

Микронеоднородность структуры нанокристаллических карбидов ниобия и ванадия

А. С. Курлов⁺, В. С. Кузнецов^{*×}, И. А. Бобриков^{*}, А. М. Балагуров^{*×}, А. И. Гусев⁺¹⁾, А. А. Ремпель⁺

⁺Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

^{*}Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

[×]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 июля 2018 г.

После переработки 18 июля 2018 г.

Методом времяпролетной нейтронной дифракции изучена эволюция микроструктуры нестехиометрических карбидов ниобия NbC_y ($y = 0.77, 0.84, 0.96$) и ванадия V_8C_7 , подвергнутых высокоэнергетическому размолу. Установлено, что полученные размолом нанокристаллические порошки имеют микронеоднородное строение и в них можно идентифицировать две фракции, отличающиеся размером частиц. Содержание наноразмерной фракции составляет более 90 масс. %, размер ее частиц зависит от состава исходного карбида и длительности размола и изменяется от 90 до 250 Å, размер частиц второй фракции более 2000 Å. Обнаружены анизотропные деформационные искажения, оценены средний размер областей когерентного рассеяния и величина микродеформаций в нанокристаллитах.

DOI: 10.1134/S0370274X18160075

Образование упорядоченных фаз (сверхструктур) – отличительная особенность сильно нестехиометрических кубических карбидов MC_y с базисной структурой $B1$ [1], являющихся самыми твердыми и тугоплавкими из всех известных соединений. В литературе имеются отрывочные сведения о дефрагментации (растрескивании) карбидных зерен (кристаллитов) до наноразмеров при упорядочении нестехиометрических карбидов титана, ванадия, ниобия, т.е. о наноструктурировании карбидов вследствие упорядочения атомов углерода по узлам неметаллической гранцентрированной кубической (ГЦК) подрешетки.

Оптимальным инструментом для одновременно изучения наноструктурирования и упорядочения нестехиометрических карбидов является нейтронография. С одной стороны, интенсивности рассеяния нейтронов ядрами атомов переходных металлов и углерода сравнимы по величине, что позволяет обнаружить упорядочение последних. С другой стороны, дифракция коротковолнового нейтронного излучения дает возможность определить размер зерен, микродеформации (“*microstrains*”) и другие дефекты решетки нанокристаллических веществ.

Из нейтронных инструментов наиболее перспективны для таких исследований дифрактометры по времени пролета (“*time-of-flight* – TOF”) на импульс-

ных источниках нейтронов. Использование сплошного по длине волны спектра нейтронов позволяет охватить очень широкий интервал межплоскостных расстояний d_{hkl} и более точно, чем на стандартном дифрактометре с монохроматическим пучком нейтронов, оценить влияние различных дефектов кристалла (малый размер частиц, микродеформации, нестехиометрия, связанная с наличием вакансий) на профиль и ширину отражений, определить наличие в образце разных фракций с отличающимся размером частиц.

Первые исследования влияния нестехиометрии и малого размера частиц на особенности микроструктуры нанокристаллических веществ были выполнены методом TOF-нейтронографии в 2014–2016 гг. на примере карбидов MC_y [2–5].

Нестехиометрические карбиды ванадия VC_y и ниобия NbC_y используются как ингибиторы роста зерен твердых сплавов и легирующие добавки специальных сталей с повышенной термостойкостью и механической прочностью [6]. Согласно [1, 7, 8], при легировании чугунов и сталей карбидами ванадия или ниобия наноразмерные дисперсные карбидные частицы выделяются в металлической матрице в виде кубической (пр. гр. $P4_332$) M_8C_7 или моноклинной (пр. гр. $C2/m$) M_6C_5 упорядоченных фаз. Действительно, в карбидах NbC_y и VC_y при $T \leq 1300$ К возможно образование сверхструктур Nb_6C_5 и V_8C_7 [1]. Упорядоченная фаза Nb_6C_5 образуется в области от

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

$\text{NbC}_{0.81}$ до $\text{NbC}_{0.88}$ [9], тогда как фаза V_8C_7 практически не имеет области гомогенности, но почти всегда возникает как продукт при синтезе неупорядоченного карбида $\text{VC}_{0.875}$ [1, 9].

В данной работе методом времяпролетной нейтронной дифрактометрии экспериментально изучено изменение микроструктуры в нанокристаллических нестехиометрических кубических карбидах ниобия NbC_y ($y = 0.77, 0.84, 0.96$) и ванадия V_8C_7 ($\text{VC}_{0.875}$).

Крупнокристаллические порошки карбидов ниобия и ванадия со средним размером частиц 2–3 мкм были синтезированы высокотемпературным твердофазным вакуумным спеканием [9]. Нанокристаллические порошки NbC_y и V_8C_7 ($\text{VC}_{0.875}$) получили высокоэнергетическим размолотом крупнокристаллических порошков в планетарной шаровой мельнице РМ-200 Retsch в течение 5, 10 и 15 ч. Механический размол – простой и эффективный способ получения нанокристаллических порошков [10]. Методика размола подробно описана в [10, 11].

