

ЭФФЕКТЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ НА СТРУКТУРЕ И ТЕПЛОЕМКОСТИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КАРБИДА ТИТАНА

В.Н.Липатников¹⁾, А.И.Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН

620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 22 марта 1999 г.

Представлены экспериментальные результаты по изменению кристаллической структуры и теплоемкости нестехиометрического карбида титана TiC_y ($0.5 < y < 0.65$) в области фазовых переходов беспорядок–порядок. Установлено, что при температуре ниже 1000 К в карбиде титана по механизму фазовых переходов, близких к первому роду, образуются упорядоченные фазы Ti_2C с кубической и тригональной симметрией и ромбическая упорядоченная фаза Ti_3C_2 . Определены температуры и теплоты фазовых превращений порядок–беспорядок.

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 65.40.-f

Карбид титана TiC_y с базисной структурой типа $B1$ ($NaCl$) входит в группу сильно нестехиометрических соединений, объединяющую кубические и гексагональные карбиды, нитриды и оксиды MX_y и M_2X_y (M – переходный металл IV или V групп, X – C, N, O). Даже среди сильно нестехиометрических соединений карбид TiC_y является уникальным соединением, так как может существовать, когда более половины всех узлов его неметаллической подрешетки вакантны. Другие соединения с такой устойчивостью к образованию структурных вакансий неизвестны. Неупорядоченный карбид титана TiC_y ($TiC_{y\Box_{1-y}}$) обладает исключительно широкой областью гомогенности – от $TiC_{0.48}$ до $TiC_{1.00}$ [1], в пределах которой атомы углерода C и структурные вакансии \Box образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения. Высокая концентрация структурных вакансий создает предпосылки к упорядочению карбида TiC_y . Атомно-вакансионное упорядочение заметно влияет на структуру и свойства сильно нестехиометрических карбидов MC_y [2, 3].

Расчеты [4], выполненные методом функционала параметров порядка [1, 5], показывают, что при упорядочении карбида TiC_y ($0.48 \leq y \leq 0.96$) возможно образование трех сверхструктур: Ti_2C , Ti_3C_2 и Ti_6C_5 . Согласно расчетам [6], выполненным методом Монте-Карло для более узкого интервала составов $TiC_{0.55} - TiC_{0.70}$, в этой части области гомогенности TiC_y при $T < 950$ К термодинамически равновесны упорядоченные фазы Ti_2C и Ti_3C_2 , что совпадает с теоретическими выводами [4]. Экспериментально в карбиде титана TiC_y в области $0.5 \leq y \leq 0.7$ наблюдали упорядоченные фазы типа Ti_2C с кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) симметриями [1]; имеются также косвенные свидетельства об образовании упорядоченной фазы Ti_3C_2 [6]. Сообщения о тригональной фазе Ti_2C с пространственной группой $P\bar{3}_121$ являются, конечно, результатом первоначального заблуждения [7] и последующего некритического повторения этой ошибки авторами [8–11]; действительно, на основе базисной структуры $B1$ такая тригональная (пр. гр. $P\bar{3}_121$) фаза типа M_2C с

¹⁾ e-mail:lipatnik@chem.ural.ru и/или gusev@chem.ural.ru

периодами элементарной ячейки $a = b = a_{B1}/\sqrt{2}$ ($a = \{1/2 \ 1/2 \ 0\}_{B1}$) и $c = 3\sqrt{2} \times a_{B1}$ ($c = \{2 \ 2 \ 2\}_{B1}$) принципиально невозможна, так как частично совмещаются узлы металлической и неметаллической подрешеток. Упорядочение карбида TiC_y с более высоким относительным содержанием углерода $y > 0.7$ практически не изучено.

Теплоемкость карбида титана изучена слабо. В [12] приведена температурная зависимость теплоемкости близкого к стехиометрии карбида титана TiC_y с $y \approx 1.00$ при $T > 300$ К. Теплоемкость карбидов $TiC_{0.95}$ и $TiC_{0.99}$ в области температур 12–300 К измерена адиабатическим методом в [13]. Какие-либо данные о теплоемкости неупорядоченного нестехиометрического карбида титана TiC_y ($0.48 < y \leq 1.00$) во всей области его гомогенности в литературе отсутствуют. В [14] методом адиабатической калориметрии показано, что в интервале температур 1.5 – 5.0 К теплоемкость C_p отожженного (упорядоченного) карбида $TiC_{0.625}$ на 0.4 – 0.9 мДж·моль⁻¹К⁻¹ меньше, чем C_p этого же карбида в закаленном неупорядоченном состоянии. Никаких других сведений о влиянии упорядочения на теплоемкость нестехиометрического карбида TiC_y в литературе нет.

