

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 ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ

INTERRELATION OF COMPOSITION, STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE REFRACTORY INTERSTITIAL PHASES

Проанализирована взаимосвязь состава, структуры и физических свойств тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) – кубических (типа NaCl) карбидов и нитридов переходных металлов IV, V групп. Установлено, что непротиворечивая интерпретация структурных, термодинамических, физико-механических и теплофизических свойств ТФВ возможна лишь в том случае, если исходить из твердорастворной природы этих фаз, из определяющей роли в них Ме-Ме-связей, формирующих металлический каркас решетки. Предложено феноменологическое модельное представление, непротиворечиво описывающее природу ТФВ, характер существующих в них Ме-Х- и Ме-Ме-связей, их относительную прочность и закономерности изменения с составом.

Ключевые слова: тугоплавкие фазы внедрения, состав – структура – свойство.

The interrelation of composition, structure and physical properties of refractory interstitial phases (RIP) – cubic (type NaCl) carbides and nitrides of transition metals IV, V groups is analyzed. It is shown that correct interpretation of RIP physical properties is possible only if it is based on their solid solution nature. It is established that basic influence on RIP physical properties renders a state of the Me-Me-bonds forming metal skeleton of lattice. The phenomenological modeling representation consistently describing the RIP nature, character existing in them Me-Me – and Me-X- bonds, their relative strength and regularities of change with composition is offered.

Keywords: refractory interstitial phases, composition – structure – property.

Кубические (типа NaCl) тугоплавкие фазы внедрения (ТФВ) – весьма своеобразный и во многих отношениях уникальный класс веществ, к которым относятся карбиды и нитриды переходных металлов IV, V групп [1–3]. Отличительной особенностью ТФВ является их метастабильность, обусловленная конкуренцией существующих в них гетеродесмичных межатомных связей. Следствием этого обстоятельства является необычное сочетание физических свойств ТФВ, характерных одновременно для переходных металлов (высокие электро- и теплопроводность, сравнимые по величине с чистыми металлами,

заметная пластичность уже при $T \approx 0,3T_{пл}$), ковалентных веществ (высокие, порядка 3000 К, температуры плавления и большая, порядка 30 ГПа, твердость) и ионных соединений (высокие, порядка сотен кДж/моль, энтальпии образования, сопоставимые по величине с NaCl).

Неудивительно поэтому, что, несмотря на многолетние поиски корреляций между составом, структурой и свойствами ТФВ, большое число исследований их электронного строения, природа ТФВ пока не поддается однозначной расшифровке. Общепринятым считается лишь положение о том, что основной вклад в энергию решетки ТФВ вносят два вида межатомных связей: металл–неметалл (Me-X) и металл–металл (Me-Me). Что касается вопросов о характере этих связей, их относительной прочности и закономерностях изменения с составом, то все они остаются дискуссионными.

Неясность фундаментального вопроса о природе ТФВ предопределяет, в свою очередь, отсутствие четких представлений о взаимосвязи их состава, структуры и свойств. Отсюда трудности, связанные с интерпретацией результатов исследований, с разработкой материалов на основе ТФВ, оптимизацией условий их получения и применения.

В данной статье проанализированы основные результаты исследований взаимосвязи состава, структуры и свойств ТФВ, выяснены закономерности ее проявления и предложено модельное представление, непротиворечиво описывающее природу ТФВ, характер существующих в них межатомных связей, их относительную прочность и закономерности изменения с составом.

Электронное строение ТФВ. Согласно современным квантовохимическим представлениям [4] ТФВ по своей природе являются химическими соединениями, уникальные прочностные свойства которых определяются наличием в них сильных, преимущественно ковалентных Me-X-связей pd_σ -типа (рис 1, а), дополнительно упрочненных относительно слабыми Me-X-связями pd_π -типа (рис. 1, б).