Предварительную структурную аттестацию карбидных порошков проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 методом Брегга–Брентано. Рентгенограммы численно анализировали с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [12]. Функция разрешения дифрактометра была определена в специальном дифракционном эксперименте на кубическом гексабориде лантана LaB_6 (NIST Standart Reference Powder 660a).

Нейтроннографические спектры высокого разрешения от всех образцов получены при температуре 293 К на TOF-дифрактометре высокого разрешения HRFD (*High-resolution time-of-flight Fourier diffractometer*) [13], действующем на канале # 5 импульсного реактора ИБР-2 (Импульсный быстрый реактор) (Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ), Дубна). Изучаемые порошки помещали в контейнеры из ванадия. Для определения функции разрешения дифрактометра использовали стандартный образец Al_2O_3 . В изученном интервале межплоскостных расстояний 0.5–2.6 Å ширину дифракционных пиков, W_R , связанную с функцией разрешения дифрактометра HRFD можно аппроксимировать линейной зависимостью $W_R^2 = (1.66 + 73.8d^2) \cdot 10^{-6} [\text{Å}^2]$. Анализ нейтроннограмм по методу Ритвельда выполняли с помощью программных пакетов FullProf [14] и Whole Powder Pattern Modeling (WPPM) [15].

По данным рентгеновской дифракции исходные крупнокристаллические порошки карбидов ниобия являются однофазными и имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа $B1$. Крупнокристаллический

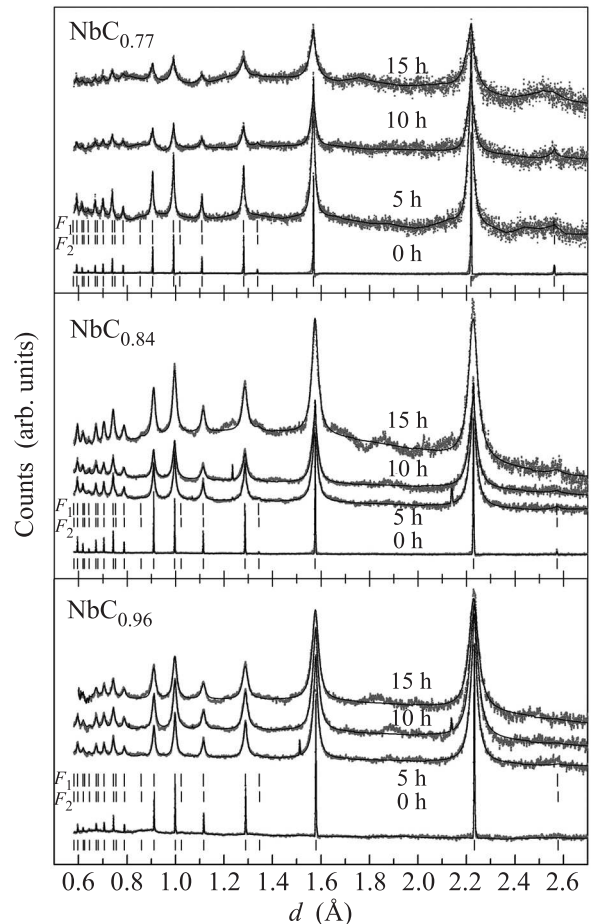


Рис. 1. Нейтроннограммы исходных крупнокристаллических порошков $\text{NbC}_{0.77}$, $\text{NbC}_{0.84}$ и $\text{NbC}_{0.96}$ ($t = 0$ ч), и полученных из них размолотом в течение 5, 10 и 15 ч нанопорошков. Показаны экспериментальные точки и расчетные нейтроннограммы. Верхний и нижний ряды вертикальных штрихов – расчетные положения отражений наноразмерной F_1 и крупнокристаллической F_2 фракций, соответственно. Дифракционные отражения наноразмерной фракции F_1 смещены в область немного меньших d по сравнению с фракцией F_2 . Пики, наблюдаемые на нейтроннограммах около $d \sim 1.23$, ~ 1.52 и ~ 2.14 Å, являются отражениями от ванадиевых контейнеров. Широкие пики, наблюдаемые на нейтроннограммах нанопорошков около $d \sim 1.85$ – 1.90 Å, являются отражениями примесного нанокристаллического гексагонального карбида вольфрама WC

порошок карбида ванадия содержит кубическую (пр. гр. $P4_332$) упорядоченную фазу V_8C_7 . Количественный анализ показал, что уширение рентгеновских дифракционных отражений карбидных нанопорошков обусловлено малым размером D областей когерентного рассеяния (ОКР) и наличием микродеформаций ϵ . Рентгеновская дифракция нанопорошка