В настоящей работе изучено влияние упорядочения на кристаллическую структуру и теплоемкость карбида титана TiC_y . Теплоемкость весьма чувствительна к фазовым превращениям беспорядок – порядок и исследование температурной зависимости $C_p(T)$ позволяет непосредственно обнаружить даже слабые эффекты, связанные с упорядочением.

Образцы нестехиометрического карбида титана $TiC_{0.54}$, $TiC_{0.58}$ и $TiC_{0.62}$ были синтезированы горячим прессованием порошковых смесей $TiC_{0.98}$ и металлического титана в атмосфере высокочистого аргона при температуре 1800 – 2000 К и давлении прессования 23 – 25 МПа. Фазовый состав и кристаллическую структуру синтезированных образцов TiC_y и тех же образцов после отжига или измерения теплоемкости изучали методом рентгеновской дифракции в $CuK\alpha$ -излучении в режиме пошагового сканирования с $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ в интервале углов 2θ от 14° до 130° ; при съемке отожженных карбидов время экспозиции в каждой точке составляло 5 с. Все синтезированные образцы были гомогенны и содержали только неупорядоченную фазу TiC_y со структурой $B1$ ($NaCl$).

Теплоемкость измеряли в дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC404 в интервале температур 300 – 1300 К в атмосфере особо чистого аргона. Измерения проводили со скоростью нагрева и охлаждения 20 К·мин⁻¹ и шагом 5 К. Для точного определения теплоты переходов в TiC_y предварительно в тех же условиях проводили калибровочные измерения. Для калибровки использовали высокочистые алюминий Al и золото Au . Как эталон сравнения в калориметрических экспериментах применяли сапфир.

Для достижения упорядоченного состояния синтезированные образцы были отожжены в течение 340 ч с постепенным понижением температуры от 1070 до 770 К; охлаждение от 770 до 300 К проводилось со скоростью 1 К·мин⁻¹. Отжиг привел к появлению сверхструктурных отражений на рентгенограммах карбидов $TiC_{0.54}$, $TiC_{0.58}$ и $TiC_{0.62}$.

На рентгенограмме отожженного карбида $TiC_{0.54}$ первый сверхструктурный пик с волновым вектором $|q| = (2a_{B1} \sin \theta)/\lambda \approx 0.870$ наблюдается в области $2\theta \approx 17.8 - 17.9^\circ$ и соответствует вектору $\{1/2 \ 1/2 \ 1/2\}$ длиной $|q| \approx 0.866$ (здесь и далее сверхструктурные векторы даны в единицах $2\pi/a_{B1}$, где a_{B1} – период неупорядочен-

ной базисной структуры типа $B1$). Следующие три сверхструктурных отражения соответствуют векторам $\{3/2\ 1/2\ 1/2\}$, $\{3/2\ 3/2\ 1/2\}$ и $\{3/2\ 3/2\ 3/2\}$ и наблюдаются в углах $2\theta \approx 34.5^\circ$, 45.9° и 55.4° . Сверхструктурное отражение $\{3/2\ 3/2\ 1/2\}$ очень слабое. Положение наблюдаемых сверхструктурных отражений и отсутствие тригонального расщепления структурных линий $(331)_{B1}$, $(420)_{B1}$ и $(422)_{B1}$ позволяют считать, что в результате отжига в карбиде $TiC_{0.54}$ образовалась упорядоченная кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) фаза Ti_2C . В канал фазового перехода беспорядок – порядок TiC_y (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) \leftrightarrow Ti_2C (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) входят все лучи звезды $\{k_9\}$ (описание всех звезд $\{k_s\}$ волновых векторов первой зоны Бриллюэна ГЦК кристалла, а также их лучей приведено в [1]).

