

В.А. Жиляев

V.A. Zhilyaev

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург
Institute of Solid State Chemistry Ural Branch of RAS, Yekaterinburg

**ВЗАИМОСВЯЗЬ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ. ЧАСТЬ I.
ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ТУГОПЛАВКИХ ФАЗ
ВНЕДРЕНИЯ С ТВЕРДЫМИ РЕАГЕНТАМИ**

**INTERRELATION OF COMPOSITION, STRUCTURE
AND CHEMICAL PROPERTIES OF REFRACTORY
INTERSTITIAL PHASES. PART I. REGULARITIES
OF REACTIONS OF REFRACTORY INTERSTITIAL PHASES
WITH SOLID REAGENTS**

Исследована взаимосвязь состава, структуры и химических свойств кубических (типа NaCl) тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) – карбидов, нитридов и монооксидов переходных металлов IV, V групп. Обсуждены закономерности протекания реакций ТФВ с различными твердыми реагентами (переходные металлы IV, V групп, их оксиды, углерод). Установлен селективный характер проявления химической активности компонентами, входящими в их состав. Показано, что химическая активность компонентов ТФВ является функцией их термодинамической активности. Констатируется, что закономерности изменения химической активности ТФВ в области их гомогенности и в ряду MeC–MeN–MeO хорошо согласуются с твердорастворной природой этих фаз.

Ключевые слова: тугоплавкие фазы внедрения, состав – структура – химическое свойство, реакции типа твердое – твердое, закономерности.

The interrelation of composition, structure and chemical properties cubic (type NaCl) refractory interstitial phases (RIP) – carbides, nitrides and monoxides transition metals IV, V groups is investigated. Regularities of reactions of RIP with various solid reagents (transitional metals of IV, V groups, their oxides, carbon) are discussed. It is established that chemical activity of RIP components is function their thermodynamic activity. It is shown that chemical activity of RIP components is function their thermodynamic activity. It is noted that regularities of change of the RIP chemical activity in the field of their homogeneity and in the rank MeC–MeN–MeO are in good agreement with the solid solution nature of these phases.

Keywords: refractory interstitial phases, composition – structure – chemical property, solid-solid type reactions, regularities.

В предыдущей статье [1] нами проанализирована взаимосвязь состава, структуры и физических свойств кубических (типа NaCl) тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) – карбидов, нитридов и монооксидов переходных металлов IV, V групп. На многочисленных примерах показано, что непротиворечивая интерпретация различных физических свойств ТФВ (структурных, термодинамических, физико-механических, теплофизических) возможна лишь в том случае, если исходить из *твердорастворной природы* этого класса веществ, т.е. из представления о решающей роли в них состояния Me–Me-связей, формирующих металлический каркас решетки. Предложено соответствующее модельное представление, качественно верно описывающие твердорастворную природу ТФВ, характер существующих в них Me–X- и Me–Me-связей, их относительную прочность и закономерности изменения с составом.

С другой стороны, если представление о твердорастворной природе ТФВ (и следовательно, относительной автономности в них подрешеток металла и неметалла) действительно справедливо, мы вправе ожидать сохранения каждым компонентом, входящим в состав ТФВ, своей *химической индивидуальности*, или, другими словами, проявления ими *селективной активности* в различных химических процессах.

С целью подтверждения этого предположения нами был разработан метод так называемого химического зондирования подрешеток металла и неметалла в ТФВ различными твердыми реагентами [2]. В качестве «зонда» в этом методе используются специально подобранные вещества, способные как избирательно, так и одновременно взаимодействовать с каждым компонентом, входящим в состав ТФВ. Откликом исследуемой ТФВ на конкретное химическое возмущение является специфичный для каждого состава этой фазы продукт реакции (набор продуктов реакции). Необходимая для решения вопросов информация извлекается из анализа функциональных зависимостей между составом исследуемой ТФВ, с одной стороны, температурой начала реакции и составом первичного продукта взаимодействия, с другой.

В первой части настоящей статьи излагаются основные результаты изучения начальных стадий взаимодействия порошкообразных ТФВ с различными твердыми реагентами (переходные металлы IV, V и VIII групп, оксиды переходных металлов, углерод), полученные с использованием изложенной методологии. Основное внимание при этом уделялось выяснению следующих дискуссионных вопросов химического материаловедения ТФВ:

1. Какой из возможных процессов – реакционный или диффузионный – реализуется в начальный период взаимодействия ТФВ с реагентом?
2. Чем определяется состав первичного продукта химической реакции в смесях ТФВ – реагент при наличии альтернативных возможностей?
3. Существует ли корреляция между химической и термодинамической активностью компонентов, входящих в состав ТФВ?

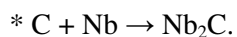
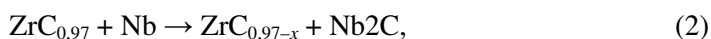
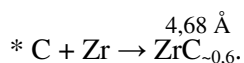
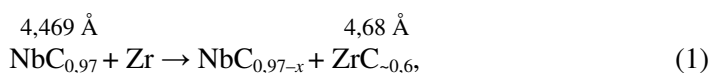
Результаты исследования здесь и далее представлены в виде схем протекания соответствующих химических процессов. Над формульным обозначением ТФВ указан параметр ее кубической решетки. Реакционное взаимодействие (собственно химическая реакция) обозначается стрелкой \rightarrow , а диффузионное – стрелкой $---\blacktriangleright$.

