

## Упорядочение низшего карбида вольфрама $W_2C$

А. И. Гусев<sup>1)</sup>, А. С. Курлов

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 20 ноября 2006 г.

Методами нейтронографии и рентгеновской дифракции изучено атомно-вакансионное упорядочение низшего карбида вольфрама  $W_2C$  с базисной гексагональной структурой типа  $L'3$ . Установлено, что в интервале температур от  $\sim 2700$  до  $1370$  К единственной упорядоченной фазой низшего карбида вольфрама является тригональная (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) фаза  $\varepsilon$ - $W_2C$ . Установлено, что канал фазового перехода беспорядок – порядок, связанный с образованием тригональной фазы  $\varepsilon$ - $W_2C$ , включает три сверхструктурных вектора  $k_{15}^{(1)}$ ,  $k_{15}^{(2)}$  и  $k_{17}^{(1)}$  двух звезд  $\{k_{15}\}$  и  $\{k_{17}\}$ . Рассчитана функция распределения атомов углерода в тригональной сверхструктуре  $\varepsilon$ - $W_2C$ .

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 64.70.Kb, 81.30.–t

В низшем карбиде вольфрама  $W_2C$  атомы вольфрама  $W$  образуют металлическую ГПУ подрешетку, половина октаэдрических междоузлий которой занята атомами углерода  $C$ . В зависимости от того, как распределены атомы  $C$ , низший карбид  $W_2C$  может быть неупорядоченным при высокой температуре или упорядоченным при низкой температуре.

Высокотемпературная базисная фаза  $\beta$ - $W_2C$  имеет гексагональную (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) структуру типа  $L'3$  с неупорядоченным размещением атомов углерода  $C$  и структурных вакансий  $\square$  в неметаллической подрешетке. В элементарной ячейке идеального низшего карбида  $\beta$ - $W_2C$  один атом углерода  $C$  статистически (с вероятностью  $1/2$ ) занимает позиции 2(a) с координатами (000) и (00 1/2).

В литературе имеются сообщения о трех упорядоченных фазах карбида  $W_2C$ : орторомбической  $\beta'$ - $W_2C$  (пр. гр.  $Pbcn$ ) со структурой  $\zeta$ - $Fe_2N$  ( $Mo_2C$ ), ромбоэдрической  $\beta''$ - $W_2C$  со структурой  $C6$  (пр. гр. № 164- $P\bar{3}m1$ ) и тригональной  $\varepsilon$ - $W_2C$  (пр. гр. № 162- $P\bar{3}1m$ ).

Утверждение о существовании в системе  $W-C$  орторомбической фазы  $\beta'$ - $W_2C$  высказали авторы [1, 2], опираясь на рентгенограмму образца  $W_2C$ , закаленного от температуры  $2630$  К, и на данные ДТА, которые показали наличие фазового перехода. Согласно [1], фаза  $\beta'$ - $W_2C$  стабильна в области температур  $\sim 2370$ – $2750$  К. Структура орторомбической фазы  $\beta'$ - $W_2C$  предложена в [1] по аналогии с упорядоченным карбидом молибдена  $Mo_2C$  [3]. Но в рентгеновском дифракционном эксперименте неупорядоченная гексагональная и упорядоченная орторомбическая фазы низшего карбида вольфрама  $W_2C$  прак-

тически неразличимы, так как имеют одинаковую гексагональную металлическую подрешетку, а рассеивающая способность атома  $W$  во много раз больше, чем атома  $C$ . Действительно, как показывает расчет, изменение распределения атомов углерода в неметаллической подрешетке карбида  $W_2C$  слабо сказывается на рентгеновском дифракционном спектре только в области малых углов  $2\theta < 30^\circ$ , но в работе [1] при  $2\theta < 34^\circ$  никаких дифракционных отражений не обнаружено. Свидетельством наличия орторомбической фазы  $\beta'$ - $W_2C$  авторы [1] считают расщепление некоторых дифракционных отражений в больших углах  $2\theta$ , но наблюдавшееся в [1] соотношение интенсивностей линий расщепленных отражений противоречит рассчитанной рентгенограмме фазы  $\beta'$ - $W_2C$ .