Дифракционная картина отожженного карбида $TiC_{0.58}$ содержит сверхструктурные отражения $\{1/2\ 1/2\ 1/2\}$, $\{3/2\ 1/2\ 1/2\}$ и $\{3/2\ 3/2\ 3/2\}$ в области углов $2\theta \approx 17.9^\circ$, $\sim 34.4^\circ$ и $\sim 55.4^\circ$. Отражение $\{3/2\ 3/2\ 1/2\}$ отсутствует. Важное отличие рентгенограммы отожженного карбида $TiC_{0.58}$ от рентгенограммы отожженного карбида $TiC_{0.54}$ – наблюдаемое тригональное расщепление структурных линий $(220)_{B1}$, $(311)_{B1}$, $(331)_{B1}$, $(420)_{B1}$ и $(422)_{B1}$. Это означает, что в результате отжига в карбиде $TiC_{0.58}$ образовалась тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_2C ; возможно также, что в отожженном карбиде $TiC_{0.58}$ наряду с тригональной фазой содержится некоторое количество кубической упорядоченной фазы Ti_2C и небольшое (5 – 7 масс.%) количество фазы Ti_3C_2 . Канал перехода беспорядок – порядок TiC_y (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) \leftrightarrow Ti_2C (пр. гр. $R\bar{3}m$) включает один луч $k_9^{(3)}$ звезды $\{k_9\}$.

На дифракционной картине отожженного карбида $TiC_{0.62}$ наряду с отражениями $\{1/2\ 1/2\ 1/2\}$ ($2\theta \approx 18.0^\circ$) и $\{3/2\ 3/2\ 3/2\}$ ($2\theta \approx 55.2^\circ$), соответствующими тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченной фазе Ti_2C , наблюдаются сверхструктурные отражения, которых нет на рентгенограммах карбидов $TiC_{0.54}$ и $TiC_{0.58}$. Это отражения в области $2\theta \approx 30.6 - 30.7^\circ$; $\sim 41.2^\circ$; $\sim 42.6^\circ$ и $\sim 55.4 - 55.5^\circ$ с волновыми векторами длиной $|q| \approx 1.488$; 1.970 ; 2.038 и 2.607 . Выполненный анализ показал, что два первых отражения связаны с лучами $k_4^{(1)} = \{2/3\ 2/3\ 0\}$ и $k_4^{(2)} = -k_4^{(1)}$ звезды $\{k_4\}$, а следующие два отражения обусловлены лучами $k_3^{(3)} = \{1/3\ -2/3\ -1/2\}$, $k_3^{(4)} = -k_3^{(3)}$, $k_3^{(5)} = \{-1/3\ 2/3\ -1/2\}$ и $k_3^{(6)} = -k_3^{(5)}$ звезды $\{k_3\}$. Согласно [15], такой набор сверхструктурных отражений может соответствовать только ромбической (пр. гр. $C222_1$) упорядоченной фазе Ti_3C_2 , образующейся по каналу перехода, включающему два луча звезды $\{k_4\}$ и четыре луча звезды $\{k_3\}$.

В литературе [6, 8, 16] имеются предположения о метастабильности или узком температурном интервале существования кубической сверхструктуры Ti_2C , поэтому мы провели дополнительный эксперимент. Неупорядоченные карбиды $TiC_{0.54}$ и $TiC_{0.58}$ были отожжены при 1000 К в течение 135 ч с последующей закалкой до 300 К (скорость закалки $\sim 250\ K \cdot \text{мин}^{-1}$) для сохранения достигнутого отжигом структурного состояния. Дифракционные картины отожженных карбидов $TiC_{0.54}$ и $TiC_{0.58}$ оказались такими же, как для этих карбидов после отжига с медленным понижением температуры, но интенсивность сверхструктурных рефлексов была в несколько раз меньше. Из этого следует, что кубическая и тригональная упорядоченные фазы Ti_2C существуют в разных концентрационных интервалах и устойчивы при всех температурах ниже 1000 К.

Функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$, описывающие вероятность обнаружения атомов углерода на узлах $r = \{x_1\ y_1\ z_1\}$ в упорядоченных фазах карбида TiC_y ,

имеют следующий вид:

$$\text{Ti}_2\text{C (пр.гр. } R\bar{3}m): n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_9/2) \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)], \quad (1)$$

$$\text{Ti}_2\text{C (пр.гр. } Fd\bar{3}m): n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_9/4) \{- \cos[\pi(x_1 + y_1 + z_1)] + \cos[\pi(-x_1 + y_1 + z_1)] + \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] + \cos[\pi(x_1 + y_1 - z_1)]\}, \quad (2)$$

$$\text{Ti}_3\text{C}_2 \text{ (пр.гр. } C222_1): n(x_1, y_1, z_1) = y - (\eta_4/3) \{(1/2) \cos[4\pi(x_1 + y_1)/3] - (\sqrt{3}/2) \sin[4\pi(x_1 + y_1)/3]\} + (\eta_3/2) \{(1/2 + \sqrt{3}/6) \cos[\pi(2x_1 - 4y_1 - 3z_1)/3] + (1/2 - \sqrt{3}/6) \sin[\pi(2x_1 - 4y_1 - 3z_1)/3] + (1/2 - \sqrt{3}/6) \cos[\pi(-2x_1 + 4y_1 - 3z_1)/3] + (1/2 + \sqrt{3}/6) \sin[\pi(-2x_1 + 4y_1 - 3z_1)/3]\}, \quad (3)$$