В качестве основных аналитических методов в этом исследовании были использованы химический анализ, рентгенофазовый анализ (дифрактометры ДРОН-2,0 и Stadi P), термический анализ (ДТА-ТГ анализатор Thermoflex), сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ (установка JCXA-733).

Системы ТФВ – переходный металл. Начальные стадии взаимодействия карбидов с переходными металлами IV, V групп, которые характеризуются высоким сродством к элементам внедрения, изучены методами ДТА-ТГ, РФА и химического анализа. Методические особенности экспериментов заключались в следующем.

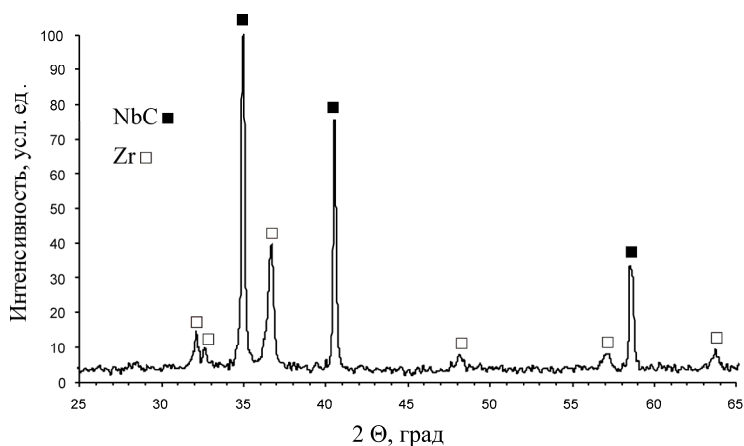
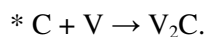
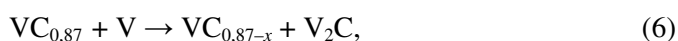
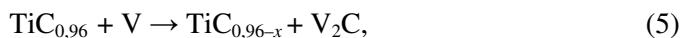
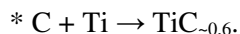
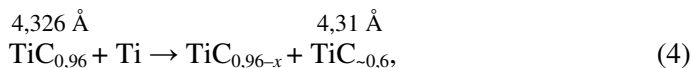
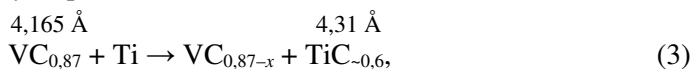
Брикетируемые смеси исходных компонентов ($d_{\text{ср}} = 1...3$ мкм), взятых в эквимольном соотношении, нагревались со скоростью 20 град/мин в токе высокочистого аргона до температуры начала реакции, фиксируемой по отклонению кривой ДТА от нулевой линии. В качестве эталона сравнения использовалась сама исследуемая ТФВ, что позволяло определить начало реакции по изменению температуропроводности смеси. После 5-минутной выдержки при температуре начала реакции образцы охлаждались со скоростью 200 град/мин. Продукты реакции анализировались методом РФА. Если количество образующейся фазы и/или степень ее гомогенности были недостаточными для ее надежной идентификации, то после тщательного перетирания и брикетирования смеси процедура повторялась.

Характерные примеры изученных реакций и рентгенограмм, на основании которых были составлены схемы их протекания, приведены ниже (реакции (1) и (2), рис. 1 и 2). Контрольные реакции свободного углерода с теми же переходными металлами (помечены звездочкой) показаны для сравнения.

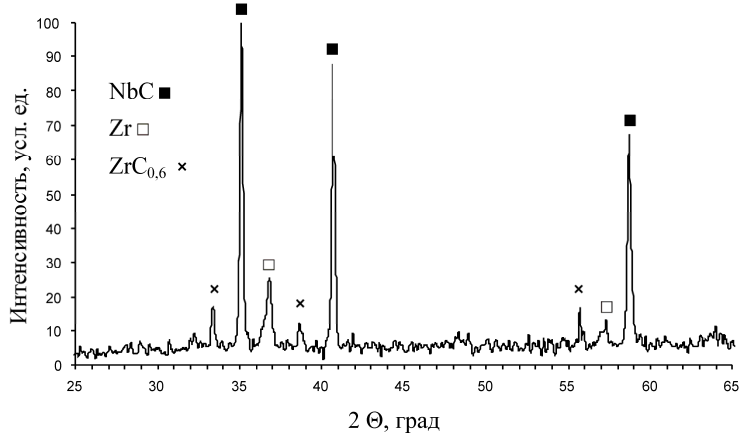


Аналогичные химические реакции протекают в начальный период взаимодействия и в смесях карбидов титана и ванадия с одноименными и разно-

именными металлами (реакции (3)–(6)), а также в контрольных смесях этих металлов со свободным углеродом:

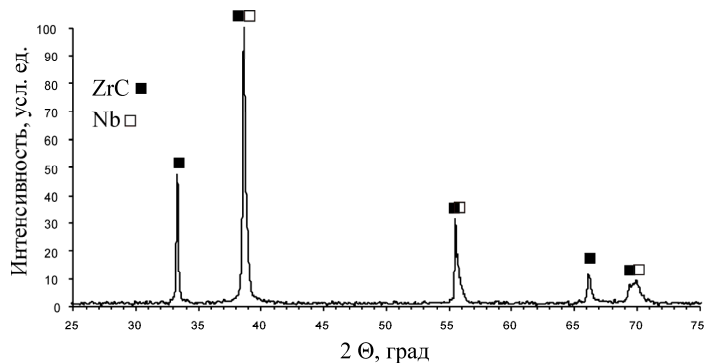


a

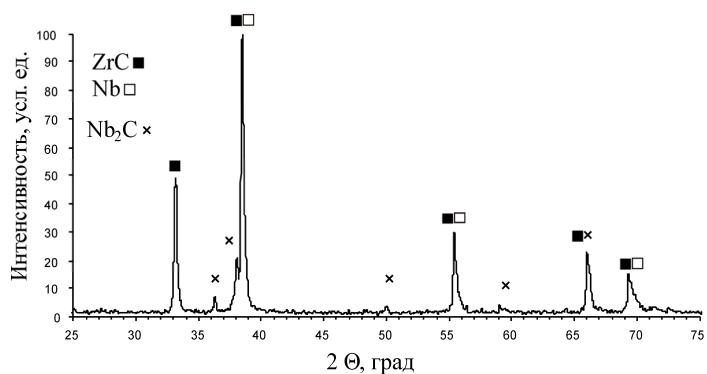


б

Рис. 1. Рентгенограммы смеси $\text{NbC}_{0,97} + \text{Zr}$: *a* – до реакции; *б* – после реакции (750 °С, 3×5 мин)



a



б

Рис. 2. Рентгенограммы смеси $ZrC_{0,97} + Nb$: *a* – до реакции; *б* – после реакции ($920\text{ }^{\circ}C$, 2×5 мин)

Кратко прокомментируем приведенные результаты. Отметим, во-первых, что начальной стадией взаимодействия карбидов с переходными металлами IV, V групп является *химическая реакция* углерода карбидной фазы с металлом (непосредственное диффузионное взаимодействие реагентов на начальном этапе процесса не реализуется). Этот результат представляется вполне закономерным, так как энергия активации твердофазной химической реакции должна быть сопоставима с энергией активации поверхностной диффузии атомов реагирующих компонентов ($T \approx 0,3T_{пл}$), которая в полтора-два раза меньше объемной ($T \geq 0,5T_{пл}$) [3, 4]. Бытующее в литературе мнение, что энергия активации твердофазной химической реакции обычно больше, чем объемной диффузии (см., например, [5, 6]), является, по нашему мнению, следствием неоправданного распространения закономерностей, установленных для газозафазных реакций (где это положение справедливо), на твердофазные процессы. Как было показано еще В.И. Архаровым [7], аррениусовский

формализм, разработанный для оценки энергии активации реакций в газовой фазе, использовать для изучения твердофазных химических реакций в общем случае некорректно.

Из приведенных результатов также следует, что первичным продуктом взаимодействия в рассматриваемых системах является карбидная фаза, термодинамически *наименее стабильная* в данных условиях (фаза с минимальным содержанием углерода). Причем для металлов IV группы это кубический карбид, близкий по составу к нижней границе области гомогенности, а в случае металлов V группы – гексагональный карбид Me_2C . Эти результаты тоже не являются неожиданными. Они хорошо согласуются с известным правилом последовательности превращений Оствальда, уточненным позднее Н.В. Танцовым [8, 9] (принцип минимального изменения энтропии).

Особый интерес представляет тот факт, что начальные стадии взаимодействия свободного углерода и углерода карбидной фазы $MeC_{-1,0}$ с одним и тем же переходным металлом протекают *химически однотипно*, т.е. сопровождаются образованием карбидов практически одного и того же состава. Это обстоятельство свидетельствует о слабой связи углерода с решеткой близких к стехиометрии карбидов и хорошо согласуется с его высокой термодинамической активностью [10–13].

Наконец, важным результатом исследования является впервые обнаруженная корреляция между температурой начала взаимодействия ТФВ с переходными металлами IV, V групп и степенью ионности $Me-X$ -связей, оцениваемой по энтальпии образования ТФВ (рис. 3–6).

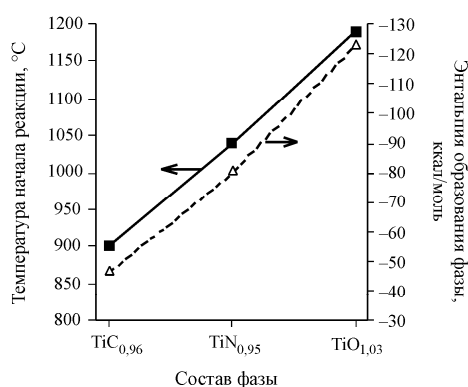


Рис. 3. Зависимость температуры начала реакции TiC, TiN и TiO с титаном от энтальпии образования ТФВ