Предположение о существовании упорядоченной ромбоэдрической фазы  $\beta''$ - $W_2C$  [1, 2] сделано без каких-либо структурных доказательств со ссылкой на работу [4]. В ней низший карбид вольфрама изучали методом электронной дифракции и на основе ограниченных данных, не рассматривая другие модели, предложили ромбоэдрическую (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) структуру. По мнению [1, 2], фаза  $\beta''$ - $W_2C$  существует при температуре от  $2300$  до  $1500$  К.

В последующих исследованиях существование орторомбической  $\beta'$ - $W_2C$  и ромбоэдрической  $\beta''$ - $W_2C$  упорядоченных фаз не подтверждено.

Тригональную (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) фазу  $\varepsilon$ - $W_2C$  обнаружили в образцах  $W_2C$ , полученных твердофазным спеканием смесей вольфрама и углерода при температурах  $2670$  К [5] и  $1920$  К [6] и дуговой плавкой смесей вольфрама и углерода [7].

Авторы [1, 2] также полагают, что при понижении температуры до  $1530$  К низший карбид вольфрама  $W_2C$  распадается на вольфрам  $W$  и высший кар-

<sup>1)</sup>e-mail: gusev@ihim.uran.ru

бид WC. Для доказательства этого утверждения они ссылаются на работу [8], в которой не удалось получить карбид  $W_2C$  спеканием смеси вольфрама и углерода в течение  $\sim 100$  ч при температуре 1320 К.

Поскольку литературные данные по упорядочению и температурной области существования карбида  $W_2C$  противоречивы, в данной работе для выявления возможных упорядоченных фаз проведено нейтронографическое изучение структуры низшего карбида вольфрама, полученного в разных условиях при температуре от  $\sim 3600$  до 1370 К.

Образцы, содержащие низший карбид вольфрама  $W_2C$ , синтезировали твердофазным спеканием порошковых смесей  $W + C$  в вакууме 0.0013 Па ( $10^{-5}$  мм рт.ст.) при температуре 2070 К в течение 10 ч с промежуточным перетиранием образцов после 5 ч спекания; отжигом в вакууме в течение 35 ч при  $T = 1370$  К образцов, спеченных из вольфрама и углерода при температуре 2070 К; спеканием в вакууме при температуре 1370 К в течение 50 ч порошковых смесей  $W + C$ . Кроме того, образцы с низшим карбидом вольфрама  $W_2C$  получали плазмохимическим синтезом из оксида  $WO_3$  и пропана  $C_3H_8$  в водородной плазме с температурой  $\sim 3600$  К; выделение из плазмы продуктов взаимодействия происходило в зоне охлаждения как результат закалки от температуры  $\sim 2600$ –2800 К.

Фазовый состав образцов и параметры кристаллической решетки различных фаз определяли методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре ДРОН-УМ1 в  $CuK\alpha_{1,2}$  излучении в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $140^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$  и временем сканирования 2 с в точке. Для точного определения положения, ширины и интенсивности дифракционные отражения описывали функцией псевдо-Фойгта.

Структуру упорядоченных фаз низшего карбида вольфрама  $W_2C$  определяли методом структурной нейтронографии. Измерения вели с использованием монохроматизированных пучков нейтронов на нейтронных дифрактометрах  $D7a$  ( $\lambda = 0.1532$  нм) и  $D2$  ( $\lambda = 0.1805$  нм), установленных на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный). Съемку проводили при комнатной температуре в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $115$ – $125^\circ$  в режиме пошагового сканирования с  $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$ . С учетом сильного поглощения нейтронов массивными ядрами вольфрама измерения проводили с большой плотностью потока нейтронов и с длительной экспозицией в каждой точке (260 и 70 с на нейтронах с длиной волны 0.1532 и 0.1805 нм, соответственно). Съемку на нейтронах с большей длиной волны  $\lambda = 0.1805$  нм проводили для более детального анализа малоугловой области рассе-

яния, где могут присутствовать отражения, характерные для той или иной упорядоченной фазы. Для уточнения структуры упорядоченной фазы использовали программу GSAS [9], фон описывали полиномом Чебышева 6-го порядка.