где x_1, y_1, z_1 – координаты узлов упорядочивающейся неметаллической гранецентрированной кубической подрешетки; η_9, η_4, η_3 – параметры дальнего порядка, соответствующие звездам волновых векторов, чьи лучи образуют каналы переходов беспорядок – порядок. Функции распределения (1) – (3) обладают всеми элементами симметрии, относительно которых инвариантна та или иная сверхструктура. Образование сверхструктур Ti_3C связано с лифшицевской звездой $\{k_9\}$ и может происходить как фазовый переход второго рода, что не исключает возможности перехода первого рода. Сверхструктура Ti_3C_2 описывается двумя критическими параметрами порядка, которые соответствуют нелифшицевским звездам $\{k_4\}$ и $\{k_3\}$, и ее образование происходит только как переход первого рода.

Общее понижение симметрии (произведение вращательного и трансляционного понижений симметрии) при переходах $\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_2\text{C}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$), $\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_2\text{C}$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и $\text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}$ (пр. гр. $C222_1$) равно 2, 8 и 144, соответственно.

При измерении теплоемкости в режиме нагрева на зависимостях $C_p(T)$ наблюдались эффекты, связанные с равновесным переходом порядок – беспорядок, а при охлаждении – эффекты равновесного перехода из высокотемпературного неупорядоченного в низкотемпературное упорядоченное состояние.

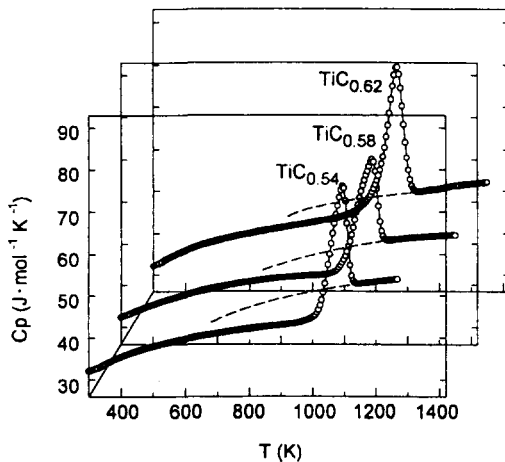


Рис.1. Изменение теплоемкости $C_p(T)$ отожженных (упорядоченных) нестехиометрических карбидов титана $\text{TiC}_{0.54}$, $\text{TiC}_{0.58}$ и $\text{TiC}_{0.62}$ при нагреве: теплоемкость карбидов TiC_y в закаленном неравновесном неупорядоченном состоянии при $T < T_{trans}$ показана штриховыми кривыми

При нагреве от 300 до 1000 К теплоемкость C_p отожженного карбида $\text{TiC}_{0.54}$ плавно возрастает вследствие возбуждения фононной подсистемы. Далее при температуре перехода $T_{trans} \approx 1000$ К наблюдается резкий скачок теплоемкости (рис.1), связанный с равновесным превращением порядок – беспорядок Ti_2C (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) →

→ $\text{TiC}_{0.54}$. Пик теплоемкости в окрестности T_{trans} имеет скорее симметричную (рис.2), а не λ -форму; симметричность пика более характерна для перехода первого, а не второго рода. Кроме того, при охлаждении наблюдается слабый гистерезис теплоемкости, что также подтверждает близость перехода к первому роду. Ранее температурный гистерезис в области перехода порядок – беспорядок наблюдали на электросопротивлении нестехиометрического карбида титана [17]. В результате упорядочения происходит также небольшое увеличение периода решетки a_{B1} базисной фазы со структурой $B1$. Все это в совокупности позволяет рассматривать обратимое превращение порядок – беспорядок Ti_2C (пр. гр. $Fd3m$) \leftrightarrow $\text{TiC}_{0.54}$ как слабый фазовый переход первого рода с малой скрытой теплотой превращения.