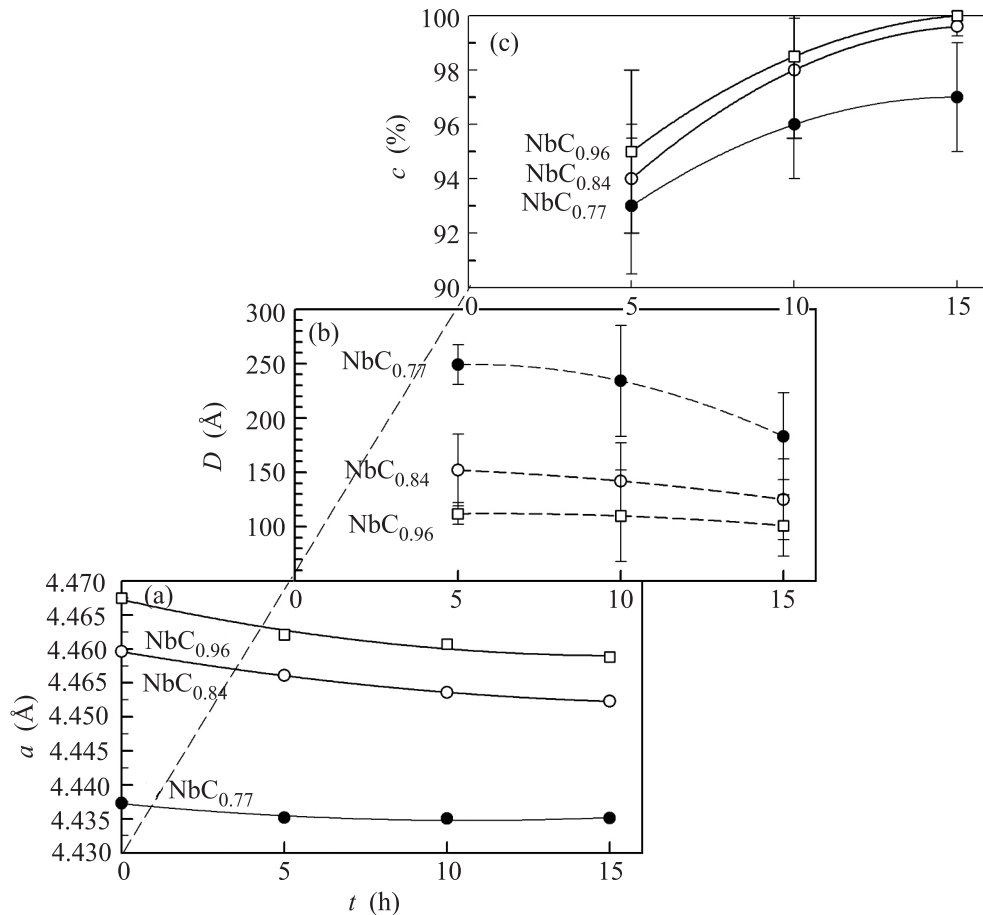


Рис. 2. Влияние продолжительности t размола на характеристики наноразмерной фракции F_1 порошков NbC_y . (a) – Период a решетки. (b) – Размер D областей когерентного рассеяния. (c) – Содержание c нанодисперсии F_1 в порошке

рошков карбидов ниобия и ванадия, полученных размолом, обнаружила в них примесную фазу гексагонального (пр. гр. $P\bar{6}m2$) карбида вольфрама WC в количестве от 1.0 до 3.0 масс. %. Появление примеси WC обусловлено тем, что при размоле происходит натирание материала мелющих шаров и футеровки стаканов, изготовленных из твердого сплава $\text{WC} - 6$ масс. % Co .

Нейтронogramмы исходных крупнокристаллических порошков $\text{NbC}_{0.77}$, $\text{NbC}_{0.84}$ и $\text{NbC}_{0.96}$, и полученных из них размолом в течение 5, 10 и 15 ч нанопорошков, измеренные на TOF-дифрактометре, показаны на рис. 1. Дифракционные отражения нанопорошков сильно уширены вследствие размола; кроме того, наблюдается увеличение диффузного фона. Отражений упорядоченной моноклинной фазы Nb_6C_5 , появления которой в первую очередь можно было ожидать в порошках карбида $\text{NbC}_{0.84}$, не обнаружено. Широкие пики, наблюдаемые на нейтронogramмах нанопорошков NbC_y около $d \sim 1.85 - 1.90$ Å, являются отражениями (011) примесного нанокри-

сталлического гексагонального (пр. гр. $P\bar{6}m2$) карбида вольфрама WC .

Количественный анализ данных нейтронной дифракции нанопорошков карбидов ниобия, выполненный с помощью программ FullProf [14] и WPPM [15], показал, что профили дифракционных отражений наилучшим образом описываются при учете в нанопорошке двух кубических (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фракций с разным периодом решетки, разным составом и разным средним размером частиц. Наблюдаемые дифракционные отражения является суммой двух пиков: узкого и широкого. Широкие пики соответствуют наноразмерной фракции F_1 , узкие – крупнокристаллической фракции F_2 . Период решетки наноразмерной фракции F_1 для всех нанопорошков немного уменьшается при увеличении продолжительности t размола (рис. 2a), а период решетки крупнокристаллической фракции F_2 почти не зависит от продолжительности размола и для нанопорошков $\text{NbC}_{0.77}$, $\text{NbC}_{0.84}$ и $\text{NbC}_{0.96}$ равен ~ 4.4388 , ~ 4.5376 и ~ 4.4661 Å соответствен-

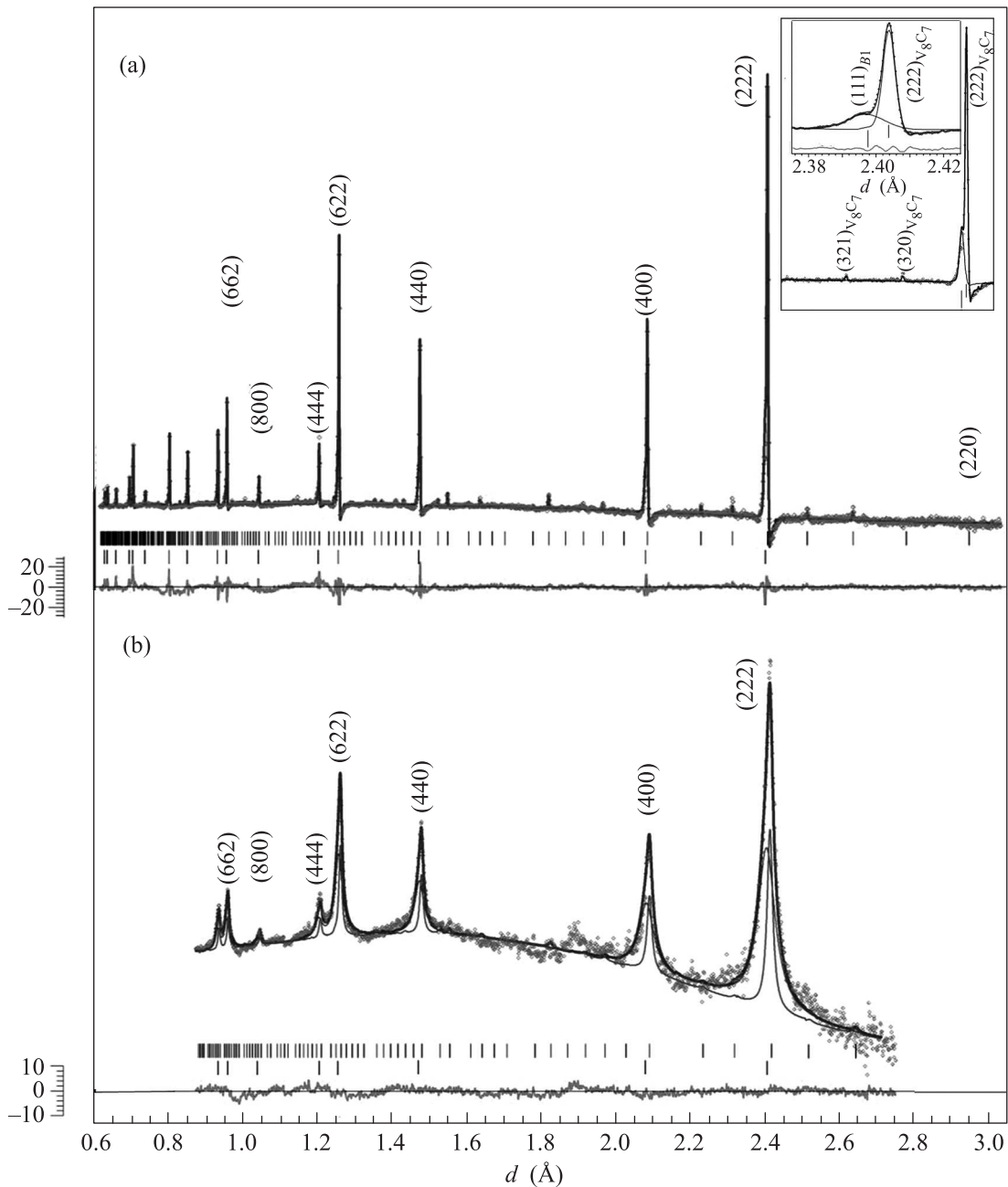


Рис. 3. Уточнение нейтронограмм порошков карбида ванадия V_8C_7 . (а) – Исходный крупнокристаллический порошок. (б) – Нанопорошок, полученный 10-часовым размолом. В образцах наряду с упорядоченной фазой V_8C_7 присутствует неупорядоченная фаза $VC_{0.875}$. Для нанопорошка показаны вклады упорядоченной (узкие пики) и неупорядоченной (широкие пики) фаз. На вставке показано описание отражения (222) упорядоченной фазы V_8C_7 и отражения $(111)_{B1}$ неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$. Вертикальные штрихи в верхнем и нижнем рядах указывают положения отражений упорядоченной фазы V_8C_7 и неупорядоченной фазы $VC_{0.875}$, соответственно. Широкий пик, наблюдаемый на нейтронограмме нанопорошка V_8C_7 в области $d \sim 1.85\text{--}1.90 \text{ \AA}$, является отражением (011) примесного нанокристаллического карбида вольфрама WC

но. Из зависимости периода решетки NbC_y от относительного содержания углерода y [9, 11, 16] следует, что нано- и крупнокристаллическая фрак-

ции порошков $NbC_{0.77}$ имеют состав $\sim NbC_{0.76}$ и $\sim NbC_{0.79}$, те же фракции порошков $NbC_{0.84}$ имеют состав $\sim NbC_{0.80\text{--}0.82}$ и $\sim NbC_{0.825}$, и для порошков

$\text{NbC}_{0.96}$ те же фракции имеют состав $\sim \text{NbC}_{0.84-0.87}$ и $\sim \text{NbC}_{0.95}$. Размер D ОКР во всех нанопорошках карбида ниобия уменьшается при увеличении продолжительности t размола (рис. 2b). Наименьший размер D имеют нанопорошки карбида $\text{NbC}_{0.96}$, наиболее близкого к стехиометрическому составу. Основной вклад от 92 до 99% (рис. 2c) в отражения вносят широкие пики, соответствующие наноразмерной фракции F_1 . С увеличением продолжительности размола содержание наноразмерной фракции F_1 растет, а крупнокристаллической фракции F_2 становится меньше. Таким образом, в нанопорошках NbC_y сосуществуют две кубические фракции – наноразмерная F_1 и крупнокристаллическая F_2 . Ранее [17] микронеоднородное строение нанопорошков NbC_y было подтверждено электронной просвечивающей микроскопией высокого разрешения (HRTEM – *High resolution transmission electron microscopy*). В частицах нанопорошка $\text{NbC}_{0.77}$, полученного 5-часовым размолом, были обнаружены отдельные участки, отличающиеся взаимной ориентацией, наблюдаемой системой межплоскостных расстояний и, что наиболее существенно, величинами периода решетки. Микроучастки размером $\sim 100-150 \text{ \AA}$ были сопоставлены с нанодифракцией F_1 , а более крупные участки, имеющие больший период решетки, были отнесены к крупнокристаллической фракции F_2 .

Нейтронogramмы крупно- и нанокристаллического порошков карбида ванадия V_8C_7 ($\text{VC}_{0.875}$) показаны на рис. 3. В отличие от карбидов ниобия на спектре крупнокристаллического порошка $\sim \text{V}_8\text{C}_7$ (рис. 3a) в области больших d_{hkl} видны более слабые сверхструктурные отражения кубической (пр. гр. $P4_332$) упорядоченной фазы V_8C_7 . На спектре нанопорошка, полученного 10-часовым размолом, сверхструктурные отражения видны менее четко вследствие значительного уширения (рис. 3b). Широкий пик, наблюдаемый на нейтронogramме нанопорошка V_8C_7 в области $d \sim 1.85-1.90 \text{ \AA}$ (рис. 3b), является отражением (011) примесного нанокристаллического гексагонального (пр. гр. $P\bar{6}m2$) карбида вольфрама WC. Примесь WC появилась из-за натирания материала мелющих шаров и стаканов, изготовленных из твердого сплава WC – 6 масс. % Co.

Количественный анализ показал, что крупно- и нанокристаллический порошки карбида ванадия являются двухфазными и содержат ~ 21 и ~ 45 масс. % неупорядоченного карбида $\text{VC}_{0.875}$, соответственно. Как пример, на вставке рис. 3a показано описание профилей отражения (222) упорядоченной фа-

зы V_8C_7 и отражения $(111)_{B1}$ неупорядоченной фазы $\text{VC}_{0.875}$. Пик неупорядоченной фазы примерно в 3 раза шире, чем пик упорядоченной фазы V_8C_7 . Из уширения пиков неупорядоченной фазы следует, что эта фаза в нанопорошке, полученном 10-часовым размолом, представляет собой частицы малого размера $\sim 150-200 \text{ \AA}$ в матрице упорядоченной фазы V_8C_7 . Микронеоднородность наночастиц V_8C_7 подтверждается результатами электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения (рис. 4), где на HRTEM изображении в матрице упорядоченной фазы V_8C_7 наблюдаются вкрапления неупорядоченного карбида ванадия $\text{VC}_{0.875}$ размером около $80-120 \text{ \AA}$.

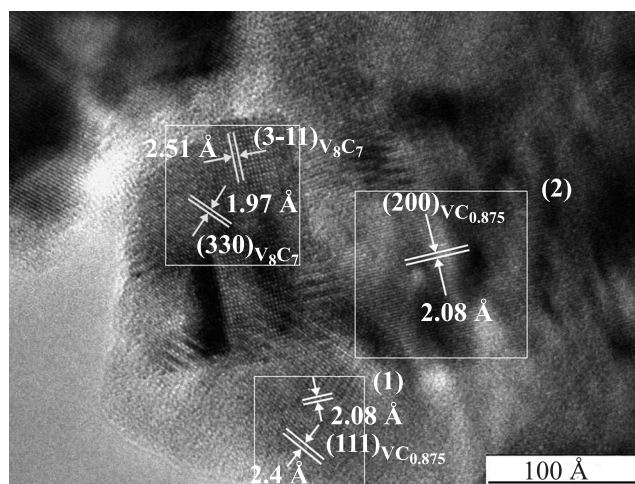


Рис. 4. HRTEM изображение микронеоднородной структуры нанопорошка V_8C_7 , полученного 15-часовым размолом [5]. В матрице упорядоченной фазы V_8C_7 хорошо видны вкрапления (1) и (2) неупорядоченного карбида ванадия $\text{VC}_{0.875}$ размером около $80-120 \text{ \AA}$

Зависимость ширины Δd дифракционных отражений от межплоскостного расстояния d поликристалла при измерении на TOF-дифрактометре HRFD описывается [4], как

$$(\Delta d)^2 = c_1 + c_2 d^2 + c_3 d^2 + c_4 d^4, \quad (1)$$

где коэффициенты c_1 и c_2 связаны с функцией разрешения и параметрами дифрактометра (пролетное расстояние, угол рассеяния). Экспериментальное уширение связано с величиной Δd как $W = K \cdot \Delta d$, где для дифрактометра HRFD константа $K = 2591.27$, если Δd измеряется в \AA . Заменяя в (1) Δd на W , получим

$$W^2 = C_1 + C_2 d^2 + C_3 d^2 + C_4 d^4, \quad (2)$$

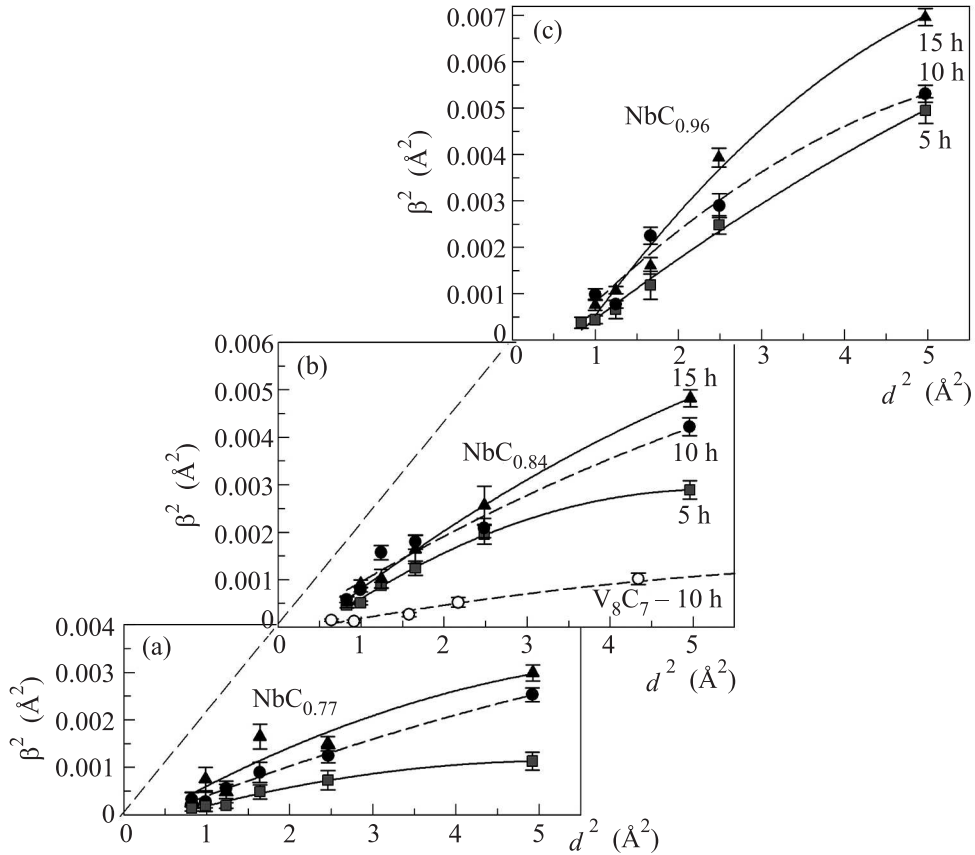


Рис. 5. Квадрат уширения β^2 дифракционных отражений для наноразмерных фаз нанопорошков NbC_y ($y = 0.77, 0.84, 0.96$) и V_8C_7 , полученных 5-, 10- и 15-часовым размолот крупнокристаллических порошков, как функция квадрата межплоскостного расстояния d^2 . Ширина отражений определена с учетом поправки на функцию разрешения дифрактометра HRFD

где $C_i = c_i K^2$, $C_1 + C_2 d^2 = W_R^2$ – квадрат функции разрешения W_R дифрактометра, а третье и четвертое слагаемые представляют вклады деформационного и размерного уширения. Зависимость (2) как функция от квадрата межплоскостного расстояния d^2 представляет собой вогнутую кривую или прямую, так как по определению $C_4 = (1/D^2) \geq 0$ и $C_3 = (2\varepsilon)^2 \geq 0$. Но использование функции (2) не позволяет объяснить выпуклые зависимости $W^2(d^2)$, поскольку для них коэффициент C_4 должен быть отрицателен, что невозможно. Выпуклые зависимости $W^2(d^2)$ характерны для сильно деформированных веществ [18, 19].

Основными причинами уширения дифракционных отражений являются малый размер D областей когерентного рассеяния (частиц, кристаллитов) и микродеформации ε кристаллической решетки, обусловленные ее деформационными искажениями и смещениями атомов из-за наличия дислокаций. Учет величины и анизотропии микродеформаций особенно важен в сильно деформированных веще-

ствах [18, 19]. В этом случае согласно [20], для описания экспериментальных данных необходимо учесть в формуле (2) дополнительный коэффициент, отвечающий за анизотропию микродеформаций.

В работе [2] показано, что уширение $\beta_d(2\theta)$, обусловленное деформационными искажениями кристаллической решетки, связано с анизотропией этих искажений и равно

$$\begin{aligned} \beta_d(2\theta) &= 4\varepsilon_{hkl} \operatorname{tg} \theta \equiv \\ &\equiv 4k_\rho C_{hkl}^{1/2} \operatorname{tg} \theta \equiv 4k_\rho (A + BH)^{1/2} \operatorname{tg} \theta, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\varepsilon_{hkl} = k_\rho C_{hkl}^{1/2}$ – эффективная микродеформация, связанная с анизотропным модулем Юнга E_{hkl} кристалла и учитывающая анизотропию деформации кристалла; k – постоянная для данного образца величина, зависящая от плотности дислокаций и вектора Бюргера. Согласно [21], коэффициент C_{hkl} , учитывающий наличие краевых и винтовых дислокаций в кубических кристаллах, равен $C_{hkl} = A + BH$,

где A и B – постоянные для образца величины, зависящие от плотности дислокаций и их относительного содержания, и $H = (h^2k^2 + k^2l^2 + h^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$ – дислокационный фактор анизотропии, зависящий от кристаллографического направления $[hkl]$. С учетом (3) выражение (2) приобретает вид

$$W^2 = C_1 + C_2d^2 + C_3(A + BH)d^2 + C_4d^4, \quad (4)$$

или

$$\beta^2 = W^2 - W_R^2 = C_3(A + BH)d^2 + C_4d^4. \quad (5)$$

где β^2 – квадрат уширения относительно функции разрешения, $C_3 = (2k_\rho)^2$ и $C_4 = 1/D^2$.

Как пример, на рис. 5 показаны экспериментальные зависимости $\beta^2(d^2)$, определенные для нанопорошков NbC_y ($y = 0.77, 0.84, 0.96$) и V_8C_7 из спектров HRFD. С учетом ошибок измерения и расчета зависимости $\beta^2(d^2)$ для наноразмерных фаз всех нанопорошков являются выпуклыми с разной степенью кривизны, что указывает на имеющуюся анизотропию микродеформаций. Зависимости $\beta^2(d^2)$ для крупнокристаллических порошков NbC_y и V_8C_7 практически линейны и близки к квадрату функции разрешения дифрактометра $W_R^2(d^2)$.

Выпуклые зависимости $\beta^2(d^2)$ хорошо описываются функцией (5) с поправкой на фактор анизотропии H . Расчет показал, что ОКР нанопорошков NbC_y ($y = 0.77, 0.84, 0.96$) уменьшается с увеличением продолжительности t размола (см. рис. 2) и приближением карбидов NbC_y к стехиометрическому составу, т.е. с ростом y . Наименьший размер ОКР наблюдается в наноразмерной фазе карбида $NbC_{0.96}$.

Средние микродеформации ε_{aver} в нанопорошках NbC_y в зависимости от состава и продолжительности t размола меняются от ~ 0.68 до ~ 1.43 %. Учет анизотропии наноразмерной фазы карбидов ниобия показал, что наибольшая микродеформация наблюдается в направлении $[222]$, а наименьшая – в направлении $[200]$, тогда как микродеформации ε_{220} , ε_{420} и ε_{422} по величине близки к средней микродеформации ε_{aver} .

Аналогичный учет анизотропии нанопорошка V_8C_7 по зависимости (5) дает размер ОКР около 190 Å. Наименьшая величина микродеформаций ~ 0.55 % наблюдается в направлении $[400]$ и эквивалентных ему направлениях сверхструктуры V_8C_7 , а наибольшая микродеформация ~ 0.64 % наблюдается в направлении $[222]$. Микродеформации ε_{440} и ε_{662} почти совпадают со средней микродеформацией $\varepsilon_{aver} = 0.61$ %.