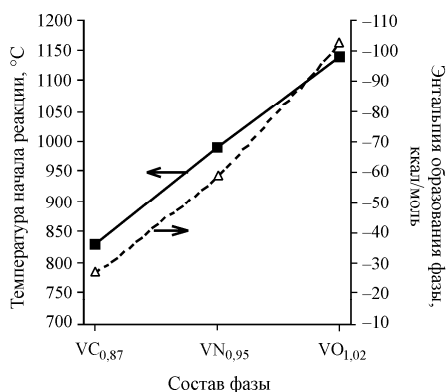


Рис. 4. Зависимость температуры начала реакции VC, VN и VO с ванадием от энтальпии образования ТФВ

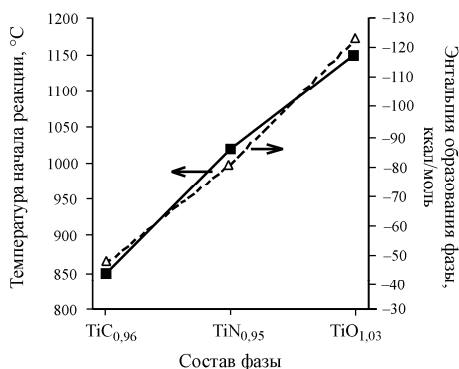


Рис. 5. Зависимость температуры начала реакции TiC, TiN и TiO с цирконием от энтальпии образования ТФВ

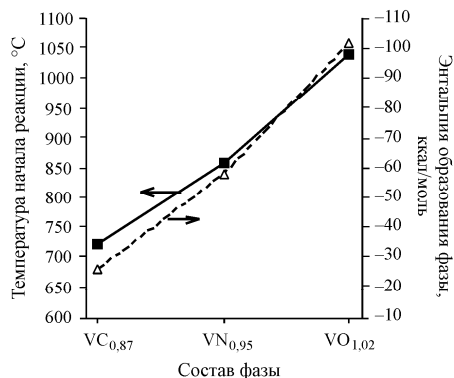


Рис. 6. Зависимость температуры начала реакции VC, VN и VO с цирконием от энтальпии образования ТФВ

Наличие подобных корреляций свидетельствует о том, что Me–X-связи в ТФВ являются преимущественно ионными. Соглашаются с таким заключением и относительно высокие стандартные энтальпии образования ТФВ. Например, для TiC, TiN и TiO они равны соответственно –46, –81 и –124 ккал/моль [14], что сопоставимо со стандартной энтальпией образования изоструктурного им NaCl (–98 ккал/моль [15]).

Ввиду того, что этот вывод находится в противоречии с общепринятыми сегодня теоретическими представлениями о характере Me–X-связей в ТФВ, рассмотрим суть этого противоречия подробнее.

Согласно результатам современных квантово-химических расчетов и основанной на них интерпретации рентгеноспектральных данных (см., например, источники [16–20]) высокие прочностные свойства ТФВ обусловлены наличием в них сильных, преимущественно ковалентных Me–X-связей. На этом основании делается вывод о том, что причиной снижения температур плавления, твердости и прочности ТФВ в ряду MeC–MeN–MeO, где Me = Ti или V, является уменьшение в этом направлении степени ковалентности Me–X-связей. Приведенные на рис. 3–6 экспериментальные результаты не согласуются с таким представлением. Действительно, в рядах TiC–TiN–TiO и VC–VN–VO температуры начала взаимодействия ТФВ с одноименными (Ti, V) и с разноименными (Zr) переходными металлами не *снижаются*, как следовало бы ожидать, если исходить из ковалентной природы Me–X-связей, а напротив, *повышаются*. При этом наблюдается четкая корреляция с энтальпией образования ТФВ: чем она больше по абсолютной величине (чем выше степень ионности Me–X-связей [15]), тем выше температура начала взаимодействия ТФВ с металлом. Это означает, что Me–X-связи в близких к стехиометрии ТФВ имеют преимущественно ионный, а не ковалентный характер.

Противоречие снимается, и наблюдаемые корреляции получают разумное объяснение только в том случае, если исходить из представления о твердорастворной природе ТФВ и конкурентном характере существующих в них Me–Me- и Me–X-связей. Тогда естественно, что усиление Me–X-связей в ряду MeC–MeN–MeO, т.е. их сокращение, обуславливает *вынужденное* сближение соседних атомов металлов, что сопровождается ростом кинетической энергии электронов Me–Me-связей и их делокализацией. Следствием этого эффекта является рост плотности Me3d-состояний вблизи уровня Ферми и снижение устойчивости фазы (в соответствии с критерием J. Yamashita [21]) вплоть до появления вакансий в подрешетке металла ТФВ, снимающих избыточную энергию системы. Итоговый результат – деградация прочностных свойств ТФВ.

Твердорастворная природа ТФВ проявляется и при их взаимодействии с переходными металлами VIII группы, которые характеризуются низким сродством к элементам внедрения. Покажем это на примере систем MeC_x–Ni.

Особенности проведения экспериментов заключались в следующем. Брикетированные смеси исходных компонентов крупностью 50–63 мкм, содержащие 20, 50 и 80 % никеля, отжигались в среде особо чистого аргона при 1150 °С в течение 5–100 ч и анализировались методами РФА и РСМА. Для уточнения промежуточных составов тугоплавкой и металлической фаз проводилась процедура фазового разделения реагентов (металлическая фаза образца отделялась от тугоплавкой фазы путем ее растворения в кипящей соляной кислоте) с последующим химическим анализом ТФВ и раствора.