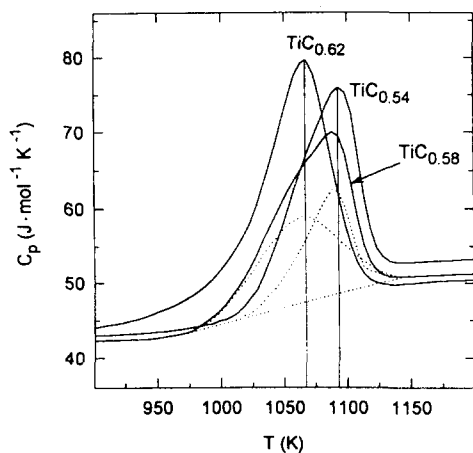


Рис.2. Теплоемкость карбидов $\text{TiC}_{0.54}$, $\text{TiC}_{0.58}$ и $\text{TiC}_{0.62}$ в окрестности пиков, соответствующих переходу из упорядоченного в неупорядоченное состояние; пунктирные кривые – суперпозиционные вклады в теплоемкость карбида $\text{TiC}_{0.58}$, соответствующие превращениям $\text{Ti}_2\text{C} \rightarrow \text{TiC}_y$ и $\text{Ti}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{TiC}_y$

Зависимости $C_p(T)$ отожженных карбидов $\text{TiC}_{0.58}$ и $\text{TiC}_{0.62}$ (рис.1) имеют такой же вид, как для карбида $\text{TiC}_{0.54}$. Однако пик теплоемкости для карбида $\text{TiC}_{0.58}$ можно представить как суперпозицию двух вкладов (рис.2), один из которых соответствует превращению $\text{Ti}_2\text{C} \rightarrow \text{TiC}_y$, а второй – превращению $\text{Ti}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{TiC}_y$. Пики, соответствующие этим вкладам, уширены в сравнении с пиками теплоемкости карбидов $\text{TiC}_{0.54}$ и $\text{TiC}_{0.62}$. По-видимому, отожженный карбид $\text{TiC}_{0.58}$ содержит упорядоченные фазы Ti_2C и Ti_3C_2 , степень дальнего порядка в которых меньше, чем в однофазных упорядоченных карбидах.

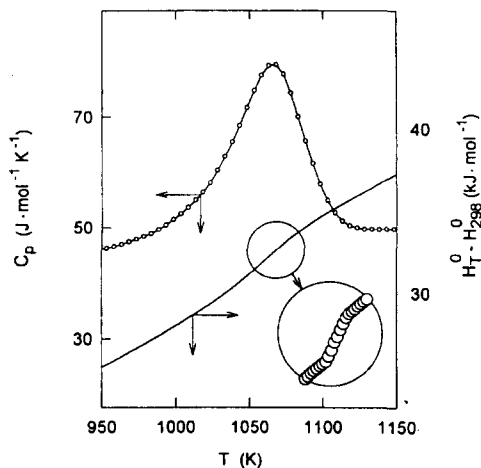


Рис.3. Изменение теплоемкости $C_p(T)$ и энтальпии $(H_T^0 - H_{298}^0)$ нестехиометрического карбида $\text{TiC}_{0.62}$ в области обратимого фазового превращения порядок – беспорядок Ti_3C_2 (пр. гр. $C222_1$) \leftrightarrow $\text{TiC}_{0.62}$: $T_{trans} = 970 \pm 10$ К и $\Delta H_{trans} = 1.8 \pm 0.2$ кДж·моль $^{-1}$

Наиболее симметричный пик теплоемкости в области перехода порядок – беспорядок наблюдается для карбида $TiC_{0.62}$ (рис.2), в котором образуется фаза Ti_3C_2 . Согласно выполненному симметричному анализу, превращение $Ti_3C_2 \leftrightarrow TiC_y$ может быть переходом только первого рода. На рис.3 показано изменение энтальпии ($H_T^o - H_{298}^o$) и теплоемкости $C_p(T)$ нестехиометрического карбида $TiC_{0.62}$ в области фазового перехода: видно, что при температуре перехода T_{trans} на энтальпии ($H_T^o - H_{298}^o$) наблюдается скачок.

Измеренные температуры T_{trans} и теплоты ΔH_{trans} изученных фазовых превращений Ti_2C (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) $\leftrightarrow TiC_{0.54}$, Ti_2C (пр. гр. $R\bar{3}m$) $\leftrightarrow TiC_{0.58}$ и Ti_3C_2 (пр. гр. $C222_1$) $\leftrightarrow TiC_{0.62}$ равны 1000, 980 и 970 К и 1.5 ± 0.2 , 1.5 ± 0.2 и 1.8 ± 0.2 кДж·моль⁻¹, соответственно.

Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости упорядоченных карбидов титана с разным содержанием углерода в температурном интервале от 300 до 1000 К были аппроксимированы уравнениями:

$TiC_{0.54}$:

$$C_p(T) = 46.5538 + 1.1566 \cdot 10^{-3}T + 7.6604 \cdot 10^{-7}T^2 - 4631.8871T^{-1} \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\text{)}.$$

$TiC_{0.58}$:

$$C_p(T) = 31.1767 + 2.7000 \cdot 10^{-3}T + 1.3772 \cdot 10^{-5}T^2 - 1775.7430T^{-1} \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\text{)}.$$

$TiC_{0.62}$:

$$C_p(T) = 60.8874 - 2.7600 \cdot 10^{-3}T + 1.9196 \cdot 10^{-5}T^2 - 6793.1821T^{-1} \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\text{)}.$$

Неупорядоченное состояние нестехиометрических карбидов легко сохраняется как метастабильное при $T < T_{trans}$. Как видно из рис.1, вблизи T_{trans} теплоемкость закаленных неупорядоченных карбидов TiC_y больше, чем теплоемкость тех же карбидов в равновесном упорядоченном состоянии. Такое поведение C_p сильно нестехиометрических карбидов MC_y в области перехода порядок – беспорядок (более высокая теплоемкость неупорядоченного карбида и ее скачок при температуре перехода) было предсказано ранее [18].

В целом изучение кристаллической структуры и теплоемкости карбида титана TiC_y ($0.54 \leq y \leq 0.62$) показало, что упорядочение TiC_y с образованием кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктур Ti_2C и ромбической (пр. гр. $C222_1$) сверхструктуры Ti_3C_2 происходит при температуре 970 – 1000 К как переход первого рода. Полученные результаты согласуются с фазовой диаграммой системы Ti – C, предложенной в [17] и учитывающей упорядочение нестехиометрического карбида титана TiC_y .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-03-32890а).

-
1. А.И.Гусев, А.А.Ремпель, Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях, М.: Наука, 1988.
 2. А.А.Ремпель, УФН **166**, 33 (1996).
 3. А.И.Гусев, А.Н.Зырянова, Письма в ЖЭТФ **69**, 296 (1999).
 4. A.I.Gusev and A.A.Rempel, J. Phys. Chem. Solids **55**, 299 (1994); Phys. Stat. Sol. (a) **163**, 273 (1997).

5. A.I.Gusev, *Philosoph. Mag.* **60**, 307 (1989).
6. C.H. de Novion, B.Beuneu, T.Priem et al., *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, Ed. R.Freer, Kluwer Acad. Publ., Netherlands, 1990, p.329.
7. Б.В.Хаенко, В.В.Куколь, *Кристаллография* **34**, 1513 (1989).
8. М.Ю.Ташметов, В.Т.Эм, М.У.Каналов, В.М.Шкиро, *Препринт ИЯФ АН УзбССР*, P8-507, 12 (1990); *Металлофизика* **13**, 100 (1991).
9. В.Т.Эм, М.Ю.Ташметов, *ФММ* **73**, № 3, 112 (1992).
10. М.Ю.Ташметов, В.Т.Эм, Н.Н.Мухтарова, *Металлофизика и новейшие технологии* **17**, № 8, 51 (1995).
11. М.Ю.Ташметов, В.Т.Эм, Б.Н.Савенко, *ФТТ* **39**, 2207 (1997).
12. E.K.Storm, *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York, 1967.
13. В.Е.Ганенко, Г.А.Березовский, В.С.Нешпор, Г.М.Климашин, В кн.: *Работы по физике твердого тела*, Новосибирск: Наука, 1968, вып.3, с.127.
14. N.Lorenzelli, R.Caudron, J.P.Landesman, and C.H.de Novion, *Solis State Commun.* **59**, 765 (1986).
15. A.I.Gusev and A.A.Rempel, *Phys.Stat. Sol. (a)* **135**, 15 (1993).
16. V.Moisy-Maurice, N.Lorenzelli, C.H. de Novion, and P.Convert, *Acta Metall.* **30**, 1769 (1982).
17. В.Н.Липатников, А.Коттар, Л.В.Зуева, А.И.Гусев, *ФТТ* **40**, 1332 (1998).
18. А.И.Гусев, А.А.Ремпель, В.Н.Липатников, *ЖФХ* **64**, 2343 (1990); *Phys. Stat. Sol. (b)* **194**, 467 (1996).