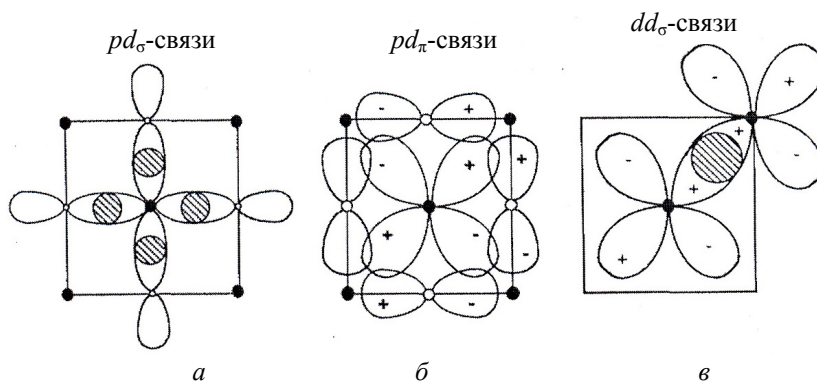


Рис. 1. Связи в ТФВ (плоскость (100), атом металла – в центре) [5]

Что касается Ме-Ме-связей dd_σ -типа (рис 1, в), то их вклад в общую энергию решетки ТФВ считается либо пренебрежимо малым (карбиды металлов IV группы), либо небольшим по сравнению с вкладом Ме-Х-связей (карбиды металлов V группы, нитриды металлов IV, V групп).

Такая интерпретация природы ТФВ, характера и относительной прочности Ме-Х- и Ме-Ме-связей вызывает серьезные возражения. Она плохо согласуется с особенностями кристаллической структуры и строением диаграмм состояния ТФВ, с их термодинамическими и физическими свойствами. Проиллюстрируем сказанное на конкретных примерах.

Состав, структура и термодинамические свойства ТФВ. Общее представление о кристаллической структуре и строении диаграмм состояния ТФВ дают рис. 2 и 3, на которых в качестве примера приведены соответствующие данные для карбида титана. Из представленных данных видно, что со структурной точки зрения ТФВ являются твердыми растворами атомов неметалла в ГЦК-решетке металла.

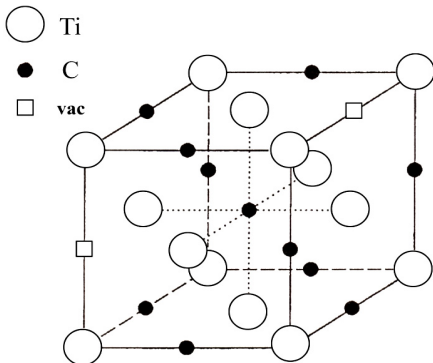


Рис. 2. Кристаллическая структура карбида титана

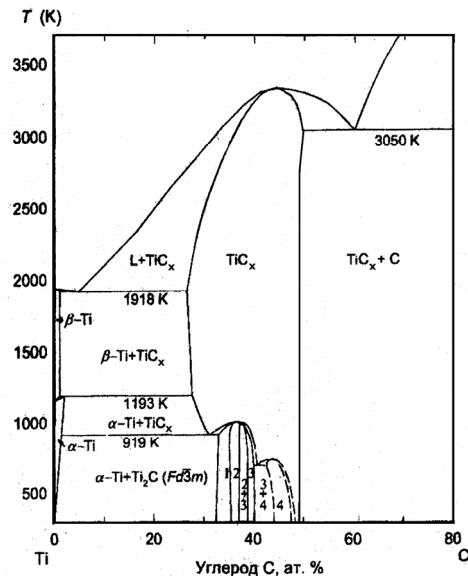


Рис. 3. Диаграмма состояния системы Ti-C [6]

Об этом свидетельствуют, в частности:

– ведущая роль размерного фактора при образовании ТФВ (возможность размещения атомов углерода или азота в октамеждоузлиях ГЦК-решетки металла определяется, за немногими исключениями, известным правилом Хэгга: $0,41 \leq R_X/R_{Me} \leq 0,59$);

– наличие очень широких областей гомогенности (до 50, а в некоторых случаях и до 75 % октамеждоузлий, доступных для атомов неметалла в решетке ТФВ, могут быть вакантными);

– метастабильность ТФВ при нормальных условиях (при температурах ниже 1000 К они претерпевают распад или упорядочение, как и обычные твердые растворы).

Прекрасно согласуются с твердорастворной природой ТФВ и их термодинамические свойства, в частности парциальные термодинамические характеристики компонентов ТФВ. Это хорошо видно на рис. 4, где в качестве примера приведены концентрационные зависимости активностей титана и углерода в TiC_x [7].