На рис. 7 и 8 в качестве примера приведены зависимости «состав ТФВ – продолжительность отжига», полученные для смесей MeC_x+80%Ni. Видно, что процесс растворения карбидов в никеле сопровождается изменением их химического состава. Установлено, что системы MeC_x (x→1)–Ni не являются квазибинарными. Об этом свидетельствует появление в образцах при достижении ими равновесного состояния от 0,4 до 0,9 % свободного углерода, что в несколько раз превышает его содержание в исходных смесях. Неквазибинарность систем MeC_x (x→1)–Ni и инконгруэнтный характер растворения ТФВ в никеле являются, очевидно, следствием твердорастворной природы ТФВ.

Таким образом, что механизм взаимодействия карбидов с переходными металлами IV, V и VIII групп тесно связан с термодинамической активностью (химическим потенциалом) компонентов, входящих в их состав. Действительно, если активность углерода в карбиде приближается к единице (MeC_x при x → 1), его связь с решеткой ТФВ ослабляется. В результате углерод карбидной фазы либо вступает с переходным металлом в химическую реакцию с образованием соответствующего карбида (переходные металлы IV, V групп), либо преимущественно растворяется в нем (переходные металлы VIII группы).

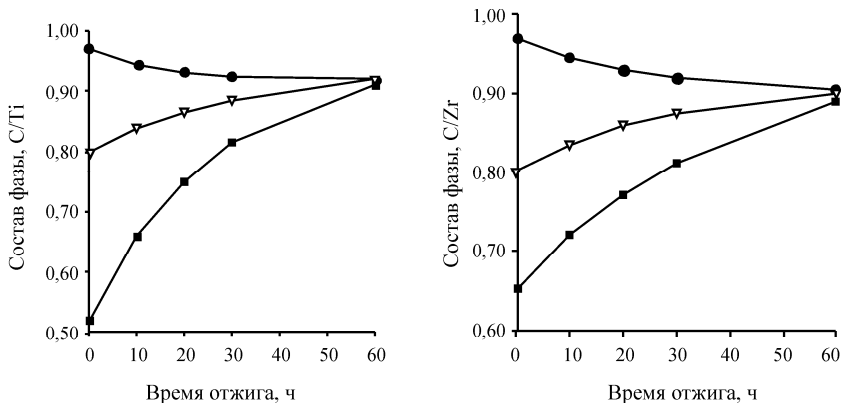


Рис. 7. Кинетика изменения состава ТФВ в смесях $TiC_x + Ni$ и $ZrC_x + Ni$

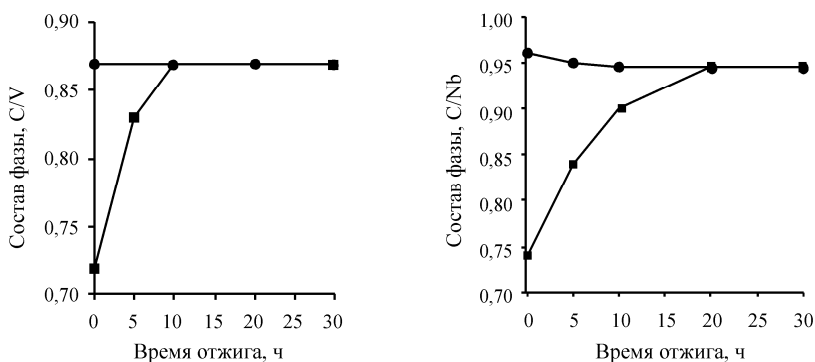
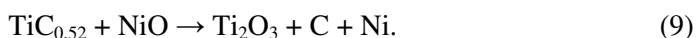
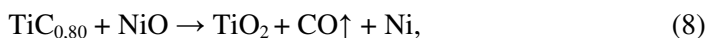


Рис. 8. Кинетика изменения состава ТФВ в смесях $VC_x + Ni$ и $NbC_x + Ni$

С уменьшением x в MeC_x термодинамическая активность атомов углерода снижается, а металла – соответственно растет [10–13]. В карбидах с минимальным содержанием углерода активность металлического компонента ТФВ уже на несколько порядков (от трех в VC_x до девяти в ZrC_x) превышает соответствующую величину для углерода. Следствием повышенной активности металлического компонента ТФВ является его преимущественное растворение в никеле, что сопровождается изменением состава растворяющейся карбидной фазы (увеличением содержания в ней углерода).

