN—CrN	B1 (со стороны CrN) до ~ 52 ат.%. Данные для области со стороны TaN отсутствуют	[39b]
	TC «X»	Структура неизвестна. Сосуществует с TaN; фаза неподтверждена (?)	[39b]
Ta—Mn—N	Два TC: 1) соединение, аналогичное фазе «X» системы Ta—Cr—N	Изоморфно фазе «X»	[39b]
	2) соединение приблизительного состава Ta ₃ MnN ₄	Гексагональная структура; ни Ta в Mn ₅ N ₃ , ни Mn в TaN _{0,8-0,9} не растворимы, однако Mn заметно растворим в TaN (ε-фаза) (до 10 ат.%), что обуславливает аномальное расширение его решетки	[39b]
Ta—Fe—N	TC ~ Ta ₄ Fe ₂ N ₅	Гексагональная структура, родственная Ta ₃ MnN ₄ ; Ta нерастворим в нитридах Fe	[39b]
Ta—Co—N	TC Ta ₄ Co ₂ N ₅	Изоморфно Ta ₄ Fe ₂ N ₅	[39b]
Ta—Ni—N	TC Ta ₄ Ni ₂ N ₅	Изоморфно Ta ₄ Fe ₂ N ₅ (т. е. Fe, Co и Ni полностью взаимозамещаемы в этой фазе)	[39b]
Ta—M—N	Данные отсутствуют	M = Mo, W, U и металлы платиновой группы	[39b]
Cr—Mo—N	TC «CrMoN _x »	Гексагональная структура; возможно тройное соединение на основе структуры двойного соединения	[40]

Система	Твердые растворы или соединения	Структура; замечания	Литература
Cr—Mn—N	(Cr, Mn) ₂ (или 3) N	Гексагональная структура со сверхструктурой типа Cr ₂ N; возможно, твердый раствор на основе Cr ₂ N, а не TC	[41]
Cr—Fe—N	(Cr, Fe) ₂ N	Гексагональный твердый раствор на основе ε-Fe ₂ N; TC отсутствует (имеются многочисленные данные по ограниченным твердым растворам N в α- и γ-Fe)	
Cr—M—N	Данные отсутствуют	M = W, U, Co, Ni и металлы платиновой группы	
Mo—M—N	TC типа ~ Mo ₃ Fe ₇ N ₄ M = Mn, Fe, Co, Ni	Структура типа β-Mn; вероятно, характерна и для других нитридов, содержащих металлы VII и VIII групп	[42]
Mo—Co—N	TC Mo ₈ Co ₂ N ₁₀ (т. е. стехиометрического состава MN)	Тип WC; возможно, взаимная растворимость с MoN	[39b]
Mo—Ni—N	TC Mo ₈ Ni ₂ N ₁₀	Тип WC	[39b]
W—M—N	Данные отсутствуют	M = U, Mn, Fe, Co, Ni и металлы платиновой группы	
U—M—N	» »	M — любой металл	
Mn—Fe—N	НТР Mn ₂ N—Fe ₄ N	Г. ц. к., упорядоченная	[43]
Mn—M—N	Данные отсутствуют	M = Co, Ni и металлы платиновой группы	
Fe—Ni—N	Широкие области гомогенности на основе Fe ₄ N[(Fe, Ni) ₄ N] и Fe ₃₋₂ N (ε-фаза) [(Fe, Ni) ₃₋₂ N]; возможно, НТР при условии стабилизации фаз со стороны никеля	Г. ц. к и г. п. у.; сосуществуют в γ-матрице; M ₄ N и твердые растворы [Fe ₃ N—Ni ₃ N] (ε-фаза) образуют двухфазную область [вероятно, аналогично системам Fe—Co—N и Co—Ni—N]	[44]
	TC Fe ₃ NiN	Кубическая структура типа Fe ₄ N. Упорядоченно распределены не только атомы N, но также и Fe и Ni	[45]
	TC FeNiN (?)	Тетрагональная структура; a = 2,830, c = 3,713 Å. Атомы Fe и N распределены упорядоченно.	[46]

Продолжение табл. 5.5

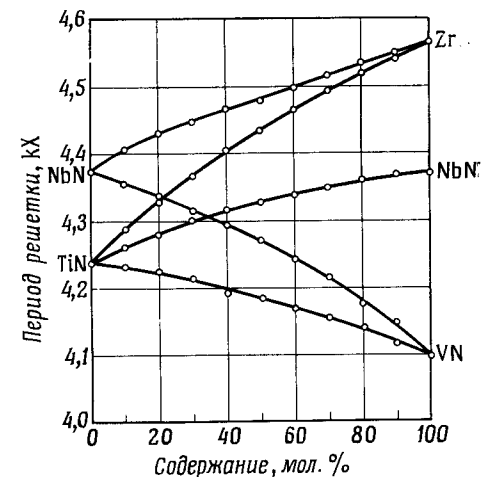
Система	Твердые растворы или соединения	Структура; замечания	Литература
Fe — Pt — N Fe — Pd — N	TC Fe ₃ PtN	В сечении Fe _{4-x} Ni _x N при $0 < x < 4$ вплоть до $x = 3,33$ существует фаза на основе Fe ₄ N (γ' -фаза), затем двойное равновесие и затем FeNiN. Г. ц. к.-фаза типа Fe ₄ N, но с упорядоченно распределенными атомами Fe и Pt; существует также аналогичная фаза Fe ₃ PdN (кубическая структура типа перовскита). Интересно отметить непрерывный ряд Fe ₄ N → Fe ₃ NiN → Fe ₃ PdN → Fe ₃ PtN	[54a]
Fe — M — N	Данные отсутствуют	M — кобальт и большинство металлов платиновой группы	
Co — Ni — N Ni — M — N	} » »	M — металлы платиновой группы	

нитридах, и эти предсказания в общем случае легко проверить экспериментально. Тем не менее к настоящему времени в этом направлении проделана лишь очень незначительная систематическая работа. Имеющиеся данные приведены в табл. 5.5.

При благоприятном соотношении атомных радиусов и валентностей металлов наличие широких областей гомогенности в случае кубических или гексагональных плотноупакованных нитридов приводит к возникновению аналогичных областей и в тройных системах. Так, например, TiN, ZrN, NbN, TaN (с их дефектными по азоту решетками) все взаиморастворимы. В тех случаях, когда различие структуры (г. ц. к. — г. п. у.) препятствует полной взаимной растворимости, как в системах TiN — TaN и ZrN — TaN, двухфазная система, вероятно, состоит из тесно переплетенных между собой областей, доменов (Ti, Ta) N и (Ta, Ti)N с самой различной последовательностью упаковки атомных слоев, а не из четко ограниченных кристаллов с чисто кубической или чисто гексагональной структурой¹⁾. Проверка этой возможности представляет интересное

¹⁾ Если только особые условия (например, получение путем спекания порошков чистых нитридов) не благоприятствуют такому разделению, но даже и в этом случае описанный эффект будет наблюдаться на поверхностях раздела.

поле для будущих электронно-микроскопических исследований. На фиг. 5.8 приведены результаты определений периода решетки для ряда таких пар моонитридов [38]. Необходимо отметить, однако, что в этой работе в противоречии с более поздними данными [39a] было обнаружено, что NbN и TaN имеют также кубическую структуру, вероятно за счет примеси кислорода. Тем не менее эти кривые обладают определенной практической ценностью, а сам факт, что простое присутствие ничтожных примесей может приводить к изоморфности нитридов и полной взаимной растворимости, позволяет по-новому подойти к рассматриваему вопросу.



Фиг. 5.8. Изменение периодов решетки смешанных нитридов переходных металлов в зависимости от состава [38].

Система VN — ZrN представляет исключение, так как в данном случае соотношение размеров атомов металлов чрезвычайно неблагоприятно для обеспечения заметной взаиморастворимости: картина, совершенно аналогична той, которая наблюдается в случае соответствующих карбидов. Это означает, что в таких тройных системах, как TiN — ZrN — VN или ZrN — NbN — VN, должна существовать область ограниченной растворимости в отличие от полной взаимной растворимости, например в системе TiN — VN — NbN.

Низшие нитриды, например V₂N, Nb₂N, Ta₂N, без сомнения, также, подобно карбидам, обладают полной взаимной растворимостью в твердом состоянии, хотя экспериментальные подтверждения этого в настоящее время, по-видимому, отсутствуют. Критическое влияние на процесс взаимной растворимости может оказывать отклонение от стехиометрии: так, избыток азота в отдельных областях решетки, например в системе V — Nb — N, может резко изменить последовательность упаковки атомных слоев (табл. 5.1) и привести, скажем, к стабилизации простой гексагональной структуры в противовес плотноупакованной.

Чрезвычайно интересно отметить, что в системах TiN — «CoN» и TiN — «NiN» были обнаружены тройные соединения со структурой типа WC, состав которых приблизительно соответствует формулам $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$ и $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ и которые имеют практически одинаковые плотности и периоды решеток: $2,74 \text{ г/см}^3$ и $a = 2,94$, $c = 2,90 \text{ Å}$ в соединении с Co и $2,74 \text{ г/см}^3$ и $a = 2,94$, $c = 2,89 \text{ Å}$ в соединении с Ni. Мононитриды Co и Ni, конечно, не существуют. Co и Ni с их маленькими атомами следует рассматривать в данном случае главным образом как поставщиков электронов для TiN; в конечном счете их эффект сводится к увеличению электронной концентрации, в результате чего решетка TiN становится как бы эквивалентной NbN или TaN, которые сами действительно имеют структуру WC. Вполне возможно, что не только Co и Ni, но и вообще металлы VIII группы, например Ru, Pd и другие представители семейства платиновых металлов, способны стабилизировать эту структуру при добавлении к нитридам металлов IV группы (Ti, Zr, Hf); экспериментально это, однако, не доказано. Соотношению $M_{IV} : M_{VIII} = 7 : 3$ в рассматриваемых соединениях, вероятно, соответствует такая же электронная концентрация, как и в нитридах металлов V и VI групп, обладающих этой же структурой.

Чрезвычайно скудные данные имеются по смешанным нитридам металлов IV—VI и V—VI групп. Можно только предполагать, что CrN дает по крайней мере ограниченные ряды твердых растворов со своим кубическим аналогом TiN, с VN, вероятно, полностью взаиморастворим, а с ZrN, скорее всего, не дает твердых растворов вообще. Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место в случае гексагональных нитридов, например Cr_2N — V_2N и т. д. Кубические нитриды Mo_2N и W_2N (структура типа NaCl), несмотря на различие стехиометрических формул, дают непрерывные ряды твердых растворов с TiN, ZrN, HfN и в условиях, благоприятных для стабилизации кубической структуры у NbN и TaN, также с этими нитридами. При этом, без сомнения, должны наблюдаться дефицит по азоту и значительные изменения периодов решетки сверхструктуры. Фактически границы областей гомогенности «мононитридных» фаз «TiN» и «ZrN» (фиг. 5.1) сами далеки от стехиометрического состава MN.

Весьма вероятно также, что NbN, TaN, MoN и WN, все имеющие простую гексагональную структуру и благоприятные атомные радиусы, образуют непрерывные ряды твердых растворов не только между собой и с WC, но также и с упомянутыми выше смешанными соединениями (Ti, Co)N и (Ti, Ni)N.

Двойные нитриды начинают появляться в системах Ta — Cr — N, Ta — Mn — N и Ta — (Fe, Co, Ni) — N [39b]. В табл. 5.5 дана их общая характеристика, а в табл. 5.6 приведены составы и структурные данные. В качестве важного момента снова необходимо отметить их гексагональную структуру, но на этот раз с последовательностью упаковки атомных слоев, промежуточной между плотной кубической

Таблица 5.6

Структура двойных нитридов [39b]

Система	Соединение	Тип структуры; периоды решетки Å; плотность, г/см ³
Ta—Cr—N	Неидентифицированная «X»-фаза $(Ta, Cr)_a N_b$	Данные отсутствуют
Ta—Mn—N	X-фаза $(Ta, Mn)_a N_b$ $Ta_3 Mn N_4$	» » Г. п. у. 1); $a = 3,023$, $c = 10,49$, расчетная плотность 13,04
Ta—Fe—N	} $Ta_2 M N_{2,5}$ ($M = Fe, Co, Ni$; полностью взаиморастворимы) $Ta_2 Fe N_{2,50}$ $Ta_2 Co N_{2,50}$ $Ta_2 Ni N_{2,45}$ Области гомогенности $M \leftrightarrow N$ невелики	Гексагональная, аналогичная $Ta_3 Mn N_4$ 1)
Ta—Co—N		$a = 5,156$, $c = 10,31$; $\rho = 12,70$
Ta—Ni—N		$a = 5,161$, $c = 10,30$; $\rho = 12,74$
		$a = 5,168$, $c = 10,36$; $\rho = 12,60$

1) Последовательность упаковки АВАСАВАС; атомы Ta и Mn располагаются упорядоченно.

и плотной гексагональной. Таким образом, даже тройные соединения не представляют ничего существенно нового: всего лишь новый вариант реализации все той же тенденции к изменению последовательности упаковки атомных слоев.

Хотя имеются сообщения, касающиеся только этих соединений на основе Ta [39b], нам представляется, что аналогичные соединения должны существовать в соответствующих системах с ниобием.

Истинные двойные нитриды, вероятно, существуют и в других (пока еще не исследованных) системах, но об этом в настоящее время можно строить только предположения. Так называемые тройные соединения $Mo_{0,8}Co_{0,2}N$ и $Mo_{0,8}Ni_{0,2}N$ со структурой типа WC являются, по всей вероятности, твердыми растворами на основе MoN, имеющего структуру типа WC.

Имеются также сообщения [47] о существовании η-нитридов M_6N , аналогичных η-карбидам, а именно Mn_3Ti_3N и Fe_3Ti_3N (без сомнения, должны существовать и многие другие). Действительно, к этому семейству недавно были отнесены такие фазы, как Nb_3Zn_3N , которая, вероятно, обладает дефектной структурой типа M_6N_{1-x} , а также характеризуется переменным соотношением M_1/M_2 , как и в случае η-карбидов.

Указанные соединения определенно являются истинными тройными соединениями с характерной структурой, и по аналогии с кар-

бидами следует ожидать, что имеются другие такие нитриды. Точно так же в случае нитридов существует, вероятно, и тенденция к образованию смешанных тройных фаз между соединениями металлов, являющихся диагональными соседями в группе переходных металлов периодической системы элементов, как это наблюдается в случае карбидов и силицидов; однако имеющиеся данные еще слишком скудные и не позволяют сделать сколько-нибудь определенных выводов.

Изоморфные смешанные нитриды металлов VII и VIII групп (Mn, Fe, Ni и т. д.), как правило, обладают взаимной растворимостью. Особенно важное значение имеют образующиеся в легированных сталях твердые растворы Mn_4N — Fe_4N (γ') и их тесная связь с азотистым аустенитом, а также твердые растворы на основе Fe_3N (ϵ -фазы). Эти фазы способны растворять значительные количества Co и Ni; правда, при этом они становятся нестабильными (за исключением высоких давлений) задолго до достижения предела растворимости. Важной особенностью таких фаз является образование сверхструктур, что характерно уже для самих металлических систем Fe — Co и Fe — Ni; в случае нитридов эта особенность проявляется еще более ярко. Так, в возникающих на основе Fe_4N фазах Fe_3NiN и Fe_3PtN атомы металлов образуют упорядоченную структуру [45], напоминающую сверхструктуры Fe_3Ni и Fe_3Pt . Не мешало бы провести исследование упорядоченной фазы «FeCoN». Сообщалось [46] о существовании фазы «FeNiN», имеющей простую тетрагональную структуру с упорядоченным (как в FeNi) расположением атомов металлов; структура эта, вероятно, получается непосредственно из структуры FeNi за счет искажений, обусловленных анизотропией внедрения атомов азота.

Вызывает удивление отсутствие данных по таким важным системам, как Fe — Ti — N, Fe — Cr — N или Fe — Co — N. (Большая работа проделана по изучению влияния азота на α - и γ -твердые растворы в легированных сталях и в азотистых мартенситах на примере таких фаз, как Fe — Cr — N, Fe — Cr — Mn — N, однако эти вопросы относятся к ограниченным твердым растворам, а не нитридам и рассматриваются в гл. 3.)

Высокая стабильность нитрида алюминия AlN приводит к тому, что особый интерес как с научной, так и с технической точек зрения приобретает система Fe — Al — N. Присутствие даже малейших следов азота в сплавах Fe — Al вызывает образование AlN, и при наличии достаточного количества азота весь алюминий переводится из твердого раствора в форму нитрида алюминия [49], так что в конечном счете в равновесии находятся AlN и Fe_4N или ϵ -(Fe, N). Хотя нитрид алюминия AlN не является соединением внедрения в строгом смысле слова, с точки зрения металловедческой (учитывая его высокую устойчивость) его можно сопоставить с нитридом титана TiN, с которым он имеет также и большое химическое сходство.

С точки зрения систематики большой интерес представляют ряды смешанных нитридов со взаимозамещениями в подрешетке металлов, например $Fe_4N \rightarrow Fe_3NiN \rightarrow Fe_3PdN \rightarrow Fe_3PtN$ и т. д., так как здесь мы имеем прогрессирующее упорядочение в расположении атомов как металлов, так и азота, приводящее в конечном счете к структуре типа перовскита ($CaTiO_3$), которая подробнее будет рассмотрена в гл. 8. В противоположность окисным перовскитам нитриды и карбиды имеют структуру «антиперовскита», т. е. атомы неметалла — N и C — занимают позиции в центрах элементарных кубов г. ц. к.-металлической решетки [50].

Среди систем типа $M - M' - N$, где M — переходный металл, а M' — непереходный, представляют интерес сплавы на основе лития (Co — Li — N, Ni — Li — N и Ti — Li — N). В этих системах были обнаружены соединения приблизительного состава $CoLi_5N_2$ и $NiLi_5N_2$ с гексагональной структурой, которые соответствуют пределу растворимости Co и Ni в Li_3N [51]. Известно также [52] соединение $TiLi_5N_3$. Работы по аналогичным системам других щелочных металлов (например, Na или K), по-видимому, отсутствуют.

В гл. 4 (стр. 270) мы останавливались на структуре так называемых H -фаз — двойных карбидов состава $M_2M'X$. Аналогичные соединения имеются и в системах нитридов. Так, известно [53] соединение Ti_2AlN с гексагональной структурой, периоды решетки которой равны $a = 2,99_4$, $c = 13,61$ Å, $c/a = 4,54_4$, т. е. близки к периодам решетки карбида Ti_2AlC , с которым оно, без сомнения, взаиморастворимо. Возможно некоторое отклонение от стехиометрии в сторону дефицита по азоту: Ti_2AlN_{1-x} . Нитриды Ti_2GeN и Ti_2SnN приготовить не удалось, но были получены [53a] следующие соединения: Ti_2GaN , Ti_2InN , Zr_2InN , Hf_2InN , V_2GaN и V_2GeN .

Можно не сомневаться, что в ближайшем будущем будут получены и исследованы и другие двойные нитриды переходных [IV, V и VI (?) групп] и непереходных металлов — аналоги соответствующих карбидов.

Сообщалось [42] о существовании двойных нитридов со структурой типа β -Mn, аналогичных карбидам (гл. 4), в системах Mo — Mn — N, Mo — Fe — N, Mo — Co — N и Mo — Ni — N. Типичная формула их $Mo_{1,3}M_7N_4$, но возможны отклонения с наличием областей гомогенности. Атомы металлов занимают определенные упорядоченно расположенные позиции, характерные для структуры β -Mn (ср. фиг. 4.17). Аналогичную структуру имеют также [53b] соединения V_3Zn_2N , V_3Ga_2N и Nb_3Al_2N (естественно ожидать образования и других комбинаций азота и переходных металлов IV — VI групп с непереходными металлами).

Как уже упоминалось, соединения, аналогичные изученным Штадельмайером двойным карбидам со структурой типа перовскита (с упорядоченной г. ц. к.-металлической решеткой), имеются и среди нитридов [54b, 55], например [53b] $Fe_3(Mg, Al)N$, Ni_3AlN

(также с Co?), $(\text{Mn, Fe, Co, Ni})_3\text{ZnN}$, $(\text{Fe, Co})_3(\text{Ga, Ge, Sn})\text{N}$, $(\text{Fe, Co, Ni})_3\text{InN}$, Co_2SnN , $\text{Ti}_3(\text{In, Te})\text{N}$. Для всех них характерны значительные отклонения от стехиометрии не только в сторону дефицита по азоту, но также в отношении пропорций металлических атомов определенного сорта в г. ц. к.-решетке перовскита.

Таким образом, основными типами изученных к настоящему времени двойных нитридов являются фазы со структурой η -карбида ($M_6\text{N}$) и β -Mn ($M_5\text{N}$), фазы со структурой перовскита ($M_4\text{N}$) и H -фазы ($M_3\text{N}$). Со временем к ним, возможно, придется добавить другие группы двойных нитридов (например, типа Cr_{23}C_6 или α -Mn?).

Помимо работ, касающихся систематического исследования рассмотренных выше тройных систем, существует значительное количество работ, затрагивающих более узкие вопросы, важные для развития специальных сплавов, например влияние легирующих металлов на растворимость азота в α -, γ - или жидком железе, выделение тугоплавких нитридов из γ -Fe (NbN [56], VN [57]) или структура азотированных поверхностных слоев.

Наконец, следует отметить возможность дисперсионного упрочнения за счет выделения нитридов в сплавах, содержащих два тугоплавких металла; в качестве примера можно привести систему Nb — Hf — N [58]. В общем случае можно ожидать, что такое упрочнение будет наблюдаться при добавлении переходного металла какой-либо из начальных групп (III, IV или V) к металлу с большим номером группы (V, VI, VII или VIII) в присутствии азота. Таким образом, выделение нитридов переходных металлов начальных групп, так же как и карбидов или окислов, можно использовать для дисперсионного упрочнения и для рафинирования сплавов.

Отсюда непосредственно вытекают особенности применения нитридов.

5.6. Применение нитридов

Нитриды, являющиеся фазами внедрения, находят практическое применение приблизительно в тех же областях, что и карбиды, однако сфера их применения более ограничена. Это ограничение связано в основном с их структурными особенностями и меньшей устойчивостью; с другой стороны, эти их особенности определяют некоторые преимущества нитридов в других областях применения, например для упрочнения металлов группы железа, где используется как раз их неустойчивость. В высокотемпературных керамических материалах или цементированных твердых сплавах нитриды находят лишь незначительное применение¹⁾, несмотря на высокие температуры плавления, так как они характеризуются очень плохим сопротивлением окислению и высокой хрупкостью. Однако

¹⁾ За исключением материалов на основе Si_3N_4 и BN.

нитриды часто неизбежно присутствуют в твердых сплавах на основе карбидов (в виде твердого раствора) и не обязательно в ущерб их свойствам. К недостаткам нитридов относятся сравнительно высокое давление диссоциации при пониженном давлении или повышенной температуре, а также плохая спекаемость. Их плохая стойкость против окисления, вероятно, объясняется, по крайней мере частично, дефектным характером их структуры и отклонениями от стехиометрии, так как это облегчает растворение кислорода: атомы кислорода могут заполнять вакансии в решетке или замещать атомы азота; последнее облегчается и меньшей прочностью связи азота по сравнению с углеродом в карбидах, а также высоким равновесным давлением азота над нитридами.

Стабильные нитриды металлов IV группы (TiN , ZrN и HfN) используются для изготовления тугоплавких изделий [59], например тиглей из тонко измельченных порошков. Такие тигли находят применение для плавления некоторых металлов, например церия, бериллия или железа, которые при плавке в тиглях из окислов загрязняются кислородом (как это имело место, согласно Кэмпбеллу [60], при работе над манхэттенским проектом). Тигли эти обладают высокой прочностью и хорошим сопротивлением тепловым ударам — снова свойство, которое может быть связано с особенностями неплотно упакованной решетки этих нитридов. На воздухе при высоких температурах эти материалы воспламеняются, поэтому их приходится использовать в среде инертных газов, в азоте или (при сравнительно низких температурах, при которых давление паров азота незначительно) в вакууме.

Тигли как из TiN , так и из ZrN нашли довольно широкое применение. Изделия из спеченного TiN обладают, правда, сравнительно высокой пористостью, однако ее можно сильно снизить с помощью добавок рутила (TiO_2). Возможно, что аналогичное применение (в небольшом масштабе) могут найти ScN , YN и нитриды редкоземельных металлов, однако какие-либо сведения об этом отсутствуют.

Нитриды металлов V и VI групп, будучи гораздо менее стабильными, не пригодны для использования в качестве керамического материала. Практически в настоящее время VN , NbN , TaN , CrN , MoN , WN и др. не находят прямого применения и используются лишь как вторичные металлургические фазы при разработке жаропрочных сплавов или специальных сталей, а также в качестве дисперсионных упрочнителей аналогично карбидам и окислам. В этом плане наиболее известен нитрид титана TiN , обычно являющийся [в виде карбонитрида $\text{Ti}(\text{C, N})$] одним из микрокомпонентов сталей, содержащих титан. Вряд ли правильно, однако, называть это «применением» нитридов, так как фактически это использование сильных нитридо- или карбидообразующих элементов для очистки сплавы от азота, распределяющегося в нем нежелательным образом. Но, вообще говоря, и для этой цели удобнее использовать не металл

IV — VI групп, а иттрий или PЗМ, которые, будучи добавлены даже в очень небольшом количестве, связывают весь растворенный в сплаве азот и действуют, таким образом, как эффективные рафинирующие агенты, обеспечивающие существенное повышение пластичности, как, например, в некоторых жаропрочных сплавах.