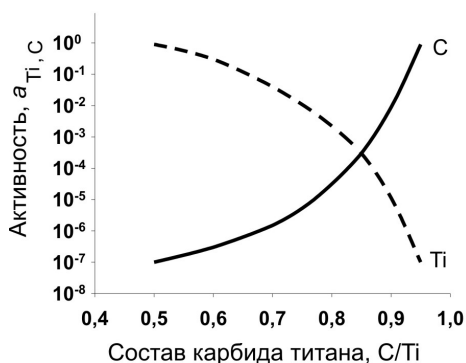


Рис. 4. Концентрационные зависимости активностей компонентов в карбиде титана [7]

Очень большое (до 7 порядков величины) различие активностей компонентов в близком к стехиометрии карбиде титана свидетельствует об относительной автономности соответствующих подрешеток.

Физические свойства ТФВ. Твердорастворная природа ТФВ, структурообразующая роль в них Ме-Ме-связей подтверждается и результатами исследований их различных физических свойств:

1. По данным дифракционных исследований [8, 9] электронная плотность на атомах металла в TiC и TiN смещена в направлении $\langle 110 \rangle$, т.е. в направлении ближайших атомов металла (формируются сильные, преимущественно ковалентные Ме-Ме-связи dd -типа). В направлении же $\langle 100 \rangle$, т.е. в направлении ближайших атомов неметалла, такой деформации нет. Близким к сферическому остается и распределение электронной плотности на атомах неметалла. Следовательно, гибридные Ме-Х-связи pd_σ -типа в ТФВ не формируются.

2. Вывод об отсутствии в ТФВ гибридных Ме-Х-связей pd_σ -типа вполне закономерен с точки зрения современной теории металлической связи [10].

В этой теории, в частности, обосновывается положение о том, что традиционный, почти канонизированный выбор d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -функций (как результат снятия вырождения d -уровня в октаэдрическом поле) является произвольным и физически неоправданным. Такой выбор, подчеркивает автор, формально допустим лишь для атома водорода и водородоподобных атомов, но совершенно неприемлем для атомов переходных металлов. Действительно, d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали являются, во-первых, самыми невыгодными с энергетической точки зрения, поскольку в максимальной степени экранируются от ядра нижележащими, полностью заполненными p_x -, p_y - и p_z -орбиталями той же симметрии. Во-вторых, их образование запрещено принципом Паули, так как d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали и полностью занятые электронами p_x -, p_y - и p_z -орбитали вынуждены были бы занимать один и тот же объем (их орбитальные радиусы практически одинаковы). В работе [10] показано, что наиболее энергетически выгодными для формирования Me_g -состояний в переходных металлах являются $d_{x,y,z}$ -орбитали, направленные вдоль объемных диагоналей куба (направления $\langle 111 \rangle$), которые максимально удалены от заполненных p_x -, p_y - и p_z -орбиталей. На основе разработанного в работе [10] подхода объяснен механизм формирования известных структур переходных металлов и интерпретирована экспериментально наблюдаемая последовательность их полиморфных превращений. Анализируя возможные механизмы образования кубических (типа NaCl) ТФВ, автор цитируемой монографии приходит к выводу об отсутствии в них условий, необходимых для формирования гибридных $Me-X$ -связей pd_σ -типа.

3. Обычно считается, что образование взаимно ортогональных $Me-X$ -связей pd_σ -типа обуславливает само существование структуры типа NaCl. Последняя, однако, может быть стабильной и при отсутствии таких связей. Известно, например, что при последовательном переходе $Y_2C \rightarrow YC \rightarrow YC_2$, $UC \rightarrow UC_2$ или $\alpha-Th \rightarrow ThC \rightarrow ThC_2$ атомы углерода занимают октамеждоузлия ГЦК-решетки металла сначала по одному, затем, по мере ее расширения, как по одному, так и парами и, наконец, только парами [3]. Возможность непрерывного перехода от структуры типа NaCl к структуре типа KCN свидетельствует об определяющей роли плотности упаковки атомов металла в образовании структуры ТФВ и, следовательно, о твердорастворной природе этих фаз.

4. А.А. Смирновым [11, 12] развита атомная теория сплавов внедрения, успешно описывающая особенности концентрационных зависимостей ряда их физических свойств. В основе этой теории лежит положение о доминирующей роли в ТФВ сильных $Me-Me$ -связей. Теория объясняет, в частности, явление концентрационного полиморфизма при переходе от первичных твердых растворов внедрения к фазам внедрения и экспериментально наблюдаемое уменьшение периода решетки карбидов $Me^{IV}C_{-0,85}$ с приближением их состава к стехиометрии.

5. В исследовании [13] показано, что изменение энергии Ме-Ме-связей в ряду карбидов первого переходного периода подобно таковому в соответствующих чистых металлах. В работах [14] методами теории функционала плотности состояний установлено существование в карбиде и нитриде титана не только Ме-Ме- и Ме-Х-связей, но и прямых Х-Х-связей pp_{σ} -типа.

6. В диссертационном исследовании В.Ф. Литвиненко [15] изучены закономерности изменения энтальпии образования и теплоемкости нитридов переходных металлов IV, V групп в области их гомогенности. Установлено, что с уменьшением z в MeN_z подрешетка металла «размягчается» (прочность Ме-Ме-связей снижается), а подрешетка азота становится все более жесткой (прочность Ме-N-связей растет).

7. В работе [16] путем высокоэнергетического размола порошка титана получена его метастабильная модификация с ГЦК-структурой. Примечателен тот факт, что параметры решетки ГЦК-титана и близкого к стехиометрии карбида титана близки по величине (0,435 и 0,433 нм соответственно). В этой же статье приводятся сведения об успешном получении тем же способом однофазных метастабильных ГЦК-модификаций циркония и ниобия.

8. Известно [2, 17], что параметры диффузионно-контролируемых процессов (гомогенизирующий отжиг, спекание, вязкое течение и т.п.) в ТФВ и соответствующих переходных металлах при одинаковых гомологических температурах испытания практически совпадают. При этом они значительно отличаются от параметров аналогичных процессов в веществах с преимущественно ковалентными связями (типа SiC).

9. Анализ, проведенный автором [18], показал, что угловые зависимости модуля всестороннего сжатия от межатомных расстояний одинаковы для переходных металлов и их карбидов. При этом они существенно отличаются от аналогичных зависимостей, характерных для обычных металлических, ионных и ковалентных веществ (рис. 5).

10. В работе [19] установлено, что коэффициенты теплового давления (произведение модуля объемного сжатия на коэффициент термического расширения) и постоянные Грюнайзена для ТФВ и переходных металлов с ГЦК-решеткой близки по величине. Анализ полученных результатов позволил автору сделать вывод о том, что основные физические свойства карбидов и нитридов переходных металлов IV и V групп определяют сильные Ме-Ме-связи.

11. По данным нейтронографического исследования [20] среднеквадратичные смещения атомов титана в карбиде $TiC_{0,97}$ (0,048 Å) значительно меньше, чем в нитриде $TiN_{0,97}$ (0,078 Å). И наоборот, среднеквадратичные смещения атомов углерода в карбиде $TiC_{0,97}$ (0,115 Å) заметно больше, чем атомов азота в нитриде $TiN_{0,97}$ (0,100 Å). Это означает, что прочность Ti-Ti-связей в карбиде $TiC_{0,97}$ выше, чем тех же связей в нитриде $TiN_{0,97}$, а проч-

ность Ti-C-связей в карбиде $TiC_{0,97}$ ниже, чем Ti-N-связей в нитриде $TiN_{0,97}$. Для карбонитридов титана указанные величины имеют промежуточные между карбидом и нитридом значения.