Системы ТФВ – оксид переходного металла. Селективный характер проявления химической активности компонентами, входящими в состав ТФВ, взаимосвязь химической и термодинамической активности компонентов четко проявляются и при зондировании подрешеток металла и неметалла ТФВ кислородом различных оксидных фаз. Два примера таких реакций приведены ниже. Рассмотрим сначала особенности начальных стадий взаимодействия карбида титана с кислородом оксида никеля (реакции (7)–(9)):



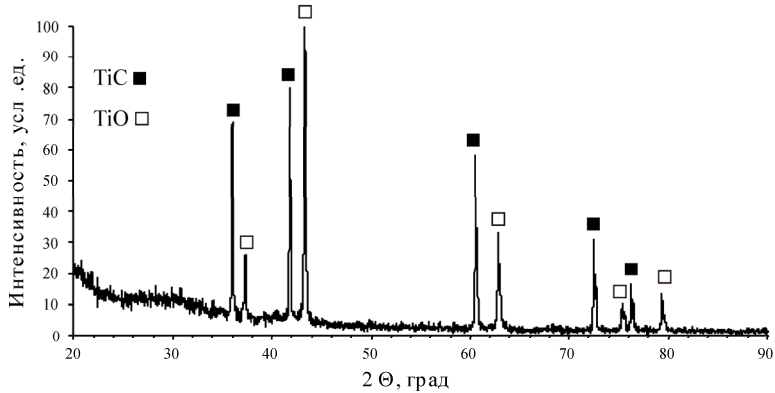
Из приведенных результатов видно, что если состав карбида титана близок к стехиометрии, то в реакцию с кислородом оксида никеля вступает преимущественно углерод (несмотря на то, что химическое сродство титана к кислороду намного выше, чем углерода), а если далек – то титан (с выделением углерода в свободном виде). В случае промежуточного состава карбидной фазы, реакция (8), оба ее компонента одновременно участвуют в акте восстановления оксида никеля. Соответственно изменяется состав продуктов взаимодействия.

Особый интерес, как с теоретической, так и практической точки зрения (карботермическое восстановление диоксида титана) представляет реакция карбида титана с одноименным монооксидом. Дело в том, что изоструктурные карбид и монооксид титана характеризуются полной взаимной растворимостью [22]. Традиционно считается, что твердые растворы между ними формируются путем взаимной диффузии компонентов без участия каких-либо промежуточных химических реакций.

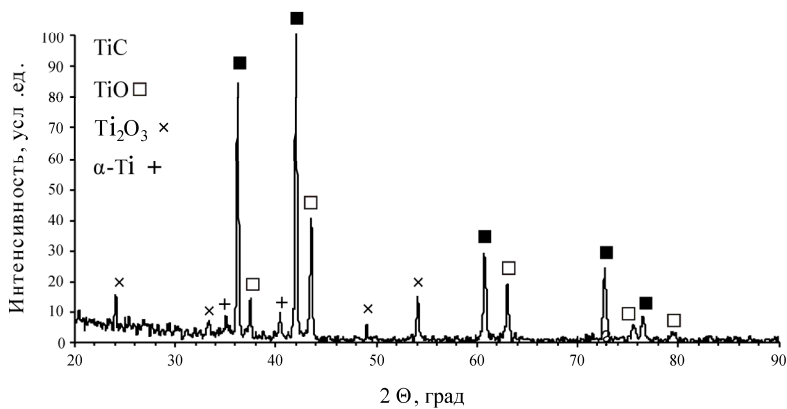
Между тем такое участие не только нельзя исключать, но следует предполагать, поскольку, как мы убедились, подрешетки металла и неметалла в карбидах относительно автономны, а углерод и кислород характеризуются высоким химическим сродством. С целью проверки этого предположения мы провели подробное исследование механизма образования непрерывного твердого раствора в эквимольной смеси $\text{TiC}_{0,96} + \text{TiO}_{1,03}$.

Оказалось, что, действительно, диффузионной стадии взаимодействия $\text{TiC}_{0,96}$ и $\text{TiO}_{1,03}$ предшествует химическая реакция углерода карбидной фазы с кислородом оксидной фазы, сопровождающаяся диспропорционированием последней на Ti_2O_3 и металлический титан. При этом фаза Ti_2O_3 рентгенографически фиксируется в продуктах взаимодействия уже после первичной термообработки смеси (1100 °С, 5 мин), а фаза на основе металлического титана – только после дополнительной двукратной обработки той же смеси (рис. 9). В результате протекания этого процесса существенно (от 0,77 до 1,08 м²/г) увеличивается удельная поверхность смеси.

Дальнейшее изучение механизма образования твердого раствора в рассматриваемой системе проводилось на образцах, полученных термообработкой в вакуумной печи в изотермических условиях (1200–1700 °С). Для этого брикетированные смеси исходных компонентов отжигались по ступенчатому (через 100 °С) режиму в течение 1–5 ч. Составы промежуточных фаз определялись методом РФА и уточнялись путем моделирования каждой стадии контрольными реакциями (10)–(13).



a



б

Рис. 9. Рентгенограммы смеси $\text{TiC}_{0,96} + \text{TiO}_{1,03}$: *a* – до реакции; *б* – после реакции ($1100\text{ }^\circ\text{C}$, 3×5 мин)

Общая схема механизма образования твердого раствора в эквимольярной смеси $\text{TiC}_{0,96}$ и $\text{TiO}_{1,03}$ приведена на рис. 10.