В случае металлов VI группы этот аспект находит яркое выражение в хрупкости «чистых» хрома, молибдена и вольфрама, которая, согласно принятой в настоящее время теории, обуславливается присутствием примесей внедрения. Особенно заметно выражен этот эффект в случае хрома: считается, что присущая хрому хрупкость обусловлена наличием азота и зарождением выделений Cr_2N ¹⁾; с целью выяснить причины хрупкости и снизить температуру перехода из пластичного состояния в хрупкое путем удаления или нейтрализации следов азота была проделана очень большая работа, особенно австралийскими учеными [61—65]. В сплавах на основе хрома, молибдена и вольфрама намеренное, контролируемое образование нитридов можно также использовать для упрочнения материалов, предназначенных для высокотемпературного применения; нитриды, однако, вследствие их нестабильности являются гораздо менее эффективными дисперсионными упрочнителями, чем карбиды и окислы.

Дисперсионное упрочнение хрома с помощью азота (за счет образования Cr_2N) является одним из наиболее положительных аспектов влияния азота, включая возможность внутреннего азотирования [66]. Обнаружено, что небольшие добавки переходных металлов III—V групп к хрому способствуют понижению температуры перехода из хрупкого состояния в пластичное определенно благодаря образованию более стабильных нитридов [67]. В сплавах на основе молибдена с помощью азотирования удалось добиться уменьшения скоростей ползучести [68].

Небольшие добавки азота к сплавам на основе Ti и Zr способствуют стабилизации гексагональной α -фазы в противовес о. ц. к.- β -фазе и вызывают тем самым нежелательные эффекты. Этот процесс можно рассматривать практически как предварительную стадию образования нитрида (гл. 2); в случае металлов V группы эта стадия переходит в образование истинных гексагональных нитридов V_2N , Nb_2N и Ta_2N .

В сплавах на основе титана азот также может очень сильно влиять на их свойства, сначала в результате образования твердого раствора, затем за счет выделения нитрида; таким образом, путем временной стабилизации так называемой ω -фазы [69] (метастабильного компонента со структурой, промежуточной между β - и α -титаном) можно

¹⁾ Вопрос о том, так ли это на самом деле, в настоящее время не решен до конца; имеющиеся данные противоречивы. Однако недавно появилась работа [65], в которой показывается, что причиной хрупкости могут быть и другие факторы.

получить максимум на кривой зависимости твердости от содержания азота. Эта фаза однако, не является истинным нитридом; она возникает на основе о. ц. к.-структуры за счет структурных искажений, обусловленных вначале добавками металлов V группы, например Nb или V, но впоследствии стабилизируется за счет межузельных атомов азота.

Однако наиболее важная область применения нитридов переходных металлов, вероятно, связана не со стабильными нитридами металлов IV—VI групп, а с метастабильными и нестабильными нитридами металлов VIII группы, образующимися при азотировании сталей и других железных сплавов. Для того чтобы убедиться в этом, достаточно вспомнить рассмотренные выше работы Джека по исследованию нитридов железа [18, 23] со всеми вытекающими из них выводами, касающимися как поверхностного упрочнения легированных сталей, так и эффектов внутреннего упрочнения.

Азотирование обычно производится при сравнительно низкой температуре (около 500° С) в аммиаке. Твердость повышается, во-первых, за счет образования твердых нитридов легирующих элементов, например Cr_2N , Mn_3N , Mo_2N или AlN , и, во-вторых, за счет образования азотистого аустенита и мартенсита и протекания различных структурных перестроек в решетках этих фаз (γ , α' и α'' ; см. выше). При более высоком содержании азота образуются Fe_4N (γ' -фаза) и твердые растворы Fe_3N — Fe_2N (ε -фазы) и возникают эффекты, обусловленные характерными для этих фаз превращениями кубической структуры в гексагональные и обратно. Процессы цементации и нитроцементации очень сходны, и механизм их протекания, подробно рассмотренный в работах Джека, в настоящее время является неизменной основой всех методов химико-термической обработки этих сплавов (более подробные сведения о процессе азотирования можно найти в литературе, приведенной в конце главы).

Очень твердые износостойчивые слои можно получить путем азотирования поверхности стальных изделий, предварительно покрытых тонким слоем молибдена или вольфрама, т. е. за счет образования главным образом нитридов молибдена или вольфрама¹⁾.

Структура азотированной стали была изучена в одной из старых работ [70] с помощью рентгеновского метода. Сильная размытость рефлексов свидетельствовала о наличии в матрице больших деформаций и искажения структуры; на поверхности был обнаружен тонкий слой нитрида. Автор предположил, что высокую твердость могли обусловить оба эти фактора, причем структурные искажения, вероятно, были более важными, нежели наличие слоя нитрида.

¹⁾ Здесь, по-видимому, открывается возможность принципиальной важности, а именно использование более стабильных нитридов металлов IV—VI групп, образующихся при поверхностной закалке сталей, в качестве замены или поддержки для метастабильных нитридов железа.

В настоящее время, однако, мы знаем, что эти два эффекта неразделимы.

В жаропрочных сталях небольшие количества азота могут улучшать сопротивление ползучести в области высоких температур. Поэтому предполагается, что с экономической точки зрения выгодно использовать небольшие добавки азота вместо дорогостоящих легирующих элементов для достижения необходимого сопротивления ползучести. Влияние азота в данном случае опять-таки обусловлено не образованием свободных нитридов, а возникновением их зародышей в исходном твердом растворе, т. е. снова равносильно созданию коттрелловских атмосфер и эффективному закреплению дислокаций (гл. 3). Тем не менее при этом намечается уже и образование пластинок нитрида, которые тоже вносят свой вклад в увеличение сопротивления ползучести, пока не наступает охрупчивание. В общем нитриды играют в этом процессе приблизительно такую же роль, что и карбиды; основное различие между ними связано с довольно высокой подвижностью атомов азота, а также с частично ионным характером связей, образуемых атомами азота.

Изучение морфологии нитридов в высокохромистых нержавеющей сталях показало, что закаляемость этих сталей обусловлена главным образом образованием г. п. у.-нитрида $(Cr, Fe)_2N$, который выделяется в виде иголок, когерентных с матрицей.

Введением азота можно повысить прочность и вязкость стали; однако один азот, без других легирующих добавок, может обусловить и хрупкость вследствие образования нитридов железа при старении. Важным приемом, который позволяет эффективно предотвратить возникновение такой хрупкости, является одновременное введение алюминия и ванадия. Выделяющиеся частицы нитридов алюминия и ванадия обуславливают дисперсионное упрочнение и препятствуют росту зерна [71].

Влияние таких нитридов на свойства сталей было предметом многочисленных экспериментальных исследований. Так, например, в сталях, слабо легированных титаном или цирконием, удалось очень сильно поднять предел ползучести путем введения чрезвычайно малых количеств нитридов [72], представлявших собой дисперсные частицы твердых растворов TiN с TiC или ZrN . Аналогичные свойства можно получить, как уже упоминалось, за счет образования мелкодисперсных частиц AlN в сталях, легированных алюминием. При этом имеет место ярко выраженный эффект задержки роста зерна, например аустенита, однако такое предотвращение роста зерна за счет дисперсных частиц нитридов — явление совершенно обычное в сплавах, и в дальнейшем оно должно получить, по-видимому, более широкое применение. Этот эффект наблюдается уже в мягких сталях; в сильно же легированных сталях, содержащих легирующие элементы, образующие прочные нитриды, он выражен гораздо резче. Например, используя этот эффект, удалось улучшить такие свой-

ства быстрорежущих сталей, как сопротивление разупрочнению при повышенных температурах и износу инструмента при резании.

В последние годы в использовании упрочняющего влияния следов азота на свойства сталей и различного рода железных сплавов были достигнуты значительные успехи. Удалось также достигнуть [73] измельчения зерна в ферросилиции за счет включений VN . В сплавах железа со значительным содержанием кремния наблюдалось образование стабильного нитрида кремния Si_3N_4 ; механизм этого процесса в какой-то мере аналогичен образованию AlN в сплавах $Fe - Al$. Исследование легированных кремнием сталей показало, что Si_3N_4 может существовать в них (в обеих своих модификациях: α и β) на совершенно равных условиях с металлическими нитридами или карбонитридами.

Введение небольших количеств титана вместе с азотом и алюминием в стали, не содержащие этих элементов, приводит к измельчению зерна и увеличению прочности за счет образования очень мелких частиц TiN или AlN [74—76].

Наконец, необходимо сказать несколько слов о применении очень нестабильных нитридов элементов группы железа. Нитриды железа, кобальта и никеля используются при изготовлении катализаторов для синтеза аммиака, например в процессе Фишера — Тропша. Здесь снова, если подходить к вопросу с широких позиций, мы видим, что даже сам факт слабости, неустойчивости связи атомов азота в решетке железа, кобальта или никеля можно использовать в практических целях — для «удержания» азота в атомарном состоянии, что облегчает последующее вступление этих атомов в реакцию ¹⁾, например, с образованием аммиака.

Таким образом, обзревая представленную выше картину строения и свойств нитридов в целом, мы видим, что особенности кристаллохимии нитридов четко отражаются в сфере их применения:

1) стабильные нитриды металлов III и IV групп используются, во-первых, в качестве керамических материалов, хотя при изготовлении из них изделий необходимо помнить о возможности улетучивания части азота при высоких температурах (или замены его кислородом и другими элементами внедрения, если они имеются, или вакансиями), и, во-вторых, в качестве дисперсионных упрочнителей или рафинирующих компонентов в сплавах металлов V—VIII групп;

2) менее устойчивые нитриды V и VI групп находят лишь ограниченное применение и в принципе обуславливают вредные эффекты (например, хрупкость хрома), хотя используются иногда и с целью улучшения свойств сплава, например для дисперсионного упрочнения некоторых сталей;

¹⁾ Эта реакция является как бы обратной по отношению к процессу, в котором аммиак используется для получения более стабильных нитридов.

3) метастабильные и нестабильные нитриды металлов VII и VIII групп, главным образом железа, играют чрезвычайно важную роль в процессах упрочнения сталей, причем наибольшее значение имеют искажения решетки и различные промежуточные превращения, например последовательное образование азотистого мартенсита, Fe_4N и Fe_3N (ϵ -фаза), а также тесное переплетение интервалов гомогенности фаз с кубической и гексагональной решетками (с соответствующими нарушениями упаковки атомных слоев и блокировкой дислокаций);

4) совершенно нестабильные, практически сразу распадающиеся нитриды кобальта и никеля (возможно, также меди, серебра и металлов платиновой группы) используются в катализаторах: в этом случае наличия слабой связи металла с атомами азота на внешней поверхности или на любых поверхностях другого рода (например, на межзеренных границах и даже на дислокациях) оказывается как раз достаточно для «удержания» атомов азота в атомарном состоянии.

Очень стабильные нитриды кремния и бора (Si_3N_4 и BN) выпадают из нашего рассмотрения, так как они не являются соединениями внедрения и обладают неметаллическими свойствами. Тем не менее о них следует сказать несколько слов, так как некоторые области их применения (в качестве высокотемпературных керамических и высокотвердых материалов, а также в качестве дисперсных фаз при упрочнении некоторых сплавов) переплетаются с областями применения металлических нитридов.

Было также обнаружено, что нитрид алюминия AlN может быть выращен (например, в электродуговой печи) в виде усов, обладающих весьма высокой прочностью. Это указывает еще на одно направление будущего использования таких нитридов — в качестве волокнистых упрочнителей в материалах. В свободном виде нитрид алюминия имеет большое сходство с карбидом кремния (карборундом) как по электронным свойствам, так и с точки зрения областей применения, например в качестве высокотемпературного керамического материала. Особенно широкое и важное применение в качестве керамического материала в последнее время нашел нитрид кремния благодаря его высокой прочности, высокому сопротивлению окислению вплоть до высоких температур и высокой ударной вязкости.

Наконец, интересно отметить, что стабильность нитридов металлов последних групп переходных элементов становится настолько низкой, что, например, в низкоуглеродистых сталях, содержащих небольшое количество азота одновременно с бором или кремнием, образуется нитрид бора BN или нитрид кремния Si_3N_4 , а не нитрид металла-основы.

Таким образом, эти нитриды имеют две основные области применения: в качестве самостоятельных фаз — керамических материалов с особыми свойствами — и в качестве вспомогательных фаз — в виде

выделений в сплавах. Например, сообщалось [76] о существовании в промышленных сталях, раскисленных кремнием, нитридной фазы кремния, которой был приписан состав «SiN» и структура которой изоморфна AlN, т. е. отличается от структуры обычного, свободного нитрида кремния Si_3N_4 . Это говорит о том, что структура и морфология нитридов могут чувствительным образом зависеть от условий, в которых происходит их образование; например, при росте из твердого раствора структура образующейся фазы в отличие от свободного роста может определяться когерентностью решеток образующейся фазы и матрицы.

То же самое справедливо и для образования тугоплавких металлических нитридов; формирующиеся таким путем метастабильные структуры могут обеспечить возможность получения новых необычных свойств на основе старых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- Nowotny H. et al., *Mh. Chem.*, **92**, 403 (1961).
- Holmberg B., *Acta chem. scand.*, **16**, 1255 (1962).
- Yurko G. A. et al., *Acta crystallogr.*, **15**, 1309 (1962).
- Phillip W., *Acta metall.*, **10**, 583 (1962).
- Pearson W. B., *Acta metall.*, **10**, 123 (1962).
- James W. J., Straumanis M. E., *Acta metall.*, **12**, 739 (1964); Phillip W., *ibid.*, p. 740.
- Самсонов Г. В., Верхоглядова Т. С., *ДАН СССР*, **138**, 342 (1961).
- Schönberg N., *Acta chem. scand.*, **8**, 199, 204 (1954).
- Gebhardt E. et al., *Z. Metallk.*, **52**, 464 (1961).
- Östhaugen K., Kofstad P., *J. less-common Metals*, **5**, 7 (1963).
- Weaver C. W., *Acta metall.*, **10**, 1151 (1962).
- a) Ehrlich P., *Z. anorg. allg. Chem.*, **259**, 1 (1949); b) Hahn H., **258**, 58 (1949); c) Giardini A. A., Kohn J. A., Paper at Amer. Crystallogr. Ass. Conf., Boulder, 1961.
- Sully A. H., *Chromium*, Butterworths, Lond., 1954.
- Троицкая Н. В., Пинскер З. Г., *Кристаллография*, **6**, 43 (1961).
- Хитрова В. И., Пинскер З. Г., *Кристаллография*, **6**, 882 (1961).
- Хитрова В. И., *Кристаллография*, **6**, 549 (1961).
- Hahn H., Konrad A., *Z. anorg. allg. Chem.*, **264**, 174 (1950).
- Jack K. H., *Acta crystallogr.*, **13**, 392 (1950).
- Takei W. J., Shirane G., *Phys. Rev.*, **119**, 122 (1960).
- Frazer B. C., в книге: «Pittsburgh Diffraction Conf.», 1956.
- Hume-Rothery W., *Phil. Mag.*, **7**, 1955 (1962).
- Altmann S. L., Coulsen C. A., Hume-Rothery W., *Proc. Roy. Soc. A240*, 145 (1957).
- Jack K. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A195**, 34 (1948); **208**, 216 (1951); *Acta crystallogr.*, **15**, 404 (1952).
- Paranjpe V. E., Cohen M. et al., *J. Metals.*, **188**, 261 (1950).
- Hendricks S. B., Kosting P. R., *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **74**, 511 (1930).
- Takei W. J. et al., *Phys. Rev.*, **125**, 1893 (1962).
- Booker G. R., *Acta metall.*, **9**, 590 (1961).
- Pitsch W., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **32**, 573 (1961).
- Shirane G. et al., *Phys. Rev.*, **126**, 49 (1962).
- Clarke J., Jack K. H., *Chem. Ind.*, **46**, 1004 (1951).

31. Lihl F. et al., *Z. Metallk.*, **53**, 715 (1962).
32. Becker K., Ebert F., *Z. Phys.*, **31**, 268 (1925).
33. Dregler L. H. et al., *J. Phys. Chem.*, Ithaka, **66**, 1556 (1962).
34. Hildenbrand D. L., Hall W. F., *J. phys. Chem.*, Ithaka, **67**, 888 (1963).
35. Pehlke R. D., Elliott J. F., *Trans. metall. Soc. AIME*, **215**, 781 (1959).
36. Самсонов Г. В., Уманский Я. С., Твёрдые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, М., 1957.
37. Самсонов Г. В., Верхоглядова Т. С., *ДАН СССР*, **138**, 342, 862 (1961).
38. Duwez P., Odell F., *J. electrochem. Soc.*, **97**, 299 (1950).
39. Schönberg N., *Acta chem. scand.*, a) **8**, 199, 208 (1954); b) *ibid.*, p. 213.
40. Beattie H. J., Ver Snyder F. L., *Trans. Am. Soc. Metals*, **45**, 397 (1950).
41. Sully A. H., Hume-Rothery W., Pearson W. B., *J. Inst. Metals*, **76**, 719 (1950); *ср.* **75**, 195 (1949).
42. Evans D. A., Jack K. H., *Acta crystallogr.*, **10**, 762 (1957).
43. Hahn H., *FIAT Rev. inorg. Chem.* 1939—1946, **11**, 70 (1948).
44. Hahn H., Mühlberg H., *Z. anorg. allg. Chem.*, **259**, 721 (1949).
45. Wiener G. W., Berger J. A., *J. Metals*, **7**, 360 (1955).
46. Arnott R. J., Wold A., *Physics Chem. Solids*, **15**, 152 (1960).
47. Kuo K., *Acta metall.*, **1**, 301, 611 (1953).
48. Stadelmaier H. H., Meussner R. A., *Mh. Chem.*, **96**, 228 (1965).
49. Norton J. T., *Trans. AIME*, **113**, 262 (1934).
50. Stadelmaier H. H., *Z. Metallk.*, **52**, 758 (1962).
51. Sachsze W., Juza R., *Z. anorg. allg. Chem.*, **259**, 278 (1949).
52. Juza R. et al., *Z. anorg. allg. Chem.*, **273**, 48 (1953).
53. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, a) **94**, 1198 (1963); b) **95**, 436 (1964).
54. Stadelmaier H. H., Fraker A. C., a) *Trans. metall. Soc. AIME*, **218**, 571 (1960); b) *Z. Metallk.*, **53**, 48 (1962).
55. Stadelmaier H. H., Yun T. S., *Z. Metallk.*, **52**, 477 (1961).
56. Smith R. P., *Trans. metall. Soc. AIME*, **224**, 190 (1962).
57. Tayeb E., Parlee N. A. D., *Trans. metall. Soc. AIME*, **227**, 929 (1963).
58. Begley R. T. et al., Plansee Seminar, vol. 5, Paper № 20, 1964.
59. Chiotti P., *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**, 123 (1952).
60. Campbell I. E., High-Temperature Technology, Wiley, New York, 1962. Техника высоких температур, ред. Кэмпбелл И. Э., ИЛ, М., 1959.
61. Sully A. H. et al., *J. Inst. Metals*, **81**, 569, 585 (1953).
62. Ductile Chromium, Symposium, ASM, Cleveland, 1957, pp. 169, 196 etc.
63. Wood W. A. et al., *Trans. metall. Soc. AIME*, **230**, 837 (1964).
64. Wilms G. R., *J. less-common Metals*, **6**, 169 (1964) (а также другие статьи).
65. Bullen F. P. et al., *Phil. Mag.*, **101**, 803 (1964).
66. Ryan N. E., Landau C. S., *J. Aust. Inst. Metals*, **8**, 273 (1963).
67. Henderson F. et al., *J. Inst. Metals*, **92**, 111 (1963).
68. Mukherjee A. K., Martin J. W., *J. less-common Metals*, **5**, 403 (1963).
69. Sperner F., Meixner J., *Z. Metallk.*, **50**, 691 (1959).
70. Wood W. A., *Phil. Mag.*, **7**, 719 (1933).
71. Metalwkg. Prod., **107**, 76 (1963).
72. Rapatz F., Frehser J., *Stahl u. Eisen*, **69**, 605 (1949).
73. Fiedler H. C., *Trans. AIME*, **221**, 1201 (1961).
74. Kubik A. et al., *Radex Rdsch.*, **6**, 739 (1961).
75. Peter W., Wiesenecker I., *Stahl u. Eisen*, **82**, 23 (1962).
76. Кремнев Л. С., Геллер Я. А., *Изв. высш. учебн. завед., Черная металлургия*, № 9, 129 (1961).
77. Arrowsmith J. M., *J. Iron Steel Inst.*, **202**, 699 (1963).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

I. Двойные системы металл — азот

- Kiessling R., Liu Y. H., *Trans. AIME*, **191**, 639 (1951). [Cr — N, W — N.]
- Rudy E., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, **92**, 415 (1961). [Ti — N, Zr — N, Hf — N.]
- Самсонов Г. В., Верхоглядова Т. С., *ДАН СССР*, **142**, 608 (1962). [Hf — N, V — N, Ta — N, Cr — N.] [Твёрдость и электропроводность.]
- Schönberg N., *Acta chem. scand.*, **8**, 627 (1954) [Zr — N]; *ibid.*, p. 213 [V — N, Cr — N]; *ibid.*, p. 208 [Nb — N]; *ibid.*, p. 620 [Ta — N]; *ibid.*, p. 199, 204 [Mo — N, W — N]
- Ti—N [1—7, 36, 37] Вайнштейн Е. Е. и др., *ФММ*, **12**, 360 (1961).
Palty A. E. et al., *Trans. Am. Soc. Metals*, **46**, 312 (1954).
Брагер А., *Acta phys.-chim. URSS*, **10**, 593 (1939); **11**, 617 (1939).
- Zr—N Domagala R. F. et al., *Trans. metall. Soc. AIME*, **206**, 98 (1956).
Baker T. W., *Acta crystallogr.*, **11**, 300 (1958).
Nowotny H. et al. [1].
- Hf—N Nowotny H. et al., *Radex Rdsch.*, **6**, 367 (1960).
- V—N Brauer G., Schnell W. D., *J. less-common Metals*, **7**, 23 (1964).
Hahn H., *Z. anorg. allg. Chem.*, **258**, 58 (1949).
Postoker W., Yamamoto A., *Trans. Am. Soc. Metals*, **46**, 1136 (1954).
Mah A. D., US Bur. Mines Rep. RI 6177, 1963. [Теплота образования.]
Брагер А., *Acta phys.-chim. URSS*, **14**, 297 (1941).
- Nb—N Cost J. A., Wert C. A., USAF Rep. AD 273232, 1962. [Термодинамическое исследование, а также первичные растворимости и фазовые равновесия Nb₂N.]
Brauer G., *Z. Elektrochem.*, **46**, 397 (1940).
Brauer G., Jander J., *Z. anorg. allg. Chem.*, **270**, 160 (1952); Brauer G., Esselborn R., *Z. anorg. allg. Chem.*, **308**, 53 (1961); **309**, 151 (1961).

- Elliott R. P., Komjathy S., *Columbium Metallurgy*, Intersci., New York, 1961, p. 367.
- Mah A. D., *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 3872 (1958). [Теплота образования.]
- Ta—N [9, 10, 12c] Brauer G., Zapp K. H., *Z. anorg. Chem.*, **277**, 129 (1954).
- Pemsler J. P., *J. electrochem. Soc.*, **108**, 744 (1961).
- Benesovsky F., 3rd Plansee Seminar, 1958, p. 291.
- Cr—N [11, 13] Верхоглядова Т. С., Дубовик Т. В., Самсонов Г. В., *Порошковая металлургия*, № 4, 9 (1961).
- Corliss L. M. et al., *Phys. Rev.*, **117**, 939 (1960).
- Eriksson S., *Jernkont. Annlr.*, **118**, 530 (1934).
- Blix R., *Z. phys. Chem.*, **83**, 229 (1929).
- Miyagawa O., Okamoto M., *Nippon Kink. Gakk.*, **23**, 568 (1959).
- Servi I. S., Forgeng W. D., *J. Inst. Metals*, **88**, 164 (1959).
- Mo—N Троицкая Н. В., Пинскер Э. Г., *Кристаллография*, **4**, 38 (1959); **6**, 43 (1961).
- W—N [15, 16] Kiessling R., Peterson L., *Acta metall.*, **2**, 675 (1954).
- Neugebauer J. et al., *Z. anorg. allg. Chem.*, **302**, 50 (1959).
- Mn—N [19, 31] Бараташвили И. Б., Федотов В. Р., *ДАН СССР*, **139**, 1354 (1961).
- Zwicker U., *Z. Metallk.*, **42**, 274 (1951).
- Juza R. et al., *Z. Elektrochem.*, **61**, 804 (1957).
- Fe—N [18, 20, 21, 23—25, 27—29] Bose B. N., Hawkes M. F., *J. Metals*, **2**, 307 (1950).
- Pitsch W. [28]. [Влияние выделений на свойства азотированных сталей.]
- Burdese A., *Metallurgia ital.*, **49**, 195 (1957).
- Co—N [30] Terao N., *Mém. Scient. Revue métall.*, **57**, 96 (1960).
- Ni—N [18] Juza R., Sachsze W., *Z. anorg. allg. Chem.*, **251**, 201 (1943).
- Trillat J. J. et al., *Bull. Soc. chim. Fr.*, p. 804 (1957).
- Terao N., *Naturwissenschaft.*, **45**, 620 (1958); **46**, 204 (1959).

Металлы Pt-группы — N. [Нитриды нестабильны.]

А к т и н о и д ы — N

- Th—N [59] Rundle R. E., *Acta crystallogr.*, **1**, 180 (1948); Zachariassen W. H., *ibid.*, p. 388.
- Street R. S., Waters T. N., Rep. AERE, Harwell M-1115, 1962.
- U—N Olsen W. H., Mulford R. N. R., *J. phys. Chem.*, Ithaca, **67**, 952 (1963).
- Rundle R. E. et al., *J. Am. chem. Soc.*, **70**, 99 (1948).
- Kempton C. P. et al., *Analyt. Chem.*, **31**, 156 (1959).
- Mueller M. H., Knott H. W., *Acta crystallogr.*, **10**, 751 (1958).
- Williams J., Sambell R. A., *J. less-common Metals*, **1**, 217 (1959).
- Katz J. J., Rabinowitch E., *The Chemistry of Uranium*, McGraw-Hill, New York, 1951.
- Trzebiatowski W. et al., *Bull. Acad. Polon. Sci.*, Ser. Sci. Chim., **10**, 385 (1962).
- Speidel G. O. et al., *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 265 (1963). [Твердость и электросопротивление.]
- Evans P. E., Davies T. J., *J. nucl. Mater.*, **10**, 43 (1963).
- Benz R., Bowman M. G., Paper at Am. Chem. Soc. Meeting, Chicago, 1964 (цитируется по Стормсу, см. разд. IV дополнительной литературы к данной главе).
- Vaughan D. A., *J. Metals*, **8**, 78 (1956).
- Pu—N Olsen W. H., Mulford R. N. R., *J. phys. Chem.*, Ithaca, **68**, 1048 (1964).
- Rand M. H., Street R. S., Rep. AERE, Harwell, M-973, 1962.
- Anselin F. et al., в книге: *Carbides in Nuclear Energy*, Russel L. E. et al., eds., Harwell Symposium, Macmillan, London, 1963.
- Zachariassen W. H., *The Transuranium Elements*, McGraw-Hill, New York, 1949.
- Ellinger F. H., в книге: *The Metal Plutonium*, Coffinberry a. Miner, eds., Chicago Univ. Press, 1961, p. 281.
- (Sc, Y, P3M) — N Gschneidner K. A., *Rare Earth Alloys*, Van Norstrand, Princeton, 1961; имеется перевод: Гшнейднер К. А., *Сплавы редкоземельных металлов*, изд-во «Мир», М., 1965.

Spedding F. H., Daane A. H., *The Rare Earths*, Wiley, New York, 1961; имеется перевод: Спеддинг Ф., Даан А., Редкоземельные металлы, изд-во «Металлургия», М., 1965.

Si₃N₄

Popper P., Ruddleston S. N., *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **60**, 603 (1961).

Parr N. L. et al., в книге: *Special Ceramics*, Heywood, Lond., 1960; *Powder Metall.*, **8**, 145, 152, 164, 196 (1961).

Oliver D. A., в книге: *High Temperatures in Aeronautics*, Pergamon, Oxford, 1962, p. 327. [Обзоры, технология, свойства и структура.]

AlN

Taylor K. M., Camille L., *J. electrochem. Soc.*, **107**, 308 (1960).

Long G., Foster L. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 53 (1959).

BN

Finlay G. R., Fetterley G. H., *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 141 (1952).

Wentorff R. H., *J. chem. Phys.*, **26**, 956 (1957).

Milledge H. J. et al., *Nature*, Lond., **184**, Suppl. 10, 715 (1959); Vickery R. C., *ibid.*, p. 268

Pease R. S., *Acta crystallogr.*, **5**, 356 (1952).

II. Тройные системы металл — металл — азот (ср. разд. 5.5)

Duwez P., Odell F. [38]. [Взаимная растворимость моонитридов.]

Schönberg N. [39b].

Котельников Р. Б., *ЖНХ*, **3**, 841 (1958). [Взаимная растворимость нитридов.]

Jeitschko W. et al. [53a] [Ti — Al — N]; [53b] [Ti — (Ge, Sn) — N, V — (Ga, Zn) — N, Nb — Al — N].

Begley R. T. et al. [58]. [Nb — Hf — N.]

Smith R. P. [56]; Tayeb E., Parlee N. A. D. [57]. [Выделение NbN и VN из γ-Fe.]

Kuo K. [47]; Stadelmaier H. H., Meussner R. A. [48]. [Тройные нитриды типа η-карбидов.]

Evans D. A., Jack K. H. [42]. [Mo — M — N, M = Mn, Fe, Co, Ni.]

Wiener G. W., Berger J. A. [45]. [Fe — Ni — N, Fe — Pt — N.]

Arnott R. J., Wold A. [46]; Schueter W., *Stahl u. Eisen*, **72**, 197 (1952). [Fe — Ni — N.]

Stadelmaier H. H., Fraker A. C. [54a]. [Fe — Ni — N, Fe — Pd — N, Fe — Pt — N.]

Norton J. T. [49]. [Fe — Al — N.]

Stadelmaier H. H. et al. [54, 55]. [Fe — Mg — N и т. д.]

Sachsze W., Juza R. [51]; Juza R. et al. [52]. [(Co, Ni) — Li — N.]

III. Применение нитридов

Fry A., *Stahl u. Eisen*, **43**, 12 (1923); Lehrer E., *Z. Elektrochem.*, **36**, 383 (1930); Eisenhut O., Kaupp E., *ibid.*, p. 392; Djikstra L. J., *Trans. AIMME*, **185**, 252 (1949); Jack K. H. [18, 23]. [Ранние работы по азотированию все еще представляют интерес.]
Об «успехах азотирования» см.: Leeming W., *Metal Prog.*, **85**, 86 (1964); Dashfield D. A., *ibid.*, p. 88; Jones C. K., Martin S. W., *ibid.*, p. 94.

IV. Обзоры общего типа, включающие нитриды

Storms E. K., A critical review of refractories, US atom. Energy Comm. Los Alamos Rep. LA-2942, 1964.

Самсонов Г. В., Уманский Я. С., Твердые соединения тугоплавких металлов, Metallurgizdat, М., 1957.

Campbell I. E., *High Temperature Technology*, Wiley, New York, 1962; имеется перевод издания 1956 г.: Техника высоких температур, Кэмпбелл И. Э. (ред.), ИЛ, М., 1959.

Kieffer R., Schwarzkopf P., *Refractory Hard Metals*, McMillan, New York, 1953, p. 223; имеется перевод: Киффер Р., Шварцкопф П., Твердые сплавы, Metallurgizdat, М., 1957.

Kieffer R., Benesovsky F., *Hard Materials*, Springer, Vienna, 1963, p. 286; имеется перевод: Киффер Р., Бенезовский Ф., Твердые материалы, изд-во «Металлургия», М., 1968.

Pearson J., Ende U. J. C., *J. Iron Steel Inst.*, **175**, 52 (1953). [Термодинамика нитридов и азота.]

Milliken M. T., Senkin J. E., Univ. Calif. Radiat. Lab. Rep. 7559, 1963. [Некоторые кинетические и термодинамические свойства тугоплавких боридов и нитридов. Аннотированная библиография.]

Самсонов Г. В., Нитриды, изд-во «Наукова Думка», Киев, 1970 (добавлено переводчиком).

6.1. Общий обзор

В последнее время к боридам проявляется большой теоретический и практический интерес, который обусловлен их специфическими физическими, химическими и механическими свойствами.

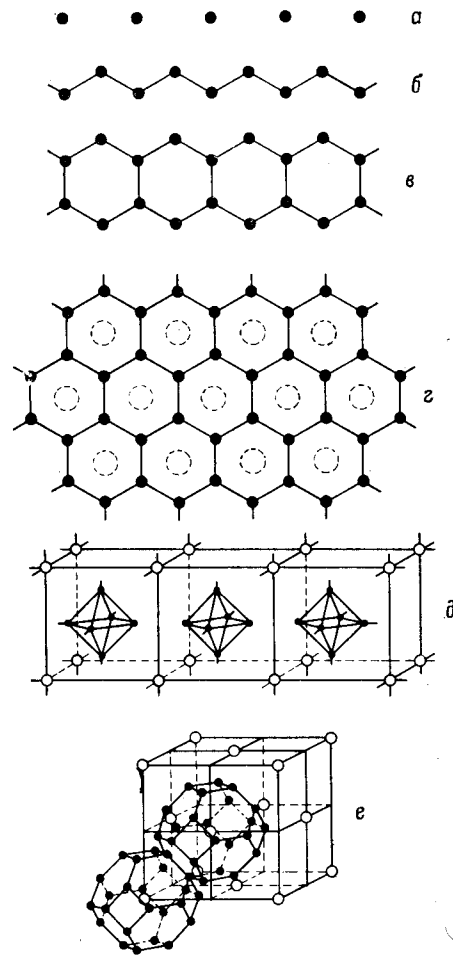
Бориды занимают среди соединений внедрения особое положение. Это объясняется тем, что в отличие от С, N, H и O атомы бора имеют такой размер, что в решетке могут образовываться непосредственные связи В — В, и связи металл — металл и металл — неметалл уже не имеют больше того исключительного значения, какое они имели в соединениях с элементами внедрения с малым размером атомов. Кроме того, наличие прямых связей В — В означает, что мы находимся у границы применимости правила Хэгга и что даже в случае низших боридов исходная металлическая решетка может претерпевать большие изменения. Эта тенденция проявляется еще сильнее в силицидах (гл. 7), которые во многих отношениях сходны с боридами как по свойствам, так и по структуре.

Состав и структуры боридов переходных металлов приведены на фиг. 2.1 вместе с другими соединениями внедрения. В низших боридов, например типа M_2B (Fe_2B со структурой Al_2Cu), атомы В еще изолированы друг от друга и основную роль играют связи $M — B$. С увеличением содержания бора, однако, происходит эволюция связей — переход от 1) изолированных атомов В в M_2B к 2) цепочкам непосредственно связанных друг с другом атомов бора, затем к 3) сдвоенным, или «кольчатым», цепочкам (лентам) и, наконец, к 4) двумерным сеткам и 5) каркасным структурам, когда в структуре можно выделить две взаимопроникающие пространственные решетки (атомов бора и атомов металла), т. е. от нульмерных и одномерных к двумерным и трехмерным ассоциациям атомов бора. Тем не менее во всех этих структурах связи металл — металл сохраняются и важными особенностями боридов являются существенно металлический характер их свойств, а также высокая твердость и высокие температуры плавления.

Исходя из межатомных расстояний в фазах, в которых связи В — В являются доминирующими, например в CaB_6 или UB_{12} , для атома бора получается значение атомного радиуса около $0,87 \text{ \AA}$. Однако необходимо подчеркнуть, что в зависимости от координационного числа и природы окружающих атомов это значение может

изменяться по крайней мере в пределах $\pm 0,1 \text{ \AA}$ (атомные радиусы Н, С, N, O, Si и других атомов приведены на фиг. 2.1).

Данные по структуре боридов, а также по некоторым их свойствам в тех случаях, когда они известны (оговорка весьма существенная), суммированы в табл. 6.1. Вышеописанной эволюции конфигураций атомов бора от изолированных атомов до непрерывного трехмерного каркаса соответствует стехиометрический ряд $M_2B \rightarrow MB \rightarrow M_3B_4 \rightarrow MB_2 \rightarrow MB_6 \rightarrow MB_{12}$. Эта последовательность конфигураций атомов бора показана схематически на фиг. 6.1. Все низшие бориды состава M_2B (гемибориды) кристаллизуются в структуру типа $CuAl_2$ (C16) или родственную ей; в этой структуре имеются слои из тетраэдров, образованных атомами металла, а атомы бора располагаются в междоузлиях между ними, причем таким образом, что образуют ряды внутри металлической решетки, рас-



Фиг. 6.1. Конфигурации атомов бора в структурах боридов.

а — изолированные атомы бора в низших боридов (вплоть до M_2B); б — цепочки связанных друг с другом атомов бора в боридов MB ; в — сдвоенные цепочки в боридов M_3B_4 ; г — двумерные сетки в боридов MB_2 (атомы металла, показанные пунктиром, располагаются выше и ниже плоскости сетки атомов бора); д — октаэдрические конфигурации атомов бора в боридов MB_6 — MB_{12} (атомы металла образуют простую кубическую решетку, располагаясь в пустотах каркаса из атомов бора); е — кубооктаэдрические конфигурации атомов бора в боридов MB_{12} (атомы металла образуют г. ц. к. решетку, располагаясь в центрах кубооктаэдров из атомов бора).

стояние В — В в которых как раз вдвое превышает диаметр атома бора. Хотя образования связей В — В в таких рядах еще не происходит, наличие этих рядов можно уже рассматривать как первый шаг на пути к их образованию. Все гемибориды являются соединениями металлов VI—VIII групп, т. е. металлов с атомами маленького раз-

Структура и свойства боридов

Обозна

Структурный тип (*B, C, D*) дан по номенклатуре Strukturberichte;*a, b, c*, — периоды решетки, Å;*M* — число формульных единиц на элементарную ячейку; ρ — удельное сопротивление, *мком·см*;*k* — коэффициент теплопроводности, *кал/см·сек·град*;

Металл	Борид	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C
IV группа Ti	Ti ₂ B	Тетрагональная; <i>a</i> = 6,11, <i>c</i> = 4,56; <i>M</i> = 4	Разлагается при 2250
	TiB	Кубическая, <i>B1</i> ; <i>a</i> = 4,24; <i>M</i> = 4	Разлагается при ~ 1900 ?
	TiB _{1,1} (?)	Ромбическая, тип FeB (<i>B27</i>); <i>a</i> = 6,14, <i>b</i> = 3,06, <i>c</i> = 4,56, <i>M</i> = 4	
	TiB ₂	Гексагональная, тип AlB ₂ (<i>C32</i>); <i>a</i> = 3,028, <i>c</i> = 3,228; <i>M</i> = 1	2980
	Ti ₂ B ₅	Гексагональная, тип W ₂ B ₅ (<i>D8_h</i>); <i>a</i> = 2,98, <i>c</i> = 13,98; <i>M</i> = 1	Разлагается при 2100 ?
Zr	ZrB	Кубическая, <i>B1</i> ; <i>a</i> = 4,65; <i>M</i> = 4	Разлагается при ~ 1250 ?
	ZrB ₂	Гексагональная, <i>C32</i> ; <i>a</i> = 3,170, <i>c</i> = 3,533; <i>M</i> = 1	3040
	ZrB ₁₂	Кубическая, тип UB ₁₂ (<i>D2_f</i>); <i>a</i> = 7,408; <i>M</i> = 4	2680

Таблица 6.1

переходных металлов

чения

 β — коэффициент термического расширения, *град*⁻¹;

↔ наличие области гомогенности;

[] значения для монокарбидов;

* микротвердость.

Теплота образования, ккал/г-атом	Твердость (при нагрузке 30—50 г), кг/см ²	Теоретическая плотность	Другие свойства: ρ , <i>k</i> , β	Примечания
				Высокотемпературная фаза
			$\rho = 40$	
~ -24, [-21,9]	3370 *, [3200 *]; > 9 по Моосу	4,52	$\rho = 10$ при 50° C, линейно возрастает до $\rho = 60$ при 1000° C; $k = 0,14$ при 50° C, $k = 0,11$ при 1000° C; $\beta = 6,39 \cdot 10^{-6}$ в интервале 20—600° C (изменяется слабо) (среднее значение?)	
	> 9 по Моосу	5,7		Устойчив только в интервале 800—1200° C (?)
< -26, [-24,1]	2300 *, [2600 *]; 8 по Моосу	6,1	$\rho = 9 \div 11$; $k = 0,055$ при 200° C; $\beta = 6,3 \times 10^{-6}$ (0—200° C, среднее значение); $\beta = 7,3 \cdot 10^{-6}$ (0—1400° C, среднее значение)	
	92 по Роквеллу	3,7		

Металлы	Борид	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C
Hf	HfB	Кубическая, $B1$; $a = 1,62$; $M = 4$	Разлагается по перитектической реакции ~ 2900
	HfB ₂	Гексагональная, $C32$; $a = 3,141$, $c = 3,470$; $M = 1$	3250
	(HfB ₁₂ ?)	Сообщение о существовании этой фазы при проверке не подтвердилось	
Th	ThB ₄	Тетрагональная, тип ThB ₄ ($D1_e$); $a = 7,256$, $c = 4,113$; $M = 4$	> 2500
	ThB ₆	Кубическая, тип CaB ₆ ($D2_1$); $a = 4,113$; $M = 1$	2195
V группа			
V	V ₂ B (?)		~ 2050
	V ₃ B ₂ (±)	Тетрагональная, тип U ₃ Si ₂ ($D5a$); $a = 5,746$; $c = 3,03_2$	~ 1900
	VB	Ромбическая, тип CrB (B_f); $a = 3,058$, $b = 8,026$, $c = 2,97$; $M = 1$	Разлагается при ~ 2300
	V ₃ B ₄	Ромбическая, тип Ta ₃ B ₄ ($D7_b$); $a = 3,030$, $b = 13,18$, $c = 2,986$; $M = 2$	~ 2400 (2100)
	VB ₂	Гексагональная, $C32$; $a = 3,006$, $c = 3,056$; $M = 1$	
Nb	Nb ₃ B (?)	Данные отсутствуют	
	Nb ₂ B (?)	» »	

Продолжение табл. 6.1

Теплота образования, ккал/г-атом	Твердость (при нагрузке 30—50 г), кг/см ²	Теоретическая плотность	Другие свойства: ρ , k , β	Примечания
		12,8		Имеются также сообщения о существовании HfBс ромбической структурой типа FeB ($B27$); условия взаимопревращений структуры моноборидов металлов IV группы: кубические $B1 \leftrightarrow$ ромбические $B27$ неустойчивы; возможно, структура $B17$ стабилизируется при растворении атомов малого размера
		11,2	$\rho = 10$; $\beta = 5,3 \cdot 10^{-6}$ (0—1000° C ?)	
		8,45		Сходна с UB ₄
		6,08		Структура ThB ₆ родственна структурам ZrB ₁₂ и UB ₁₂
	> 9 по Моосу	5,44	$\rho = 35 \div 40$	
	2070 [2800*]; 8—9 по Моосу	5,10	$\rho = 16$	

Продолжение табл. 6.1

Металл	Борид	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C
Nb	Nb ₃ B ₂	Тетрагональная, тип U ₃ Si ₂ (D5a); $a = 6,18_3$, $c = 3,28_1$	Разлагается при 1800
	NbB	Ромбическая, тип CrB (B _f); $a = 3,298$, $b = 8,724$, $c = 3,166$; $M = 2$	~ 2300
	Nb ₃ B ₄	Ромбическая, тип Ta ₃ B ₄ (D7b); $a = 3,305$, $b = 14,08$, $c = 3,137$; $M = 2$	Разлагается при ~ 2700
	NbB ₂	Гексагональная, C32 $a = 3,110$, $c = 3,085$ (при избытке Nb), $a = 3,085$, $c = 3,311$ (при избытке B); $M = 1$	Разлагается ~ > 2900
Ta	Ta ₃ B (?)	Структура сходна с Nb ₃ B; данные отсутствуют	
	Ta ₂ B	Тетрагональная, тип CuAl ₂ (C16); $a = 5,778$, $c = 4,864$	Разлагается при ~ 1800
	Ta ₃ B ₂	Тетрагональная, тип U ₃ Si ₂ (D5a); $a = 6,18_4$, $c = 3,28_7$	Разлагается при ~ 2100
	TaB	Ромбическая, тип CrB (B _f); $a = 3,276$, $b = 8,669$, $c = 3,157$; $M = 1$	~ 2400
	Ta ₃ B ₄	Ромбическая, тип Ta ₃ B ₄ (D7b); $a = 3,29$, $b = 14,0$, $c = 3,13$; $M = 2$	Разлагается при 2650
	TaB ₂	Гексагональная, C32; $a = 3,099$, $c = 3,224$ (при избытке Ta) $a = 3,057$, $c = 3,291$ (при избытке B); $M = 1$	~ 3200
Pa	?		

Теплота образования, ккал/г-атом	Твердость (при нагрузке 30—50 г), кг/см ²	Теоретическая плотность	Другие свойства: ρ , k , β	Примечания
	9 по Моосу	7,5	$\rho = 64,5$	
< -12, [15]	2200 *, [2400 *]; 8 по Моосу	7,21	$\rho = 32$; $k = 0,040$; $\beta = 5,3 \cdot 10^{-6}$ (0—1000° C ?)	
				Ta ₃ B стабилен только при очень высокой температуре; в некоторых сообщениях дается состав Ta _{2,4} B
		14,9	$\rho = 100$	В некоторых сообщениях дается состав Ta _{1,6} B
		13,69		
< -17,5, [-19,25]	2500, [1800 *]; > 9 по Моосу	12,60	$\rho = 68$; $k = 0,026$	

Продолжение табл. 6.1

Металл	Борид	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C
VI группа Cr	Cr ₄ B («δ» или Cr ₂ B ?	Ромбическая, тип Mn ₄ B (D1 _f); $a = 14,71, b = 7,38, c = 4,26; M = 8$ В разных сообщениях по поводу состава этой фазы приводятся противоречивые данные	Разлагается при ~ 1700 ?
	Cr ₂ B	Тетрагональная, тип CuAl ₂ (C16); $a = 5,18_5, c = 4,31_6; M = 4$	Разлагается при ~ 1850 ?
	Cr ₅ B ₃ (или Cr ₃ B ₂)	Тетрагональная, тип CrB (D8); $a = 5,44, c = 10,07; M = 4$	1960
	CrB	Ромбическая, тип CrB (B _f); $a = 2,969, b = 7,858, c = 2,932; M = 1$	~ 2050 ?
	Cr ₃ B ₄	Ромбическая, тип Ta ₃ B ₄ (D7 _b); $a = 2,986, b = 13,020, c = 2,952; M = 2$	
	CrB ₂	Гексагональная, C32; $a = 2,969, c = 3,066; M = 1$	~ 1850
Mo	Mo ₂ B	Тетрагональная, тип CuAl ₂ (C16); $a = 5,543, c = 4,735; M = 4$	Разлагается при ~ 2000
	Mo ₃ B ₂	Тетрагональная, тип Cr ₃ B ₂	2070
	α-MoB ↔	Тетрагональная, тип MoB (B _g); $a = 3,110, c = 16,9_5; M = 8$	α → β при ~ 2000
	β-MoB ↔	Ромбическая, тип CrB (B _f); $a = 3,16, b = 8,61, c = 3,08; M = 8$	~ 2080
	MoB ₂ ↔	Гексагональная, тип AlB ₂ (C32); $a = 3,06, c = 3,10; M = 1$	~ 2100

Теплота образования, ккал/г-атом	Твердость (при нагрузке 30—50 г), кг/см ²	Теоретическая плотность	Другие свойства: ρ, κ, β	Примечания
		6,24		
		6,53		
	>9 по Моосу	6,12	ρ = 64	
	8,5 по Моосу	6,11		
< -10	1800 [1300] Cr ₃ C ₂	5,6	ρ = 20; β = 11,0 · 10 ⁻⁶ (0—600° C ?)	
	1660 (100 г), 8—9 по Моосу	9,31	ρ = 40	
				Mo ₃ B ₂ —фаза, устойчивая только при температурах выше 1850° C
	1570 (100 г), 8 по Моосу	8,77	ρ = 45	
			ρ = 25	
< -8, [-1,0]	2330 * (1570), >9 по Моосу	7,78	ρ = 45	Фаза, устойчивая только при высокой температуре

Продолжение табл. 6.1

Металл	Борид	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C
Mo	Mo ₂ B ₅ ↔	Гексагональная, тип Mo ₂ B ₅ (D8 ₁); $a = 3,01$, $c = 20,93$; $M = 3$	Разлагается до Mo ₂ B ₅ ниже ~ 1600° C
	MoB ₄	Тетрагональная, тип ThB ₄ (D1 _e); $a = 6,34$, $c = 4,50$; $M = 4$	Разлагается до MoB ₂ при ~ 1600° C
W	W ₂ B	Тетрагональная, тип CuAl ₂ (C16); $a = 5,564$, $c = 4,740$; $M = 4$	~ 2770
	α-WB	Тетрагональная, тип MoB (B _g); $a = 3,115$, $c = 16,93$; $M = 8$	α → β при ~ 1950
	β-WB	Ромбическая, тип CrB (B _f); $a = 3,19$, $b = 8,40$, $c = 3,07$; $M = 4$	2920
	WB ₂ (?)	Гексагональная, тип AlB ₂ (C32); $a = 6,35 \div 8,24$, $c = 16,4 \div 15,6$; $M = 1$ Гексагональная, тип W ₂ B ₅ (D8 _h); $a = 2,982$, $c = 13,87$; $M = 2$	~ 2200
	W ₂ B ₅		~ 2300
	WB ₄	Тетрагональная, тип ThB ₄ (D1 _e); $a = 6,34$, $c = 4,50$; $M = 4$	Разлагается при ~ 1600 до низших боридов
U	UB ₂	Гексагональная, тип AlB ₂ (C32); $a = 3,1314$, $c = 3,9857$ (при избытке U) $a = 3,1293$, $c = 3,9893$ (при избытке B); $M = 1$	~ 2400
	UB ₄	Тетрагональная, тип ThB ₄ (D1 _e); $a = 7,075$, $c = 3,979$; $M = 4$	~ 2500 ?
	UB ₁₂	Кубическая, тип UB ₁₂ (D2 _f); $a = 7,468$; $M = 4$	~ 2200 ?

Теплота образования, ккал/г-атом	Твердость (при нагрузке 30—50 г), кг/см ²	Теоретическая плотность	Другие свойства: ρ, κ, β	Примечания
	2350	7,48	ρ = 25	
		4,8 (измеренная)		
		16,72		
	9 по Моосу	16,0		
От —6 до —3 [—4,2]	2660 [2400*]; > 9 по Моосу	13,6 13,1	ρ = 24	Вероятно, сменяет «WB ₂ », имеющий структуру типа C32
		8,3 (измеренная)		
		12,71	β = 8·10 ⁻⁶ (параллельно оси c) β = 9·10 ⁻⁶ (параллельно оси a)	
		9,38		
		5,82		

Продолжение табл. 6.1

Металл	Борид	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C
VII группа Mn	Mn ₄ B («δ»)	Ромбическая, тип Mn ₄ B (<i>D1_f</i>); $a = 14,53$, $b = 7,292$, $c = 4,209$; $M = 8$	
	Mn ₂ B	Тетрагональная, тип CuAl ₂ (<i>C16</i>); $a = 5,148$, $c = 4,208$; $M = 4$	
	MnB	Ромбическая, тип FeB (<i>B27</i>); $a = 5,560$, $b = 2,977$, $c = 4,145$; $M = 4$	
	Mn ₃ B ₄	Ромбическая, тип Ta ₃ B ₄ (<i>D7_b</i>); $a = 3,032$, $b = 12,86$, $c = 2,960$; $M = 2$	
	MnB ₂	Гексагональная, тип AlB ₂ (<i>C32</i>); $a = 3,009$, $c = 3,039$; $M = 1$	
Tc	?		
Re	Re ₃ B	Ромбическая, тип Re ₃ B; $a = 2,890$, $b = 9,313$, $c = 7,25$	
	Re ₇ B ₃	Гексагональная, тип Th ₇ Fe ₃ (<i>D10₂</i>); $a = 7,504$, $c = 4,882$	
	ReB ₂ или ReB ₃	Гексагональная, тип ReB ₃ ; $a = 2,900$, $c = 7,478$; $M = 2$	
VIII группа Fe	Fe ₂ B	Тетрагональная, тип CuAl ₂ (<i>C16</i>); $a = 5,109$, $c = 4,249$; $M = 4$	Разлагается при 1389
	FeB	Ромбическая, тип FeB (<i>B27</i>); $a = 5,506$; $b = 2,952$, $c = 4,061$; $M = 4$	~ 1550
Ru	Ru ₇ B ₃	Гексагональная, тип Th ₇ Fe ₃ (<i>D10₂</i>); $a = 7,46_2$, $c = 4,71_3$	Разлагается по перитектической реакции при 1600
	Ru ₁₁ B ₈	Ромбическая; $a = 11,61$, $b = 11,34$, $c = 2,84$	

Теплота образования, ккал/г-атом	Твердость (при нагруз- ке 30—50 г), кг/см ²	Теорети- ческая плотность	Другие свойства: ρ, k, β	Примечания 1)
				Имеются данные о су- ществовании еще од- ного борида — MnB ₄ (Wentorf R. H., <i>J. Chem. Phys.</i> , 26, 956 (1957)*. По данным Брагера [<i>Acta Phys. Chem.</i> , USSR, 7, 699—706 (1937)], MnB являет- ся ферромагнетиком с точкой Кюри 289 ± ± 4° C*.
1) Данные по свойствам боридов всех последующих металлов отсутствуют. Однако поскольку книга носит справочный характер, сочтено целесообразным преду- смотреть свободные места, в которые читатель мог бы вносить появляющиеся новые данные. В частности, некоторые дополнительные сведения внесены редакто- ром в корректуру. Они отмечены звездочкой.—Прим. ред.				

мера (Ni_2B , Co_2B , Fe_2B , Mn_2B , Cr_2B , Mo_2B и W_2B). Структура тартароборида марганца Mn_4B ¹⁾ (типа Cr_4B) очень сходна со структурой Mn_2B ; можно считать, что металлическая решетка в них практически одинакова, за исключением небольшой перестройки, обусловленной нехваткой атомов бора. Mn_4B характеризуется довольно большой областью гомогенности.

В системе $\text{Cr} - \text{B}$ вблизи состава Cr_2B со стороны бора имеется соединение Cr_5B_3 ($=\text{Cr}_{1,67}\text{B}$) со структурой типа U_3Si_2 . В нем уже частично реализуются прямые связи $\text{B} - \text{B}$. Таким образом это трио $-\text{Cr}_4\text{B} \rightarrow \text{Cr}_2\text{B} \rightarrow \text{Cr}_{1,67}\text{B}$ — представляет первый прорыв в цепи родственных структур к структурам, в которых имеется прямой контакт $\text{B} - \text{B}$.

Главный фактор, определяющий структуру боридов, это размер атомов, а не число валентных электронов; поэтому при рассмотрении структуры боридов часто можно исходить из простых геометрических соображений, например из величины межузельных атомов и наличия в решетке достаточного пространства для их размещения. Это также позволяет с разумной точностью предсказывать пределы замещения металл — металл, бор — кремний и, несколько хуже, бор — углерод.

Полезно вспомнить, что CuAl_2 — это фаза, обуславливающая дисперсионное упрочнение сплавов $\text{Al} - \text{Cu}$, и интересно сравнить отношения между парами $\text{Al}/\text{Al}_2\text{Cu}$ и $M/M_2\text{B}$ (где $M = \text{Ni}$, Co , $\gamma\text{-Fe}$ или $\gamma\text{-Mn}$). Оба соединения представляют собой изоструктурные выделения из исходной г. ц. к.-фазы. В первом случае это происходит через образование ряда хорошо исследованных метастабильных стадий, модификаций $\theta \rightarrow \theta' \rightarrow \theta''$, дающих начало эффектам, связанным с зонами Гинье — Престона. Можно поэтому задать вполне резонный вопрос: а не находятся ли и бориды типа $M_2\text{B}$ в аналогичном структурном отношении к исходному металлу и не применим ли и в данном случае соответствующий механизм перестройки решетки? Растворимость бора в твердых Ni , Co , $\gamma\text{-Fe}$ и $\gamma\text{-Mn}$ достигает заметной величины (ср. фиг. 3.1) и тоже уменьшается с уменьшением температуры, так что образование указанных промежуточных фаз типа θ , θ' и т. д. вполне допустимо. В Mn_4B , вероятно, можно даже наблюдать стабилизированный вариант структуры типа зон Гинье — Престона; это положение стоит проверить.

В следующем классе соединений — в моноборидах $M\text{B}$ — металлическую решетку пронизывают зигзагообразные цепочки непосредственно связанных друг с другом атомов бора; каждый атом бора располагается в центре тригональной призмы, в вершинах которой находятся атомы металла. В данном случае необходимо различать три типа структур, представителями которых являются FeB , CrB и MoB (табл. 6.1). Они очень сходны между собой и различаются

¹⁾ $\delta\text{-Mn} - \text{B}$, по Кисслингу.

лишь способом соединения призм друг с другом. Структуры типа FeB и CrB характерны для соединений $M\text{B}$ постоянного состава. Структура типа MoB обычно возникает у соединений, обладающих небольшим интервалом гомогенности, границы которого лежат по разные стороны от стехиометрического состава. Изменению состава в пределах интервала гомогенности отвечают соответствующие изменения параметров элементарной ячейки. Возможность возникновения в цепочках атомов бора вакансий или появление в них лишних атомов бора облегчается большим размером атомов Mo и W .

«Сдвоенные» цепочки атомов бора в бориде типа $M_3\text{B}_4$ (фиг. 6.1, е) можно рассматривать как промежуточную стадию на пути образования двумерных сеток, которые реализуются в бориде типа $M\text{B}_2$.

Из таких гексагональных сеток (фиг. 6.1, з) построены структуры типа AlB_2 (C32); можно считать, что в этих структурах чередуются почти плотно упакованные слои атомов металла и бора, причем последние могут иметь слегка «гофрированный» вид.

В системах $\text{Mo} - \text{B}$ и $\text{W} - \text{B}$ при составе $M_2\text{B}_5$ ($=M_{0,8}\text{B}_2$) образуются фазы, которые являются более сложными вариантами фаз $M\text{B}_2$. Основное отличие заключается снова в последовательности упаковки, а именно в бориде $M\text{B}_2$ слои атомов металла упакованы в порядке $AAAA$ (простая гексагональная структура, как в карбиде вольфрама WC), тогда как в W_2B_5 реализуется упаковка $AABBAABBA$, а в Mo_2B_5 — $AABVSSAABVSS$. Сетки атомов бора в этих структурах внедрены в междоузлия металлической решетки по-разному.

Наконец, структуру высших боридов ($M\text{B}_4$, $M\text{B}_6$, $M\text{B}_{12}$) можно рассматривать как трехмерный каркас из атомов бора, в пустотах которого располагаются атомы металла. Образование высших боридов характерно для редкоземельных и щелочноземельных металлов (структуры типа CaB_6), а также для актиноидов, например UB_{12} .

В структуре CaB_6 , как показано на фиг. 6.1, д, атомы бора образуют конфигурации в виде октаэдров — трехмерный вариант гексагональных сеток, — которые располагаются внутри простой кубической решетки из атомов металла.

Устойчивые бориды образуют не только переходные металлы, но также щелочноземельные (например, CaB_6 , SrB_6 , BaB_6 , BeB_2 , MgB_2), алюминий (AlB_2 , AlB_{10} , AlB_{12}), скандий, иттрий и РЗМ, причем некоторые из них изоструктурны боридам переходных металлов. Однако можно ли эти фазы относить к «соединениям внедрения» — это вопрос спорный. Действительно, уже некоторые из боридов переходных металлов выходят за границы применимости концепции фаз «внедрения», причем тем сильнее, чем больше в них содержание бора. Трехмерные каркасные структуры типа AlB_{12} можно практически рассматривать уже как обращенные фазы внедрения, поскольку в них атомы металла занимают большие пустоты внутри каркаса из атомов бора (фиг. 6.1, д). Этим объясняется также и увеличение

области гомогенности у высших боридов — благодаря относительной свободе взаимозамещений атомов бора и металла.

Интересно отметить, что в одной из своих модификаций AlB_{12} имеет такую же структуру, как ромбоэдрическая модификация самого чистого бора; это указывает, что, по крайней мере в кристаллографическом отношении, присутствие металла, хотя и закономерно аккомодированного в таком каркасе, не существенно. Это подтверждается наличием хотя и небольшой, но все же не нулевой растворимости некоторых металлов, например ниобия, в самом элементарном боре, а также свойствами других боридов MB_{12} (в том числе и фаз с еще более высоким содержанием бора). С этим связана одна из трудностей получения бора высокой чистоты.

Таблица 6.2

Отношения атомных радиусов r_B/r_M

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
0,59	0,64	0,69	0,66	0,69	0,69	0,70
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
0,54	0,59	0,62	0,65	0,65	0,65	0,64
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
0,55	0,59	0,61	0,63	0,65	0,64	0,63
Th	Pa	U	Np	Pu		
0,48	—	0,55	—	—		

Правило Хэгга в первоначальной формулировке [2] относилось к карбидам, нитридам, гидридам и боридам. Однако в случае боридов оно справедливо главным образом для низших боридов. Еще сильнее его ограниченность проявляется в случае силицидов. Это обусловлено образованием непосредственных связей между атомами В или Si. В табл. 6.2 приведены отношения радиусов r_B/r_M , рассчитанные исходя из значения $r_B = 0,87 \text{ \AA}$. Видно, что хэгговское критическое значение отношения радиусов, равное 0,59, разделяет все металлы на две группы. У металлов менее многочисленной группы можно ожидать образования боридов с простой структурой; у металлов второй группы такие бориды, как правило, не образуются, однако возможны исключения.

О том, что конкретная природа металла в бориде не играет существенной роли, говорит также возможность изоморфных замещений (в широких пределах) одних металлов другими с сильно отличающимися размерами атомов, например в W_2B , Fe_2B , Ni_2B , которые все имеют структуру типа $C16$.

Итак, основной особенностью боридов, новой по сравнению с фазами внедрения, рассмотренными в предыдущих главах, является

существование связей В — В. Пока атомы бора остаются в решетке изолированными, как в M_2B , бориды еще относятся к фазам хэгговского типа и совершенно аналогичны по структуре фазам с атомами неметалла меньшего размера (гидридам, карбидам, нитридам). Однако, как только возникают связи В — В (т. е. начиная с боридов типа MB) и по мере того, как они становятся все более прочными, критерий отношения радиусов ($r_B/r_M < 0,59$) становится менее важным фактором и на первый план выступает эволюция¹⁾ независимых связей между атомами бора (цепочки атомов бора → кольчатые цепочки → гексагональные сетки → трехмерные каркасы). Вначале решетка атомов бора просто внедряется в гексагональную решетку атомов металла, приводя к различной последовательности упаковки атомных слоев; позднее наличие решетки атомов бора обуславливает более серьезные изменения структуры.

Наличие независимых связей между атомами бора позволяет также понять, почему у железа и металлов платиновой группы (Fe, Co, Ni) могут образовываться стабильные бориды, хотя карбиды и нитриды являются метастабильными или вообще не существуют. Однако с увеличением атомного номера стабильность боридов у металлов длинных периодов уменьшается и бориды меди уже не существуют: система $Cu-B$ (вероятно, также $Ag-B$ и $Au-B$) является простой эвтектической, т. е. аналогична системам углерод — металл VII или VIII группы.

Из табл. 6.1 можно видеть, что периоды решетки у фаз MB_2 уменьшаются в последовательности $ZrB_2 \rightarrow NbB_2 \rightarrow TaB_2 \rightarrow TiB_2 \rightarrow VB_2$, т. е. параллельно уменьшению размеров атомов металла, причем отношение c/a изменяется незначительно.

Образование связей В — В, организующихся в ковалентные цепочки или сетки, означает, что освобождаются электроны, которые могут переходить от атомов В к атомам металла, обуславливая ясно выраженные металлические свойства боридов (высокие значения твердости, тугоплавкости, электропроводности и т. д.), т. е. в этом смысле бориды ведут себя еще как типичные «соединения внедрения», подобные карбидам.

Расчет энергий связи в бориде (из теплот образования и других термодинамических данных [8]) показывает, что максимальные значения приходится на Ti в первом длинном периоде и на Nb и Ta во втором и третьем длинных периодах. Это уменьшение энергии связи при переходе от соединений IV группы к соединениям V и VI групп периодической системы элементов имеет место в случае всех соединений внедрения, но становится все слабее и слабее в последовательности нитриды — карбиды — бориды — силициды.

¹⁾ Среди карбидов наиболее близкими в этом отношении фазами являются соединения со структурой Cr_3C_2 , в которых уже намечается образование цепочек C — C, хотя и не доходит до конца.

Таким образом, уменьшение энергии связи в соединениях переходных металлов выбранного периода при следовании вдоль периода происходит обратно пропорционально диаметру межузельного атома и увеличению роли прямых связей неметалл — неметалл, что позволяет установить надежную связь между термодинамическими свойствами этих соединений, с одной стороны, и их кристаллографией и химическими свойствами — с другой. Во главе этого ряда можно поместить гидриды, учитывая, что у них уменьшение энергии связи при увеличении атомного номера металла происходит наиболее быстро.

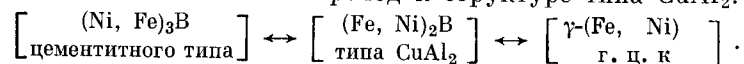
Рассмотрим несколько подробнее структуру некоторых низших боридов, которые являются еще типичными фазами «внедрения». Координация металл — металл в этих боридеях такая же, как и в исходном металле, а именно 11 или 12. В качестве примера можно привести Ni_3B со структурой типа цементита. В этом соединении каждый атом никеля имеет координационное окружение двух типов:

Ni_I : 1 атом Ni на расстоянии 2,43 Å, 2 атома на расстоянии 2,46 Å, 2 атома на расстоянии 2,50 Å, по одному атому на расстояниях 2,55, 2,57, 2,58 и 2,71 Å и 2 атома на расстоянии 2,74 Å, т. е. всего 11 соседей на расстоянии в среднем 2,57 Å.

Ni_{II} : по 2 атома Ni на расстояниях 2,50, 2,55, 2,57, 2,58, 2,71 и 2,79 Å, т. е. всего 12 соседей на расстоянии в среднем 2,62 Å.

В решетке элементарного никеля (г. ц. к.) расстояние $M — M$ равно 2,49 Å (12 соседей). Хотя при переходе от M к M_3B происходит заметное расширение и искажение решетки за счет внедрения атомов B (как и при переходе аустенит $\rightarrow Fe_3C$, гл. 4), все же основное соотношение сохраняется. В нестабильном карбиде никеля Ni_3C , имеющем такую же структуру, расстояние $M — M$ намного короче, чем в Ni_3B . В Ni_3C еще возможно непрерывное замещение углерода бором, сопровождающееся быстрой стабилизацией цементитной фазы никеля. С другой стороны, атомы железа уже чересчур велики, и фаза Fe_3B со структурой цементита образоваться не может; в системе $Fe — B$ первое образующееся соединение имеет состав Fe_2B и структуру типа $CuAl_2$, которая хотя и имеет некоторое сходство с г. ц. к.-структурой γ - Fe , однако только отдаленное (гл. 4).

Таким образом, в системе $Ni — Fe — B$ добавлением к железу контролируемых количеств Ni и B можно добиться стабилизации структуры цементита, т. е. получить эффект, подобный обусловленному одним углеродом. Однако при нехватке атомов никеля в этой системе может иметь место переход к структуре типа $CuAl_2$:



На характер протекания подобных реакций можно оказывать влияние добавлением углерода, который стабилизирует структуру цемен-

титного типа и приводит к освобождению никеля, который стабилизирует аустенит. Область допустимых взаимозамещений $C — B$ в фазе $Fe_3(C, B)$ довольно широка. Это имеет важное значение, так как позволяет введением бора изменять (и часто улучшать) свойства сталей. Аналогичная фаза кобальта $Co_3(C, B)$ занимает положение, промежуточное между соответствующими фазами Fe и Ni .

Здесь можно еще раз отметить факт более общего порядка, а именно что в случае боридов низшие бориды во многих отношениях еще довольно близки к карбидам (силициды такого сходства уже не проявляют), о чем говорит, например, большая растворимость бора не только в Fe_3C , но и в карбидах типа $M_{23}C_6$ и M_7C_3 .

О наличии широкого взаимозамещения $C \leftrightarrow B$ в Fe_3C сообщается, например, в работах [9]. На существование кубических карбидов $M_{23}C_6$, содержащих бор, указывается в работах [10, 11]. В системе $Fe — C — B$ образуется тройное соединение со структурой $M_{23}C_6$ приблизительного состава $Fe_{23}C_3B_3$, однако с довольно широкой областью гомогенности, а именно при $800^\circ C$ взаимозамещения $B \leftrightarrow C$ могут происходить в пределах составов от $Fe_{80,5}C_{13}B_{6,5}$ до $Fe_{80,5}C_8B_{11,5}$ с одновременным увеличением периода решетки. Эта фаза устойчива и плавится конгруэнтно; она находится в равновесии с аустенитом (при $800^\circ C$) и, с другой стороны, с «бороцементитом» $Fe_3(C, B)$. Последнее соединение, однако, метастабильно [10]; при отжиге оно разлагается на двойной карбид и графит.

Хотя это соединение относится к «смешанным» фазам внедрения и будет рассматриваться в гл. 10, необходимо подчеркнуть его тесную связь с соответствующими типами карбидов. Как мы знаем, хром и марганец стабилизируют фазу $M_{23}C_6$ и приводят к выделению из аустенита именно ее, а не других карбидов; добавки хрома и марганца, без сомнения, должны приводить к полному растворению хрома в этой фазе: $Fe_{23}C_3B_3 \rightarrow (Cr, Fe)_{23}C_6$, т. е. понижать количество бора, требуемого для стабилизации этой структуры, и приводить к выделению из аустенита самого борида. В то же время добавка никеля — правого соседа железа по периодической системе элементов — при наличии бора стабилизирует цементит¹⁾.

Сходство с карбидами характерно также и для боридов металлов платиновой группы: Ru_7B_3 и Rh_7B_3 имеют структуру типа Cr_7C_3 ; Pd_5B_2 — типа Mn_5C_2 , а Pd_3B — типа Fe_3C , как и Ni_3B . Можно отметить здесь расположение соответствующих элементов по диагоналям внутри периодической системы.

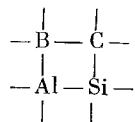
Как уже упоминалось, многие монобориды кристаллизуются в структуры трех сходных типов: FeB , CrB и MoB , в которых имеются цепочки атомов бора. Две модификации Ni_4B_3 можно рассматривать [12] как структурные варианты типа NiB , однако с заметной тенден-

¹⁾ Недавно было обнаружено, что структуру типа $Cr_{23}C_6$ имеют также некоторые новые двойные бориды, содержащие два металла (см. ниже).

цией к образованию атомных конфигураций В — В, характерных для гемиборидов M_2B . В моноборидах каждый атом металла окружен десятью атомами металла и семью атомами бора. У некоторых металлов платиновой группы монобориды принимают гексагональную структуру, в которой атомы металла образуют г. п. у.-решетку, а атомы бора занимают ее октаэдрические междоузлия (структура антиникелина, например, у PtB и « $RhB_{1,1}$ »).

В структурах диборидов (прототип AlB_2) образуются сдвоенные цепочки (ленты) и сетки атомов бора. Сходные атомные конфигурации имеются в боридах Ta_3B_4 и Mn_3B_4 , так что их можно рассматривать как «вариации на тему» MB_2 [3]. Дибориды перестают образовываться у Mo , W и Re , и вместо них появляются Mo_2B_5 , W_2B_5 и ReB_3 ; структура их еще сходна со структурой диборидов, но в то же время атомы бора имеют в них довольно необычную координацию, которую можно рассматривать как начало перехода к трехмерным конфигурациям атомов бора, характерным для высших боридов типа ThB_4 , CaB_6 и AlB_{12} (UB_{12}). Октаэдрические каркасы из атомов бора отличаются значительной жесткостью и прочностью связей, так что атомы металла, располагающиеся в их пустотах, не вызывают больших изменений расстояний В — В. Борид AlB_{12} , как уже упоминалось, принимает структуру одной из модификаций элементарного бора.

Таким образом, с кристаллохимической точки зрения бориды занимают особое положение; низшие бориды во многих отношениях сходны с карбидами, при увеличении содержания бора возрастает их сходство с силицидами. Вообще говоря, в более широком аспекте мы могли бы включить в наше обсуждение также и алюминиды, учитывая расположение всех этих элементов в периодической системе:



Алюминиды, хотя их и нельзя рассматривать как соединения внедрения (уже бориды и силициды занимают в этом смысле пограничное положение), образуют интересный ряд изоморфных структур, являющихся как бы мостиком от соединений внедрения к истинно интерметаллическим соединениям.

Вернемся, однако, к боридам.

Особый интерес представляют бориды металлов платиновой группы, так как это первые стабильные соединения внедрения благородных металлов, с которыми нам довелось встретиться, хотя их энергии образования значительно ниже, чем у боридов металлов IV—VI групп. Характерная особенность боридов этой группы — их многочисленность и разнообразие структур, как видно из табл. 6.1. Следует учесть к тому же, что, вероятно, существует

еще множество неидентифицированных боридов этих металлов [13, 14]. Необходимо обратить внимание также на наличие в этих системах относительно низко расположенных эвтектических точек [15]. Все это указывает на сравнительно большую неустойчивость химических связей в структурах боридов Ru , Rh , Pd , Os , Ir и Pt . Вследствие этого данные фазы если и не имеют тенденции разлагаться, то по крайней мере содержат атомы бора, которым «неудобно» в существующем окружении (из атомов металла) и которые поэтому ищут другое окружение. Отсюда характерная особенность этих фаз: протекание фазовых превращений уже при относительно небольших изменениях температуры, состава и, вероятно, также давления. Теплоты образования этих боридов еще не определены; расчет же показывает [14], что они должны быть порядка 10 ккал/з-атом .

На фиг. 6.2 дается обзор всех известных данных по диаграммам состояния систем переходных металлов с бором, представленным в порядке расположения металлов в периодической системе элементов с целью показать основные особенности этих диаграмм и характер их изменения при следовании вдоль отдельных рядов и групп периодической системы.

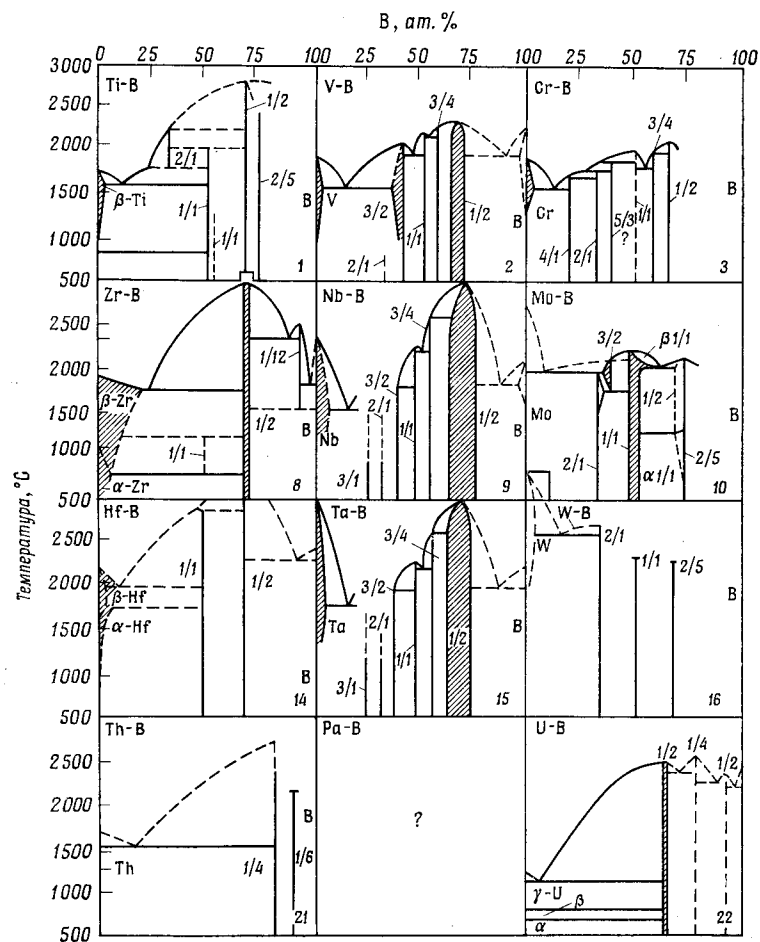
Можно отметить следующие факты: 1) дибориды циркония, гафния, ниобия и тантала имеют чрезвычайно высокие температуры плавления, превышающие 3000°C ; 2) эти фазы встречаются только в высокотемпературных областях; 3) величина эвтектических температур и ширина областей гомогенности меняются в самых широких пределах; 4) в наших знаниях об этих системах имеются серьезные пробелы (факт не последней важности). Фиг. 6.2 может также служить в качестве справочной диаграммы для приблизительного определения эвтектических температур и соответствующих составов.

На фиг. 6.3 на фоне «элементарной сетки» периодической системы элементов показаны поля существования структурно изоморфных (или почти изоморфных) фаз. Эта фигура может быть использована для определения возможности или вероятности образования твердых растворов между боридами — а вместе с соответствующей диаграммой для силицидов — и между боридами и силицидами.

6.2. Двойные системы бора

После общего введения рассмотрим некоторые добавочные данные, касающиеся индивидуальных боридов (фиг. 6.2 и табл. 6.1)

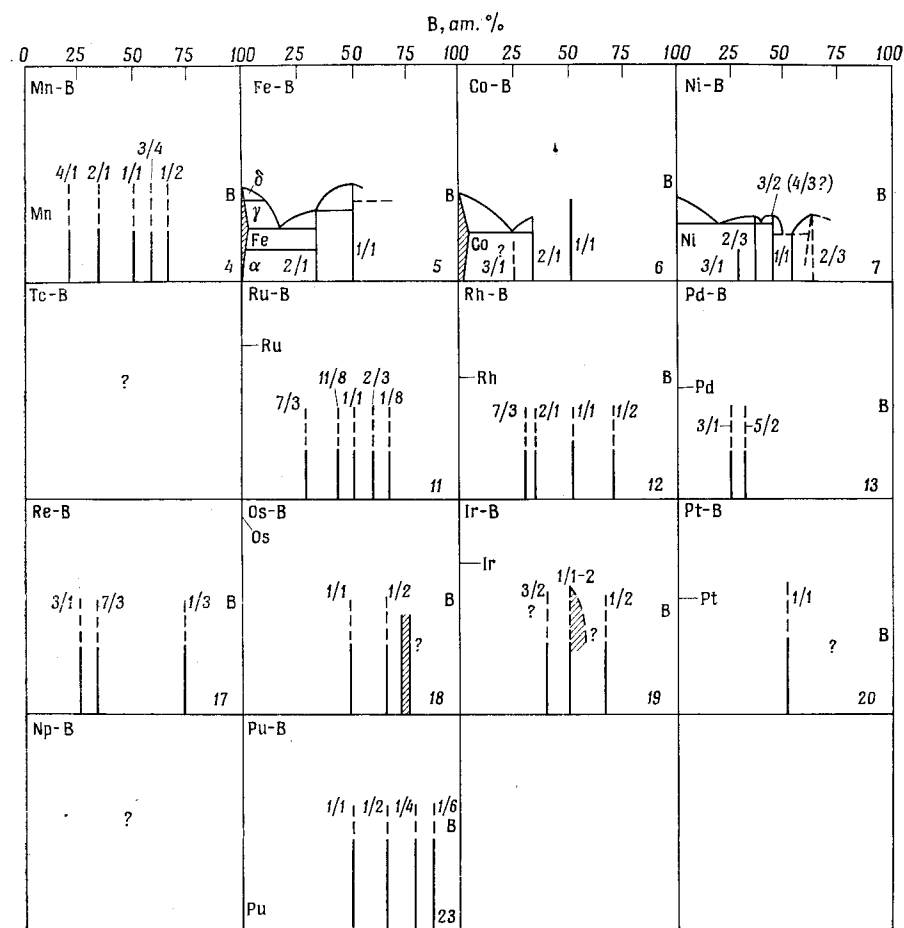
Бориды титана. Существование индивидуальной фазы « $TiB_{1,1}$ » все еще вызывает сомнения. Имеются данные о существовании фазы TiB . Вначале предполагалось [16], что она имеет структуру типа ZnS , однако позднее было установлено, что она несомненно относится к типу $NaCl$ [17], будучи изоморфной карбиду титана. Таким образом, возникает возможность полной взаиморастворимости соединений внедрения титана: TiC — TiN — TiO — TiB — особенность, прису-



Ф и г. 6.2. Двойные си

щая только титану. Ti_2B существует только в областях высоких температур. Отметим похожие реакции: $Ti_2B \rightarrow TiB + ж$ и $TiB \rightarrow Ti_2B + TiB_2$. Это означает, что в определенном ограниченном интервале высоких температур может происходить быстрое изменение характера связей между атомами бора: от изолированных атомов бора до образования цепочек и сеток из атомов бора.

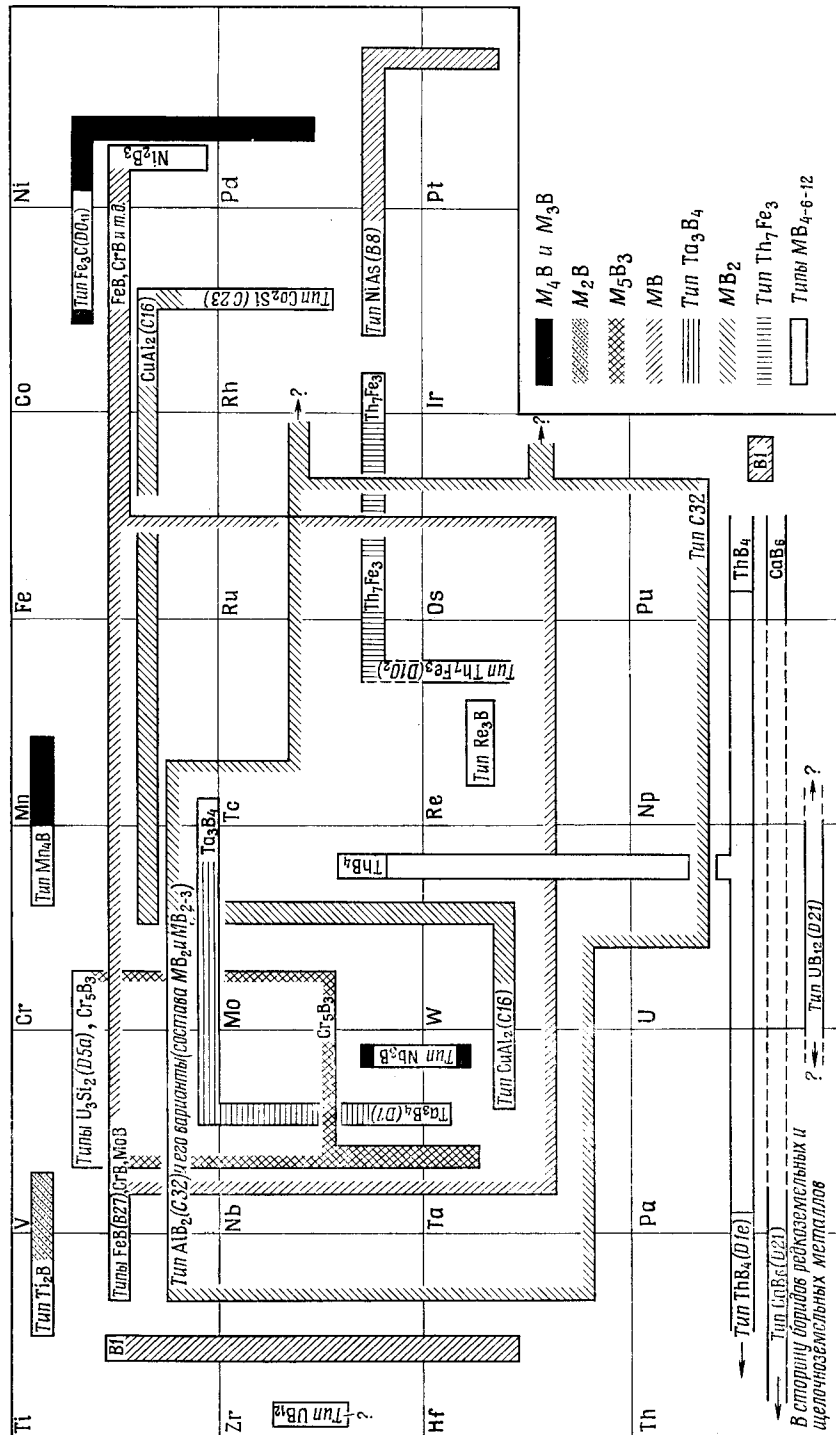
Бориды циркония и гафния. Моноборид циркония является только высокотемпературной фазой (хотя это требует подтверждения); доминирующей фазой является эвтектика $Zr - ZrB_2$ [18]. В системе $Hf - B$ [19], вероятно, существует высший борид HfB_{12} ,



стемы бор — металл.

аналогичный ZrB_{12} , однако данные, подтверждающие это, пока отсутствуют (фиг. 6.2, 14).

Бориды ванадия. Данные о существовании соединения « V_2B » противоречивы; сообщалось [20], что эта фаза изоморфна Nb_2B и Ta_2B , но позднее ее существование было подвергнуто сомнению. На стабильность структур боридов и некоторые другие их свойства может сильно влиять захват примесей (O, N, C, Si) в процессе получения. Влияние примесей особенно заметно проявляется в случае низших боридов, как это наблюдается в смешанных системах (гл. 10).



Ф и г. 6.3. Области существования различных структур боридов переходных металлов на фоне периодической таблицы элементов.

Бориды ниобия и тантала. В то время как существование Ta_2V (структура типа $CuAl_2$) твердо установлено, существование Nb_2V все еще находится под сомнением: в работах сотрудников школы Новотного оно отрицается, другие авторы подтверждают его. Такое различие в поведении Nb и Ta (обычно очень сходном) в отношении бора представляет интерес и само по себе. В одной из недавних работ по исследованию равновесий Ta/ Ta_2V и Ta_3B_2 / TaV в системе Ta — V [21] предполагается, что состав соединения « Ta_2V » должен быть изменен на $Ta_{2,4}V$, а соединения « $Ta_{1,5}V$ » (Ta_3B_2) на $Ta_{1,6}V$.

Необходимо помнить о возможности некоторого отклонения от стехиометрии в большинстве боридов; вследствие этого для уточнения состава, а часто даже просто для подтверждения существования некоторых спорных фаз необходимо проводить прецизионные определения состава сплавов.

Существование фаз Nb_3B и Ta_3B [22] требует подтверждения.

Бориды хрома, молибдена и вольфрама. Бориды металлов VI группы идентифицированы достаточно надежно, хотя данные по фазовым равновесиям в системе W — B отсутствуют (фиг. 6.2, 16). Атомные радиусы Mo и W таковы, что хэгговское отношение радиусов для бора лишь незначительно превышает критическое значение, так что низшие и средние бориды все еще имеют относительно простую структуру.

Можно отметить существование в этих системах двух новых боридов — тетраборидов MoB_4 и WB_4 . Они имеют тетрагональную структуру типа UB_4 , но с большим отношением осей c/a . Однако эти фазы всегда встречаются в равновесии с M_2B_5 и выше $1600^\circ C$ диссоциируют. Таким образом, эти структуры с сетками из атомов бора, до сих пор считавшиеся характерными только для боридов актиноидов (UB_4 , ThB_4), могут встречаться и у боридов более легких металлов. (Представляется весьма вероятным существование пока гипотетических тетраборидов рения и металлов платинового семейства.)

Бориды тория, урана и плутония. Структура и состав боридов указаны в табл. 6.1 и на фиг. 6.2. Отличительная черта этих систем — отсутствие низших боридов (возможно образование эвтектики непосредственно между металлом и диборидом); это означает, что добавление малейших количеств бора к урану или торию немедленно приводит к образованию структуры с сильно развитой сетью связей B — B, т. е. что уран и торий неспособны аккомодировать ни отдельные атомы бора, ни одномерные или двумерные их объединения.

Определенный интерес представляют данные по тепловому расширению UB_2 (в общем случае коэффициенты теплового расширения боридов, там где они известны, включены в табл. 6.1). Тепловое расширение UB_2 и изоструктурного ему $\beta-USi_2$ (оба имеют структуру типа AlB_2) исследовалось в работе Бекманна и Кислинга [24]. Полученные ими данные приведены в табл. 6.3 вместе с длинами связей.

Таблица 6.3

Коэффициенты термического расширения β и длины связей
в UB_2 и $\beta-USi_2$ [24]

Соединение	Направление в решетке	Среднее ¹⁾ значение β , $10^{-6} \text{ град}^{-1}$	Длина связи, Å			
			U — U		B — B (Si — Si)	U — B(Si)
			внутри слоев	между слоями	внутри слоев ²⁾	между слоями
UB_2	Вдоль оси a	9	3,14	3,99	1,81	2,69
	Вдоль оси c	8				
	Вдоль направления связи U — B	6				
USi_2	Вдоль оси a	57	3,85	4,06	2,22	8,01
	Вдоль оси c	—26				
	Вдоль направления связи U — Si	16				

¹⁾ В интервале 20—205° С.

²⁾ Связи B — B (Si — Si) между слоями отсутствуют.

Как упоминалось выше, структуру UB_2 (тип AlB_2) можно рассматривать как состоящую из гексагональных слоев атомов урана, расположенных между гексагональными слоями связанных в двумерные сетки атомов бора (или кремния). В UB_2 расстояния U — U внутри слоев (3,14 Å) того же порядка, что и длина металлических связей: в самом уране (α -, β - и γ -U) они изменяются от 2,75 до 3,30 Å; расстояние B — B на 5% больше удвоенного радиуса атомов бора; расстояние U — B на 11% больше суммы радиусов атомов металла и бора. Величина коэффициентов термического расширения UB_2 хорошо согласуется с указанными величинами длин связей.

Тот факт, что коэффициенты расширения приблизительно одинаковы для различных направлений (табл. 6.3), указывает на одинаковую природу связи в этой решетке.

Внутри слоев атомов урана могут существовать прямые связи между атомами металла, но между этими слоями расстояния слишком велики (U — U $\approx$ 4 Å). В действительности сцепливать соседние слои атомов урана помогают расположенные между ними атомы бора [24] благодаря образованию связей U — B — U (вдобавок к связям B — B внутри слоев атомов бора) вследствие перехода электронов от атомов бора на незаполненные $6d$ -орбитали атомов урана.

Другими словами, слабая анизотропия теплового расширения UB_2 отражает особенности химической связи между атомами металла в этой структуре, а именно тот факт, что эта связь осуществляется через посредников, в качестве которых действуют атомы бора.

С другой стороны, в силициде урана дело обстоит по-другому, так как атомы кремния имеют значительно больший размер и в образовании связей такого типа участвовать уже не могут. Это приводит к исключительно высокой анизотропии и большим значениям коэффициентов теплового расширения (см. табл. 6.3, а также гл. 7).

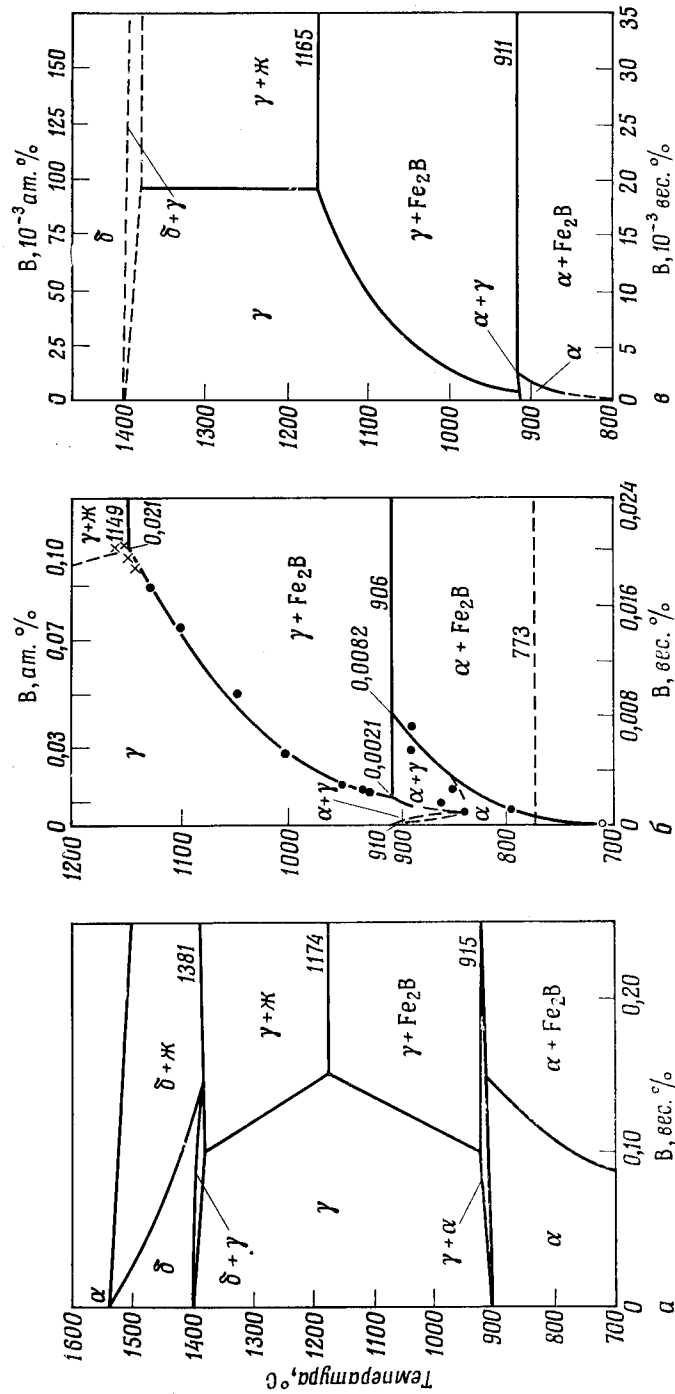
Бориды марганца, железа, кобальта и никеля. К тому, что было сказано выше относительно этих боридов (и к тем данным, которые приведены в табл. 6.1 и на фиг. 6.2), необходимо добавить еще несколько замечаний.

Термодинамические данные, имеющиеся по боридам марганца, еще совершенно недостаточны. Для понимания характера влияния бора на свойства стали, в частности для понимания таких эффектов, как рассмотренное выше регулирование возникновения структуры цементита или фаз с решеткой $CuAl_2$, важное значение имеет существование двух боридов железа Fe_2B и FeB и изоморфных им фаз других металлов, а также появление различных боридных фаз при переходе к соседним элементам (т. е. к Cr и Mn, а также к Co и Ni).

Система Fe — B широко исследовалась в течение многих десятилетий, и во всех случаях в качестве фазы, находящейся в равновесии с первичными α -, γ - и δ -твердыми растворами, указывается стабильный гемиборид Fe_2B . Однако в отношении других деталей имеются значительные расхождения. Это ясно видно из фиг. 6.4, на которой приведены в более крупном масштабе, чем на фиг. 6.1, три варианта [9, 25, 26] левого угла диаграммы состояния Fe — B. Наблюдаемые различия вполне могут быть обусловлены разной чистотой используемых для построения диаграмм железа и бора, и нам представляется, что имеет смысл провести новое исследование этой системы, особенно в направлении уточнения растворимостей.

Хотя равновесной фазой является гемиборид Fe_2B , было обнаружено, что реальными фазами, наблюдающимися после термообработки при определенных режимах на границе зерен в ферритной и (в легированных сталях) в аустенитной матрице, в сталях с низким содержанием бора являются как Fe_2B , так и FeB . Эта склонность к квазиравновесному сосуществованию Fe_2B и FeB (см., например, [27]) может оказывать важное влияние на свойства сталей. Все эти особенности являются прямым отражением переходного, неустойчивого характера химической связи между атомами железа и бора, когда стабилизацию или, наоборот, дестабилизацию любой из этих структур могут вызывать небольшие добавки третьего элемента, например следов углерода.

В работе [28] были подтверждены существование фазы Co_3B и полная взаимная растворимость боридов Co_3B и Ni_3B (структура



Ф и г. 6.4. Равновесная диаграмма состояния Fe — B.
 а и в — по Никольсону [9b]; б — по Макбрайду и др. [26].

цементита). Две близкие по структуре аллотропные модификации Ni_4B_3 , обычно называемые [12] *o*- и *m*-формами (орторомбическая и моноклинная соответственно), представляют собой переходные стадии между структурой с изолированными атомами бора (Ni_2B) и структурой с цепочками атомов бора (NiB). В *o*- Ni_4B_3 $1/3$ всех атомов бора остается изолированной, $2/3$ связаны в цепочки, тогда как в *m*-форме все атомы бора уже находятся в контакте друг с другом. Однако позиции атомов никеля в *m*- Ni_4B_3 еще сколько-нибудь заметно не изменились, как в NiB . Вся эта серия боридов никеля Ni_3B — Ni_2B — *o*- Ni_4B_3 — *m*- Ni_4B_3 — NiB демонстрирует, может быть наиболее ярко, эволюцию характера связи между атомами металла и бора при увеличении содержания бора. Более того, так как структура NiB очень сходна с Cr_3C_2 , а Ni_3B — со структурой цементита, вполне возможно, что весь этот ряд Ni — Ni_3B — ... — NiB представляет переход, в какой-то степени аналогичный имеющему место в случае карбидов: аустенит — M_{23}C_6 — M_3C — M_7C_3 — M_3C_2 (где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$), т. е. в случае боридов этот эффект оказывается смещенным (в пределах первого длинного периода) в сторону более тяжелых элементов на три атомных номера. Этот сдвиг находит отражение также в том факте, что для всех боридов металлов VII и VIII групп характерна возможность замещения бора углеродом в широких пределах. В качестве примера можно привести существование упоминаемого выше соединения [10] $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_8$, изоморфного карбидам типа Cr_{23}C_6 , а также наличие фаз Pd_3B и Ni_3B со структурой Fe_3C и фазы Pd_5B_2 со структурой Mn_5C_2 , что особенно удивительно. Все это говорит о том, что имеет прямой смысл рассмотреть несколько подробнее вопрос о фазах, изоморфных цементиту.

В табл. 6.4 приведены все известные в настоящее время соединения со структурой цементита [13]: карбиды, бориды, силицид и фосфид палладия и NiAl_3 (последний пример, однако, представляет собой особый случай, требующий дополнительного обсуждения).

Интересно отметить, что $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ может оставаться устойчивой фазой вплоть до замещения 80% углерода бором, а в случае Co и Ni — вплоть до 100% (Co_3B и Ni_3B). Кроме того, стабилизации борида « Fe_3B » может способствовать наличие некоторого количества кремния; это, по-видимому, согласуется с представлением о влиянии кремния как компонента, сильно «расширяющего решетку», действующего подобно крепи в рудничных шахтах и потому помогающего внедрению бора в решетку цементита.

Бориды рения и металлов семейства платины. Структурные типы Re_3B и Ru_7B_3 близки типу цементита. Ru_7B_3 имеет сходство также с карбидами типа Cr_7C_3 . В настоящее время подробно исследована слоистая гексагональная структура ReB_2 (обозначаемого сейчас ReB_3) [30].

Структуру типа Ru_7B_3 имеют также Re_7B_3 и Rh_7B_3 . Следующий борид рения ReB_3 более сходен с боридами типа W_2B_5 и Mo_2B_5 метал-

Таблица 6.4

Фазы со структурой цементита [14]

Фазы	Периоды решетки, Å		
	a	b	c
Mn ₃ C	5,080	6,772	4,530
Fe ₃ C [$\rightarrow$ (Fe, Cr ₃ C)]	5,0890	6,7428	4,5230
Co ₃ B	5,225	6,629	4,408
Ni ₃ B	5,211	6,619	4,389
Pd ₃ P (область гомогенности)	5,645	7,558	5,071 (со стороны Pd)
	5,980	7,440	5,164 (со стороны P)
Pd ₃ Si	5,735	7,555	5,260
Fe ₃ B _{0,8} C _{0,2}	5,4052	6,6685	4,4500
Fe ₃ (B, Si) (область гомогенности)	5,299	6,674	4,454 (со стороны Fe)
	5,363	6,660	4,458 (со стороны B)
NiAl ₃	6,6115	7,3664	4,8118

Re₃B, Ru₇B₃ — структурно родственные типы (периоды решетки см. в табл. 6.1).

лов предшествующей (VI) группы; различие между ними сводится по существу к последовательности упаковки гексагональных слоев атомов металла и двумерных сеток атомов бора [31]. Соединения в системе Ru — B [32] подчиняются тому же принципу, но имеют уже некоторые особенности, характерные для боридов металлов VIII группы.

Можно предполагать (хотя экспериментально это не доказано), что существуют соединения технеция, аналогичные боридам рения, т. е. TcB₃ и Tc₇B₃, однако более вероятно, что бориды технеция изоструктурны боридам марганца. Борид PtB обладает структурой типа антиникельарсенида (антиникелина); в Rh — B эта структура претерпевает небольшую модификацию за счет изменения стехиометрии (RhB_{1,1}), так что координация атомов бора в этом соединении напоминает уже реализующуюся в структуре типа AlB₂. Существование аналогичного борида палладия PdB₁₊₂ весьма вероятно, однако какие-либо сообщения на этот счет пока отсутствуют.

Снова отметим, что изменение структуры при переходе от NiB к PtB заключается в простом изменении последовательности упаковки атомных слоев от гексагональной для структуры типа NiAs к упаковке, характерной для структуры CrB (для более детального ознакомления со структурой этих фаз и их связи с силицидами см. дополнительную литературу в конце главы).

Из фиг. 6.2 видно, что для идентификации всех фаз и полного построения диаграмм фазового равновесия в системах бор — металл семейства платины требуется еще много дополнительной работы.

Бориды редкоземельных металлов. Для полноты картины следует заметить, что редкоземельные металлы (РЗМ) и металлы III группы также образуют стабильные бориды типа MB₄ и MB₆, которые близки по структуре к соответствующим боридам щелочноземельных металлов и актиноидов. Гексабориды очень тугоплавки. Так, типичные температуры плавления их равны [33] 2210° С у LaB₆, 2190° С у CeB₆ по сравнению с 2235° С у CaB₆ и SrB₆, 2270° С у BaB₆ и 2195° С у ThB₆. Интересно отметить большую близость температур плавления всех гексаборидов в противоположность значительному разбросу в случае других семейств изоморфных боридов с большим содержанием металла, например диборидов (табл. 6.1 и фиг. 6.2). Эта особенность гексаборидов, несомненно, связана с доминирующей ролью пространственного каркаса из атомов бора; атомы металла размещаются в его пустотах и почти не оказывают влияния на прочность связи. Эта их особенность отражается и в большой близости параметров решетки: период решетки равен 4,156 Å у LaB₆, 4,141 у CeB₆, 4,145 у CaB₆, 4,19 у SrB₆, 4,268 Å у BaB₆, т. е. различие гораздо меньше, чем, например, в случае диборидов и карбидов тех же металлов.

Характерной особенностью гексаборидов РЗМ (кубическая структура типа CsCl) является резко выраженный металлический характер их свойств: они обладают высокой электропроводностью и теплопроводностью (например, удельное электросопротивление LaB₆ равно $27 \cdot 10^{-6}$ ом·см, т. е. меньше, чем у металлического лантана: $59 \cdot 10^{-6}$ ом·см), они тверды, довольно прочны и, хотя хрупки, поддаются (при соответствующих предосторожностях) механической обработке [34, 35].

Металлические свойства тетрагональных тетраборидов выражены гораздо менее резко, чем у гексаборидов. Это обусловлено существенно ионным характером химической связи в этих соединениях, что отражается и на величине межатомных расстояний. Бориды РЗМ, более богатые металлом, чем MB₄, по-видимому, не существуют, хотя сообщалось о существовании боридов другого типа — «MB_x» [35]; однако имеются сильные подозрения, что они стабилизируются углеродом (возможная формула MB₂C). Трудность получения чистых боридов, не загрязненных углеродом, кислородом и другими примесями внедрения, вообще возрастает с понижением содержания бора, так что приведенный выше случай является лишь частным примером, характеризующим общую для боридов закономерность. Многие соединения, которые в свое время были идентифицированы как «дибориды», оказались на самом деле оксиборидами. Помимо практических трудностей, с которыми связано предотвращение попадания таких примесей, как кислород и углерод, это вполне может быть связано также со структурными факторами, а именно с образованием прямых связей между атомами бора. Процесс образования подобных связей очень чувствителен к наличию

посторонних атомов, особенно на ранних стадиях, предшествующих возникновению непрерывной вязи из атомов бора; после того как образуется трехмерный каркас, устойчивость структуры практически не зависит от наличия других атомов.

6.3. Трехкомпонентные системы бора

В тех случаях, когда какие-либо два простых бориды изоморфны друг другу, а размеры атомов металлов и их электронное строение различаются не очень сильно, в системе образуются непрерывные ряды твердых растворов. В первом приближении о возможности образования непрерывного ряда твердых растворов говорит выполнение «правила 15%» Юм-Розери. В этом отношении фиг. 6.2 и 6.3 не требуют специальных пояснений; остается лишь сделать ряд замечаний и дополнений.

Ввиду стоящих перед исследователями практических задач в настоящее время внимание направлено главным образом на исследование равновесий металл — борид с целью отыскания подходящих металлических наполнителей для уже известных боридов (например, для получения материалов типа цементированных боридов и для осуществления процессов пропитки).

Имеющиеся данные по тройным системам собраны в табл. 6.5. Важным фактором достижения равновесия в системах боридов является время. В системе $TiB_2 - ZrB_2$, например, полная взаиморастворимость наступает всего за 0,5 часа при $2650^\circ C$, но через 21 час при $1500^\circ C$, так что в некоторых исследованиях полное равновесие, вероятно, не достигалось.

В системах, в которых имеются непрерывные ряды твердых растворов диборидов $MB_2 - M'VB_2$, довольно хорошо выполняется правило Вегарда. Однако имеются и отклонения. В работе [50] было высказано предположение, что изменение расстояний между атомами вдоль оси c определяется металлом, атомы которого имеют больший размер, а вдоль оси a — металлом, атомы которого имеют меньший размер.

В работе [41] исследовались фазовые равновесия в системах $Mn - Cr - B$, $Mn - Fe - B$, $Mn - Co - B$, $Mn - Ni - B$ и $Co - Fe - B$ в интервале составов $(Mn - M)_2B - (Mn - M)B$, где $M = Cr, Fe, Co, Ni$ (т. е. в случае фаз со структурой типа $CuAl_2 \leftrightarrow FeAl$). Было обнаружено, что каждый гомологический ряд характеризуется полной взаимной растворимостью; исследование позволило провести конодные линии и изучить распределение атомов металла в двухфазной системе диборид + моноборид. Результаты приведены на фиг. 6.5 для системы $Mn - Co - B$. Направление конодных линий всегда указывает на обогащение марганцем моноборидной фазы MB по сравнению с MB_2 . Подобная же картина наблюдается и в других системах, хотя с небольшими отличиями.

Таблица 6.5

Тройные системы бора
(НТР — непрерывные ряды твердых растворов; ТС — тройное соединение;
о. г. — область гомогенности)

Система	Твердые растворы или тройные соединения	Структура	Литературные ссылки; примечания
$Ti - Zr - B$ $Ti - Hf - B$ $Zr - Hf - B$ $Ti - V - B$ $Ti - Nb - B$ $Ti - Ta - B$ $Ti - Cr - B$ $Ti - Mo - B$ $Zr - Nb - B$ $Zr - Ta - B$ $Zr - Mo - B$ $V - Cr - B$ $Nb - Cr - B$ $Ta - Cr - B$ $Ta - Fe - B$	$TiB_2 - ZrB_2$ $TiB_2 - HfB_2$ $ZrB_2 - HfB_2$ $TiB_2 - VB_2$ $TiB_2 - NbB_2$ $TiB_2 - TaB_2$ $TiB_2 - CrB_2$ $TiB_2 - MoB_2$ $ZrB_2 - NbB_2$ $ZrB_2 - TaB_2$ $ZrB_2 - MoB_2$ $VB_2 - CrB_2$ $NbB_2 - CrB_2$ $TaB_2 - CrB_2$ $FeTaB_2$ Fe_5TaB_2 $CoTaB_2$ Co_5TaB_2 $NiTaB_2$ Ni_5TaB_2 $CrB_2 - MoB_2$ $Cr_2B - Mn_2B$	НТР: гексагональная структура, тип AlB_2 (C32) Структура не определена Кубическая, $Cr_{23}C_6$ Изоморфная $CoTaB_2$ » Co_5TaB_2 НТР: тетрагональная, тип $CuAl_2$ (C16) НТР: ромбическая, тип FeB (B27)	[35, 37] (для систем, $M^{VA} - M^{VIA} - B$ см. [39]) [39]. см. табл. 6.6 [39, 40] [39] [35] [41]; без сомнения, образуются также твердые растворы $Cr_4B - Mn_4B$ и т. д.
$Cr - Fe - B$	Cr_2B (модификация типа $CuAl_2$) — Fe_2B ; вероятно, ограниченные твердые растворы $CrB - FeB$		

Продолжение табл. 6.5

Система	Твердые растворы или тройные соединения	Структура	Литературные ссылки; примечания
Cr—Co—B Cr—Ni—B	Cr ₂ CoB ₄ ? Cr ₂ NiB ₄	} Тип Cr ₃ B ₄ ?	[28] (диаграмма состояния до 50% B)
Mo—Fe—B	FeMo ₂ B ₄	Ромбическая, тип ← Cr ₃ B ₄	[42]
Mo—Co—B	CoMo ₂ B ₂ CoMo ₂ B ₄	— Ромбическая, тип ← Cr ₃ B ₄	Ни один из простых боридов в этих системах не имеет структуры типа Cr ₃ B ₄ , тем не менее при замещении хрома металлами (Mo+Fe), (Mo+Co), (Mo+Ni) она возникает
Mo—Ni—B	NiMo ₂ B ₂ NiMo ₂ B ₄	— Ромбическая, тип ← Cr ₃ B ₄	[43]
Mn—Fe—B	Mn ₂ B—Fe ₂ B MnB—FeB	HTP: C16 HTP B27	[43]; см. также фиг. 6.5
Mn—Co—B	Mn ₂ B—Co ₂ B MnB—CoB	HTP C16 HTP B27	
Mn—Ni—B	Mn ₂ B—Ni ₂ B MnB—NiB	HTP C16 HTP B27	
Fe—Co—B	Co ₂ B—Fe ₂ B CoB—FeB	HTP C16 HTP B27	
Th—Na—B	ThB ₆ → (NaB ₆)	Кубическая, D ₂	[44]; растворимость до 7,7 ат. % Na; плотность 5,85 [45]
Mo—Al—B	Mo ₇ Al ₆ B ₇	Ромбическая; $a=6,34$, $b=7,03$, $c=5,76$ Å; $M=1$	[46b]
Co—Al—B	Co ₂₀ Al ₃ B ₈₋₁₂	Кубическая, тип Cr ₂₃ C ₆ ; $a=10,50$ Å	[46c]
Ni—Al—B	Ni ₂₀ Al ₃ B ₈₋₁₂	Кубическая, тип Cr ₂₃ C ₆ ; $a=10,55$ Å; широкая область гомогенности	[46c]

Продолжение табл. 6.5

Система	Твердые растворы или тройные соединения	Структура	Литературные ссылки; примечания
Co—Mg—B	Тройные фазы не обнаружены, но существование их (аналогичных существующим в системе Ni—Mg—B) возможно		
Ni—Mg—B	Ni ₇ MgB ₂ ; в [46d] приводится состав Ni _{19,5} Mg _{3,5} B ₆ (исследован сложный никелевый угол системы Ni—Mg—B)	Кубическая, тип Cr ₂₃ C ₆ ; $a=10,49 \div 10,55$ Å; широкая область гомогенности	[11, 46e]
Co—Zn—B	ТС не обнаружены; наблюдается высокая растворимость Zn в Co ₂ B		
Ni—Zn—B	От Ni ₂₀ Zn ₃ B до Ni ₁₉ Zn ₄ B ₈ и еще три соединения неизвестной структуры	Кубическая, тип Cr ₂₃ C ₆ ; $a=10,50 \div 10,55$ Å	[46f]
Co—Ga—B	Co ₇ GaB ₂	Тип Cr ₂₃ C ₆ ; $a=10,52$ Å	[11]
Ni—Ga—B	Ni ₇ GaB ₂	Тип Cr ₂₃ C ₆ ; $a=10,53$ Å	
Co—Ge—B	ТС не обнаружены, но существование их возможно		
Ni—Ge—B	Ni ₇ GeB ₂	Тип Cr ₂₃ C ₆ $a=10,53$ Å	[11]
Co—Sn—B	Co ₂₁ Sn ₂ B ₆	$a=10,60$ Å	
Ni—Sn—B	Ni ₂₁ Sn ₂ B ₅₊₉	$a=10,58_4 \div 10,59_8$ Å	[46a]
Co—In—B	ТС не обнаружены, но существование их возможно		
Ni—In—B	Ni ₇ InB ₂	Тип Cr ₂₃ C ₆ ; $a=10,60$ Å	[46g]

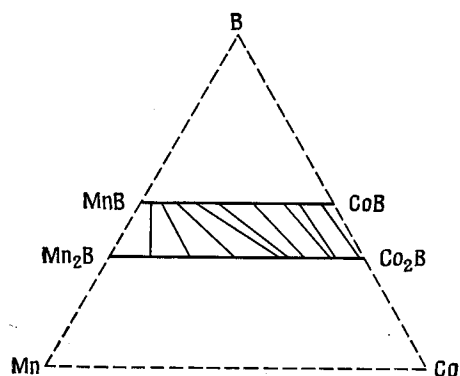
Продолжение табл. 6.5

Данные по следующим системам,
по-видимому, отсутствуют¹⁾:

Ti—W—B	Zr—Fe—B	} За исключением влияния добавок Fe, Co и Ni на структуру и свойства ZrB ₂	Ta—Mo—B
Ti—Mn—B	Zr—Co—B		Ta—W—B
Ti—Fe—B	Zr—Ni—B		Ta—Mn—B
Ti—Co—B			Тройные систе- мы U
Ti—Ni—B			Тройные систе- мы Th
Zr—V—B			Тройные систе- мы B с металла- ми Pt-группы
Zr—Cr—B			
	Тройные системы Hf [47]		
Zr—W—B (за ис- ключением дан- ных по кинети- ке фазовых ре- акций [49]; воз- можно тройное соединение)	V—Nb—B		
	V—Ta—B		
	V—[металлы VI—VIII групп]—B		
Zr—Mn—B	Nb—[металлы VI—VIII групп]—B, хотя возможны ТС, аналогичные су- ществующим в системах с Ta		

¹⁾ Обзор исследований Штадельмайера по системам бора с двумя переходными металлами дается в [48]; см. также дополнительную литературу в конце главы.

Было замечено, что вообще металл из группы с меньшим номером (с более высоким сродством к бору) имеет тенденцию к сегрегации



Ф и г. 6.5. Конодные линии на диаграмме состояния тройной системы Mn—Co—B (по Хэггу и Кислингу [41]).

в моноборид, и расхождения в распределении металлов между двумя фазами возрастают с увеличением разности их атомных номеров.

Известно [46a], что методами порошковой металлургии из ZrB₂ с Fe, Co и Ni можно получать компактные изделия очень высокой прочности и твердости, которые в некоторых случаях помимо исходного ZrB₂ содержат также FeB, Co₃B и Ni₃B. Разрезы ZrB₂—Fe, ZrB₂—Co и ZrB₂—Ni не являются псевдобинарными, и естественно, что, несмотря на высокую устойчивость ZrB₂, происходит его частичное разложение и некоторое количество бора вступает в соединение с металлами VIII группы с образованием низших боридов. Таким образом, снова можно отметить резкое различие в поведении боридов и карбидов металлов последних групп, которое является отражением заметного различия природы химической связи в этих соединениях и соответственно их разной химической устойчивости.

При взаимодействии с бором металлов VI и VIII групп возможно образование двойных боридов (аналогично двойным карбидам, например η-карбидам) со структурой, отличной от структуры простых боридов этих металлов (табл. 6.5). Так, имеются соединения Cr₂NiB₄, Mo₂NiB₄, Mo₂CoB₄ и т. д., обладающие высокой твердостью и тугоплавкостью. Вполне возможно (хотя данные отсутствуют), что существуют аналогичные соединения вольфрама, а также сложные бориды, содержащие металлы [IV, V] и [VII, VIII] групп. Так, известно, что соединения «(Fe, Co, Ni)TaB₂» и «(Fe, Co, Ni)₅TaB₂» образуют эвтектику [39] с Fe, Co и Ni, давая квазибинарную систему типа показанной на фиг. 6.6 (см. также табл. 6.6).

Таблица 6.6

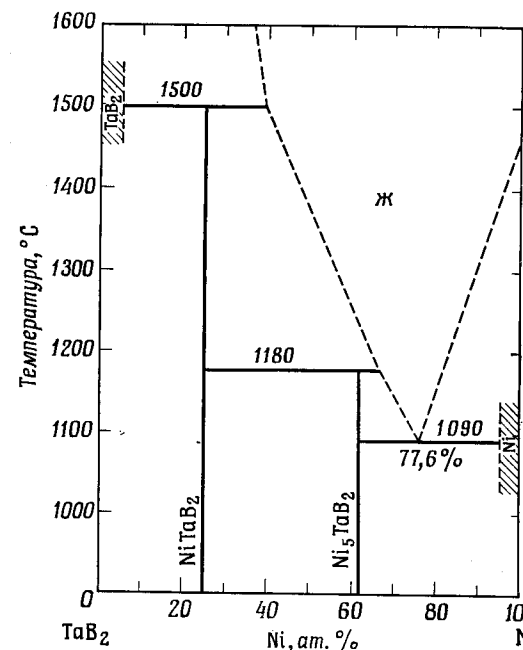
Некоторые дополнительные данные по двойным боридам [39]

Фаза	Температура реакции, °C	Эвтектика с Fe, Co, Ni, °C	Микротвердость ¹⁾ , кг/мм ²	Плотность, г/см ³
FeTaB ₂	} Разлагаются до (TaB ₂ +метал- лический пар) выше 1400° C	—	1568—1714	—
CoTaB ₂		—	1486—1632	—
NiTaB ₂		—	1598—1725	10,1
Fe ₅ TaB ₂	1175	1130	—	10,3
Co ₅ TaB ₂	1170	1120	—	10,1
Ni ₅ TaB ₂	1180	1090	—	10,5

¹⁾ Разброс значений за счет анизотропии.

Эти соотношения важны с точки зрения поведения боридов при спекании и хорошей смачиваемости этих материалов расплавленными металлами. ZrB₂ можно спекать, используя жидкофазную обработку [51] с помощью эвтектического сплава системы Ni—B (т. е. Ni—Ni₂B?); пропитку боридного скелета можно осуществлять, используя железо, никель, кобальт, а также нержавею-

щую сталь марки 18Cr — 8Ni, нимоник (сплав на никель-хромовой основе) и другие. Сообщалось также [52] об образовании легкоплавких эвтектик между TiB_2 и Fe, Co, Ni, а в [51] для пропитки TiB_2 и ZrB_2 использовались многие типы легкоплавких сплавов на основе металлов VIII группы, а также эвтектики, образуемые этими металлами с бориды и силицидами. Тем не менее окончательное равновесие даже здесь часто характеризуется образованием устойчивых боридов (см. выше), и одна из фундаментальных проблем состоит в том, чтобы воспрепятствовать установлению окончательного равновесия любыми средствами, например поддерживая наиболее низкую температуру диффузии, обеспечивающую разумную эффективность процесса. Взаимодействию TiB_2 , ZrB_2 и TaB_2 с Fe, Co, Ni и т. д. посвящено много других исследований.



Аналогично значительный интерес представляет

Ф и г. 6.6. Диаграмма состояния системы $TaB_2 - Ni$.

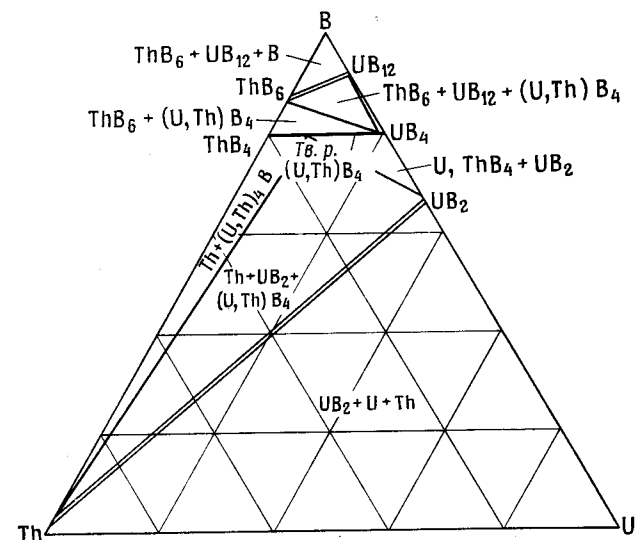
изменение свойств твердых растворов боридов. Так, высоко-температурная устойчивость против окисления некоторых твердых растворов $TiB_2 - CrB_4$ (оба бориды имеют структуру типа $C32$) выше, чем у обоих боридов по отдельности [53].

В ранних работах (например, [54]) значительное внимание уделялось боридам хрома. Сплав CrB с никелем обладает хорошей прочностью и высокотемпературной устойчивостью против окисления.

В недавнем исследовании тройной системы $Th - U - B$ [55] было подтверждено наличие непрерывного ряда твердых растворов $ThB_4 - UB_4$ и показано, что периоды решетки a и c при переходе от ThB_4 к UB_4 закономерно уменьшаются, но наблюдаются заметные отклонения от закона Вегарда (фиг. 6.7).

В конце табл. 6.5 помещены трехкомпонентные системы бора типа $M - M' - B$, где M — переходный металл, а M' — непере-

ходный. Наиболее интересный факт состоит в том, что в этих системах образуются устойчивые тройные бориды типа $M_{23}B_6$ со структурой типа $M_{23}C_6$ ($D8_4$), широко распространенной среди карбидов (гл. 4). К этому семейству боридов относятся соединения, в которых $M = Co$ или Ni , а M' — металлы В-подгрупп, т. е. Al, Mg, Zn, Ga, Ge, Sn, In. Следует, однако, заметить, что устойчивость соединений Co и Ni сильно различается (ср. соответствующие пары соединений

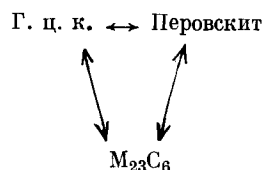


Ф и г. 6.7. Диаграмма состояния системы $Th - U - B$ [55].
Сечение $Th - UB_2 - B$ при $1500^\circ C$, сечение $Th - UB_2 - U$ при $800^\circ C$.

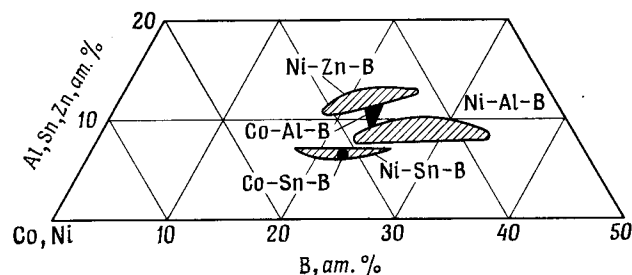
в табл. 6.5); кроме того, соединения никеля характеризуются широкими областями гомогенности, тогда как соответствующие соединения кобальта — узкими или же вообще не существуют. Аналогичные соединения Fe с такой структурой отсутствуют. Все двойные бориды плавятся контруктно, и чем выше валентность переходного металла, тем ниже содержание металла переходного.

Характерной особенностью этих двойных боридов является тот факт, что они, как и двойные карбиды, могут существовать в равновесии с г. ц. к.-твердыми растворами (Al, Zn и т. д.) на основе Ni и Co. В этом смысле их поведение совершенно аналогично поведению карбидов типа $M_{23}C_6$, например $(Fe, Cr)_{23}C_6$, которые находятся в равновесии с аустенитом и выделяются из него (например, в нержавеющих сталях). Однако в случае боридов требуется еще выполнение условия электронного баланса, который и обеспечивается непереходными металлами. Как мы уже видели в случае

карбидов, там необходимость этого баланса приводит к образованию тройных соединений со структурой перовскита, которую тоже можно рассматривать как модификацию г. ц. к.-структуры матрицы. Можно также припомнить, что в случае двойных карбидов при переходе от (Ni, Co, Fe) к Mn и Cr структура типа перовскита меняется на структуру типа $M_{23}C_6$. Таким образом, в треугольнике структур



каждой стороне соответствует свой способ установления электронного баланса за счет различных замещений. Этот баланс может контролироваться: 1) балансом концентраций бора и углерода (в котором определенную роль играют азот и другие примеси внедрения);



Ф и г. 6.8. Области гомогенности двойных боридов со структурой типа $Cr_{23}C_6$ (при 800° C) [11].

2) балансом концентраций переходного и непереходного металлов и 3) изменением основы сплава: переходом от металлов VIII группы к металлам VII и далее — VI группы. Таким образом, исходя из наших сегодняшних знаний, можно уже довольно хорошо подбирать атомные замещения, необходимые для сохранения изоморфизма сплавов.

На фиг. 6.8 показаны области существования двойных боридов со структурой типа $Cr_{23}C_6$ в системах (Co, Ni) — (Al, Sn, Zn) — B. На фиг. 6.9 некоторые из этих равновесий с целью иллюстрации показаны более детально.

Замечательно, что образование таких двойных боридов может сопровождаться сфероидизацией структуры эвтектики, особенно в случае эвтектики Ni — Al в системе Ni — Al — B [56].

Из табл. 6.5 видно, что в наших знаниях в области тройных боридных систем все еще имеются большие пробелы; системы, для которых

отсутствуют данные, перечислены в конце таблицы с целью привлечь к ним внимание исследователей. Во многих случаях знание структуры отдельных тройных фаз и характер индивидуальных бинарных систем позволяют, по крайней мере в первом приближении, предсказать возможные фазовые равновесия в тройной системе, однако в общем путь таких предсказаний чреват серьезными ошибками.

В прекрасном обзоре Штадельмайера и др. [57] по тройным боридам со структурой $Cr_{23}C_6$ дается описание точных положений атомов переходных и непереходных металлов в элементарной ячейке $(M, M')_{23}B_6$ (ср. фиг. 4.6). Расчет соответствующих межатомных расстояний показывает, что при замещении углерода бором и переходного металла M непереходным M' решетка соединения приобретает некоторую долю ионности, т. е. атомы металлов становятся положительно заряженными. Атомы металла M' избегают соседства с атомами бора, и имеются определенные указания на то, что при появлении избытка бора, как, например, в $Ni_{20}Al_3B_{12}$ по сравнению с $Ni_{20}Al_3B_6$ и его аналогах, происходит образование прямых связей между атомами бора.

Важное значение имеют тройные соединения бора с переходными металлами, в которых третьим компонентом выступает какой-либо из других элементов внедрения ($M - B - C$, $M - B - N$, $M - B - Si$). Эти соединения подробно рассматриваются в гл. 10.

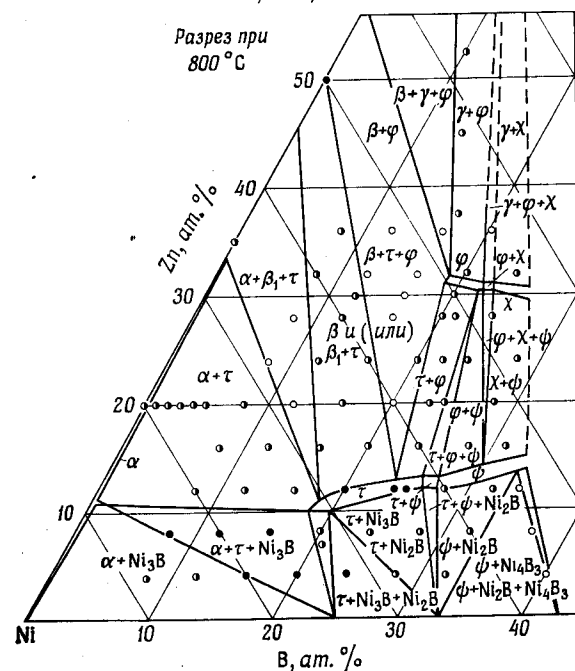
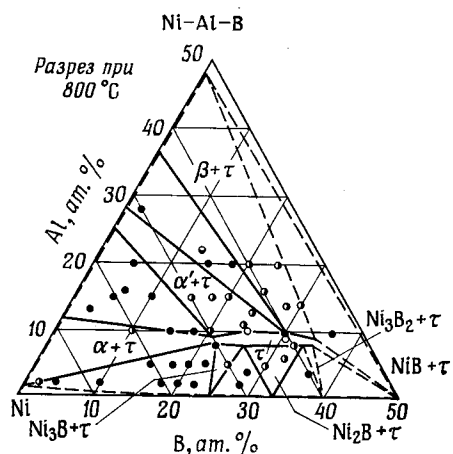
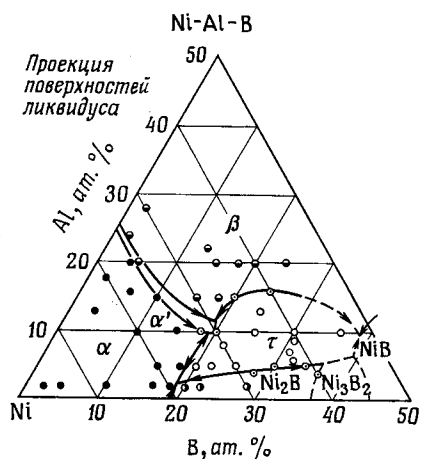
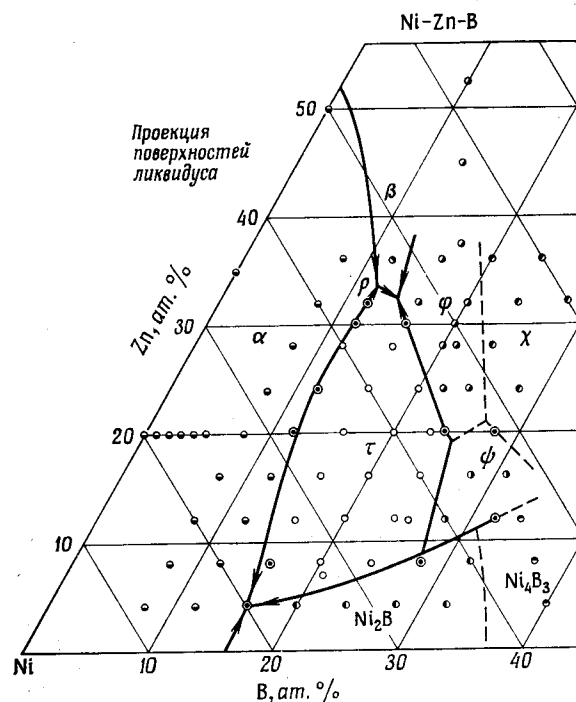
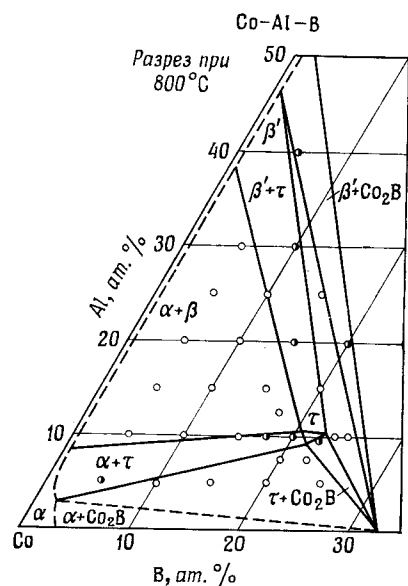
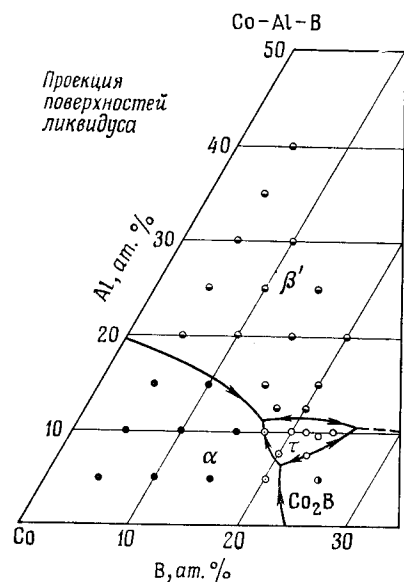
Новые тройные соединения. Количество двойных боридов со структурой $Cr_{23}C_6$ непрерывно увеличивается. В работе [58] приводятся следующие новые представители этого семейства (названные авторами τ -фазами):

$Co_{20}Ti_3B_6$	$Ni_{20}Ti_3B_6$	$Co_{21}Mo_2B_6$	?
$Co_{21}Zr_2B_6$	$Ni_{20}Zr_3B_6$	$Co_{21}W_2B_6$	?
$Co_{21}Hf_2B_6$	$Ni_{20}Hf_3B_6$	$Co_{21}U_2B_6$	$Ni_{21}U_2B_6$
$Co_{21}V_2B_6$	$Ni_{21}V_2B_6$	?	$Ni_{21}Mn_2B_6$
$Co_{21}Nb_2B_6$	$Ni_{21}Nb_2B_6$	$Co_{21}In_2B_6$	?
$Co_{21}Ta_2B_6$	$Ni_{21}Ta_2B_6$	$Co_{21}Sb_2B_6$	$Ni_{21}Sb_2B_6$

В системах [Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mo, W, Mn] — Fe — B, [Cr, Mo, W] — Ni — B и [Cr, Mn] — Co — B эти фазы отсутствуют.

Все эти фазы обладают довольно широкой областью гомогенности, и приведенные формулы лишь приблизительно отражают их истинный состав.

Таким образом, по существу мы имеем фазы состава $M_{21-20}M'_{2-3}B_6$, где $M = Co, Ni$, а M' — переходные металлы IV—VI групп или некоторые из непереходных металлов, причем наблюдается определенная избирательность, связанная с электронным балансом. Можно легко предсказать и другие, пока еще неоткрытые члены этого семейства; при этом весьма вероятно, что в него войдут соединения с металлами платиновой группы и рением.



Ф и г. 6.9. Диаграммы состояния тройных систем Co — Al — B, Ni — Al — B и Ni — Zn — B [46, а, б, г].

Ф и г. 6.9. Продолжение

Структура типа Cr_{23}C_6 , по-видимому, гораздо более широко распространена среди боридов, чем среди карбидов, и, вероятно, в общем случае бориды обладают большей устойчивостью, чем соответствующие карбиды. Интересно, однако, отметить отсутствие (по имеющимся в настоящее время данным) боридов железа этого типа, подобных, например, $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$.

С более широкой точки зрения мы должны рассматривать эти соединения как всего лишь типичные точки непрерывной однофазной области в конфигурационном пространстве «переходный металл — бор — углерод», в котором чистые бориды и чистые карбиды являются лишь конечными членами. Весьма вероятно, что это относится также к нитридам и окислам, т. е. что атомы N и O могут выступать в качестве равноправных компонентов в структуре типа Cr_{23}C_6 (как в η -карбидах), хотя в настоящее время какие-либо данные, подтверждающие это предположение, отсутствуют. Можно предполагать также, что некоторой растворимостью в соединениях с этой структурой обладают кремний и алюминий. С практической точки зрения это означает, что в нержавеющих и других сталях, в которых встречаются карбиды типа M_{23}C_6 , их образование определенно можно стабилизировать путем добавок бора в комбинации с некоторыми металлами.

Необходимо заметить, что непрерывно увеличивается число вновь открываемых тройных соединений не только со структурой типа Cr_{23}C_6 , но и с другими структурами, так что табл. 6.5 будет быстро расширяться. В [59] сообщалось о сложных бориде типа Mo_2FeB_2 , содержащих два различных металла; соединение Mo_2FeB_2 в соответствии со стехиометрической формулой M_3B_2 имеет кристаллическую структуру типа U_3Si_2 , в которой атомы кремния замещены меньшими по размеру атомами бора, а часть атомов металла — меньшими по размеру атомами другого металла. Здесь снова, по-видимому, имеет место начало обширной области в пространстве боросилицидов с той, однако, разницей по сравнению со структурой типа Cr_{23}C_6 , что в последней атомы углерода замещаются атомами большего размера, а в структуре типа U_3Si_2 атомы кремния замещаются атомами меньшего размера.

В изученных к настоящему времени системах $\text{M} - \text{M}' - \text{B}$ (где $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) были найдены следующие соединения: Mo_2CoB_2 , Mo_2NiB_2 , W_2FeB_2 , W_2CoB_2 и W_2NiB_2 , структура которых может быть представлена как различным образом искаженная структура Mo_2FeB_2 . Кроме того, в этих системах были открыты два новых соединения общего стехиометрического состава M_2B : MoCoB и WCoB . Новые данные были получены также по смешанным алюмо-боридным системам, в которых имеются тройные фазы типа $(\text{Nb}, \text{Al})\text{B}_2$, $(\text{Ta}, \text{Al})\text{B}_2$ и MoAlB ; интересно отметить, что уже небольшие добавки алюминия к MoB способны стабилизировать структуру типа CrB .

6.4. Применение боридов

В табл. 6.1 помимо кристаллографических свойств приведены также некоторые другие свойства боридов. Практическое применение боридов началось сравнительно недавно, однако область их использования чрезвычайно широка, быстро растет и в настоящее время еще далеко не достаточно исследована.

Главные привлекательные особенности боридов — это их высокая твердость (к сожалению, сопровождающаяся очень большой хрупкостью) и высокая тугоплавкость. Последняя сравнима (лишь незначительно ниже) с тугоплавкостью соответствующих карбидов и нитридов и в некоторых случаях превышает тугоплавкость силицидов. Кроме того, бориды, как и силициды, обладают выдающейся химической устойчивостью и инертностью и часто хорошей устойчивостью против окисления в области высоких температур. Это обуславливает их применение в качестве компонентов тугоплавких сплавов и защитных покрытий.

Другой привлекательной особенностью боридов является относительно высокое сопротивление ползучести. Кроме того, часто используются их хорошие термоэмиссионные свойства. Коэффициенты теплового расширения боридов, как правило, сравнимы с коэффициентами силицидов. Некоторые бориды, особенно CrB и сплавы на его основе, обладают высоким сопротивлением термическим ударам.

Благодаря высокому сопротивлению ползучести и хорошей устойчивости против окисления бориды находят также применение в качестве компонентов атомных реакторов, где важное значение имеют как термическая устойчивость, так и устойчивость против химических воздействий. В качестве примера здесь снова можно привести моноборид хрома [7], который на никелевой связке (15%) противостоит окислению вплоть до 950°C , причем с увеличением температуры его твердость снижается лишь очень незначительно, что выгодно отличает его, например, от сплавов на основе карбида вольфрама. Аналогичное применение находят также цементированные бориды урана.

Широкие и детальные исследования (включая исследования микроструктуры, микротвердости и др. [60]) были недавно проведены в связи с появлением новой области применения диборидов переходных металлов IV—V групп, например TiB_2 , в качестве высокотемпературных керамических материалов. TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 и TaB_2 (особенно ZrB_2 и HfB_2) показали обнадеживающие результаты в отношении устойчивости против окисления [61].

Еще одна область применения боридов связана с их использованием в смеси с силицидами и другими соединениями. Так, например, имеются сообщения о разработке тугоплавкого материала борид-Z, содержащего $\text{ZrB}_2 + \text{MoSi}_2$, который противостоит окис-

лению на воздухе вплоть до 1400°C и обладает высокой электропроводностью и хорошим сопротивлением термическим ударам.

Весьма привлекательной представляется возможность применения боридов в тех областях, где на первый план выступает их связующая роль по отношению к другим соединениям, например в гетерогенных материалах, таких, как специальные керамики, металло-керамики, различного рода переходные (механические) соединения или защитные покрытия для высокотемпературных сплавов. Это относится, например, к боридам в комбинации с уже известными силицидами, где они улучшают такие их свойства, как способность к связке частиц, и сообщают материалу некоторую текучесть (способность к остекловыванию). Важная особенность подобных систем состоит в существовании большого сходства структуры боридов и силицидов переходных металлов (это, как и присущие им различия, сразу же видно из сравнения фиг. 6 и 7), что позволяет, подбирая металл с благоприятными атомными размерами и валентностями, получать твердые растворы между различными фазами в соседних частях матрицы; тогда возможны одновременные изменения в степени замещения различных металлов в рядах таких боросилицидов (гл. 10). Например, при добавлении бориды алюминия AlB_2 к Nb_5Si_3 — соединению с плохим сопротивлением окислению — это сопротивление очень сильно увеличивалось [62]. Хотя алюминий и не является переходным металлом, мы рассматриваем здесь его бориды, во-первых, потому, что он изоморфен с известными боридами переходных металлов (структура типа C32), во-вторых, потому, что в силицидах алюминий способен в широких пределах замещать кремний, часто приводя к значительному улучшению свойств материала (гл. 7); в качестве третьего фактора можно добавить его влияние на температуру плавления и способность к остекловыванию.

С более широкой точки зрения мы должны рассматривать группу элементов В, Si, Al и О как единое целое, если в качестве основного фактора брать кристаллические решетки, которые образуют их соединения с переходными металлами, а конкретную природу атомов, по отношению к которым эти решетки являются исходными, рассматривать как второстепенный фактор.

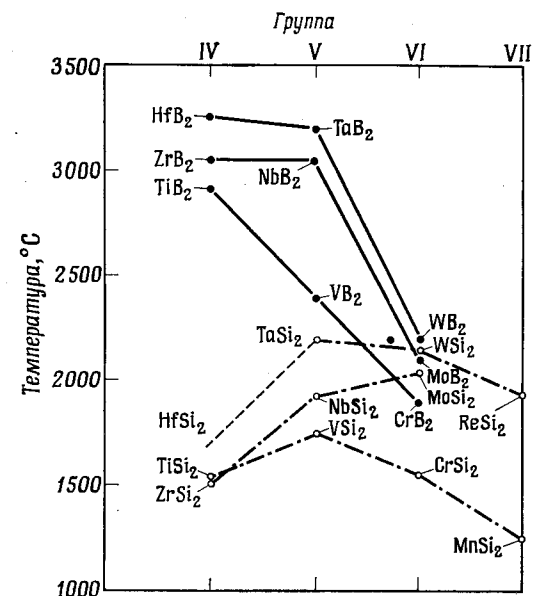
На фиг. 6.10 показана зависимость температур плавления диборидов и дисилицидов от номера группы металла; характерные тенденции изменения температур плавления этих двух групп соединений ясно видны из этих диаграмм и не требуют особых разъяснений.

В соответствии с металлическим характером связи бориды являются хорошими проводниками тепла и электричества. Некоторые из боридов, например NbB , MoB , W_2B , становятся сверхпроводниками при относительно высоких температурах [63].

Твердость некоторых боридов настолько велика, что встает вопрос о возможности их использования в качестве основы для твердых сплавов, однако применение их в этой области связано с рядом

трудностей, в частности обусловленных их хрупкостью. Борид молибдена с никелевой связкой [43] (в этом сплаве образуется двойной борид Mo_2NiB_2) имеет режущие свойства, вполне сравнимые со свойствами сплавов на основе карбида вольфрама; к преимуществам же его по сравнению с последними следует отнести меньший удельный вес и меньшую стоимость. Такие сплавы на основе боридов находят все большее применение не только для изготовления режущего инструмента (где они в какой-то степени уже конкурируют с быстрорежущими сталями), но также в качестве коррозионноустойчивых и абразивных материалов в химическом, шлифовальном, смесительном и другом оборудовании.

Весьма важным условием успешного применения боридов (особенно важным ввиду их высокой хрупкости) является, однако, их способность к эффективному связыванию другими более пластичны-



Ф и г. 6.10. Температуры плавления боридов и силицидов.

ми материалами. Хрупкость боридов в отличие, скажем, от карбидов непосредственно связана с их более сложной структурой и с ослаблением связей металл — металл в пользу прямых связей между атомами неметалла. Выбор эффективного (пластичного) связующего материала, соответствующего, например, кобальту или никелю в случае карбидов, является в случае боридов проблемой гораздо более трудной, поскольку эти металлы сами образуют стабильные бориды, так что при спекании может происходить охрупчивание материала; этот недостаток еще сильнее выражен в случае силицидов (гл. 7). Как мы уже упоминали, важным положительным свойством боридов (и силицидов) является их химическая инертность при высоких температурах; однако это их преимущество тоже частично нейтрализуется хрупкостью. Другие трудности связаны с необходимостью в случае применения боридов при очень высоких температурах использовать в качестве связки тугоплавкие металлы (например, переходные металлы IV—VI групп, рений или, возможно, металлы

семейства платины), которые в свою очередь имеют тенденцию реагировать с боридами с образованием своих собственных боридов. Тем не менее и в этой области удалось добиться успехов, применяя в качестве основы твердого сплава ZrB_2 и используя в качестве связующего компонента при спекании Fe, Co или Ni [46а, 64].

Определенный интерес представляет использование некоторых тугоплавких боридов в качестве небольших добавок к обычным цементированным материалам карбидного типа, например TiB_2 к карбиду вольфрама [65].

Следует сказать, что успешное решение проблемы связи для боридов упирается в настоящее время в недостаточную изученность сложных систем бора с металлами, в частности в отсутствие данных о составе образующихся фаз, о температурах различных превращений (особенно эвтектических точек), о величине теплот образования; аналогично обстоит дело и в случае силицидов (гл. 7) и смешанных силикоборидов (гл. 10).

Имеются сообщения об использовании тугоплавких боридов молибдена и других металлов VI группы в качестве твердых припоев для соединения деталей из тугоплавких металлов (Mo, W, Nb, Ta). В данном случае относительно невысокие температуры плавления боридов ($\sim 2000^\circ C$) и их эвтектик оказываются важным положительным качеством [64]. Другими областями применения боридов молибдена является их использование в качестве коррозионностойких и абразивных материалов для изготовления деталей и режущих инструментов, где, например, все большее применение находят Mo_2B и Mo_2NiB_2 . Нам представляется вероятным, что в области применения в режущих материалах такие композитные материалы на основе боридов могут занять место, промежуточное между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами на основе карбидов, но вполне возможно, что дальнейшие усовершенствования приведут к тому, что они будут успешно конкурировать и с последними. Бориды молибдена нашли также применение в металллокерамических материалах, в качестве покрытий на молибдене и т. д., а ZrB_2 используется в твердосплавной промышленности для изготовления режущего инструмента и т. п.; имеются сообщения о том, что для этой цели пытались также использовать TiB_2 и добились некоторых успехов [66].

Химическая устойчивость боридов в общем удовлетворительна, хотя не так хороша, как у соответствующих карбидов и силицидов.

Бориды можно использовать в качестве твердых покрытий для инструмента (например, покрытия из борида циркония на сталях). Процессы нанесения таких твердых боридных покрытий на поверхность и спекания легко осуществимы практически (например, в случае борида хрома [67]).

Успешные результаты были получены [68, 69] при использовании для поверхностной обработки сталей (в частности, для улучшения

сопротивления износу) процесса борирования, аналогичного цементации или азотированию. Такие боридные диффузионные покрытия были получены не только на легированных сталях, но также на сплавах на основе никеля и кобальта; очевидно, что применение их не ограничивается только этими сплавами.

Большая работа была проделана по разработке методов пропитки боридных «скелетов» с помощью легкоплавких металлов и сплавов [51].

Особый интерес представляет практическое применение боридов циркония ZrB_2 ввиду его исключительно высокой химической устойчивости (в более ограниченной степени это относится также к TiB_2 и, вероятно, HfB_2). Например, с помощью методов порошковой металлургии на основе ZrB_2 был получен высокотемпературный материал, обладающий высокой прочностью, который позволяет изготавливать очень твердые и к тому же коррозионностойкие детали. В качестве связки при этом используется не металл (ввиду указанных выше трудностей), а карбид бора. Сплавы ZrB_2 на никелевой связке, а в некоторых вариантах на связке из легкоплавких металлов, таких, как Al, Zn, Cu, Sn, Pb, нашли применение благодаря их высокой стойкости к окислению и хорошему сопротивлению термическим ударам для изготовления турбинных лопаток и топливных сопел. Диборид циркония чрезвычайно устойчив против воздействия расплавленных солей; материалы на его основе могут быть использованы в качестве обычной тугоплавкой футеровки, в качестве материалов для наплавки на режущий инструмент [70] и в качестве керамических деталей печей [71]. Хорошая электропроводность ZrB_2 вместе с его высоким сопротивлением износу открывают перед ним новые области применения, например для изготовления скользящих контактов; имеется множество других более общих областей применения в электронной промышленности (см., например, [7] и дополнительную литературу в конце главы). Электрические свойства боридов металлов IV—VI групп (обзор их дается, вместе со свойствами карбидов и нитридов, в [72]) свидетельствуют о широких потенциальных возможностях боридов, особенно при высоких температурах и в необычных средах.

Высокая тугоплавкость TaB и TaB_2 и их химическая инертность, например по отношению к расплавленному урану или кальцию, делают эти бориды, а также ZrB_2 удобными материалами тиглей [73] для плавки ряда металлов; это еще одна область применения боридов, где они могут конкурировать с неметаллическими окислами.

Значительное внимание привлекает химическая устойчивость боридов хрома, марганца, железа, кобальта и никеля, особенно по отношению к кислотам [74]. Коррозионная стойкость этих материалов наряду с электро- и теплопроводностью и относительно высокой механической прочностью делает их удобными материалами для катодов и контейнеров для получения металлического алюминия

[75]. Особенно привлекательным в этом отношении оказался TiB_2 . Однако следует сказать, что весьма сильное влияние на указанные свойства и поведение материалов при спекании могут оказывать незначительные количества примесей.

Важное применение нашли массивные изделия из TiB_2 и других диборидов (цилиндры и т. д.) [76] вследствие их относительно высокой механической прочности в сочетании с высокой ударной вязкостью и теплостойкостью, сохраняющимися вплоть до $2000^\circ C$.

Совершенно иная область применения некоторых боридов металлов последних групп связана с их каталитическим действием; примером может служить борид никеля, который является катализатором для получения водорода [77].

В последнее время бориды переходных металлов нашли применение наряду с окислами и некоторыми карбидами в металлургии для дисперсионного упрочнения сплавов. Здесь снова условием успешного применения являются тугоплавкость и нерастворимость в материале матрицы. Бориды металлов IV и V групп (ZrB_2 , ThB_2) были использованы для упрочнения теплостойких сплавов на основе Ni, Co, Fe и т. д. Были также разработаны обладающие высоким модулем упругости титановые сплавы, которые содержали в дисперсном виде бориды [78]; этот метод упрочнения определенно распространяется на сплавы и других тугоплавких металлов (Zr, Nb, W и т. д.).

В настоящее время открывается новая широкая область применения боридов, связанная с влиянием бора на процессы выделения в легированных ниобием, хромом, никелем и молибденом сталях [79], как ферритных, так и аустенитных; кроме того, очень большое положительное влияние может оказывать бор на механические свойства, например на предел ползучести.

Большое количество специальных работ посвящено влиянию малых добавок бора на свойства «суперсплавов»; так, например, из таких сплавов (типа инкалой) были выделены и детально исследованы [80] два новых двойных бориды, имеющих общую формулу M_3B_2 , с тетрагональной структурой. В состав этих боридов входят главным образом Mo или Ti, реже Fe, Ni и Al; со структурной точки зрения они интересны тем, что в них имеются изолированные пары атомов бора (такие изолированные пары атомов существуют также в структуре некоторых силицидов, гл. 7), т. е. эти сплавы представляют собой стадию, промежуточную между сплавами с изолированными одиночными атомами бора и сплавами, в структуре которых имеются зигзагообразные цепочки атомов бора (см. выше). Эти бориды присутствуют совместно с карбидом титана TiC ; последний сам по себе тугоплавок и в данном случае растворяется в матрице при высоких температурах и выделяется при низких. Следует, однако, подчеркнуть, что в таких сплавах могут образовываться многие другие новые двойные и более сложные бориды самого различного состава и структуры, которые служат в качестве упрочнителей (вместе

с карбидами), выделяясь «посменно» в широком интервале температур.

Мы не останавливаемся на применении карбидов, нитридов и силицидов бора, так как они обладают неметаллическими свойствами и не относятся к фазам внедрения. Заметим лишь, что их ценные керамические свойства находят применение приблизительно в тех же областях (см. литературу в конце главы). Свойства гексаборидов РЗМ, о которых выше упоминалось (высокая электропроводность и т. д.), определенно открывают для них новые специальные области применения. К их относительно высокой прочности и тугоплавкости необходимо добавить благоприятные ядерные характеристики в связи с высокими сечениями захвата медленных нейтронов, которыми обладают сами эти металлы. То же самое относится к другим твердым тугоплавким соединениям РЗМ (карбидам, силицидам), однако бориды наиболее удобны ввиду наличия у них ряда других благоприятных свойств. В некотором смысле можно рассматривать каркас из атомов бора в высших бориды (фиг. 6.1) как «удобную атомную конструкцию» для удержания атомов металла в пространстве во время работы!

Сравнительно недавно внимание привлекли бориды металлов III группы и РЗМ как добавки к тугоплавким материалам, например в связи с наличием высокотемпературных термоэмиссионных свойств у ScB_2 и TmB_2 (а также у некоторых карбидов, например у HfC и NbC) [81].

Из всех соединений внедрения бориды, вероятно, могут иметь наиболее многостороннее применение (главным образом благодаря критическому размеру и специфическому электронному строению атомов бора), и не столько сами по себе, сколько в составе различных сложных материалов и сплавов, часто в виде простых добавок и «модификаторов», например в процессах выделения. Однако в настоящее время речь идет скорее о потенциальной возможности их применения, чем о реальном осуществлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kiessling R., *Fortschr. chem. Forsch.*, **3**, 41 (1954); *J. electrochem. Soc.*, **98**, 166 (1951); *Acta chem. scand.*, **4**, 209 (1950).
2. Hägg G., *Z. phys. Chem.*, **B6**, 221 (1929); **B12**, 33 (1931).
3. Aronsson B., *Ark. Kemi*, **16**, 379 (1960); Lundström T., Rundqvist S., *Borides, Silicides and Phosphides*, Methuen, London, 1965.
4. Nowotny H., в книге: *Adv. X-Ray Analysis*, Müller, ed., vol. 5, Plenum Press, New York, 1962; *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*, Beck, ed., Intersci., New York, 1963; имеется перевод в книге: *Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов*, изд-во «Металлургия», М., 1966, стр. 166—210.
5. Post B., Glaser F. W., *Refractory Binary Borides*, Interscience, New York, 1963.
6. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., *Успехи химии*, **25**, 190—241 (1956).

7. Самсонов Г. В., Уманский Я. С., Твердые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, М., 1957.
8. Brewer L., Krikorian O., Univ. Calif. Radiat. Lab. Rep. 2544, 1954.
9. Nicholson M. E., *J. Metals*, a) 4, 148 (1952); b) 6, 185 (1954); c) 9, 1 (1957).
10. Carroll K. G. et al., *Nature*, Lond., 174, 978 (1954).
11. Stadelmaier H. H., Yun T. S., *Z. Metallk.*, 53, 754 (1962).
12. Rundqvist S., *Acta chem. scand.*, 13, 1193 (1959).
13. Aronsson B., Rundqvist S., *Platin Metals Rev.*, 5, 93 (1961).
14. Buddery J. H., Welch A. J. E., *Nature*, Lond., 167, 362 (1951).
15. Reinacher G., *Rev. Metall.*, Paris, 54, 321 (1957).
16. Ehrlich P., *Z. anorg. allg. Chem.*, 259, 1 (1949).
17. Andersson L. H., Kiessling R., *Acta chem. scand.*, 4, 160 (1950).
18. Glaser F. W., Post B., *J. Metals*, N.Y., 5, 1117 (1957).
19. Nowotny H. et al., *MhChem.*, 91, 348 (1960).
20. Kudielka H., Nowotny H., Findeisen G., *Mh. Chem.*, 88, 1048 (1958).
21. Leitnaker J. M. et al., *J. electrochem. Soc.*, 108, 568 (1961).
22. Nowotny H., Benesovsky F., Kieffer R., *Z. Metallk.*, 50, 417 (1959).
23. Chrétien A., Helgorsky J., *C.r. hebdom. Séanc. Acad. Sci.*, Paris, 252, 742 (1961).
24. Beckman G., Kiessling R., *Nature*, Lond., 178, 1341 (1956).
25. Wever F., Müller A., *Mitt. K. Wilhelm-Inst. Eisenforsch.*, Düsseldorf, 11, 193 (1930).
26. McBride C. C., Spretnak J. W., Speiser R., *Trans. Am. Soc. Metals*, 46, 499 (1954).
27. Östberg G., *Nature*, Lond., 200, 1311 (1963).
28. Коломыцев П. Т., Жуковский Н., *ДАН СССР*, 124, 1247 (1959); 130, 767 (1960).
29. Stenberg G. E., *Acta chem. scand.*, 15, 861 (1961).
30. La Placa S., Post B., *Acta crystallogr.*, 15, 97 (1962).
31. Aronsson B., Stenberg G. E., Aselius J., *Acta chem. scand.*, 14, 733 (1960).
32. Obrowski W., *Metall*, 17, 108 (1963).
33. Самсонов Г. В., *Ученые запiski*, 28, 189—217 (1959).
34. Binder I., *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 287 (1960).
35. Post B. et al., *Acta metall.*, 2, 20 (1954).
36. Schwarzkopf P., Glaser F. W., *Z. Metallk.*, 44, 353 (1953).
37. Glaser F. W., Ivanich W., *Powder Metall. Bull.*, 6, 126 (1953).
38. Rudy E., Benesovsky F., Toth L., *Z. Metallk.*, 54, 345 (1963).
39. Lavendel H. W., *Planseeber. Pulver Metall.*, 9, 80 (1961).
40. Stadelmaier H. H., Hofer G., *Metall*, 18, 460 (1964).
41. Hägg G., Kiessling R., *J. Inst. Metals*, 8, 57 (1952).
42. Post B., Pipitz E., Herz H., *Powder Metall. Bull.*, 7, 149 (1954).
43. Steinitz R., Binder I., *Powder Metall. Bull.*, 6, 123 (1953).
44. Blum P., Bertaut F., *Acta crystallogr.*, 7, 81 (1954).
45. Halla F., Thury W., *Z. anorg. allg. Chem.*, 249, 229 (1942).
46. Stadelmaier H. H., *Metall*, a) 16, 793 (1962); b) Gregg R. A., p. 407; c) Fraker A. C., p. 212; d) Schöbel J. D., Sagmüller J. R., *ibid.*, 18, 23 (1964); e) Burgess R. E., *ibid.*, 17, 781 (1964); f) Jordan L. T., *ibid.*, 16, 752 (1962); g) *Z. Metallk.*, 53, 719 (1962).
47. Функе В. Ф., Юлковский С. И., *Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо*, № 4, 126 (1962).
48. Stadelmaier H. H. et al., *Metall*, 18, 460, 1065 (1964); 19, 121 (1965).
49. Chrétien A., Helgorski J., *C. r. hebdom. Séanc. Acad. Sci.*, Paris, 253, 2693 (1961).
50. Glaser F. W. et al., *J. Metals*, 5, 1119 (1953).

51. Kieffer R., Benesovsky F., Honak E. R., *Z. anorg. allg. Chem.*, 268, 191 (1952).
52. Самсонов Г. В., *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 1, 35 (1958).
53. Портной К. И., Самсонов Г. В., Фролова К. И., *Planseeber. Pulvermetall.*, 8 (4), 195 (1961).
54. Sindeband S. J., *Trans. AIMME*, 185, 198 (1949).
55. Toth L. E., Nowotny H., Benesovsky F., Rudy E., *Mh. Chem.*, 92, 945 (1961).
56. Schöbel J. D., Stadelmaier H. H., *Z. Metallk.*, 33, 326 (1962).
57. a) Stadelmaier H. H., Hofer G. et al., *Metall*, 18, 460, 1065, 1285 (1964); b) Draughn R. A., Hofer G., *Z. Metallk.*, 54, 640 (1963).
58. Ganglberger E., Nowotny H., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, 96, 1444 (1965).
59. Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, a) 96, 844 (1965); b) 95, 1502 (1964); c) Schöbel J. D., Stadelmaier H. H., *Metall*, 19, 715 (1965); 20, 31 (1966); d) Stadelmaier H. H., Avery J. G., *Z. Metallk.*, 56, 195 (1965).
60. Lynch C. T. et al., Paper at AIME Symp., Cleveland, 1963.
61. a) Kaufman L., Clougherty E. V., 5th Plansee Seminar, 1964; b) Paper at AIME Symp., Cleveland, 1963.
62. Goldschmidt H. J., *J. Inst. Metals*, 87, 235 (1959).
63. Matthias B. T. et al., *Rev. mod. Phys.*, 35, 1 (1963); Raub C. J. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1093 (1963).
64. Everhardt J., *Mater Meth.*, 40, 90 (1954).
65. Tyrrell M. E., Farrier G. M., *US Bur. Mines, Rep. Invest.* 6095 (1962).
66. Юлковский С. И. и др., *Вестник машиностроения*, 42 (8), 44 (1962).
67. Renninger H., *Werkstoffe Korros.*, Mannheim, 13, 269 (1962).
68. Minkevics A. N., *Hart tech. Mitt.*, 17, 141 (1962).
69. Ornig H., Schaaber O., *Hart tech. Mitt.*, 17, 131 (1962).
70. Brewer R. C., *Engrs. Dig.*, Lond., 20, 205 (1959).
71. Brewer L. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 173 (1951).
72. Львов С. Н., Немченко В. Ф., Самсонов Г. В., *ДАН СССР*, 135, 577 (1960).
73. Jenkins I. L., Keen N. J., *J. less-common Metals*, 4, 387 (1962).
74. Марковский Л. Я., Безрук Е. Т., *ЖЛХ*, 35, 491 (1962).
75. Ransley C. E., *J. Metals*, 14, 129 (1962).
76. Mandorf V. et al., *High Temperature Materials II*, Ault et al., eds., Intersci., New York, 1963.
77. Joseph N., *Ind. Engng. Chem. analyt. Edn.*, 44, 1006 (1952).
78. Brown A. R. G. et al., *J. Inst. Metals*, 91, 161 (1963).
79. Bungardt K., Lennartz G., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 34, 531 (1963).
80. Beattie H. J., *Acta crystallogr.*, 11, 607 (1958).
81. Самсонов Г. В., Фоменко В. С., Падерно Ю. Б., *Укр. физ. журн.*, 8, 700 (1963).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Структура многих боридов была определена в работах Кисслинга [1], Хэгга [2], Аронсона [3]. В дальнейшем большой вклад в изучение боридов с точки зрения как теоретической, так и практической внесли ученые школ Планзее (Вена) и Йонкерс (США) (Новотный, Шварцкопф, Киффер и их сотрудники [4, 5] и т. д.). Сотрудники школы Брюэра в Калифорнии занимаются термодинамическими исследованиями и исследованиями химической связи в боридов [48, 76].

В Советском Союзе работа по боридам концентрируется в основном вокруг таких ученых, как Самсонов, Уманский [6, 7].

Thompson R., Wood A. A. R., *Chem. Engng.*, Albany, 166, 51 (1963). [Обзор.]

Беликов А. М., Уманский Я. С., *Кристаллография*, 4, 684 (1959). [Анизотропия.]

a) Brewer L., Krikorian O. [8]; b) Johnson R. W., Daane A., *J. chem. Phys.*, 38, 425 (1963); c) Silver A. H., Kushida U. T., *ibid.*, 38, 865 (1963). [Электронная структура и химическая связь.]

Kaufman L. [61a]; Kaufman L., Clougherty E. V. [61b]. [Термодинамические свойства: детальный обзор диборидов металлов IV и V групп с точки зрения их высокотемпературного использования.]

Mezaki R. et al., *Symp. Thermodynamics of Nuclear Materials*, Int. atom. Energy Ag., Vienna, 1963, p. 775. [Термодинамические свойства боридов металлов IV—VI групп при высоких температурах.]

Boron, Kohn J. A. et al., eds., Plenum Press, New York, 1960. [Главным образом данные по элементарному бору, однако имеются также статьи и по боридам.]

Norton J. T. et al., *J. Metals*, N.Y., 1, 749 (1947). [Одна из ранних работ, главным образом по структуре диборидов.]

Самсонов Г. В., *ДАН СССР*, 86, 329 (1952). [Микротвердость.]

Отдельные системы и применение боридов

Rudy E., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, 92, 415 (1961). [Двойные системы Zr—B и Hf—B; тройные системы Zr—B—N и Hf—B—N.]

Westrum E. F., Feick G., *J. chem. Engng. Data*, 8, 193 (1963). [Теплоемкость и другие термодинамические свойства ZrB₂.]

Горелик С. С. и др., *Изв. высш. учебн. завед.*, Черная металлургия, № 1, 143 (1962). [Бориды Ti и Zr; сравнение температур рекристаллизации с температурами рекристаллизации карбидов Ti и W с Co в качестве связки и без связки.]

Ковальченко М. С., Самсонов Г. В., Ясинская Г. А., *ДАН УССР*, 740 (1958) [система Mo—ZrB₂]; *Изв. АН СССР*, ОТН, Металлургия и топливо, № 2, 115 (1960) [сплавы боридов переходных металлов с другими металлами-связками].

Федоров Т. Ф., Недумов Н. А., Полякова М. Д., Шамрай Ф. И., *Порошковая металлургия*, № 6, 42 (1962). [Система Cr—TiB₂.]

Кислый П. С., Львов С. Н., Немченко В. Ф., Самсонов Г. В., *Порошковая металлургия*, № 6, 50 (1962). [Бориды хрома; главным образом физические свойства.]

Kieffer R., Benesovsky F., *Powder Metall.*, 1—2, 145 (1958); Функе В. Ф., Юлковский С. И., Самсонов Г. В., *Изв. АН СССР*, ОТН, Металлургия и топливо, № 4, 126 (1962); Turrell M. E., Housck C. W., *US Bur. Mines, Rep. Invest.* 6262 (1963); [60]. [Металлы группы железа в качестве связки для боридов металлов групп IV—VI A; рассмотрена технология процесса, а также состав тройных боридов.]

Cadeville M. C., Meyer A. J. P., *C. R. hebdom. Séanc. Acad. Sci.*, Paris, 255, 3391 (1962). [Бориды металлов группы железа: точки Кюри и магнитные моменты.]

Aronsson B., Stenberg E., Aselius J. [31]; *Nature*, Lond. 183, 1348 (1959); 195, 377 (1962). [Бориды Ni и металлов платиновой группы; структурные изменения.]

Aronsson B., *Acta chem. scand.*, 17, 2036 (1963). [Новые данные по структуре RuB₂, OsB₂, IrB_{1,35}; общее обсуждение боридов типа MB—MB₂.]

Buddery J. H., Welch A. J. E. [14]. [Структура боридов металлов платиновой группы; некоторые результаты этой работы в настоящее время пересмотрены.]

Самсонов Г. В., Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами, изд-во «Металлургия», М., 1965; Binder I. [34]; Post B. et al., *J. Am. chem. Soc.*, 78, 1800 (1956); Спеддинг Ф., Даан А., Редкоземельные металлы, изд-во «Металлургия», М., 1965. [Обзоры по боридам редкоземельных металлов.]

Johnson R. W., Daane A. H., *J. phys. Chem.*, Ithaca, 65, 909 (1961). [Исследование системы La—B.]

Львов С. Н., Немченко В. Ф., Самсонов Г. В. [72]. [Теплопроводность боридов редкоземельных и щелочноземельных металлов.]

Ti—B Ogden H. R., Jaffee R. I., *J. Metals*, N.Y., 3, 335 (1951).

Ti—B; Zr—B Glaser F. W., *J. Metals*, N.Y., 4, 391 (1952); 5, 1117 (1953).

Zr—B; Ta—B; Mn—B Kiessling R., *Acta chem. scand.*, 3, 90, 603 (1949); 4, 146 (1950).

V—B; Nb—B; Ta—B Nowotny H., Benesovsky F., Kieffer R., *Z. Metallk.*, 50, 258, 417 (1959).

Nb—B; Cr—B и т. д. Andersson L. H., Kiessling R. [17].

Cr—B; W—B Post B., Glaser F. W., *J. chem. Phys.*, 20, 1050 (1952).

CrB₂ и т. д. Hodkin D. C., *Rep. Prog. Chem.*, 46, 68 (1949).

Mo—B Weiss G., *Annls. Chim.*, 1, 446 (1946); Steinitz R. et al., *J. Metals*, N.Y., 4, 983 (1952).

Fe—B Leak G. M., Thomas W. R., *Nature*, Lond., 176, 29 (1955).

Co—B Fruchart R., *C. r. hebdom. Séanc. Acad. Sci.*, Paris, 256, 3304 (1963).

Ru—B Aronsson B., *Acta chem. scand.*, 13, 109 (1959).

U—B Matterson K. J. et al., *Plansee Proc.*, 9, 329 (1961).

Применение боридов

Campbell J., *Mater. Meth.*, 31, 59 (1950). [ZrB₂ на никелевой связке и другие пары борид — металл.]

Hamjian H., Lidman W., *J. Am. Ceram. Soc.*, 35, 144 (1952). [Использование B₄C в качестве связки для боридов.]

Adv. Mater. Technol. (Winter, 1963). [Твердый сплав «Борид-Z» на основе ZrB₂.]

Richardson L., *J. electrochem. Soc.*, 101, 2230 (1954). [Применение боридов в высокотемпературной технологии.]

Campbell I. E., в книге: *High Temperature Technology*, Chapman a. Hall, Lond., 1956. [Обзор.]; перевод: Техника высоких температур, ИЛ, 1959.

Schwarzkopf P., Kieffer R., *Refractory Hard-Metals*, Macmillan, 1953; русский перевод: Киффер Р., Шварцкопф П., Твердые сплавы, Металлургиздат, М., 1957.

Kieffer R., Benesovsky F., Hartstoffe, Springer, Vienna, New York, 1963; русский перевод: Твердые материалы, изд-во «Металлургия», М., 1968.

Kieffer R., Benesovsky F., Hartstoffe, Springer, Vienna, New York, 1965; русский перевод: Твердые сплавы, изд-во «Металлургия», М. (в печати).

Milliken M. T., Senkin J. E., *Univ. Calif. Radiat. Lab. Rep.* 7559, 1963. [Некоторые кинетические и термодинамические свойства боридов (и нитридов) тугоплавких металлов, Библиография.]

Оглавление

Предисловие	5
Предисловие автора	9
Глава 1. ВВЕДЕНИЕ	11
Глава 2. МЕТАЛЛОФИЗИКА ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ	28
2.1. Размеры атомов	28
2.2. Систематический обзор фаз внедрения	33
2.3. Фазы внедрения в сталях	64
2.4. «Обращенные» фазы внедрения и родственные им соединения	65
2.5. Химическая связь в соединениях внедрения	68
2.6. Некоторые замечания о свойствах элементов внедрения (в свободном состоянии) и их соединений друг с другом	70
2.7. Вакансии и электроны как межузельные частицы. Отклонения от стехиометрии	73
Глава 3. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ВНЕДРЕНИЯ	91
3.1. Растворимость	91
3.2. Некоторые дополнительные тенденции изменения растворимости	97
3.3. Углерод в феррите	99
3.4. Роль внутреннего трения	103
3.5. Электроосажденные металлы	104
3.6. Влияние примесей внедрения на свойства сплавов	105
3.7. Некоторые специфические аспекты проблемы твердых растворов внедрения	118
Глава 4. КАРБИДЫ	132
4.1. Общий обзор	132
4.2. Двойные карбиды	149
4.3. Цементит	167
4.4. Карбиды промежуточного типа	175
4.5. Интерметаллические соединения, растворяющие углерод: структуры типа α - и β -Mn	184
4.6. Дополнительные данные о системах металл — углерод и карбидах, образующихся в этих системах	189
4.7. Карбиды элементов, расположенных в периодической системе на границе области карбидообразующих переходных металлов	193
4.8. Отклонения от стехиометрии в карбидах	208
4.9. Методы получения карбидов	212
4.10. Карбидные системы	216
4.11. Карбидные системы на основе металлов группы Mn и группы Fe, Co, Ni	238
4.12. Карбиды, образованные переходными и непереходными металлами	263
4.13. Применение карбидов	273
Глава 5. НИТРИДЫ	300
5.1. Общие замечания	300
5.2. Нитриды отдельных металлов. Обзор	301
5.3. Другие нитриды	334
5.4. Отклонения от стехиометрии в нитридах	337
5.5. Двойные системы нитридов различных металлов	340
5.6. Применение нитридов	350
Глава 6. БОРИДЫ	364
6.1. Общий обзор	364
6.2. Двойные системы бора	389
6.3. Трехкомпонентные системы бора	400
6.4. Применение боридов	413