Результаты по D и ε_{hkl} , найденные из нейтронографических измерений, неплохо согласуются с

аналогичными данными, полученными рентгеновской дифракцией [11, 22]. Однако рентгеновская дифракция не смогла обнаружить микронеоднородность (наличие фракций, отличающихся по размеру частиц) нанопорошков нестехиометрических карбидов NbC_y и V_8C_7 .

При одинаковой продолжительности t размола меньшее уширение дифракционных отражений и больший размер ОКР имеют карбиды $NbC_{0.77}$ и V_8C_7 ($V_8C_{0.875}$), обладающие наибольшей твердостью. Действительно, по данным [9, 23, 24], H_V карбидов $NbC_{0.77}$, $NbC_{0.84}$, $NbC_{0.96}$ равна ~ 33 , ~ 27 и ~ 19 ГПа, H_V упорядоченного карбида ванадия V_8C_7 равна ~ 30 ГПа [9, 25].

Проведенное исследование показало, что карбидные нанопорошки имеют неоднородный фракционный состав и содержат две кубические фракции с разным размером частиц, т.е. обладают бимодальным размерным распределением. Стандартные дифракционные методы, включая рентгеновскую дифракцию, не позволяют определить детали такого распределения, но их удалось выяснить при совместном анализе профиля всех дифракционных отражений нанопорошков карбидов ниобия и ванадия, измеренных на нейтронном дифрактометре HRFD. Анализ нейтронографических данных обнаружил в нанопорошках анизотропию микродеформаций. В карбиде ванадия обнаружена упорядоченная фаза V_8C_7 , в карбидах ниобия – только неупорядоченные фазы с разным размером частиц и разным составом.

В целом проведенное исследование показало перспективность ТОФ-дифрактометрии для изучения сильно деформированных нестехиометрических карбидных нанопорошков и ее важное преимущество в сравнении с рентгеновской дифракцией, позволяющее определять фракционный состав нанопорошков.

Работа по получению образцов выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТГ УрО РАН (тема # АААА-А16-116122810208-8).

1. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Нестехиометрия в твердом теле*, Физматлит, М. (2018), 640 с.
2. А. С. Курлов, И. А. Бобриков, А. М. Балагуров, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **100**, 712 (2014).
3. А. И. Гусев, А. С. Курлов, И. А. Бобриков, А. М. Балагуров, Письма в ЖЭТФ **102**, 179 (2015).
4. A. M. Balagurov, I. A. Bobrikov, G. D. Bokuchava, R. N. Vasin, A. I. Gusev, A. S. Kurlov, and M. Leoni, *Mater. Charact.* **109**, 173 (2015).

5. A. S. Kurlov, A. I. Gusev, E. Yu. Gerasimov, I. A. Bobrikov, A. M. Balagurov, and A. A. Rempel, *Superlatt. Microstr.* **90**, 148 (2016).
6. S. G. Huang, R. L. Liu, O. van der Biest, and J. Vleugels, *Intern. J. Refr. Met. Hard Mater.* **26**, 389 (2008).
7. G. L. Dunlop and D. A. Porter, *Scand. J. Metallurgy* **6**, 19 (1977).
8. R. Kesri and S. Hamar-Thibault, *Acta Met.* **36**, 149 (1988).
9. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin (2001), 607 p.
10. A. I. Gusev and A. S. Kurlov, *Nanotechnology* **19**, 265302 (2008).
11. A. S. Kurlov and A. I. Gusev, *Intern. J. Refr. Met. Hard Mater.* **46**, 125 (2014).
12. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). ©2009 PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
13. A. M. Balagurov, *Neutron News* **16**, 8 (2005).
14. J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
15. P. Scardi and M. Leoni, *Acta Cryst. A* **58**, 190 (2002).
16. В. Н. Липатников, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорганич. матер.* **26**, 2522 (1990).
17. А. С. Курлов, А. И. Гусев, В. С. Кузнецов, И. А. Бобриков, А. М. Балагуров, А. А. Ремпель, *ФТТ* **59**, 588 (2017).
18. I. Lucks, P. Lamparter, and E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Cryst.* **37**, 300 (2004).
19. T. Ungár, *Powder Diffraction* **23**, 125 (2008).
20. M. Leoni, J. Martinez-Garcia, and P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* **40**, 719 (2007).
21. P. Scardi, M. Ortolani, and M. Leoni, *Mater. Sci. Forum* **651**, 155 (2010).
22. А. И. Гусев, А. С. Курлов, А. А. Ремпель, *ФТТ* **57**, 1807 (2015).
23. L. Ramqvist, *Jernkont. Annaler.* **152**, 467 (1968).
24. A. A. Rempel, A. I. Gusev, L.-M. Berger, and V. Richter, *MRS Symp. Proc.*, ed. by A. R. Barron, G. S. Fishman, M. A. Fury, and A. F. Hepp., Pittsburgh: Mater. Res. Soc. **327**, 183 (1994).
25. V. N. Lipatnikov, W. Lengauer, P. Ettmayer, E. Keil, G. Groboth, and E. Kny, *J. Alloys Comp.* **261**, 192 (1997).