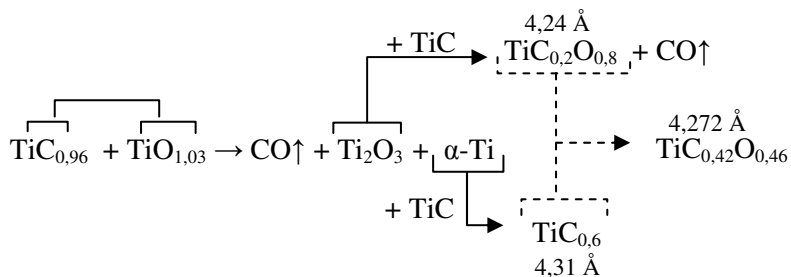
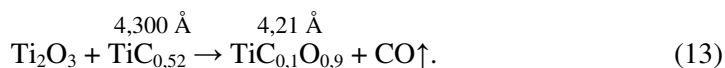
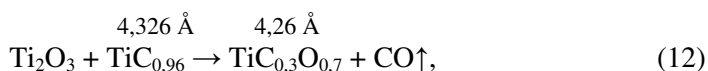
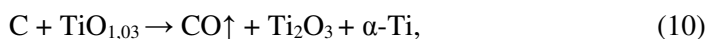


Рис. 10. Механизм образования твердого раствора в эквимольярной смеси $\text{TiC}_{0,96}$ и $\text{TiO}_{1,03}$

Контрольные реакции:



Дополнительными экспериментами установлено, что непосредственное диффузионное взаимодействие TiC_x и TiO_y наблюдается лишь в том случае, если составы обеих ТФВ близки к нижней границе области гомогенности, т.е. когда активность элементов внедрения в них недостаточна для протекания реакции $[\text{C}] + [\text{O}] \rightarrow \text{CO}\uparrow$. Взаимное растворение TiC_x и TiO_y протекает в этом случае без заметного изменения массы смеси и сопровождается монотонным изменением параметров решетки обеих фаз (реакция (14), рис. 11).

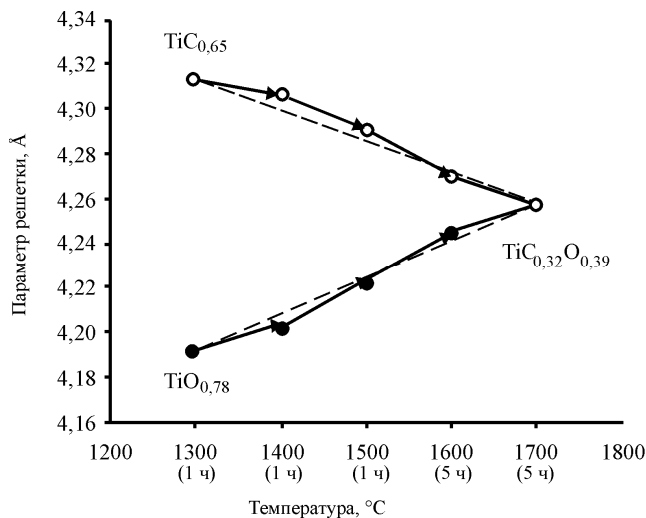
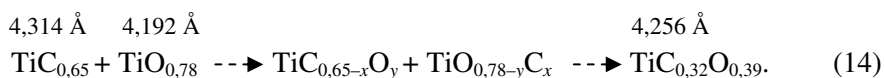


Рис. 11. Кинетика образования твердого раствора в эквимольной смеси $\text{TiC}_{0,65} + \text{TiO}_{0,78}$

Системы ТФВ – углерод. Корреляция между химической и термодинамической активностью компонентов ТФВ обнаруживается и при зондировании подрешетки металла ТФВ углеродом. Показательна в этом плане реакция

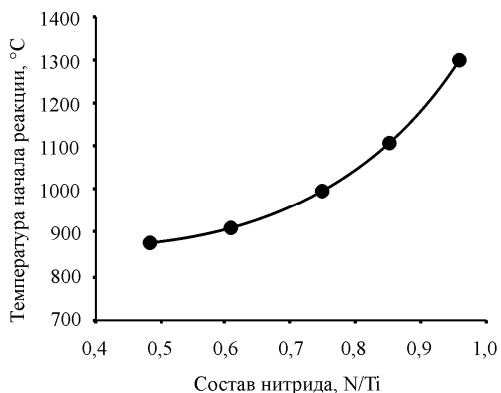


Рис. 12. Влияние состава нитрида титана на температуру начала реакции с углеродом

как и в контрольной смеси Ti+C, является дефектный карбид титана $TiC_{-0,6}$ ($a = 4,31 \text{ \AA}$). Азот практически не принимает участия в этой реакции и выделяется в газовую фазу.

Сделаем следующие выводы. Исследована взаимосвязь состава, структуры и химических свойств кубических (типа NaCl) тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) – карбидов, нитридов и монооксидов переходных металлов IV, V групп. На примере твердофазных реакций ТФВ с переходными металлами IV, V, VIII групп, их оксидами и углеродом продемонстрирован селективный характер проявления химической активности компонентами, входящими в их состав. Установлено, что химическая активность компонентов ТФВ является функцией их термодинамической активности. Показано, что закономерности изменения химической активности ТФВ в области их гомогенности и в ряду $MeC-MeN-MeO$ хорошо согласуются с твердорастворной природой этих фаз.

Список литературы

1. Жилиев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и физических свойств тугоплавких фаз внедрения // Вестник ПГТУ. Машиностроение, материаловедение. – Пермь, 2011. – Т. 13, № 3. – С. 106–116.
2. Жилиев В.А., Могилевская И.С., Аскарлова Л.Х. Механизм фазовых превращений карбида титана в условиях дозированного окисления // Известия СО АН СССР, Серия хим. наук. – 1982. – Вып. 6. – С. 53–57.
3. Гегузин Я.Е., Когановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 124 с.
4. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. – М.: Машиностроение, 1991. – 448 с.