На рентгенограмме порошка, полученного плазмохимическим синтезом, присутствуют дифракционные отражения трех кристаллических фаз – низшего и высшего карбидов вольфрама  $W_2C$  и WC, а также вольфрама W, при этом все отражения сильно уширены. Наблюдаемое уширение отражений вызвано малым размером частиц синтезированного образца и наличием микронапряжений в этих частицах, то есть является суперпозицией размерного и деформационного уширений [10]. Для количественной оценки уширения в специальном дифракционном эксперименте на кубическом гексабориде лантана  $LaB_6$  (NIST Standart Reference Powder 660a) с периодом решетки  $a = 4.1569162$  нм была определена инструментальная функция разрешения  $FWHM_R(2\theta) = (utg^2\theta + vtg\theta + w)^{1/2}$  рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1: параметры функции равны  $u = 0.0041$ ,  $v = -0.0021$  и  $w = 0.0093$ . Инструментальные функции разрешения нейтронных дифрактометров  $D7a$  и  $D2$  определяли на стандартном образце оксида алюминия  $Al_2O_3$  (корунда) с периодами  $a = 0.4789$  и  $c = 1.2991$  нм. Уширение  $\beta(2\theta)$  отражений определяли как  $\beta(2\theta) = (FWHM_{exp}^2 - FWHM_R^2)^{1/2}$ , сравнивая экспериментальную ширину дифракционных отражений,  $FWHM_{exp}$ , с инструментальной функцией разрешения дифрактометра  $FWHM_R$ . Для выделения размерного и деформационного вкладов в измеренное уширение использовали метод Вильямсона–Холла [11]. Согласно оценке, средний размер областей когерентного рассеяния в образце, полученном плазмосинтезом, составляет  $\sim 50$  нм, а величина микронапряжений равна  $\sim 0.04\%$ . Минимизация экспериментального рентгеновского спектра показала, что нанокристаллический образец содержит  $\sim 75$  вес.%  $W_2C$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ),  $\sim 15$  вес.% W и  $\sim 10$  вес.% WC; фактор  $R_I = 0.135$ . Попытка учесть наличие каких-либо упорядоченных фаз низшего карбида ( $\epsilon$ - $W_2C$ ,  $\beta'$ - $W_2C$  или  $\beta''$ - $W_2C$ ) не привела к сколько-нибудь заметному улучшению сходимости эксперимента и расчета из-за большого уширения дифракционных отражений. Периоды элементарной ячейки неупорядоченного низшего карбида  $W_2C$  равны  $a = 0.3027$  и  $c = 0.4766$  нм.

По данным химического анализа, нанопорошок содержал около 3.6 вес.% свободного аморфного углерода. С учетом этого и результатов рентгеновской

дифракции полученный плазмохимическим способом нанокристаллический порошок содержал  $\sim 72.5$  вес.%  $W_2C$ ,  $\sim 14.5$  вес.% W,  $9.5$  вес.% WC и  $3.5$  вес.% C.

Предварительный расчет нейтронографических дифракционных спектров, выполненный для неупорядоченного гексагонального нижнего карбида  $\beta$ - $W_2C$  ( $WC_{0.50}$ ) и идеальных упорядоченных фаз  $\beta'$ - $W_2C$ ,  $\beta''$ - $W_2C$  и  $\varepsilon$ - $W_2C$  с орторомбической, ромбоэдрической и тригональной симметрией, показал, что характерные для упорядоченных фаз сверхструктурные отражения могут наблюдаться в области малых углов  $2\theta < 33^\circ$ .

Съемка нейтронограмм нанокристаллического порошка в излучении  $\lambda = 0.1532$  нм охватила интервал межплоскостных расстояний  $0.9 \geq d \geq 0.09$  нм, а съемка в длинноволновом излучении  $\lambda = 0.1805$  нм позволила охватить более широкий интервал  $1.7 \geq d \geq 0.1$  нм. Нейтронограммы содержат одинаковый набор отражений, причем при  $2\theta < 33^\circ$  на обеих нейтронограммах отчетливо наблюдается сверхструктурное отражение  $(011)_\varepsilon$  с  $d \approx 0.3304$  нм, характерное для упорядоченного карбида  $\varepsilon$ - $W_2C$ . Для детального анализа структуры наблюдаемых фаз использовали нейтронограмму, снятую в излучении  $\lambda = 0.1532$  нм (рис.1).

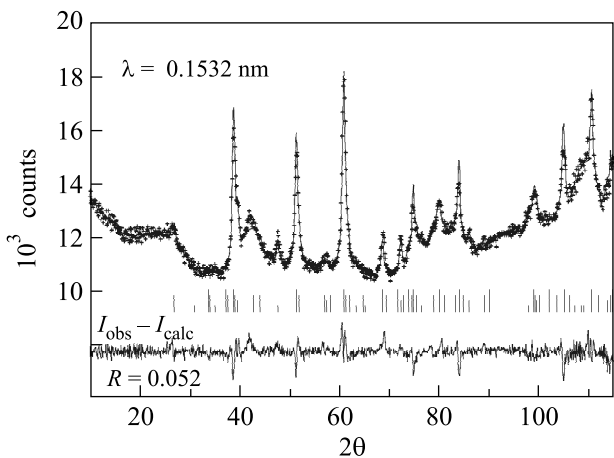


Рис.1. Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) нейтронограммы ( $\lambda = 0.1532$  нм) нанокристаллического порошка, содержащего  $\sim 65.0$  вес.% неупорядоченного нижнего карбида вольфрама  $W_2C$ ,  $\sim 9.5$  вес.% упорядоченного тригонального (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) карбида  $\varepsilon$ - $W_2C$ ,  $\sim 14.0$  вес.% W,  $\sim 8.0$  вес.% WC и  $\sim 3.5$  вес.% свободного аморфного углерода C. Самые длинные штрихи соответствуют дифракционным отражениям неупорядоченной фазы  $W_2C$ ; длинные, средние и короткие штрихи соответствуют отражениям фаз  $\varepsilon$ - $W_2C$ , W и WC. Внизу показана разница ( $I_{obs} - I_{calc}$ ) между экспериментальной и расчетной нейтронограммами

На нейтронограмме (рис.1) присутствуют дифракционные отражения четырех фаз: неупорядоченного нижнего гексагонального (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) карбида вольфрама  $W_2C$ , упорядоченного тригонального (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) карбида  $\varepsilon$ - $W_2C$ , металлического вольфрама W с ОЦК (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) структурой и гексагонального (пр. гр.  $P\bar{6}m2$ ) монокарбида WC. Отражений, соответствующих орторомбическому (пр. гр.  $Pbcn$ ) или ромбоэдрическому (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) упорядоченным карбидам  $\beta'$ - $W_2C$  и  $\beta''$ - $W_2C$ , не обнаружено. С учетом наличия в нанопорошке свободного аморфного углерода содержания фаз равны  $\sim 65.0$  вес.%  $W_2C$ ,  $\sim 9.5$  вес.%  $\varepsilon$ - $W_2C$ ,  $\sim 14.0$  вес.% W,  $\sim 8.0$  вес.% WC и  $\sim 3.5$  вес.% C, что неплохо согласуется с данными, полученными при минимизации рентгенограммы этого же нанопорошка. Периоды элементарной ячейки неупорядоченного карбида  $W_2C$  равны  $a_{dis} = 0.2995$  и  $c_{dis} = 0.4728$  нм, а для упорядоченной фазы  $\varepsilon$ - $W_2C$   $a_\varepsilon = 0.5153$  и  $c_\varepsilon = 0.4681$  нм. При минимизации нейтронограммы с учетом упорядоченной фазы  $\varepsilon$ - $W_2C$  с фиксированными степенями заполнения позиций, равными степеням заполнения в идеальной тригональной сверхструктуре, удалось достичь неплохой сходимости рассчитанного спектра с экспериментальным (см. рис.1): фактор Ритвелда  $R_I = 0.052$ . Из-за многофазности образца, большого уширения дифракционных отражений и небольшого содержания упорядоченного карбида  $\varepsilon$ - $W_2C$  варьирование степеней заполнения позиций в тригональной сверхструктуре не привело к значимому улучшению сходимости расчетной и экспериментальной нейтронограммы.

Положение элементарной ячейки тригональной (тип  $\varepsilon$ - $Fe_2N$ , пр. гр. № 162 –  $P\bar{3}1m$ ) упорядоченной фазы  $\varepsilon$ - $W_2C$  в базисной решетке со структурой  $L'3$  показано на рис.2. Векторы трансляции элементарной ячейки фазы  $\varepsilon$ - $W_2C$  равны  $\mathbf{a}_\varepsilon = [1 - 10]_{L'3}$ ,  $\mathbf{b}_\varepsilon = [120]_{L'3}$ ,  $\mathbf{c}_\varepsilon = [001]_{L'3}$ , атомы W занимают позиции  $6(k)$  с координатами  $(1/3 0 1/4)$ , атомы C занимают позицию  $1(a)$  с координатами  $(0 0 0)$  и позиции  $2(d)$  с координатами  $(1/3 2/3 1/2)$ , тогда как позиция  $1(b)$  с координатами  $(0 0 1/2)$  и позиции  $2(c)$  с координатами  $(1/3 2/3 0)$  вакантны.

При переходе беспорядок – порядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченного соединения испытывает пространственно-периодическую модуляцию, в результате чего образуется упорядоченная фаза. Эту модуляцию, т.е. отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения в случае неупорядоченного (статистического) распределения можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных

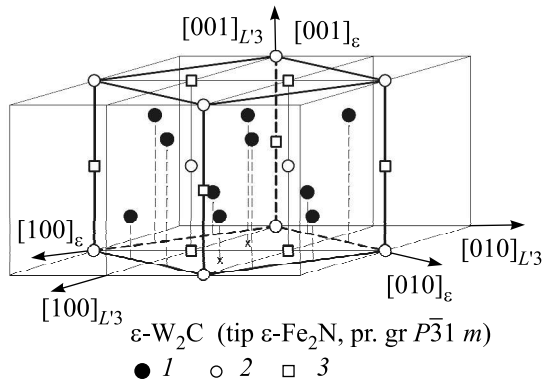


Рис.2. Положение элементарной ячейки тригональной (пр. гр. № 162 –  $P\bar{3}1m$ ) упорядоченной фазы  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  (тип  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ ) в базисной решетке со структурой  $L'3$ : 1 – атомы вольфрама W, 2 – атомы углерода C, 3 – вакантные узлы неметаллической подрешетки

волн [12]. Волновыми векторами концентрационных волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал фазового перехода беспорядок – порядок [13, 14]. В методе статических концентрационных волн [12] функция распределения  $n(\mathbf{r})$  выражается в виде

$$n(\mathbf{r}) = y + \frac{1}{2} \sum_s \sum_{j \in s} \eta_s \gamma_s [\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})], \quad (1)$$

где  $y$  – доля узлов, занятых атомами данного сорта в упорядочивающейся подрешетке;  $\mathbf{r}$  – узел упорядочивающейся решетки;  $\eta_s$  – параметр дальнего порядка, соответствующий звезде  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  – сверхструктурный вектор  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ , порождающий плоскую статическую концентрационную волну;  $\eta_s \gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  – амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны, соответственно.

В низшем неупорядоченном карбиде вольфрама  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  со структурой  $L'3$  решеткой Изинга, в которой может происходить атомно-вакансионное упорядочение, является гексагональная неметаллическая подрешетка. Для карбида  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  периоды  $a_x = a_y = a$ , а период  $a_z$  примитивной (по неметаллической подрешетке) трансляционной ячейки в направлении  $[0\ 0\ 1]$  вдвое меньше, чем период с элементарной ячейки, то есть  $a_z = c/2$ . С учетом этого структурные векторы обратной решетки для рассматриваемой базисной гексагональной решетки равны  $\mathbf{b}_1 = (1, 0, 0)$  и  $\mathbf{b}_2 = (0, 1, 0)$  в единицах  $4\pi/(a\sqrt{3})$  и  $\mathbf{b}_3 = (0, 0, 1)$  в единицах  $4\pi/c$ .

Расчет и трансляция сверхструктурных векторов обратной решетки показали, что в первой зоне

Бриллюэна неупорядоченной неметаллической гексагональной подрешетки находятся три неэквивалентных сверхструктурных вектора. Первый соответствует лучу  $\mathbf{k}_{17}^{(1)} = \mathbf{b}_3/2$  однолучевой звезды  $\{\mathbf{k}_{17}\}$ , а два других – лучам  $\mathbf{k}_{15}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3 + \mathbf{b}_3/2$  и  $\mathbf{k}_{15}^{(2)} = -\mathbf{k}_{15}^{(1)}$  двухлучевой звезды  $\{\mathbf{k}_{15}\}$ , причем обе звезды лифшицевские (нумерация и описание звезд  $\{\mathbf{k}_s\}$  волновых векторов гексагональной решетки даны в соответствии с [15]). Таким образом, канал перехода беспорядок – порядок  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ )  $\rightarrow \varepsilon\text{-W}_2\text{C}$  (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) включает три сверхструктурных вектора  $\mathbf{k}_{15}^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_{15}^{(2)}$  и  $\mathbf{k}_{17}^{(1)}$ . Функция распределения атомов углерода C в упорядоченной тригональной фазе  $\varepsilon\text{-W}_2\text{C}_y$  ( $WC_y$ ,  $y \leq 0.5$ ) зависит от двух параметров дальнего порядка  $\eta_{17}$  и  $\eta_{15}$ , соответствующих звездам  $\{\mathbf{k}_{17}\}$  и  $\{\mathbf{k}_{15}\}$ , и имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_{17}/6) \cos 2\pi z_1 + (2\pi_{15}/3) \cos[(2\pi/3)(x_1 + y_1 + 3z_1)]. \quad (2)$$

На узлах неметаллической подрешетки обсуждаемой сверхструктуры функция распределения (2) принимает четыре разных значения. На вакантных узлах 1(b) и 2(c) ее значения равны  $n_1 = y + \eta_{17}/6 - 2\eta_{15}/3$  и  $n_2 = y - \eta_{17}/6 - \eta_{15}/3$ , а на узлах 1(a) и 2(d), занятых атомами углерода,  $n_3 = y - \eta_{17}/6 + 2\eta_{15}/3$  и  $n_4 = y + \eta_{17}/6 + \eta_{15}/3$ .

Для выяснения температурного интервала существования низшего карбида вольфрама  $W_2C$  и упорядоченной фазы  $\varepsilon\text{-W}_2C$  низший карбид вольфрама дополнительно синтезировали твердофазным спеканием порошков W и C при температурах  $\sim 2070$  и  $1370$  К. Нейтронограмма низшего карбида  $W_2C$ , полученного при температуре  $2070$  К, показана на рис.3.

На нейтронограмме наблюдается набор отражений, характерный для упорядоченной тригональной (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) фазы  $\varepsilon\text{-W}_2C$ ; кроме того, присутствуют отражения кубического (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) вольфрама. Минимизация спектра показала, что изученный образец содержит  $\sim 88$  вес.% карбида  $\varepsilon\text{-W}_2C$  и  $\sim 12$  вес.% вольфрама W. Наилучшее совпадение экспериментального и теоретического спектров ( $R_p = 0.0278$ ,  $\omega R_p = 0.0429$ ,  $R_I = 0.0246$ ) достигнуто при учете разной заселенности позиций неметаллической подрешетки атомами C: заселенность позиций 1(a) и 2(d) равна 0.849 и 0.683, то есть меньше 1, тогда как небольшое количество атомов углерода находится на позициях 1(b) и 2(c) с заселенностями 0.017 и 0.215 (в идеальной упорядоченной фазе позиции 1(b) и 2(c) полностью вакантны). С учетом заселенности исследованная упорядоченная тригональная фаза

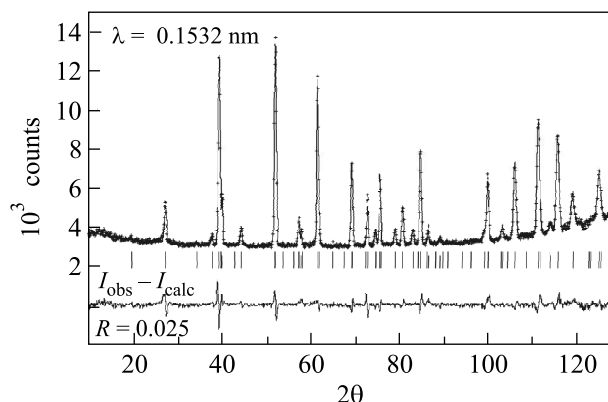


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) нейтронограммы ( $\lambda = 0.1532$  нм) низшего карбида  $W_2C$ , полученного твердофазным спеканием порошков  $W$  и  $C$  при температуре 2070 К. Длинные и короткие штрихи соответствуют отражениям упорядоченной фазы  $\varepsilon-W_2C$  и вольфрама  $W$ . Внизу показана разница ( $I_{obs} - I_{calc}$ ) между экспериментальной и расчетной нейтронограммами

имеет состав  $W_2C_{0.88}$  ( $WC_{0.44}$ ). Отличие заселенностей позиций неметаллической подрешетки от идеальных значений 1 и 0 обусловлено отклонением состава изученного упорядоченного карбида от стехиометрического состава  $W_2C$  и тем, что степень порядка в изученном карбиде меньше максимальной. Величину параметров дальнего порядка  $\eta_{17}$  и  $\eta_{15}$  можно найти по найденным степеням заполнения с учетом значений, которые принимает функция распределения (2), описывающая тригональную сверхструктуру  $\varepsilon-W_2C$ . Согласно выполненной оценке,  $\eta_{15} \approx 0.65$  и  $\eta_{17} \approx 0.12$ . Размер доменов упорядоченной фазы  $\varepsilon-W_2C$ , оцененный по уширению сверхструктурных отражений, составляет  $\sim 60$  нм.

Искажение симметрии по лифшицевским звездам волновых векторов указывает на то, что превращение беспорядок – порядок  $\beta-W_2C$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ )  $\rightarrow \varepsilon-W_2C$  (пр. гр.  $P\bar{3}1m$ ) может быть фазовым переходом второго рода. Но это не исключает возможности первого рода фазового перехода. Действительно, образцы  $W_2C$ , полученные плазмохимическим синтезом, содержат и неупорядоченную,  $\beta-W_2C$ , и упорядоченную,  $\varepsilon-W_2C$ , фазы низшего карбида вольфрама. Сравнительно малое (около 10 вес.%) содержание в нанопорошке упорядоченного карбида  $\varepsilon-W_2C$  и большое содержание неупорядоченного карбида  $W_2C$  обусловлено высокой температурой закалки,  $\sim 2600$ – $2800$  К, близкой к температуре перехода беспорядок – порядок. В образцах  $W_2C$ , полученных при меньшей температуре,  $\sim 2070$  К, неупорядоченный низший карбид отсутствует, но в упорядоченной

фазе  $\varepsilon-W_2C$  максимальная степень дальнего порядка еще не достигнута.

По мнению авторов [1, 2], при температуре 1530 К и ниже  $W_2C$  распадается на  $W$  и  $WC$ .

Для обнаружения возможного распада образец, синтезированный при 2070 К и содержащий около 88 вес.% тригонального карбида  $\varepsilon-W_2C$ , был дополнительно отожжен в вакууме при температуре 1370 К в течение 35 ч. Температура отжига была на 150 К меньше температуры предполагаемого твердофазного распада. Если распад существует, то после отжига в образце должен был появиться высший карбид  $WC$ . Но рентгеновское и нейтронографическое исследования структуры показали, что фазовый состав образца после отжига практически не изменился и в нем нет даже следов  $WC$ .

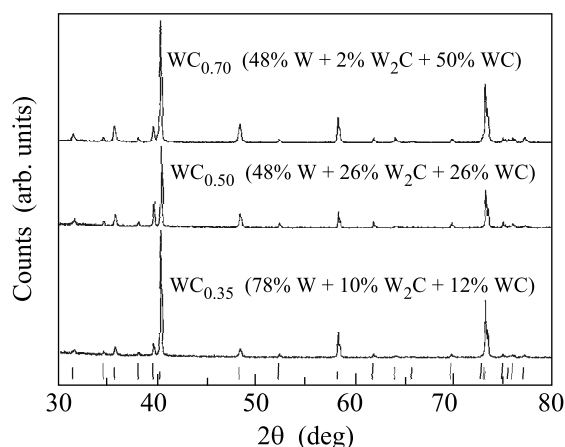


Рис. 4. Рентгенограммы образцов  $WC_{0.35}$ ,  $WC_{0.50}$  и  $WC_{0.70}$ , синтезированных при температуре 1370 К в течение 30 ч (фазовый состав образцов указан в вес.%); одной из фаз во всех образцах является низший карбид  $W_2C$ . Максимальное содержание  $W_2C$  наблюдается в образце  $WC_{0.50}$ , который наиболее близок к стехиометрическому составу низшего карбида. Длинные штрихи соответствуют отражениям фазы  $W_2C$ , средние и короткие штрихи – отражениям фаз  $WC$  и  $W$ . Излучение  $CuK\alpha_{1,2}$

Дополнительно образцы, имеющие состав  $WC_{0.35}$ ,  $WC_{0.50}$  и  $WC_{0.70}$ , были синтезированы в вакууме спеканием смеси вольфрама и углерода при температуре 1370 К. Спекание проводили в течение 30 ч, затем спеченные образцы измельчали, заново прессовали и спекали при той же температуре 1370 К еще 20 ч. На рентгенограммах всех образцов уже после 30 ч спекания присутствовали отражения низшего карбида вольфрама  $W_2C$  наряду с отражениями вольфрама  $W$  и высшего карбида  $WC$  (рис.4). Максимальное содержание  $W_2C$  наблюдается в образце  $WC_{0.50}$ , кото-

рый по составу наиболее близок к стехиометрическому составу низшего карбида. Увеличение продолжительности спекания до 50 ч привело к уменьшению содержания W и росту содержания  $W_2C$ .

Таким образом, низший карбид вольфрама  $W_2C$  не испытывает распада и термодинамически стабилен по крайней мере при температуре 1370 К и выше вплоть до температуры плавления  $\sim 3050$  К. В интервале температур от 1370 до  $\sim 2700$  К единственной упорядоченной фазой низшего карбида вольфрама  $W_2C$  является тригональная фаза  $\epsilon$ - $W_2C$ .

Авторы благодарят И.Ф. Бергера за помощь в нейтронографических измерениях. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 06-03-32047а и # 07-03-96066а).

1. E. Rudy and S. Windisch, *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 272 (1967).
2. E. Rudy, *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems. Compendium of Phase Diagram Data*, Final Tech. Report AFML TR-65-2. Contracts No. USAF 33(615)-1249 and 33(615)-67-C-1513. Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA, Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, 1969.
3. E. Parthe and V. Sadagopan, *Acta Crystallogr.* **16**, 202 (1963).
4. Л. Н. Буторина, З. Г. Пинскер, *Кристаллография* **5**, 585 (1960).
5. K. Yvon, H. Nowotny, and F. Benesovsky, *Monatsh. Chemie* **99**, 726 (1968).
6. A. Harsta, S. Rundqvist, and J. O. Thomas, *Acta Chem. Scand. A* **32**, 891 (1978).
7. B. Lönnberg, T. Lundstrom, and R. Tellgren, *J. Less-Common Metals* **120**, 239 (1986).
8. M. Gleiser and J. Chipman, *Transactions of the Metallurg. Soc. AIME* **224**, 1278 (1962).
9. A. C. Larson and R. B. von Dreele, Los Alamos National Laboratory Report LAUR. Los Alamos, 2004, p. 86.
10. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, М.: Физматлит, 2005.
11. H. Hall and G. K. Williamson, *Proc. Phys. Soc. London B* **64**, 937 (1951).
12. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, М.: Наука, 1974.
13. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, Екатеринбург, УрО РАН, 2001.
14. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin – Heidelberg – New York – London, Springer, 2001.
15. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, М.: Наука, 1986.