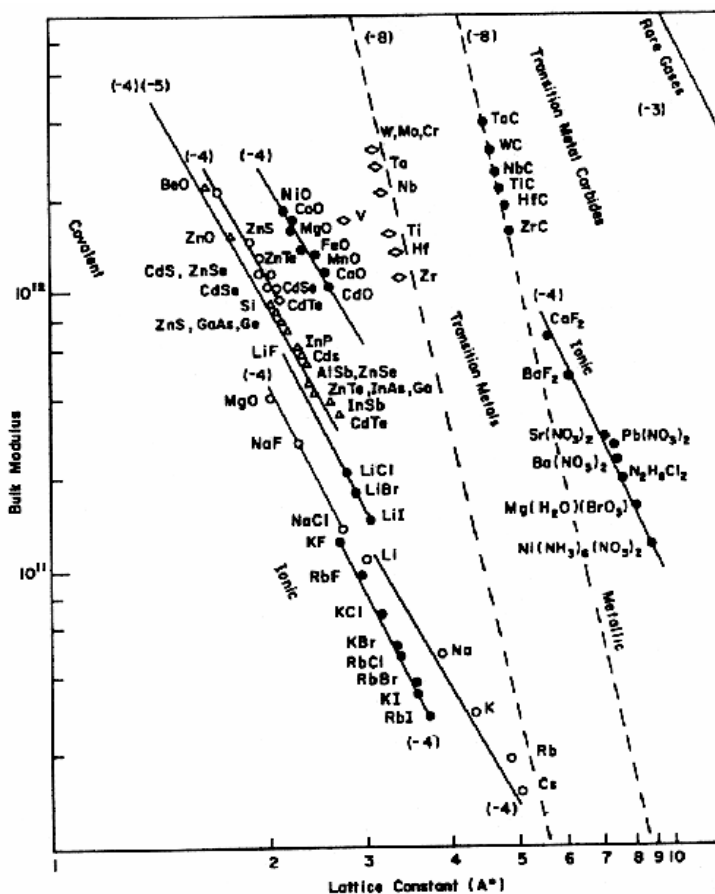


Рис. 5. Зависимость модуля всестороннего сжатия от параметра решетки вещества [18]

12. Известно [21], что температура перехода хрупкий – пластичный для монокристаллического карбида титана близка к 870 K ($T \sim 0,25T_{пл}$). Она мало отличается от характеристической температуры деформации обычных переходных металлов ($t^* \sim 0,2T_{пл}$ [22]). Для веществ же с чисто ковалентными связями, таких как алмаз или кремний, эта температура намного выше ($t^* \sim 0,8T_{пл}$ [17, 22]). Неудивительно поэтому, что твердость карбида титана уже при нагреве до 1070 K ($T \sim 0,3T_{пл}$) падает в 5–6 раз [21, 22] и становится ниже не только твердости SiC и WC , но даже Fe_3C при той же гомологической температуре.

13. В работах [23, 24] методом ионной имплантации углерода в металлический титан синтезирована серия однофазных кубических (типа NaCl) карбидов титана TiC_x , где $x = 0,97 \dots 0,26$, измерена их микротвердость и определены упругие характеристики. Показано, что изменение коэффициента Пуассона в ряду $TiC_{0,97} - TiC_{0,78} - TiC_{0,49} - TiC_{0,26} - Ti$ удовлетворительно аппроксимируется линейной зависимостью. Это обстоятельство указывает на генетическую связь упругих свойств металлического титана и его карбидов.

14. В работе [25] установлено, что низкотемпературные фазовые равновесия в системах ZrC_x-NbC_x и $Zr-Nb$ подобны. Этот факт позволил авторам утверждать, что распад карбидных твердых растворов системы ZrC_x-NbC_x и поверхностная сегрегация ZrC из них генетически связаны с распадом и поверхностной сегрегацией циркония из твердых растворов системы $Zr-Nb$.

15. В монографии А.И. Китайгородского [26] подчеркивается, что в фазах внедрения «характер связи внедренных атомов и атомов металла, строящих каркас решетки, особой роли не играет. На первом плане, как всегда, находится геометрический фактор» (с. 124). «Достаточно запомнить, что нестехиометрические соединения, существующие в некотором интервале концентраций, это – твердые растворы» (с. 125).

Перечень подобных примеров можно продолжить (их можно найти в монографиях [1–3]). Но и приведенных, на наш взгляд, вполне достаточно, чтобы убедиться в ошибочности существующих представлений о ведущей (структурообразующей) роли в ТФВ сильных, преимущественно ковалентных Ме-Х-связей.

Модельное представление ТФВ. Анализ взаимосвязи состава, структуры и физических свойств ТФВ показывает, что непротиворечивая интерпретация соответствующего экспериментального материала возможна лишь в том случае, если исходить из твердорастворной природы этого класса веществ, из определяющей роли в них Ме-Ме-связей, формирующих металлический каркас решетки. В рамках такого представления роль элементов внедрения в формировании свойств ТФВ сводится к стабилизации ГЦК-решетки переходных металлов IV, V групп, не существующей в равновесных условиях.

Для более четкого понимания физической сущности ТФВ сформулируем основные положения нового модельного представления, качественно верно и непротиворечиво описывающего твердорастворную природу ТФВ, характер существующих в них Ме-Х и Ме-Ме-связей, их относительную прочность и закономерности изменения с составом:

1. В ТФВ, близких по составу к стехиометрии, Ме-Ме-связи являются определяющими. Они имеют ковалентно-металлический характер и значительно превосходят по прочности конкурирующие с ними ионно-ковалентные Ме-Х-связи (относительной слабости последних способствует, по видимому, и появление в таких ТФВ прямых Х-Х-связей [14]).

2. При отклонении состава ТФВ от стехиометрии прочность Ме-Ме-связей уменьшается (снижается степень их ковалентности, растет степень металличности), а прочность остающихся Ме-Х-связей увеличивается (растет степень их ковалентности, снижается степень ионности). В ТФВ, близких по составу к $\text{Me}^{\text{IV,V}}\text{X}_{0,85\pm 0,05}$, прочностные характеристики Ме-Ме- и Ме-Х-связей становятся соизмеримыми (этим составам ТФВ соответствуют, как правило, максимальные температуры и конгруэнтный характер плавления).

3. В сильнодефектных ТФВ ведущую роль играют прочные, преимущественно ковалентные Ме-Х-связи. Они значительно превосходят по энергии существенно делокализованные Ме-Ме-связи. «Инверсия» соотношения энергий Ме-Ме- и Ме-Х-связей является причиной возникновения в ГЦК-решетке металла ТФВ значительных сжимающих напряжений, под влиянием которых ближайшие Ме-Ме-расстояния вынуждены сокращаться до значений, меньших равновесных. В результате ГЦК-решетка металла ТФВ теряет устойчивость. Дестабилизирующее влияние Ме-Х-связей на ГЦК-решетку металла ТФВ проявляется тем сильнее, чем ближе их состав к нижней границе области гомогенности (чем прочнее становятся оставшиеся Ме-Х-связи). Следствием этого обстоятельства является прогрессирующий с составом рост плотности состояний на уровне Ферми и деградация прочностных свойств ТФВ.

С предложенной трактовкой природы ТФВ, характера существующих в них межатомных связей и закономерностей их изменения с составом хорошо согласуются структурные, термодинамические и физические свойства ТФВ. В рамках рассмотренного представления получает естественное объяснение и главная отличительная особенность ТФВ – их метастабильность при нормальных условиях.

К сожалению, приходится констатировать, что результаты подавляющего большинства современных (первопринципных) теоретических расчетов электронного строения ТФВ не согласуются с твердорастворной природой этих фаз, с закономерностями изменения их состава, структуры и свойств. По нашему мнению, основной недостаток квантовохимических расчетов (помимо довольно грубых приближений, лежащих в их основе – одноэлектронное, адиабатическое, приближение «полной» энергии) заключается в игнорировании того факта, что кубические (типа NaCl) ТФВ при температурах ниже 1000 К в равновесном состоянии не существуют. Указанное обстоятельство делает расчеты электронного строения ТФВ при температуре абсолютного нуля заведомо некорректными, по сути своей подгончными.

Выводы. Исследована взаимосвязь состава, структуры и физических свойств кубических (типа NaCl) тугоплавких фаз внедрения – карбидов и нитридов переходных металлов IV, V групп. Показано, что со структурной

и термодинамической точки зрения ТФВ являются твердыми растворами атомов неметалла в октамеждоузлиях ГЦК-решетки металла. Установлено, что решающее влияние на свойства ТФВ оказывает состояние Ме-Ме-связей, формирующих металлический каркас решетки. Предложено феноменологическое модельное представление, непротиворечиво описывающее природу ТФВ, характер существующих в них Ме-Ме- и Ме-Х-связей, их относительную прочность и закономерности изменения с составом. На многочисленных примерах показано, что особенности изменения различных физических свойств ТФВ в области их гомогенности хорошо согласуются с этим представлением.

Список литературы

1. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир, 1974. – 294 с.
2. Андриевский Р.А., Уманский Я.С. Фазы внедрения. – М.: Наука, 1977. – 240 с.
3. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
4. Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. – М.: Наука, 1990. – 224 с.
5. Barsoum W. The $Me_{n+1}AX_n$ phase: a new class of solids // *Progress. Solid State Chem.* – 2000. – Vol. 28. – P. 201–281.
6. Гусев А.И. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti–C // *Успехи химии.* – 2002. – Т. 71. – № 6. – С. 507–532.
7. Малкин В.И., Покидышев В.С. Изучение термодинамических свойств карбида титана в области гомогенности методом ЭДС // *Журн. физ. химии.* – 1971. – Т. 45. – № 8. – С. 2044–2046.
8. Field D.W. Electron transfer and thermal vibration parameters in titanium nitride: An X-ray diffraction study // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1984. – Vol. 123. – P. 479–483.
9. Lowther J.E., Andriotis A. Directionality of the metallic bonding in titanium carbide // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1987. – Vol. 48. – № 8. – P. 713–717.
10. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. – М.: Наука, 1988. – 296 с.
11. Смирнов А.А. Теория вакансий в сплавах внедрения // *Металлофизика.* – 1991. – Т. 13. – № 9. – С. 40–44.
12. Бобырь А.М., Бугаев В.Н., Смирнов А.А. Теория вакансионно-стимулированного концентрационного полиморфизма в сплавах внедрения // *Металлофизика.* – 1991. – Т. 13. – № 11. – С. 26–30.
13. Zhang Y., Li J., Zhou L., Xiang S. A theoretical study on the chemical bonding of 3d-transition metal carbides // *Solid State Communication.* – 2002. – Vol. 121. – P. 411–416.

14. Ruberto C., Vojvodic A., Lundqvist B.I. Nature of chemisorption on titanium carbide and nitride // *Surf. Science.* – 2006. – Vol. 600. – № 8. – P. 1612–1618.

15. Литвиненко В.Ф. Исследование термодинамических свойств нитридов переходных металлов IV–V групп в области гомогенности при высоких температурах: дис. ... канд. хим. наук. – Киев: ИПМ АН УССР, 1980. – 161 с.

16. Manna I., Chattopadhyay P.P., Nandi P., Banhart F., Fecht H. – J. Formation of face-centered-cubic titanium by mechanical attrition // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – № 3. – P. 1520–1524.

17. Андриевский Р.А. Особенности спекания ультрадисперсных порошков веществ с ковалентной связью // *Свойства и применение дисперсных порошков.* – Киев: Наукова думка, 1986. – С. 138–143.

18. Siegel E. *D*-bandwidth contraction upon metalloid formation: a resolution of the bonding controversy in transition metal carbides, nitrides and borides // *Semiconductors and Insulators.* – 1979. – Vol. 5. – P. 47–60.

19. Нуждин А.А. Применение коэффициента теплового давления при сравнительном рассмотрении кристаллических структур металлов и металлоподобных соединений // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1988. – Т. 24. – № 10. – С. 1639–1644.

20. Хидиров И. Нейтронографическое исследование нитридов и нитридогидридов переходных металлов IV группы: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Ташкент, 1981. – 182 с.

21. Chen C.-H., Xuan Y., Otani S. Temperature and loading time dependence of hardness of LaB₆, YB₆ and TiC single crystals // *J. Alloys and Comp.* – 2003. – Vol. 350. – P. L4–L6.

22. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. – Киев: Наукова думка, 1975. – 315 с.

23. Ion beam synthesis of non-stoichiometric titanium carbide: composition, structure and nanoindentation studies / M. Guemmaz [et al.] // *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res.* – 1996. – Vol. 111. – P. 263–270.

24. Elastic properties of sub-stoichiometric titanium carbides. Comparison of FP-LMTO calculations and experimental results / M. Guemmaz [et al.] // *Solid State Communication.* – 1999. – Vol. 110. – P. 299–303.

25. Ремпель С.В., Ремпель А.А., Гусев А.И. Распад карбидных твердых растворов системы ZrC-NbC и поверхностная сегрегация ZrC // *Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах: сб. тр.* – Ростов н/Д.: РГПУ, 2002. – С. 63–67.

26. Китайгородский А.И. Смешанные кристаллы. – М.: Наука, 1983. – 283 с.

Получено 13.09.2011