порошкообразного ($d_{cp} = 1...3 \text{ мкм}$) нитрида титана с углеродом ($S_{уд} = 19,0 \text{ м}^2/\text{г}$).

Методом ДТА-ТГ установлено, что с уменьшением z в TiN_z (т.е. с ростом активности титана) температура начала реакции $[Ti] + C$ монотонно снижается (рис. 12). Как и следовало ожидать, диффузия углерода в решетку нитрида титана на начальной стадии процесса не реализуется.

По данным РФА первичным продуктом взаимодействия в сме-

смесях TiN_z+C , как и в контрольной смеси $Ti+C$, является дефектный карбид титана $TiC_{-0,6}$ ($a = 4,31 \text{ \AA}$). Азот практически не принимает участия в этой реакции и выделяется в газовую фазу.

Сделаем следующие выводы. Исследована взаимосвязь состава, структуры и химических свойств кубических (типа NaCl) тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) – карбидов, нитридов и монооксидов переходных металлов IV, V групп. На примере твердофазных реакций ТФВ с переходными металлами IV, V, VIII групп, их оксидами и углеродом продемонстрирован селективный характер проявления химической активности компонентами, входящими в их состав. Установлено, что химическая активность компонентов ТФВ является функцией их термодинамической активности. Показано, что закономерности изменения химической активности ТФВ в области их гомогенности и в ряду $MeC-MeN-MeO$ хорошо согласуются с твердорастворной природой этих фаз.

Список литературы

1. Жилиев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и физических свойств тугоплавких фаз внедрения // Вестник ПГТУ. Машиностроение, материаловедение. – Пермь, 2011. – Т. 13, № 3. – С. 106–116.
2. Жилиев В.А., Могилевская И.С., Аскарлова Л.Х. Механизм фазовых превращений карбида титана в условиях дозированного окисления // Известия СО АН СССР, Серия хим. наук. – 1982. – Вып. 6. – С. 53–57.
3. Гегузин Я.Е., Когановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 124 с.
4. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. – М.: Машиностроение, 1991. – 448 с.

5. Дыбков В.И. Кинетика твердофазных химических реакций. – Киев: Наукова думка, 1992. – 128 с.
6. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2003. – 527 с.
7. Архаров В.И. Об уточнении понятий «энергия активации» и «элементарный акт» для твердого состояния вещества // Журн. техн. физики. – 1954. – Т. 24, № 3. – С. 375–387.
8. Танцов Н.В. О направлении самопроизвольной кристаллизации и химических превращений // Журн. рос. физ.-хим. общества. – 1923. – Т. 55, Вып. 5/9. – С. 342–367.
9. Танцов Н.В. Физико-химический процесс как совокупность элементарных превращений, протекающих адиабатным путем // Журн. рос. физ.-хим. общества. – 1926. – Т. 58, Вып. 8. – С. 947–956.
10. Малкин В.И., Покидышев В.С. Термодинамические свойства карбида ванадия // Изв. АН СССР, Металлы. – 1969. – № 2. – С. 183–187.
11. Storms E., Calkin B., Yenche A. The Vaporization Behavior of the Defect Carbides. Part I. The Nb–C System // High Temp. Sci. – 1969. – Vol. 1. – P. 430–455.
12. Малкин В.И., Покидышев В.С. Изучение термодинамических свойств карбида титана в области гомогенности методом э.д.с. // Журн. физ. химии. – 1971. – Т. 45, № 8. – С. 2044–2046.
13. Guillermet A.F. Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium – carbon system // J. Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 217. – P. 69–89.
14. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
15. Голутвин Ю.М. Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 96 с.
16. Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. – М.: Наука, 1990. – 224 с.
17. Mizuno M., Tanaka I., Adachi H. Chemical bonding in titanium-metalloid compounds // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59, № 23. – P. 15033–15047.
18. A theoretical study on the chemical bonding of 3d-transition metal carbides / Y. Zhang, J. Li, L. Zhou, S. Xiang // Solid State Communication. – 2002. – Vol. 121. – P. 411–416.
19. First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN / Y. Yang, H. Lu, C. Yu, J.M. Chen // J. Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 485. – P. 542–547.
20. Electronic structure and elastic constants of TiC_xN_{1-x} , Zr_xNb_{1-x} and HfC_xN_{1-x} alloys: A first-principles study / W. Weng, S. Cui, H. Hu, G. Zhang, Z. Li // Physica B. – 2011. – Vol. 406. – P. 3631–3635.

21. Yamashita J., Asano S. Electronic structure of CsCl-type transition metal alloys // Progr. Theor. Phys. B. – 1972. – Vol. 48. – P. 2119–2131.

22. Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVa и Va подгрупп. – М.: Наука, 1981. – 144 с.

Получено 3.09.2012

Жиляев Виктор Александрович – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа, Института химии твердого тела УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, e-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru).

Zhilyaev Victor Aleksandrovich – Doctor of Technical Sciences, Leading Research Associate, Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS (620990, Yekaterinburg, Pervomayskaya st., 91, e-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru).