

**ЯДРО ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ, АСТРОНОМИЯ ИНСТИТУТИ,  
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ  
ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.FM/Т.33.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ  
КЕНГАШ**

---

**ЯДРО ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ**

**ПАРПИЕВ АДҲАМЖОН СОБИРЖАНОВИЧ**

**TiC<sub>x</sub> КУБ ТИТАН КАРБИДИНИНГ ГОМОГЕНЛИК СОҲАСИДА  
АТОМЛАРНИНГ ЎРТАЧА КВАДРАТИК СИЛЖИШИ**

**01.04.07 – конденсирланган ҳолат физикаси**

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси**

**АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2019**

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD)  
диссертацияси автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по  
физико-математическим наукам**

**Contents of the dissertation abstract of the doctor of philosophy (PhD) on  
physical and mathematical sciences**

**Парпиев Адхамжон Собиржанович**

TiC<sub>x</sub> куб титан карбидининг гомогенлик соҳасида атомларнинг  
ўртача квадратик силжиши..... 3

**Парпиев Адхамжон Собиржанович**

Среднеквадратичное смещение атомов в кубическом карбиде титана  
TiC<sub>x</sub> в области гомогенности..... 28

**Парпиев Адхамжон Собиржанович**

Root-mean-square displacement of atoms in cubic titanium carbide TiC<sub>x</sub>  
in the homogeneity region 52

.....  
Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 60

**ЯДРО ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ, АСТРОНОМИЯ ИНСТИТУТИ,  
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ  
ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.ФМ/Т.33.01 РАҚАМЛИ  
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЯДРО ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ**

**ПАРПИЕВ АДХАМЖОН СОБИРЖАНОВИЧ**

**TiC<sub>x</sub> КУБ ТИТАН КАРБИДИНИНГ ГОМОГЕНЛИК СОҲАСИДА  
АТОМЛАРНИНГ ЎРТАЧА КВАДРАТИК СИЛЖИШИ**

**01.04.07 – конденсирланган ҳолат физикаси**

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси  
АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2019**

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2018.1.PhD/FM179 рақами билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Ядро физикаси институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси ([www.inp.uz](http://www.inp.uz)) ва «Ziynet» ахборот-таълим порталида ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:** **Хидиров Ирсали**  
физика-математика фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:** **Ибрагимова Эльвира Меметовна**  
физика-математика фанлари доктори

**Пайзуллаханов Мухаммаде-Султанхан Саидивалиханович**  
физика-математика фанлари номзоди

**Етакчи ташкилот:** **Ислом Каримов номидаги Тошкент Давлат техника университети**

Диссертация ҳимояси Ядро физикаси институти, Астрономия институти, Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.FM/Т.33.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 йил \_\_\_\_\_ соат \_\_\_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Улуғбек қўрғони, Ядро физикаси институти. Тел. (+99871) 289-31-18; факс (+99871) 289-36-65; e-mail: [info@inp.uz](mailto:info@inp.uz)).

Диссертация билан Ядро физикаси институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (\_\_\_\_\_ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100214, Тошкент шаҳри, Улуғбек қўрғони, ЯФИ. Тел. (+99871) 289-31-19).

Диссертация автореферати 2019 йил « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ куни тарқатилди.  
(2019 йил “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ даги \_\_\_\_\_ рақамли реестр баённомаси)

**М. Ю. Ташметов**  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси ф.-м.ф.д., профессор

**Э.М.Турсунов**  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш илмий котиби ф.-м.ф.д., катта илмий ходим

**И. Нуритдинов**  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар раиси ф.-м.ф.д., профессор

## КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертациясининг аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳонда ўзгарувчан таркибли  $TiC_x$  куб структурали титан карбиди қийин эрувчанлиги, юқори мустаҳкамлиги ва агрессив муҳитда коррозияга чидамлилиги туфайли замонавий техникада, саноатда ва тиббиётда кенг қўлланади. Кейинги вақтларда юқори даражада ностехиометрик, томонлари марказлашган куб (ТМК) структурали  $TiC_x$  титан карбидининг биологик муҳит таъсирига чидамлилиги, захарли эмаслиги ва рақ касалини юзага келтирмаслиги, тирик организм билан биологик биргаликда мавжуд бўла олиш қобилиятига эгаллиги, эластиклик модули суяк тўқимасига яқинлиги ва арзонлиги сабабли тиббиётда кенг қўлланмоқда. У инсон организми турли қисмларининг жароҳатларини ва шикастланишларини даволаш учун имплантатлар ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эга.

Бугунги кунда титан карбидининг турли хусусиятларини ўрганиш муаммосига бағишланган кўплаб илмий-тадқиқот ишлари мавжуд. Аммо, афсуски, бу соҳадаги деярли барча ишлар асосан стехиометрик ёки стехиометрик таркибга яқин бўлган  $TiC_x$  титан карбидига бағишланган. Техникада, саноатда ва тиббиётда ностехиометрик  $TiC_x$  титан карбидларнинг катта амалий аҳамиятга эгаллиги сабабли структуравий нуқсонларнинг механик ва термофизик хусусиятларига таъсирини ўрганиш жуда муҳимдир.  $TiC_x$  титан карбиди атомларининг гомогенлик соҳасидаги иссиқлик тебранишлари амплитудасининг (ИТА) ва статик силжишларнинг концентрациясига боғлиқлигини ўрнатиш алоҳида қизиқиш уйғотади. Чунки кристалдаги атомларнинг иссиқлик тебранишлари амплитудаси атомлар орасидаги кимёвий боғланишлар орқали аниқланганлиги учун материалнинг асосий фундаментал хусусияти бўлиб, механик, иссиқлик, электрофизик ва бошқа хоссаларнинг шаклланишида ҳал қилувчи рол ўйнайди. Атомларнинг иссиқлик тебранишлари амплитудасини билиш кристаллнинг Дебай ҳароратини, паст ва юқори ҳароратли иссиқлик сиғимларини ва кристаллнинг эластик хусусиятларини баҳолаш имконини беради. Аммо ҳозирги диссертация ишигача  $TiC_x$  титан карбидида атомларнинг ИТА ва статик силжишларнинг концентрацияга боғлиқлиги гомогенлик соҳасида ўрганилмаган. Юқорида таъкидланганидек, ИТАнинг концентрацияга боғлиқлигини аниқлаш ва шу асосида  $TiC_x$  титан карбидининг бутун гомогенлик соҳасида термофизик ва механик хусусиятларини баҳолаш қаттиқ жисм физикасининг долзарб масаласи ҳисобланади.

Мамлакатимизда жаҳон миқёсидаги қаттиқ жисм ва материалшунослик соҳасидаги тажрибавий ва назарий ишларни ривожлантиришга катта эътибор қаратилмоқда. Шу нуқтаи назардан, олинган натижалар асосида хусусан, ишлов бериш хоссаларининг юқори кўрсаткичларига эга бўлган наноструктурали  $TiC_x$  титан карбидини олиш имкониятлари кўрсатилди. Бу йўналишда материалшунослик соҳасидаги назарий ва амалий тадқиқотларнинг инновацион технологияларини қўллаш орқали ушбу йўналишдаги тадқиқотлар самарадорлигини ошириш муҳим аҳамият касб

этади. У 2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида<sup>1</sup> акс этирилган.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги, 2013 йил 1 мартдаги ПФ-4512-сонли “Муқобил энергия манбаларини янада ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Фармонлари, 2017 йил 17 февралдаги ПҚ-2789-сонли “Фанлар академияси фаолияти, илмий-тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш бўйича чора-тадбирлар тўғрисида”ги Қарорлари ҳамда ушбу соҳадаги бошқа меърий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот иши Ўзбекистон Республикасининг фан ва технологиялар ривожланишининг II. «Энергетика, энергия ва ресурс тежамкорлиги» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Жаҳоннинг кўплаб илмий-тадқиқот марказларидаги таниқли олимлар, жумладан: россиялик (А. И. Гусев, А. А. Ремпель, В. Н. Липатников, С. З. Назарова, Л. В. Зуева, Р. А. Андриевский, И. И. Спивак), корейлик (С. Н. Lee, Н. S. Shim, Y. N. Choi, J. S. Lee, М. R. Hwang), украиналик (Г. В. Самсонов, И. Н. Францевич, А. В. Курдюмов, И. М. Винницкий) ва бошқалар  $TiC_x$  титан карбидининг мувозанатли ҳолат диаграммасини, физик ва механик хусусиятларини назарий ва тажрибавий тадқиқ қилишда катта ҳажмдаги ишларни амалга оширдилар.

Улар томонидан  $Ti-C$  системаларининг мувозанатли фазавий диаграммаси тузилган, тартиб-бетартиб туридаги фаза ўтишлари ўрганилган. Бу ўтишларда карбиднинг электр ва магнит хусусиятлари фазавий ўтишларга боғлиқ ҳолда ўзгариши,  $T = 4.2$  К ҳароратда ўта ўтказувчанлик ҳолатига ўтиши аниқланган. Бундан ташқари, кенг  $x = 0.47 \div 1.0$  гомогенлик соҳасида панжара доимийсининг концентрацияга боғлиқ ҳолда ўзгариши топилган. Ўзбекистонлик баъзи олимлар (И. А. Каримов, В. Т. Эм, М. Каланов, И. Хидиров, М. Ю. Ташметов, А. Эмиралиев, Ф. Файзуллаев) томонидан ЎЗР ФА ЯФИ ВВР-СМ ядровий реакторининг горизонтал каналларида нейтронлар дифрактометрлари йиғилган ва Республикада дунёнинг ноёб нейтронография марказларидан бири яратилган. Уларнинг тадқиқотлари IV-V гуруҳ оралиқ металлари карбидларининг мувозанатли фазавий диаграммаларига катта аниқлик киритди. Бу олимлар томонидан биринчи мартаба метастабил ҳолатдаги тартиб-бетартиб туридаги янги фаза ўзгаришлари, уларнинг электр ва иссиқлик хусусиятларига таъсири аниқланган. Куб кристалларида атомларнинг ўртача квадратик

---

<sup>1</sup> 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”даги Ўзбекистон Республикаси Президентининг Фармони

силжишларини аниқлаш учун биринчи бўлиб нейтронлар дифракциясидан фойдаланилган.

Аммо титан карбиди атомларининг ўртача квадратик силжишларини (ЎКС) титан карбидининг кенг гомогенлик соҳасида аниқлаш ва титан карбидининг кристалл панжарасидаги динамик (ИТА) ва статик силжишларини алоҳида аниқлаш учун ягона тизимли ва мақсадли йўналтирилган тадқиқотлар йўқ. Бундай маълумотлар титан карбидининг панжара динамикаси бўйича ва улар асосида унинг термодинамик ва механик характерискаларини баҳолаш бўйича қимматли ахборотлар беради.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасаси илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация иши Ядро физикаси институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф2-ФА-Ф065 «Ўрин алмашувчи ва киритмалли қаттиқ эритмаларда термо ва радиация билан стимуллашган ҳодисалар» (2007-2011), Ф2-ФА-Ф119 «Ті асосидаги киришмалли қотишмаларининг температура ва  $\gamma$ -радиация таъсирида вужудга келадиган кристалл структураларининг ҳосил бўлиш қонуниятларини нейтронлар дифракцияси ёрдамида ўрганиш» (2012-2016), ОТ-Ф2-22 «Кристалл атомларининг иссиқлик тебранишлари назариясини ривожлантириш» (2017-2020) лойиҳалари доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** нейтронлар дифракцияси ёрдамида  $TiC_x$  титан карбиди атомларининг гомогенлик соҳасида ( $x=0.33 \div 0.97$ ) ўртача квадратик силжишларининг углерод концентрациясига боғлиқлик қонуниятларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

$TiC_x$  карбид титан намуналарини гомогенлик соҳасида ( $x=0.33 \div 0.97$ ) намуналар тайёрлаш ва бир жинсли ҳолатга келтириш, шунингдек, аттестация қилиш;

нейтронлар дифрактометрида намуналар атомларининг ЎКСни аниқлаш учун нейтронограммаларини тегишли шарт-шароитларда олиш;

Ритвельднинг тўлиқ профилли таҳлил усули билан олинган нейтронограммалар бўйича намуналарнинг нейтронструктуравий таҳлилинини ўтказиш;

$TiC_x$  титан карбиди атомларининг бутун гомогенлик соҳасида тўлиқ (динамик + статик) ўртача квадратик силжишларининг катталигини нейтронструктура таҳлили асосида хона ( $T_1=300$  К) ва суяқ азот ҳароратларида ( $T_2 = 80$  К) аниқлаш;

$x= 0.70 \div 0.97$  таркибли титан карбидида атомларнинг динамик (иссиқлик тебраниш амплитудаси) ва статик ўртача квадратик силжишларини  $T_1=300$  К ва  $T_2 = 80$  К ҳароратларда алоҳида аниқлаш;

титан карбидининг гомогенлик соҳасида атомларининг ЎКСни концентрацияга боғлиқлик қонуниятларини аниқлаш ва тушунтириб бериш;

олинган маълумотлар асосида титан карбидининг термодинамик ва механик хусусиятларини баҳолаш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида кристаллардаги атомларнинг ўртача квадратик силжишлари (иссиқлик тебранишлари амплитудаси ва статик силжиши) олинган.

**Тадқиқотнинг предмети**  $TiC_x$  титан карбиди атомларининг гомогенлик соҳасидаги ( $x=0.33 \div 0.97$ ) ўртача квадратик силжишларининг (иссиқлик тебранишлари амплитудаси ва статик силжишини) концентрацияга боғлиқлиги ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Титан карбидларининг структурасини ўрганиш нейтронлар дифракцияси усули ёрдамида амалга оширилган, нейтронструктуравий таҳлил қилиш учун Кристаллографлар Халқаро жамияти томонидан тавсия этилган дифрактограммаларнинг тўлиқ профилли таҳлил усули "Fullprof" -1981 ва "Fullprof" -2013 дастурлардан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

$TiC_x$  куб титан карбидининг гомогенлик соҳасида ( $x = 0.33 \div 0.97$ ) атомлар ўртача квадратик силжишининг концентрацияга боғлиқлиги, мураккаб характерга эга эканлиги, солиштирама электр қаршилик ва магнит қабул қилувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги ҳамда фазавий ўзгаришлар орасида корреляция борлиги аниқланган;

$TiC_x$  титан карбидининг ( $x = 0.70 \div 0.97$ ) концентрацияси оралиғида механик ва термофизик хусусиятлари аниқланган;

биринчи маротаба куб титан карбиди мисолида куб кристалларининг механик ва термофизик хусусиятларини ўрганиш учун нейтронструктуравий таҳлилнинг имкониятлари кўрсатилган;

$TiC_{0.97}$  карбидининг  $C_V$  иссиқлик сифимининг юқори ҳароратга боғлиқлиги аниқланган ва 300 - 3000 К ҳарорат оралиғида кузатилган  $C_V$  нинг юқори ҳароратга боғлиқлигини аниқлайдиган эмпирик формула таклиф этилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

$TiC_x$  титан карбидининг  $x = 0.70, 0.80$  ва  $0.97$  таркиблари учун Дебай ҳарорати хона ва суяқ азот ҳароратларида аниқланган;

Дебай ҳарорати  $T=80$  К да 25% дан 40% гача камайиши кўрсатилган;

$TiC_x$  титан карбидининг  $x = 0.70, 0.80$  ва  $0.97$  таркиблари учун  $T=300$  К ва  $T=80$  К ҳароратларда кристалл панжарасининг иссиқлик тебраниш амплитудаси  $\sqrt{u_d^2}$  ва статик силжиши  $\sqrt{u_s^2}$  алоҳида ажратиб аниқланган;

тажриба йўли билан икки хил ҳароратда атомларнинг иссиқлик тебраниш амплитудаларининг ва тўлиқ ўртача квадратик силжишлари қийматларининг айирмалари тенг бўлиши кўрсатилган:  $\overline{u^2}$  (300 К) -  $\overline{u^2}$  (80 К)  $\approx \overline{u_d^2}$  (300 К) -  $\overline{u_d^2}$  (80 К);

ностехиомерик  $TiC_x$  карбидида углерод атомларининг тартибланишида уларнинг ЎКС камайиши кўрсатилган, бунга тартибланиш натижасида кристаллнинг панжараси  $Fm\bar{3}m$  фазовий гуруҳдан  $Fd\bar{3}m$  фазовий гуруҳга ўтиши сабаб эканлиги тушунтирилган.



**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** конденсирланган ҳолат тадқиқоти учун ядровий усулдан фойдаланилганлиги; кристалларда нейтронларнинг сочилиш назарияси асосий тамойилларига асосланганлиги; нейтронограммаларни ҳисоблаш учун дифрактограмларини “FullProf” (1981 ва 2013 йиллардаги) тўла профилли таҳлил қилишнинг замонавий дастуридан фойдаланилганлиги; тажриба натижаларини диққат билан қайта ишланганлиги; хулосалар панжаранинг иссиқлик тебранишлари назариясининг асосий қоидаларига мос келиши; натижаларнинг адабиётдаги маълумотлар билан мувофиқлиги; хулосалар қаттиқ жисм физикасининг мавжуд замонавий тушунчаларига зид келмаслиги билан асосланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Натижаларнинг илмий аҳамияти  $TiC_x$  титан карбидининг гомогенлик соҳасида ( $x = 0.33 \div 0.97$ ) атомларининг ЎКС углерод миқдорига боғлиқлиги,  $x = 0.70; 0.88; 0.97$  таркиблари учун ҳона ва суюқ азот ҳароратларида аниқланган иссиқлик тебранишларининг ўртача квадратик амплитудаси ва атомларнинг ўртача квадратик статик силжиши, механик ва термофизик хусусиятлари қийин эрувчи қотишмалар физикасининг кам ўрганилган соҳасига тегишли бўлиб, бу соҳадаги бўшлиқни тўлдиради. Олинган янги маълумотлар қаттиқ жисм кристалл панжара атомлари иссиқлик тебранишларининг мавжуд назариясини ривожлантириш ва янги ғояларни ишлаб чиқиш учун фойдаланилиши мумкин.

Натижаларнинг амалий аҳамияти  $TiC_x$  титан карбидининг  $x = 0.33 \div 0.97$  концентрация оралиғида унинг гомогенлик соҳасида саноат ва техникада кенг қўлланиладиган термофизик ва механик хусусиятларини олдиндан билиш ва мақсадга мувофиқ бошқариш имконини беради. Атомларнинг ЎКС ва Дебай ҳарорати, материалларнинг асосий фундаментал хусусиятлари бўлиб, улар орқали бир қатор бошқа хусусиятларини, жумладан эластиклик ва термофизик хусусиятларини аниқлаш мумкин. Натижалар титан карбидларининг гомогенлик соҳасидаги бир қатор динамик хусусиятларини ҳисоблаш учун ишлатилиши мумкин. Биринчи марта атомларнинг иссиқлик тебранишлари амплитудасининг концентрацияга боғлиқлиги, ҳона ва суюқ азот ҳароратида Дебай ҳароратининг аниқланган қийматлари титан карбидларининг асосий хусусиятлари сифатида қийин эрувчи конструкцион материаллар ва қаттиқ жисм физикаси соҳасидаги технологларга ва материалшуносларга маълумот сифатида хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.**  $TiC_x$  куб титан карбидининг гомогенлик соҳасида атомларининг ўртача квадратик силжишларини ўрганиш бўйича олинган натижалар асосида:

$TiC_x$  куб титан карбидининг гомогенлик соҳасида атомлар ўртача квадратик силжишларининг концентрацияга боғлиқлиги ва биринчи марта  $TiC_x$  титан карбиди мисолида кўрсатилган куб сингонияли кристалларнинг термофизик ва механик хоссаларини ўрганиш учун нейтронструктуравий таҳлил имкониятлари ФА-Ф2-Ф070+075 рақамли “Реактор ва юқори ҳароратли ўта ўтказгич материалларининг ўзига хос электрик, иссиқлик ва техник хоссаларини тадқиқ этиш” фундаментал лойиҳасида фойдаланилган

(Ўзбекистон Фанлар академиясининг 2019 йилнинг 17 майдаги 2/1255-1480 - сонли хати). Олинган натижаларнинг қўлланилиши реактор конструкциявий материалларининг (САВ-1 ва АМГ-2 куб структурали алюминий қотишмаларининг) турли дозаларда ядро реакторида нурланишидан олдин ва кейин иссиқлик тебранишлари амплитудасини, атомларнинг статик силжиши ва Дебай ҳароратини шунингдек, атомларнинг ўртача квадратик силжишининг Mg, Cu, Mn, Fe қотишмаларнинг концентрацияларига боғлиқлигини аниқлаш имконини берган;

300-3000 К ҳарорат оралиғида  $TiC_x$  иссиқлик сиғимининг юқори ҳароратга боғлиқлигини аниқлаш учун тавсия этилган формула ва кристалнинг ички энергияси эриш ҳароратигача квантланганлиги тўғрисидаги хулоса "ТАТА" илмий-техник марказида фойдаланилган ("ТАТА" илмий-техник марказининг 2019 йил 24 майдаги 258-сонли хати, Саров ш., Россия). Олинган натижаларнинг фойдаланиши ядро энергетикасида ишлатиладиган керакли юқори ҳароратли иссиқлик сиғимига эга бўлган титан асосидаги конструкциявий материалларни олиш технологиясини яратиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Тадқиқот натижалари 12 та халқаро ва республика анжуманларида ва халқаро мактабларда муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси доирасида жами 22 та илмий иш нашр этилган, жумладан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 10 та, шулардан 5 таси ҳорижий журналларида нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация кириш, тўртта боб, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертациянинг умумий ҳажми 123 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган. Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган. Муаммони ўрганиш даражаси муҳокама қилинган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, тадқиқотнинг илмий янгилиги ҳамда амалий натижалари баён қилинган, шунингдек, диссертация ҳажми ва тузилиши ҳақида қисқача маълумот берилган.

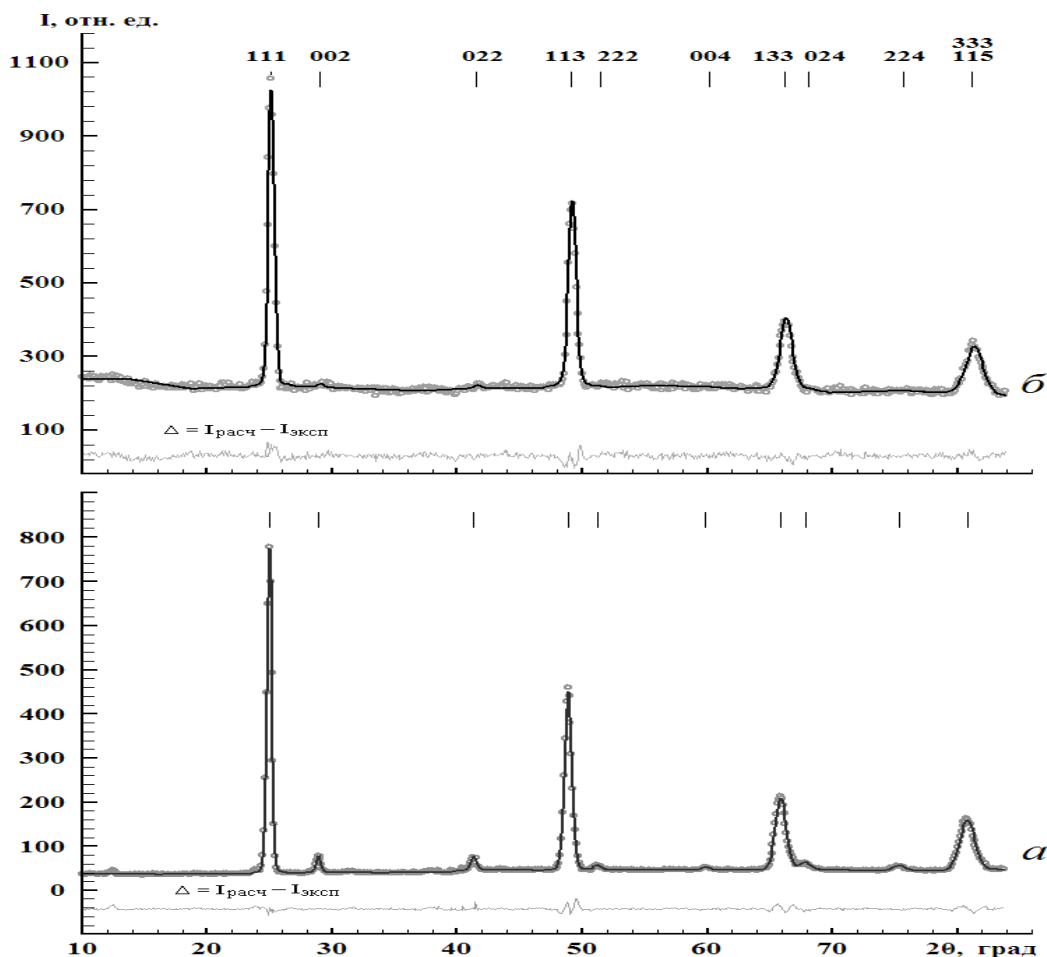
Диссертациянинг **“ $TiC_x$  титан карбидининг гомогенлик соҳасида фаза ўзгаришлари, физик ва механик хоссалари”** деб номланган биринчи бобида адабиётларда эълон қилинган тадқиқот натижалар шарҳи баён қилинган бўлиб, кристалл тузилиши ва фазалар ўзгаришлари,  $TiC_x$  титан карбидининг гомогенлик соҳасида термофизик ва механик хоссалари тадқиқот натижаларига оид мавжуд маълумотлар баён қилинган. Илмий

адабиётларда эълон қилинган ишлар таҳлили асосида тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари аниқланган.

Диссертациянинг “**Тажриба усули ва кристалл структурасини ҳисоблаш**” деб номланган иккинчи боб нейтронструктуравий таҳлил маълумотлари асосида атомларнинг ўртача квадратик силжишини ҳисоблаш усулига бағишланган. Ўрганилаётган намуналарни тайёрлаш ва аттестация қилиш ҳақида маълумот берилган. Кристаллардаги атомларнинг ўртача квадратик силжиши ҳақидаги маълумот тўғридан-тўғри рентген, электронлар ва нейтронларнинг дифрактограммаларидаги дифракцион максимумлар интенсивликларининг атомларнинг иссиқлик тебранишлари туфайли сусайишини тажрибада кузатиш орқали олинди. Тадқиқотнинг асосий усули сифатида нейтронларнинг дифракцияси танланган. Бу нейтрон дифракциясининг бошқа дифракцион усулларга қарагандаги афзалликлари билан боғлиқ. Нейтронографик усулнинг афзалликлари нейтронларнинг сочилиш амплитудаси сочилиш бурчагига боғлиқ эмаслиги, ютилишнинг заифлиги ва унинг таъсири эътиборга олинмаслиги, экстинкция таъсири аҳамиятсиз бўлиши билан боғлиқ. Ядролардаги нейтронларнинг когерент сочилиш амплитудаси атомнинг тартиб номерига боғлиқ эмас, сочилиш маркази электрон қобиклар эмас, балки атом ядросидир. Бу омилларнинг барчаси кристаллдаги атомларнинг ЎКСини аниқлаш усулининг ишончилигини оширади. Дифракцияланган нейтронларни қайд қилиш учун СНМ -16 тоифадаги ўн жуфт гелий ҳисоблагичлари ишлатилди. Ҳисоблагичлар қуйидагича танланади. Уларнинг барчаси жуда яқин вольт ампер хусусиятларига ва бир хил платога эга. Қурилмани электроника қисми юқори кучланишли стабилизатор орқали ишлайди. Қурилма текширилаётган намунага тушадиган монохроматик нейтронларнинг доимий оқимини қатъий назорат қилувчи монитор тракти билан жиҳозланган. Тажриба залидаги фоннинг таъсирини камайтириш учун бутун қурилма ҳимоя блоклари билан ўралган. Дифрактометрнинг иши РС-4 русумли компьютерда бошқарилади. Намуналарнинг нейтронограммаси Брэгг бурчаклари  $2\theta = 10^0 - 90^0$  оралиғида  $6'$  қадам ва 300 с экспозиция билан олинган. Кўрсатилган интервалда ўлчаган нуқталарнинг сони 800 га тенг. Тадқиқот намуналарининг нейтронограммасини олишдан олдин ва кейин, поликристалл Ni назорат намунасининг нейтронограммаси олиниб, дифрактометрнинг турғун ишлаши ва натижаларнинг такрорланиши кузатиб борилди. Дифрактометр ишлаш жарёнининг барқарорлиги ва нейтроноструктура таҳлилининг такрорланувчанлиги юқори. Шунга қарамай, тасодифий ҳатони назорат қилиш учун ҳар бир нейтронограмма уч марта ўлчанган. Ҳар бир ўлчов натижалари 2 - 3% чегарасида деярли бир хил бўлди. Намуналарга термик ишлов бериш СШВЛ – 0.6.2/16 туридаги вакуумли печда  $5 \times 10^{-5}$  мм симоб устунидан кам бўлмаган вакуум остида амалга оширилди. Намуналарни тоблаш SNOL печида, ҳавоси сўрилган ва ёпиқ кварц ампулаларида ўтказилди. Термик ишлов бериш тартиби ўтказиладиган тадқиқот вазифасига боғлиқ.

Титан карбида атомларнинг ЎКС Халқаро Кристаллографлар Жамияти томонидан тавсия этилган нейтронограммаларнинг тўлиқ профили таҳлили орқали нозичли ҳамда чизикли кичик квадратлар усуллари билан аниқланди. Ушбу икки хил усул билан олинган натижалар таққосланган. Дифрактограмманинг тўлиқ профили таҳлил қилиш усулининг моҳияти шундан иборатки, бунда тажрибада олинган нейтронографик маълумотларнинг танлаган модел бўйича ҳисоблаб топилган маълумотлардан четланиш факторлари нейтронограмманинг тўла профили ( $R_p$ ), ҳар бир нуқтанинг статистик оғирликлари ( $R_{wp}$ ), брэгг максимумлари интенсивликлари ( $R_{Br}$ ), бўйича баҳоланди.

Рентгенофазавий ва нейтронструктуравий таҳлилларга кўра, олинган намуналар ҳаммаси бир фазали ва бир жинсли бўлиб, уларнинг кристалл тузилиши ( $Fm\bar{3}m$ ) фазовий гуруҳга мансуб. Намуна сифатида 1-расмда  $TiC_{0.97}$  ва  $TiC_{0.33}$  намуналарининг нейтронограммалари берилган.



**1-расм. *a* -  $TiC_{0.97}$  ва *b* -  $TiC_{0.33}$  титан карбидларининг нейтронограммалари. Нуқталар – тажрибада олинган, узлуксиз чизик – ҳисобланган нейтронограммалар.  $\Delta$  - тажриба ва ҳисобланган интенсивлик қийматлари ўртасидаги фарқ. Дифракциявий максимумлар устида  $Fm\bar{3}m$  фазовий гуруҳга мансуб  $hkl$  Миллер индекслари кўрсатилган**

$x = 0.97 \div 0.88$  концентрациялар оралиғида титан карбиди намуналари Россия ФА Структурный макрокинетика институтида ўз-ўзидан тарқалиш механизмига асосланган юқори ҳароратли синтез усули билан тайёрланган. Титан карбидининг бошқа намуналари 0.33 - 0.70 концентрациялар оралиғида  $P = 1.33 \times 10^{-3}$  Па вакуумда қиздириш усули билан биз томонимиздан тайёрланган. Дастлабки материаллар сифатида "жуда тоза" маркали углерод кукуни ва ПТЭМ -1 маркали титан кукуни ишлатилган. Кимёвий таҳлил маълумотларига кўра, уларнинг таркибида қуйидаги элементларнинг киришмалари бор (мас. %): 99.76 Ti, 0.03 N, 0.03 C, 0.08 Fe, 0.04 Si, 0.06 Cl, 0.28 O<sub>2</sub>. Кимёвий таҳлил Н. С. Курнакова номидаги Россия ФА Ноорганик кимё институтида 0.3 % аниқлик билан амалга оширилди. Кукун зарраларининг ўртача ўлчами  $r = 40$  мкм.

Диссертациянинг **“TiC<sub>x</sub> куб титан карбидининг гомогенлик соҳасидаги атомларнинг ўртача квадратик силжишини аниқлаш”** деб номланган учинчи бобида иссиқлик тебранишларининг амплитудаси ва атомларнинг статик силжишларини алоҳида ажратиб аниқлаш натижалари, панжарада атомларнинг иссиқлик тебранишлари туфайли нейтронодифракциявий максимумларнинг интенсивлиги заифлашуви орқали аниқланган. Атомларнинг динамик ва статик силжишларини алоҳида аниқлаш учун намуналарнинг нейтронограммалари аввал хона ҳароратида ( $T = 300$  K), сўнгра суяқ азот ҳароратида ( $T=80$  K) криостатда олинди. Кўрсатилган иккита ҳароратда кристалларнинг симметриясида ўзгариш кузатилмади, лекин ҳарорат фарқи туфайли фақат иссиқлик факторининг ўзгариши кузатилди, бу эса панжаранинг динамик ва статик силжишларини алоҳида аниқлаш имконини беради. NaCl типидagi тузилишга эга бўлган TiC<sub>x</sub> қотишмалари учун дифракцион максимумларнинг тажрибадаги интенсивлиги қуйидаги ифода билан аниқланади:

$$I_{эксн} = K[b_{Ti} \pm xb_c]^2 \exp\left(-2B \times \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}\right) = KI_0 \exp\left(-2B \times \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}\right), \quad (1)$$

бу ерда  $b_{Ti}$  -,  $b_c$  - Ti ва C атомлари ядросидан нейтронларнинг когерент сочилиши амплитудаси;  $x$  – углерод концентрацияси;  $K$  – курилманинг ва намунанинг геометриясига боғлиқ бўлган катталиқ;  $I_0$ - кристалл панжаранинг тугунларидаги қўзғалмас атомлардан ҳосил бўлган панжара дифракцион манзара интенсивлиги;  $\lambda$  – нейтронларнинг тўлқин узунлиги;  $\varphi$  - Брэгг бурчаги;  $B$  - иссиқлик фактори бўлиб, қуйидаги ифода билан аниқланади:

$$B = (8\pi^2 \overline{u^2} / 3) \sin^2 \varphi / \lambda^2, \quad (2)$$

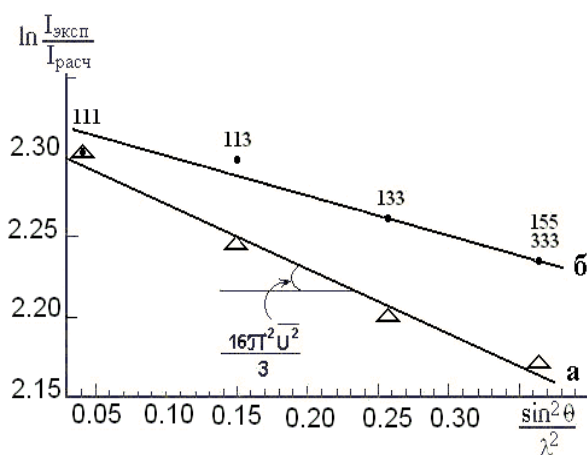
бу ерда  $\overline{u^2}$  - атом комплексининг  $\overline{u_d^2}$  динамик ва  $\overline{u_s^2}$  статик силжишлар йиғиндисидан иборат бўлган тўлиқ ўртача квадратик силжиши:

$$\overline{u^2} = \overline{u_d^2} + \overline{u_s^2} . \quad (3)$$

(1) ифодадан

$$\ln\left(\frac{I_{\text{эксп}}}{I_0}\right) = K + 2B \times \sin^2\varphi/\lambda^2 \quad (4)$$

тенглама  $\sin^2\varphi/\lambda^2$  нинг чизикли функцияси эканлиги кўринади. Хона ва  $T = 80$  К ҳароратларида  $\ln\left(\frac{I_{\text{эксп}}}{I_0}\right)$  нинг  $\sin^2\varphi/\lambda^2$  функциясига боғлиқлик графигини чизиб (2-расм), тўғри чизикнинг қиялигидан энг кичик квадратлар усули билан  $2B$  иссиқлик фактори аниқланди. (2) муносабатдан  $\text{TiC}_x$  титан карбидининг  $x = 0.97, 0.88$  ва  $0.70$  таркиблари учун тўлиқ ЎКС аниқланди.



**2-расм.  $\text{TiC}_{0.97}$  титан карбиди учун 300 К (а) ва 80 К (б) ҳароратларда  $\ln\left(\frac{I_{\text{эксп}}}{I_0}\right)$  нинг  $\frac{\sin^2\varphi}{\lambda^2}$  га боғлиқлиги. Нуқталарнинг устида  $Fm\bar{3}m$  фазовий гуруҳга тегишли  $hkl$  Миллер индекслари кўрсатилган**

Олинган натижалар 1 - жадвалда келтирилган.  $\sqrt{\overline{u_d^2}}$  ва  $\sqrt{\overline{u_s^2}}$  қийматларни алоҳида аниқлашнинг дифракция усули  $\sqrt{\overline{u_d^2}}$  қийматнинг ҳароратга боғлиқлигига асосланади. Статик силжиш  $\sqrt{\overline{u_s^2}}$  катталиги ҳароратга боғлиқ эмас.

**1-жадвал**

**$T_1 = 300$  К ва  $T_2 = 80$  К ҳароратларда титан карбидидаги атомларнинг тўлиқ, динамик ва статик силжишлари (Å)**

Намуна лар	$\sqrt{\overline{u^2}}$		$\sqrt{\overline{u_s^2}}$	$\sqrt{\overline{u_d^2}}$		$\sqrt{\Delta u^2} \approx \sqrt{\Delta u_d^2}$
	$T_1$	$T_2$		$T_1$	$T_2$	
$\text{TiC}_{0.97}$	0.084	0.075	0	0.084	0.075	0.038
$\text{TiC}_{0.88}$	0.104	0.086	0.022	0.101	0.083	0.057
$\text{TiC}_{0.70}$	0.126	0.102	0.042	0.119	0.093	0.074

Кристаллардаги атомларнинг иссиқлик тебранишлар назариясидан маълумки, атомларнинг иссиқлик тебранишининг ўртача квадратик амплитудаси қуйидаги ифода билан аниқланади.

$$\overline{u_d^2} = \frac{\kappa T}{m} \int_0^{\infty} \frac{g(\omega)}{\omega^2} d\omega + \frac{\hbar^2}{4m\kappa T}, \quad (5)$$

бу ерда  $m$  - қотишма атомларининг ўртача массаси,  $g(\omega)d\omega$  -  $\omega$  частотали тебранишлар сони,  $\omega+d\omega$  ва  $g(\omega)$  қуйидаги шарт бажариладиган тарзда нормировка қилинади:  $\int_0^{\infty} g(\omega)d\omega = 3$ . Тўлиқ ЎКС учун (3) ва (5) ифодаларга кўра, қуйидагиларни оламиз,

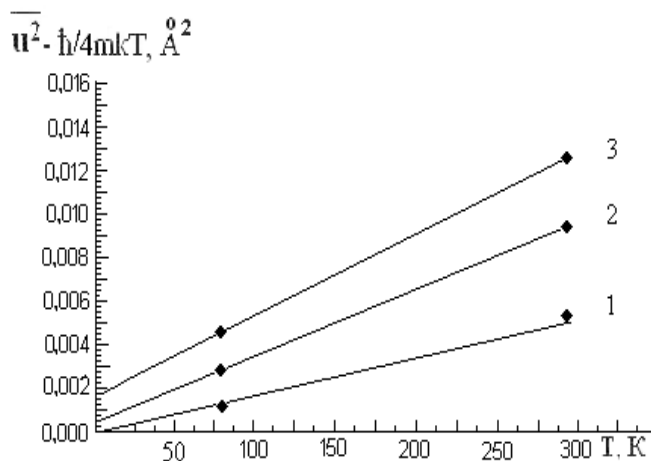
$$\overline{u^2} = \overline{u_d^2} + \overline{u_s^2} = A \frac{\kappa T}{m} + \frac{\hbar^2}{4m\kappa T} + \overline{u_s^2}, \quad (6)$$

бу ерда  $A = \int_0^{\infty} \frac{g(\omega)}{\omega^2} d\omega$  ҳароратга боғлиқ эмас. Атомларнинг иссиқлик ва статик силжишларини аниқлаш учун қуйидагича график чизилади, бунда ордината ўқида

$$\overline{u^2} - \frac{\hbar^2}{4m\kappa T} = \frac{A\kappa T}{m} + \overline{u_s^2}, \quad (7)$$

катталиқ белгиланади, абсцисса ўқида эса ҳарорат белгиланади.

График тўғри чизик бўлиб, унинг абсцисса ўқида қиялиги  $A\kappa/m$  катталиқни аниқлайди, ордината ўқидан кесган кесма эса  $\overline{u_s^2}$  катталиқни аниқлайди (3-расм).  $\overline{u^2}$  нинг қиймати тажрибадан (4) тенглама графиги билан аниқланади. Ушбу графикка кўра, 3 - расмда  $\text{TiC}_{0.97}$  нинг деярли стехиометрик таркиби учун аниқлашнинг хатоликлар чегараларида  $\overline{u_s^2}$  нолга тенг бўлиб чиқди. Қолган карбидлар учун  $\overline{u_s^2}$  нинг қийматлари 1 - жадвалда берилган.  $\overline{u_s^2}$  қийматини билганимиздан кейин (3) формула ёрдамида  $\overline{u_d^2}$  ни аниқлаймиз. 1 - жадвалда шунингдек, хона ва  $T = 80$  К ҳароратларда  $\overline{u^2}$ ,  $\overline{u_d^2}$  ларнинг қийматлари ҳам берилган. 1 - жадвалдан кўринадики, қотишмадаги углерод концентрацияси камайиши билан,  $\overline{u^2}$ ,  $\overline{u_d^2}$ ,  $\overline{u_s^2}$  ларнинг қийматлари ортади. Углерод вакансиялари ортиши билан панжара статик бузилишларининг кучайиши сабабли  $\overline{u_s^2}$  ҳам ортади.



3 - расм.  $\text{TiC}_{0.97}$  (1),  $\text{TiC}_{0.88}$  (2) и  $\text{TiC}_{0.70}$  (3) карбидлар учун

$$\overline{u^2} - \frac{\hbar^2}{4mkT} \text{ нинг } \frac{AkT}{m} + \overline{u_s^2} \text{ га боғлиқлиги}$$

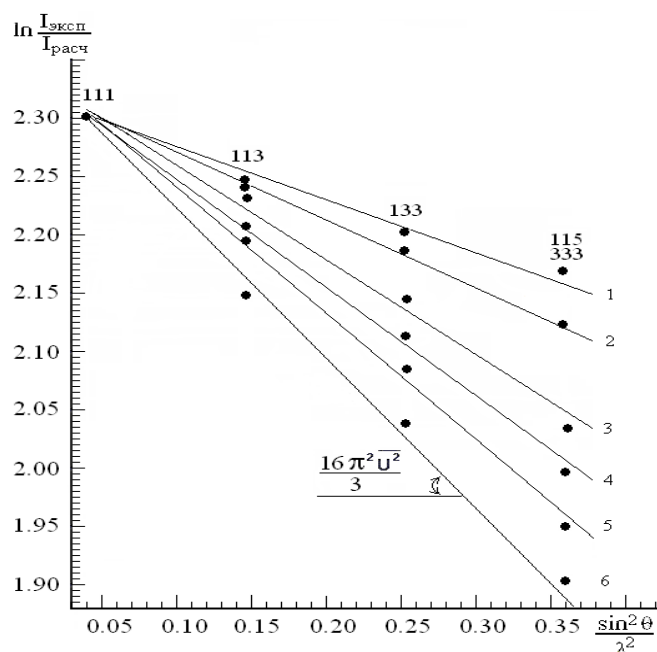
Ностехиометрия туфайли  $\overline{u^2}$  ва  $\overline{u_d^2}$  катталикларнинг ортиши углерод концентрациясининг камайиши натижасида Ti-C узилган боғланишлар сонининг кўпайиши туфайли атомлар ўртасидаги ўзаро таъсир кучларининг камайиши билан изоҳланади. Ушбу натижа TiC карбидининг қийин эриши туфайли унинг панжарасидаги динамик бузилишларнинг доимийлиги ҳақида олдин айтилган фикр тўғри эмаслигини билдиради.  $\overline{u_s^2}$  ҳароратга боғлиқ бўлмаганлиги сабабли хона ва  $T = 80 \text{ K}$  ҳароратлари учун (3) тенгламадан иккита ҳароратларда тўлиқ ЎКС ва динамик силжишлар фарқларининг тенглиги келиб чиқади:

$$\Delta \overline{u^2} = \overline{u^2} (300 \text{ K}) - \overline{u^2} (80 \text{ K}) = \overline{u_d^2} (300 \text{ K}) - \overline{u_d^2} (80 \text{ K}).$$

Шуни таъкидлаш керак-ки, ҳақиқатан ҳам бу тенглик бизнинг тажрибада тасдиқланди (1 - жадвал).

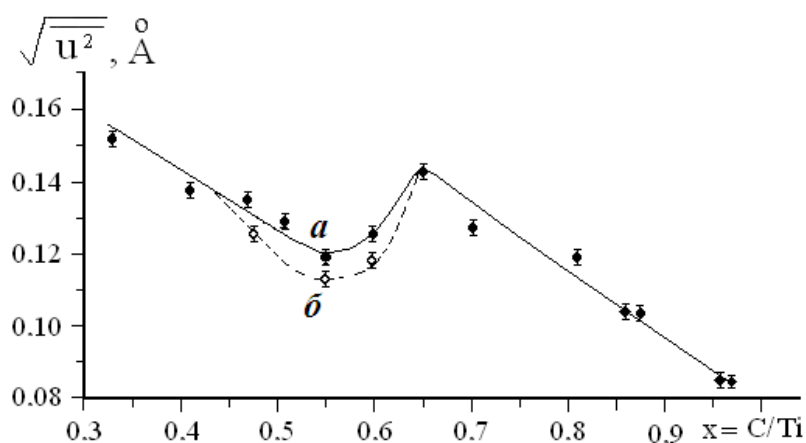
Бундан кейин тартибсизланган  $\text{TiC}_x$  карбидининг бутун гомогенлик соҳасида ( $x = 0.33 \div 0.97$ ) атомларнинг тўлиқ ЎКСи концентрацияга боғлиқлиги аниқланди. 4 - расмда  $\text{TiC}_x$  карбидининг турли таркиблари учун (4) формула бўйича  $\ln(I_{\text{экс.}}/I_{\text{расч.}})$  нинг  $\sin^2\theta/\lambda^2$  функциясига боғланиш графиги келтирилган. Ушбу графикни чизиш учун фақат Миллернинг тоқ индексларига эга бўлган дифракцион максимумлардан фойдаланилган. Чунки жуфт индексли дифракцион максимумларнинг интенсивлиги жуда кичик бўлиб, тажриба натижаларида катта хатоликларга олиб келиши мумкин.  $\sin^2\theta/\lambda^2$  функциясидаги  $\ln(I_{\text{экс.}}/I_{\text{расч.}})$  тўғри чизиқларининг қиялигини аниқлаш учун чизиқли энг кичик квадратлар усули қўлланилган. Биз томонимиздан шу усулда олинган графиклар 4-расмда кўрсатилган. Ушбу қийматлар биз томонимиздан Ритвельд усули билан ҳам аниқланган.





**4-расм.  $\text{TiC}_x$  титан карбидининг турли концентрациялари учун  $\ln\left(\frac{I_{\text{эксп}}}{I_0}\right)$  нинг  $\frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}$  га боғлиқлиги. 1- $\text{TiC}_{0.97}$ ; 2- $\text{TiC}_{0.88}$ ; 3- $\text{TiC}_{0.60}$ ; 4- $\text{TiC}_{0.47}$ ; 5- $\text{TiC}_{0.65}$ ; 6- $\text{TiC}_{0.33}$ . Нуқталар устида  $Fm\bar{3}m$  фазовий гуруҳга мос келувчи  $hkl$  Миллер индекслари кўрсатилган**

$x = 0.97, 0.88$  ва  $0.70$  таркиблар учун биз томонимиздан аниқланган ЎҚС адабиётлардаги маълумотларга мос келади. Бошқа таркиблар учун улар биз томонимиздан биринчи марта аниқланди. Шунингдек, атомларнинг ЎҚС барча намуналар учун, нейтронограммаларни тўла профили таҳлилидан олинган иссиқлик факторининг қийматлари асосида ҳам ҳисобланди. Натижалар 2-3% чегарасида чизикли энг кичик квадратлар усули ёрдамида олинган маълумотларга мос келади. Бундан келиб чиқадики, карбид атомларининг гомогенлик соҳасида ЎҚСнинг тажрибада олинган қийматлари жуда ишончли деб ҳисобланиши мумкин. Шундай қилиб,  $x = 0.33 \div 0.60$  концентрациялар оралиғида ва  $x = 0.70$  учун титан карбидидаги атомларнинг ЎҚС биз томонимиздан биринчи марта аниқланди ва куб титан карбидининг бутун гомогенлик соҳасида атомларнинг тўлиқ ЎҚСнинг концентрацияга боғлиқлик ҳарактери аниқланди. 5 – расмдан кўришиб турибди-ки, куб титан карбидидаги атомларнинг ЎҚС концентрацияга боғлиқлиги гомогенлик соҳасида ( $0.33 \leq C/\text{Ti} \leq 0.97$ ) мураккаб характерга эга. Куб титан карбиди гомогенлик соҳасидаги атомларнинг ЎҚС силжишлари углерод концентрациясининг  $C/\text{Ti} = 0.65$  гача камайиши билан чизикли равишда ўсади, углерод концентрациясининг  $0.47 < C/\text{Ti} \leq 0.65$  оралиғида камайишида ЎҚС кескин камайиб,  $x = 0.65$  концентрациядан кейин эса яна чизикли равишда ортиб боради.



**5-расм.  $TiC_x$  титан карбидадаги ЎКСнинг 1470 К ҳароратга (а) ва 920 К ҳароратга (б) мос келган углерод концентрациясига боғлиқлик графиклари**

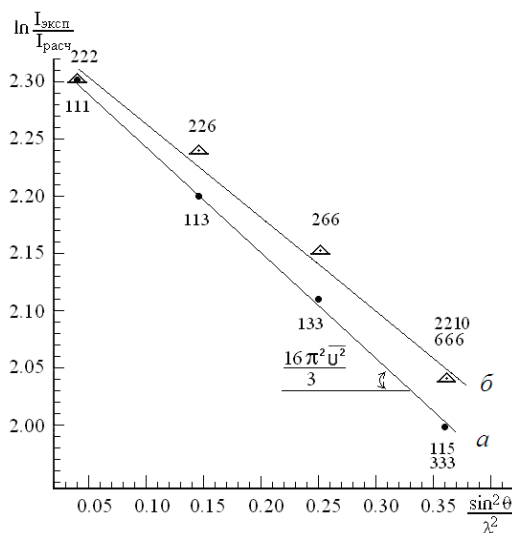
Шуни таъкидлаш керак-ки, адабиётлардаги маълумотларга кўра, титан карбидининг 300 К ҳароратидаги солиштирма қаршилигининг концентрацияга боғлиқлик графигида ҳам, магнит қабул қилувчанлик графигида ҳам худди ЎКСдаги каби углерод концентрациясининг  $0.50 < x \leq 0.63$  оралиғида ботиқлик кузатилади. Атомларнинг ўртача квадратик силжишининг концентрацияга боғлиқлигида кузатилган ботиқлик углерод концентрациясининг  $0.50 < x \leq 0.63$  соҳасига тўғри келади. Бу соҳада ҳароратнинг камайиши билан ( $T \leq 800$  °С) бир қатор тартиб – бетартиб фаза ўтишлари рўй беради. Одатда, углеродли панжарада нуқсонлар ортиши билан, панжарадаги статик силжишлари деярли чизиқли ўсади. Шунинг учун, титан карбидининг гомогенлик соҳасида топилган ЎКСларнинг концентрацияга чизиқли бўлмаган боғлиқлиги Ме-Ме, Ме-С ва С-С ўзаро таъсирлашув кучлар нисбатларининг ўзгариши билан боғлиқ. Ҳозирги вақтда суқилма фазаларда боғланишнинг гетеродесмиклиги (металл, ковалент ва ионли боғланишларнинг бир вақтда мавжудлиги) умумэътироф этилган. Стехиометрик таркибда ион боғланиш энг юқори улушига эга.  $0.97 \leq x < 0.65$  концентрациялар оралиғида таркибнинг стехиометриядан камайиши туфайли металл-углерод ковалент боғланишнинг улуши сезиларсиз даражада ўзгарган ҳолда Ме-С ион С-С боғланишларнинг улуши камаяди деб тахмин қилиш мумкин. Бу углерод атомларининг иссиқлик тебранишларининг амплитудасининг ўсишига олиб келади.  $0.49 < x < 0.65$  оралиқда эса углерод концентрациясининг камайиши натижасида турли хил атомлар ўртасидаги Ме-С кучли ковалент боғланишнинг устунлиги титан ва углерод атомларининг иссиқлик тебранишлари амплитудасини камайишига олиб келади. Бу эса ўз навбатида атом комплексининг иссиқлик тебранишларининг умумий амплитудасининг камайишига, шунингдек, ҳарорат пасайганда системани тартибланишига олиб келади.

Сўнгра углерод атомларининг тартибланишини атомларнинг ЎКС катталигига таъсири ўрганилди. Титан карбиднинг тартибланган фазаларини

олиш учун намуналарга 24 соат давомида 970 К + 920 К ҳароратда термик ишлов берилган. Ушбу термик ишлов бериш режими  $TiC_{0.60}$  титан карбидининг тартибланган  $\delta'$ - фазасини ( $Fd\bar{3}m$  фазовий гуруҳи) олиш учун етарли. 970 К - 920 К ҳароратлардаги ишловдан кейин, углерод концентрациясининг  $0.33 \leq x \leq 0.47$  оралиғида титан карбидининг  $TiC_{0.49}$  таркибли ( $Fd\bar{3}m$  фазовий гуруҳи)  $\delta'$ -фазага ва  $\alpha-Ti$  га парчаланиши кузатилди.  $TiC_{0.55}$  ва  $TiC_{0.60}$  концентрацияларда эса  $\delta'-Ti_2C_{2x}$  тартибланган фазасининг ҳосил бўлиши кузатилди. Унинг структураси  $Fd\bar{3}m$  фазовий гуруҳига мансуб бўлиб,  $Ti$  32 ( $e$ ) позицияларда жойлашиб,  $x = y = z = 0.247 \pm 0.001$  координаталарга эга эканлиги аниқланди.

Узоқ тартиб даражаси тартибланиш назариясидан маълум бўлган  $\eta = (p - x)/(1 - \nu)$  формула бўйича аниқланди, бу ерда  $x$  – углерод концентрацияси,  $p$  – углероднинг фазовий гуруҳнинг октаэдрик 16с позицияларини тўлдириш эҳтимоли,  $\nu$  – 16 ( $c$ ) ва 16 ( $d$ ) типдаги тугун оралиқлар сонининг нисбий улуши. Тартибланган фазада узоқ тартиб даражаси  $\eta_c = 0.73$  ни ташкил этади. Углерод концентрацияси юқори бўлган титан карбидларида фазавий ўзгаришлар кузатилмади. Ушбу натижалар  $Ti-C$  системасининг мувозанат фазаси диаграммаси билан мос келади.

Тартибланган фазалар учун  $\ln(I_{\text{экс}}/I_{\text{расч}})$  функциясининг  $(\sin^2\varphi/\lambda^2)$  га боғланиши тўғри чизиғининг қиялиги камаяди (6 - расм), бу эса тартибланишда иссиқлик факторининг камайишини кўрсатди. Тартибланганда атомларнинг тўлиқ ўқс силжишларини қиялиқлар бўйича аниқлаш, унинг камида 10% дан кам бўлмаган камайишини кўрсатди (5 - расм, б - эгри чизик).



**6-расм. Тартибланмаган (а) ва тартибланган (б)  $TiC_{0.47}$  титан карбиди учун  $\ln\left(\frac{I_{\text{эксн}}}{I_o}\right)$  нинг  $\frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}$  га боғлиқлиги.  $Fm\bar{3}m$  (а) ва  $Fd\bar{3}m$  (б) фазовий гуруҳлар доирасидаги қайтарувчи текисликларларнинг  $hkl$  Миллер индекслари мос ҳолда нуқталарнинг пастида (а) ва юқорисида (б) кўрсатилган**

Ностехиометрик титан карбидада  $0.50 \leq x \leq 0.63$  углерод атомларининг тартибланишида атомларининг  $\bar{U}_{КС}$ лари камайиши адабиётларда маълум бўлган углерод атомларининг тартибланишида солиштирма электр қаршилиқ ва магнит қабул қилувчанлиқ камайиши билан мос тушади. Тартибланишда титан карбиди атомларининг  $\bar{U}_{КС}$ нинг камайишини углерод атомлари билан ишғол қилинмаган бўш октаэдрик тугунлар оралиқларини ташкил этувчи металл атомларининг ТМК панжарасидаги идеал позицияларидан силжиганлиги билан тушунтириш мумкин. Тартибланмаган қотишмада статик силжишлар  $Fm\bar{3}m$  фазовий гуруҳнинг барча йўналишларда статистик равишда тақсимланади. Шунинг учун, дифракция жараёнида улар иссиқлик тебранишлари билан бир қаторда намоён бўлади ва атомларнинг тўлиқ  $\bar{U}_{КС}$  қийматларининг ўсиши кузатилади. Металлмаснинг подрешеткаси тартибланишида бу статик силжишлар ҳам тартибланади. Энди улар  $Fd\bar{3}m$  фазовий гуруҳдаги тартибланиш симметриясига кўра, нейтронларнинг когерент сочилиши интенсивлигига ҳисса қўшадилар. Натижада  $\delta'$ - $Ti_2C_{2x}$  тартибланган фазада титан атомлари координаталарининг ТМК панжараси тугунларининг идеал ҳолатидан ( $x_{уд.} = y_{уд.} = z_{уд.} = 1/4$ ) силжиши кузатилади ва  $x = y = z = 0.246 \pm 0.001$  қийматларга тенг бўлиб қолади.

Диссертациянинг **“Нейтроноструктуравий таҳлил маълумотлари асосида  $TiC_x$  титан карбидининг термофизик ва механик хусусиятларини аниқлаш”** деб номланган тўртинчи бобида нейтроноструктуравий таҳлил маълумотлари асосида  $TiC_x$  титан карбидининг термофизик ва механик параметрларини ҳисоблаш натижалари келтирилган.

Карбидларда атомларнинг иссиқлик тебранишларининг амплитудаси алоҳида аниқланганлиги Дебай ҳароратини  $\theta$  иссиқлик нейтронлари назариясининг куйидаги формуласига мувофиқ  $\overline{u_d^2}$  нинг қийматлари асосида аниқлашга имкон беради:

$$\theta = \frac{9\hbar^2}{k \cdot m \cdot u_d^2} \cdot \left[ \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right], \quad (7)$$

бу ерда  $\hbar$  - Планк доимийси,  $T$  – ўлчовлар амалга ошириладиган ҳарорат (К),  $k$  - Больцман доимийси,  $m$  - қотишмада атомларнинг ўртача массаси,  $\Phi(x)$  - табуляцияланган функция;  $x = \theta/T$  Дебай ҳароратининг ўлчанадиган ҳароратга нисбати.

$TiC_{0.97}$ ,  $TiC_{0.88}$  ва  $TiC_{0.70}$  карбидлари учун хона ҳароратида  $\theta$  Дебай ҳароратининг куйидаги қийматлари аниқланди: 860, 700, 590 К.  $T = 80$  К ҳароратда, худди шу таркиблар учун,  $\theta$  нинг қийматлари мос равишда 520, 480, 440 К эканлиги аниқланди. Углерод концентрациясининг камайиши ҳамда ҳароратнинг камайишида  $\theta$  ҳам сезиларли камаяр экан. Ҳароратнинг камайиши билан  $\theta$  нинг камайиши ўқув адабиётларида криоген ҳароратда Дебай ҳароратининг ҳароратга кучсиз боғлиқлиги ҳақидаги назарий даъвони рад этади.

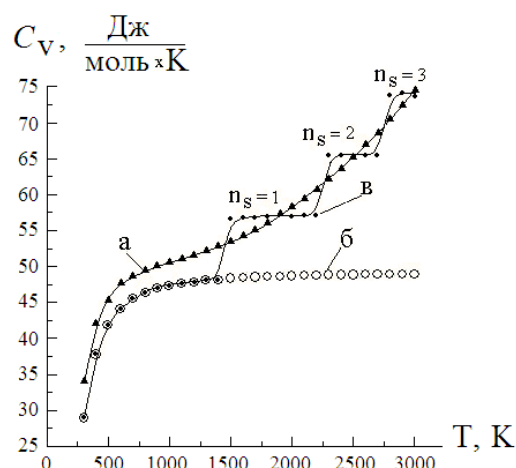
Олинган Дебай ҳарорати қийматларидан фойдаланиб,  $TiC_x$  титан карбидининг  $x = 0.70, 0.88$  ва  $0.97$  концентрациялари учун моляр иссиқлик сифими  $C_V$  Нейман-Коппнинг формуласига кўра,  $0.10 < T/\theta \leq 0.50$  ҳароратлар оралиғида кўп компонентли кристаллар учун Дебай яқинлашувида қуйидаги формула бўйича ҳисобланди:

$$C_V = n3R \left( 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \right) = (1+x)3R \left( 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \right), \quad (8)$$

бу ерда  $n=(1+x)$  - элементар ячейкадаги атомларнинг сони. Ушбу формуладан фойдаланиб  $TiC_{0.97}$ ,  $TiC_{0.88}$  ва  $TiC_{0.70}$  учун  $C_V$  иссиқлик сифимининг мос равишда ҳисобланган қуйидаги: 29.40; 34.12; 34.20 (Ж/моль×К) қийматлари олинди. Углерод концентрациясининг камайиши (структуравий вакансиялар концентрациясининг ортиши) билан  $TiC_x$  титан карбидининг иссиқлик сифими углерод концентрациясининг  $x = 0.97 \div 0.70$  оралиғида ортади (16 %). Шунингдек,  $0 < T/\theta \leq 0.10$   $TiC_x$  шартни қаноатлантурувчи  $T = 80$  К ҳароратда иссиқлик сифими назариясидан келиб чиқадиган  $C_V = (1+x)233.8R \left( \frac{T}{\theta} \right)^3$

формуладан фойдаланиб  $C_V$  ни аниқладик.  $T = 80$  К ҳароратда иссиқлик сифимининг концентрацияга боғлиқлиги  $T = 300$  К да кузатиладиган тенденция билан бир хил бўлар экан.  $TiC_{0.97}$ ,  $TiC_{0.88}$  ва  $TiC_{0.70}$  лар учун мос равишда қуйидаги қийматлар олинди: 29.40; 34.12; 34.20 (Ж/моль×К).  $T = 300$  К даги иссиқлик сифимига нисбатан  $T = 80$  К да иссиқлик сифимининг кескин камайиши кузатилади (ўртача  $\approx 88\%$ ).

Сўнгра биз титан карбидининг иссиқлик сифимини ҳароратга боғлиқлигини  $T = 300 \div 3000$  К ҳарорат оралиғида Дебай яқинлашувида (8) формула бўйича ҳисоблаб чиқдик ва адабиётларда маълум бўлган тажриба маълумотлари билан солиштирдик. Бу маълумотлар 7-расмда график кўринишида тасвирланган. Титан карбиди ТМК (оддий) тузилишга эга бўлганлиги сабабли, унинг иссиқлик сифими учун Дебай яқинлашувида (8) формула яхши натижалар бериши керак. Аммо, 7-расмдан кўриниб турганидек, титан карбидининг юқори ҳароратдаги иссиқлик сифими учун Дебай яқинлашуви фақат  $T = 300 \div 1400$  К ҳарорат оралиғида ўртача  $\approx 8\%$  фарқ билан тўғри ишлайди. Ҳароратнинг янада ошуви билан бу фарқ ўсиб боради. Айниқса, 1500 К ҳароратдан кейин тез ўсади. 2300 К ҳароратдан бошлаб 20 % дан ортиқ бўлган фарқ 3000 К да 34% ни ташкил қилади. Шундай қилиб, иссиқлик сифимининг Дебай назариясига асосланган Нейман-Копп қондаси ҳароратнинг ошиши билан  $T/\theta \approx 1.77$  шартдан бошлаб тажрибавий маълумотларни тушунтириб бера олмайди. Шунини таъкидлаш керак-ки, турли хил бирикмалар учун бир қатор ишларда, Дебай модели  $\sim 400$  К ҳароратдан юқори ҳароратларда  $C_V$  иссиқлик сифимининг тажрибада кузатиладиган қийматларини тушунтириб бера олмайди.



**7-расм.  $TiC_{0.97}$  титан карбиди иссиқлик сиғимининг ҳароратга боғлиқлиги: а- адабиётлардаги маълумотларга кўра, б - Дебай назарияси бўйича ҳисоблашларга кўра, в - (9) формула бўйича ҳисоблаш натижаларига кўра**

Тажрибаларда аниқланган иссиқлик сиғимининг қийматлари Дебай назарияси асосида топилган қийматларидан анча юқори эканлиги кузатилади. Кўришиб турганидек, кузатилган фарқлар қуйидагича тушунтирилиши мумкин. Паст ва ўртача ҳароратларда кристаллда атомларнинг илгарилама ҳаракатининг учта эркинлик даражасига тўғри келадиган гармоник тебранишлар пайдо бўлиши умумэтироф этилган ҳақиқатдир. Бунда панжаранинг қўзғалиш даражаси унинг атомларининг 3 эркинлик даражасига тенг. Аммо, ҳароратнинг ортиши атомлар тебранишларининг амплитудасининг, бир атомли панжарада ҳам, мураккаб таркибли панжарада ҳам ошишига олиб келади. Натижада, фонон-фонон сочилиши Дебай частоталаридан юқори бўлган янги частоталарнинг ҳосил бўлишига олиб келди. Чунки маълум бир частотали тебранишлардан бошқа хил частотали тебранишларга энергия узатилиши мумкин бўлади.  $TiC_x$  титан карбидининг иккита атомли панжараси ва бир атомли  $Ta$ , панжараси учун  $C_V$  нинг юқори ҳароратга боғлиқлигида ўхшаш натижалар кузатилади, бундан фонон-фонон сочилиш частоталари ҳам акустик, ҳам оптик фононлар бўлиши мумкин деган тахмин келиб чиқади. Дебай назариясига кўра, юқори ҳароратларда панжара энергияси ҳароратга мутаносиб равишда ўсиб боради. Бир моль кристалл учун:  $E_p = 3N_A kT = 3RT$ . Шундан келиб чиқадики, юқори ҳароратларда  $C_V$  доимий бўлиши керак. Аммо, тажрибаларда кузатилганидек  $T > \theta$  ҳароратларда  $C_V$  ночизикли ўсади (7-расм, а эгри чизик). Кўришиб турибдики, юқори ҳароратларда  $T \geq \theta$  панжара квант механикаси принципига мувофиқ паст ҳароратларда бўлгани каби кристалл структуранинг параметрларига боғлиқ бўлмаган ҳолда энергиянинг фақат каррали қийматларини қабул қилиши мумкин  $E_s = n_s RT$ , бу ерда  $n_s$ - фонон-фонон сочилиши учун масъул бўлган панжаранинг иссиқликдан уйғониш даражаси. Иссиқликдан уйғониш даражаси маълум ҳароратларга тўғри келадиган фақат узлукли қийматларнигина  $n_s = 1, 2, 3, \dots$ , қабул қила олади. Бунда

квантланишнинг бу принципи эриш ҳароратигача амал қилади. Ушбу фикрга асосланиб, модданинг бир моли учун юқори ҳароратли иссиқлик сиғимини (8) формуласини унинг кимёвий формуласидаги  $n$  та атомли бирикмалар учун умумий кўринишда ёзишни таклиф қиламиз:

$$C_V = 3nR \left[ \left( 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \right) \right] + n_s R. \quad (9)$$

Агар (9) формуладан фойдаланиб иссиқлик сиғимини ҳисобласак иссиқлик сиғимининг ҳароратга боғлиқлиги олдин ўрнатилган тажрибавий маълумотлар ўртасидаги катта фарқлар сезиларли даражада камайиши кузатилади. 7 - расмга кўра, титан карбидида  $\sim 500$  К ҳароратдан бошлаб, атомларнинг оз сонли қисмининг кўзғалиш даражаси  $n_s=1$  бўлади ва барча атомларнинг кўзғалиш даражасига  $n_s=1$  бўлмагунча  $C_V$  нинг миқдори 1780 К ҳароратгача ошиб боради. 7 - расмдан кўриниб турибдики, 1780 К ҳароратда  $n_s=1$  кўзғалиш даражасига эга бўлган иссиқликдан кўзғалаётган атомларнинг сони максимал қийматга етади. Кейин ҳарорат ортиши билан, кўзғалиш даражаси  $n_s=2$  бўлади. Ундан кейинги ҳарорат ортиши билан атомларнинг бошқа кўзғалиш даражалари кетма-кет сакраб кўзғалади. Шундай қилиб, 500 – 1780 К ҳарорат оралиғида,  $n_s = 1$ , 2300-2700 К ҳароратлар оралиғидаги кристаллнинг барча атомлари кетма-кет  $n_s = 2$  кўзғалиш даражасига эга бўлади. 2800-3000 К ҳарорат оралиғида кўзғалиш даражаси  $n_s = 3$  (7 - расм). Ушбу тахмин натижасида 1400 – 3000 К ҳароратлар оралиғида адабиётларда олинган қийматлар билан биз томонимиздан (9) формула бўйича олинган қийматлар мос келиши кузатилади. Шунини таъкидлаш керак-ки, барча ҳароратлар оралиғида  $\Delta C_V$  нинг фарқланиши ўртача 2.7 Ж/(мол  $\times$  К), ёки  $\sim 5\%$  ни ташкил қилади. Дебай яқинлашувидаги Нейман-Копп формуласи (8) билан биз таклиф қилган формула (9) орасидаги фарқ шундан иборат-ки, биз таклиф қилган формулага  $T > \theta$  ҳароратларда маълум бир ҳароратлар оралиғидан кейин кристалл структуранинг параметрларидан қатъий назар  $n_s$  иссиқлик кўзғалиши даражасига кўпайтирилган  $R$  (энергия учун  $RT$ ) катталиқ кўшилади. Натижада, ҳар хил ҳароратлар оралиғида иссиқлик сиғимининг ўзгариши кристаллнинг иссиқлик кўзғалишининг турли даражаларига мос келадиган зинапояли кўринишга эга бўлади. Графикларда кўриниб турганидек (7 – расм.), тажрибада аниқланган иссиқлик сиғимининг юқори ҳароратга боғлиқлиги текис эгри чизикдир. Шу билан бир вақтда (9) формула билан аниқланган ҳароратга боғлиқлик графиги аниқ зинапоя кўринишга эга.  $n_s$  нинг ҳар бир ортишида (9) формула билан ҳисобланган иссиқлик сиғимининг кескин сакраши кузатилиши керак эди. Аммо, тажрибада кузатиладиган иссиқлик сиғимининг ўсиши (9) формула билан аниқланган иссиқлик сиғимининг ўсишидан орқада қолмоқда. Кристалларда атомларнинг иссиқлик тебранишлари назариясига кўра, ҳароратнинг ортиши билан аниқ бир ҳароратда кристаллнинг барча атомлари дарҳол тегишли даражадаги иссиқлик кўзғалиш даражасига ўтмайди, аста-секинлик билан

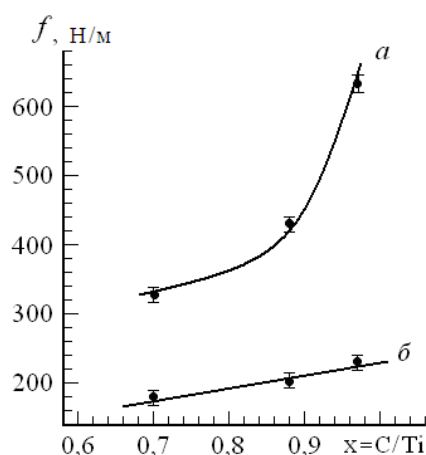
ўтади деб тушунтирилади. Шунинг эътиборига олиш керак-ки, ҳарорат қанчалик юқори бўлса, бутун кристалл бўйлаб маълум бир иссиқликдан қўзғалувчан ҳолатга мос келадиган термодинамик мувозанат ҳолати шунча тезроқ содир бўлади (аниқ бир қўзғалган ҳолатга мос келадиган чизик узунлиги камайд).

TiC<sub>0.97</sub>, TiC<sub>0.88</sub>, TiC<sub>0.70</sub> намуналар учун эриш ҳарорати T<sub>э</sub>, иссиқликдан кенгайиш коэффициентини α, квази эластик куч коэффициентини f, Юнг модули E, T= 300 К ва T=80 К да қуйидаги маълум формулаларга кўра баҳоланди:

$$\theta = 137\sqrt{T_n}(\bar{A}\sqrt{V^2})^{-\frac{1}{2}}, \theta = 19.37(\bar{A}\sqrt{V^2}\alpha)^{-\frac{1}{2}}, f = \frac{k^2}{\hbar^2} \cdot m\theta^2, \theta = \frac{1.68 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{E}}{\sqrt[3]{\bar{A}} \cdot \sqrt{\rho}},$$

бу ерда  $\bar{A}$  - ўртача молекуляр оғирлиги, V - ўртача молекуляр ҳажми, m – қотишмада атомларнинг ўртача массаси, ρ – рентгенографик (нейтронографик) намуналарнинг зичлиги.

8-расмда f нинг концентрацияга боғланиш графиги кўрсатилган.



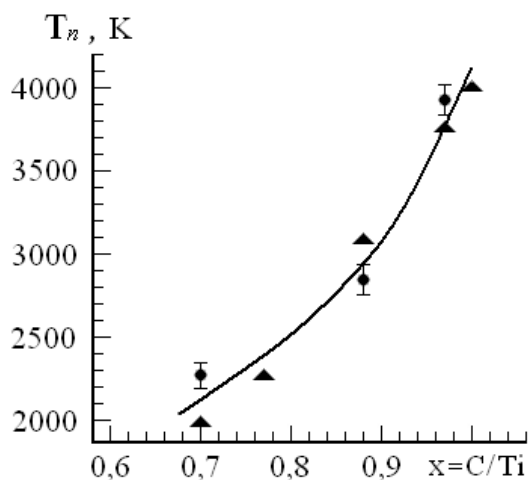
**8-расм. TiC<sub>x</sub> титан карбида квазиэластик куч коэффициентининг а - T<sub>1</sub> =300 К, б - T<sub>2</sub> = 80 К ҳароратларда концентрацияга боғлиқлиги**

T = 300 К да f(x) нинг нозизиқли ўзгариши таркибнинг стехиометриядан четланишида атомлар орасидаги турли хил (ион, ковалент ва металл) боғланишли гетеродесмик кучларнинг нисбатларидаги номутаносиб ўзгариш билан тушунтирилади. T = 80 К да квазиэластик куч коэффициентининг камайишига кристалл панжарада атомларнинг зичланиши сабаб бўлади. Бунда атомларнинг идеал ҳолатидан силжиши, бинобарин, f камайд. Бу ҳол мўртликнинг ортишига олиб келади. T = 80 К ҳароратда f(x) боғланишининг чизикли бўлишига сабаб криоген температураларда углерод концентрацияси камайишида Дебай ҳароратининг номутаносиб камайишидир.

9-расмдан кўриниб турибди-ки, x = 0.97 - 0.70 концентрацияси оралиғида углерод концентрациясининг камайиши (структуравий вакансиялар концентрациясини ортиши) билан TiC<sub>x</sub> нинг эриш ҳарорати ҳам нозизиқли камайд. Титан карбидининг концентрациявий боғлиқлиги



қуйидаги эмпирик квадратик формула билан тавсифланиши мумкин:  $T_{э} = 4000 \times x^2$ , бу ерда  $x$  – углерод концентрацияси.



**9-расм.  $TiC_x$  куб титан карбидининг эриш ҳароратини концентрацияга боғлиқлиги: ● - нейтронструктурвий таҳлили асосида аниқланган Дебай ҳарорати орқали топилган; ▲ - таклиф қилинган формула бўйича аниқланган  $T_{эриш} = 4000 \times x^2$**

Дебай температураси ва Юнг модулини боғлайдиган формулалар қотишмаларнинг фақат стехиометрик таркиби учун маълум бўлганлиги сабабли, биз фақат  $TiC_{0,97}$  таркиб учун Юнг  $E$ , силжиш  $G$  ва хажмий сиқилиш  $B$  модулларини баҳоладик. Улар мос ҳолда 430, 180 ва 240 ГПа га тенг,  $T = 80$  К да эса 158, 66 ва 88 ГПа қийматларини олдик. Улар адабиётларда механик усул билан олинган маълумотларга яхши мос келади.

## ХУЛОСА

« $TiC_x$  куб титан карбидининг гомогенлик соҳасида атомларнинг ўртача квадратик силжиши» мавзуси бўйича олиб борилган тадқиқотлар ва олинган натижалар асосида қуйидаги хулосалар келтирилади:

1.  $TiC_x$  титан карбидларининг  $x = 0,70, 0,88$  ва  $0,97$  таркибли нейтронограммаларини ҳона ва суюқ азот ҳароратларида ўлчаш орқали биринчи мартаба икки ҳароратдан фойдаланиб атомларнинг  $\sqrt{u_d^2}$  иссиқлик тебранишлар амплитудалари ва кристалл панжаранинг  $\sqrt{u_s^2}$  статик силжишлари алоҳида ажратиб аниқланди.

Шу вақтга қадар қарор топган нуқтаи назардан фарқли ўлароқ, қийин эрийдиган куб титан карбидининг гомогенлик соҳаларида ( $TiC_{0,70}$  -  $TiC_{0,97}$ ) атомларнинг иссиқлик тебранишларининг амплитудаси углерод атомларининг концентрацияси камайиши билан сезиларли ортиши кўрсатилган, бу эса металл-углерод (Me-C) атомлари орасидаги ўзаро таъсир кучларини камайиши натижасидир. Шунингдек, бунда атомларнинг

панжарадаги идеал ҳолатидан ўртача квадратик статик силжиши  $\overline{u_s^2}$  нинг ҳам ортиши кузатилади.

2. Икки ҳил ҳароратда атомларнинг иссиқлик тебранишларининг тўлиқ ўртача квадратик силжишининг ва иссиқлик тебранишлар амплитудасининг тажрибада аниқланган қийматлари орасидаги фарқ тенг эканлиги аниқланди:  $\overline{u^2} (T=300\text{K}) - \overline{u^2} (T=80\text{K}) \approx \overline{u_d^2} (T=300\text{K}) - \overline{u_d^2} (T=80\text{K})$ ; бу панжарада динамик ва статик бузилишларнинг аддитив қўшилишига оид назарий хулоса натижаси ва тасдиғидир.

3.  $\text{TiC}_x$  титан карбидининг гомогенлик соҳасида атомлар ЎКС нинг мураккаб концентрациявий боғланишда бўлиши аниқланди. Графикдаги  $0.49 < x < 0.65$  концентрациялар оралиғида карбиднинг фазавий ҳолати ва бошқа хоссаларининг ўзгариши билан корреляцияда бўлган ботиқлик углерод атомларининг тартибланиши учун шарт-шароитлар мавжудлигини кўрсатади. Углерод концентрациясининг янада камайишида ( $x < 0.50$ ) Ме-Ме боғланиш устун бўлиб, Ме-С ва С-С боғланишлар улушининг камайишига олиб келади. Бу ҳол атомлар иссиқлик тебранишлари амплитудасининг ошишига олиб келади. Ме-Ме атомлар орасидаги таъсир кучларининг устун келиши ўз навбатида ҳарорат пасайганда  $\delta$  – фазаси гомогенлик соҳасининг қуйи чегарасида  $\alpha$ -Тi ва катта концентрацияли  $\delta$  -фазаларига парчаланишига олиб келади. Бундай хулоса Тi-С системанинг мувозанатли ҳолат диаграммаси билан мос келади.

4. Нестихометрик титан карбидада углерод атомларининг тартибланиши атомларнинг ЎКСнинг камайишига олиб келиши аниқланган. Бунинг сабаби шундаки, бўш қолган октаэдрик тугун оралиқлари ўраб олган металл атомлари панжарадаги ўзининг идеал жойлашувидан силжийди (фазовий гуруҳ  $Fm\bar{3}m$ ), тартибсиз қотишмада бу статик силжишлар барча йўналишларда статистик равишда тақсимланади ва иссиқлик тебранишлари сифатида намоён бўлиб, атомлар тўла ЎКС қийматининг ортишига олиб келади. Углерод атомларининг тартибланишида статик силжишлар ҳам тартибланади ва улар  $Fd\bar{3}m$  фазовий гуруҳ доирасида тартибланган структуранинг симметриясига мувофиқ атомлар координаталарининг ўзгаришига олиб келади.

5. Биринчи марта  $\text{TiC}_{0.97}$ ,  $\text{TiC}_{0.88}$  ва  $\text{TiC}_{0.70}$  титан карбидларининг  $\theta$  Дебай ҳарорати намуналарнинг  $T_1 = 300\text{K}$  ва  $T_2 = 80\text{K}$  ҳароратларида нейтронлар дифракцияси усули билан аниқланган. Ушбу карбидларнинг аниқланган Дебай ҳарорати ёрдамида иссиқлик сиғими  $C_V$  ҳисоблаб чиқилди.  $T = 300\text{K}$  ҳароратда  $\text{TiC}_x$  титан карбидининг иссиқлик сиғими  $x = 0.70 \div 0.97$  интервал оралиғида углерод концентрациясининг камайиши билан  $29.40\text{ Ж/мол}\times\text{K}$  дан  $34.00\text{ Ж/мол}\times\text{K}$  гача ва  $T = 80\text{K}$  ҳароратда  $3.08\text{ Ж/мол}\times\text{K}$  дан  $8.20\text{ Ж/мол}\times\text{K}$  гача сезиларли равишда ортади.  $T = 80\text{K}$  ҳароратда хона ҳароратига нисбатан иссиқлик сиғимининг (барча ўрганилаётган намуналар учун ўртача  $\approx 88\%$ ) камайиши кўрсатилган.

6. Нейтронлар дифракцияси усули билан аниқланган  $\theta$  Дебай ҳарорати орқали  $300\text{-}3000\text{K}$  ҳарорат оралиғида Нейман-Копп формуласидан титан

карбидининг моляр иссиқлик сифими  $C_V$  ҳисобланган. Дебай яқинлашувида Нейман-Копп формуласи  $\sim 1500$  К юқори ҳароратларда титан карбидининг иссиқлик сифимининг температурага боғланиш қонуниятини тушунтириб бера олмаслиги аниқланган.

7.  $TiC_{0.97}$  титан карбиди  $C_V$  иссиқлик сифимининг юқори ҳароратга боғлиқлик қонуниятини аниқланди. 300-3000 К ҳарорат оралиғида  $C_V$  нинг юқори ҳароратларга боғланиш графигини тасвирлаш мумкин бўлган эмпирик формула таклиф этилди. Таклиф этилган формулада юқори ҳароратларда ( $T > \theta$ ) Нейман-Копп қонунини  $C_V$  учун ифодалайдиган формулага фон-фон сочилишидан келиб чиққан  $n_s$  кўзғалиш даражасини ва  $R$  доимийга кўпайтмасидан иборат тузатма қўшилиши керак.  $n_s$ , 300-3000 К ҳароратлар оралиғида  $n_s = 0, 1, 2, 3$  қийматларни қабул қилади. Бундай боғланиш кристалл ички энергиясининг квантланиш эффеқтидан келиб чиқади.

8. Биринчи маротаба, куб титан карбиди мисолида, куб сингониясига эга кристалларнинг механик ва термофизик хусусиятларини ўрганиш учун нейтронструктуравий таҳлилнинг имкониятлари намоиш этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017.FM/Т.33.01 ПО  
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ  
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ, АСТРОНОМИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ,  
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

---

**ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ**

**ПАРПИЕВ АДХАМЖОН СОБИРЖАНОВИЧ**

**СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОЕ СМЕЩЕНИЕ АТОМОВ В  
КУБИЧЕСКОМ КАРБИДЕ ТИТАНА  $TiC_x$  В ОБЛАСТИ  
ГОМОГЕННОСТИ**

**01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам**

**Ташкент–2019**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2018.1.PhD/FM179.**

Докторская диссертация выполнена в Институте ядерной физики Академия наук Республики Узбекистан.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета ([www.inp.uz](http://www.inp.uz)) и на Информационно-образовательном портале «Ziyonet» ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)).

**Научный руководитель:** **Хидиров Ирсали**  
доктор физико-математических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Ибрагимова Эльвира Меметовна**  
доктор физико-математических наук

**Пайзуллаханов Мухаммаде-Султанхан Саидвалиханович**  
кандидат физико-математических наук

**Ведущая организация:** **Ташкентский Государственный технический университет имени Ислама Каримова**

Защита диссертации состоится « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 года в \_\_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.FM/T.33.01 при Институте ядерной физики, Астрономическом институте, Национальном университете Узбекистана (Адрес: 100174, г. Ташкент, пос. Улугбек, ИЯФ. Тел.: (+99871) 289-31-18; факс: (+99871) 289-36-65; e-mail: [info@inp.uz](mailto:info@inp.uz)).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института ядерной физики (регистрационный номер \_\_\_\_), с диссертацией можно ознакомиться в ИРЦ (Адрес: 100214, г. Ташкент, поселок Улугбек, НУУз. Тел. (+99871) 289-31-19).

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.  
(Протокол рассылки № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2019 г.).

**М. Ю. Ташметов**  
председатель научного совета по присуждению  
ученых степеней, д.ф.-м.н., профессор

**Э.М. Турсунов**  
ученый секретарь научного совета по присуждению  
ученых степеней, д.ф.-м.н.,  
старший научный сотрудник

**И. Нуритдинов**  
председатель научного семинара  
при научном совете по присуждению  
ученых степеней, д.ф.-м.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время во всем мире кубический карбид титана переменного состава  $TiC_x$  благодаря таким свойствам, как тугоплавкость, высокая прочность и коррозионная стойкость в агрессивных средах широко применяется в современной технике, промышленности и медицине. В последнее время сильно нестехиометрический гранецентрированный кубический (ГЦК) карбид титана  $TiC_x$  нашел широкое применение, особенно в медицине, из-за устойчивости к воздействию биологической среды, отсутствия токсичности и канцерогенности, стойкости к усталостным разрушениям, способности биосовместиться с живым организмом, возможности получения модуля упругости близкого к модулю упругости костной ткани, невысокой себестоимости. Он используется для изготовления имплантантов для лечения различных видов травм и увечий различных частей человеческого организма.

На сегодняшний день проблеме изучения различных свойств карбида титана посвящено много работ. Однако, практически все эти работы, в основном, относятся к карбиду титана стехиометрического или вблизи стехиометрического состава. В связи с большим практическим значением нестехиометрических карбидов титана  $TiC_x$  в технике, промышленности и медицине особо важное значение имеет изучение влияния структурных вакансий на их механические и теплофизические свойства. Представляет особый интерес установление концентрационной зависимости амплитуды тепловых колебаний (АТК) и статического смещения атомов карбида титана  $TiC_x$  в области гомогенности. Так как амплитуда тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке определяется химическими связями между атомами, она является основным фундаментальным свойством и имеет определяющую роль в формировании механических, теплофизических, электрофизических и др. свойств. Знание амплитуды тепловых колебаний (АТК) атомов позволяет оценить температуры Дебая, низкотемпературную и высокотемпературную теплоемкости, упругие характеристики кристалла. Однако не были установлены концентрационная зависимость АТК и статическое смещение атомов в кубическом карбиде титана  $TiC_x$  во всей области гомогенности. Из вышесказанного вытекает, что определение концентрационной зависимости АТК, а также оценка на его основе теплофизических и механических свойств карбида титана  $TiC_x$  во всей области гомогенности является актуальной задачей физики твердого тела.

В нашей Республике уделяется большое внимание развитию экспериментальных и теоретических работ в области твердого тела и материаловедения на мировом уровне. В этом плане получены определенные результаты, в частности, показана возможность получения наноструктурированного карбида титана с высокими показателями эксплуатационных свойств. Улучшение эффективности исследований в этом направлении через применение инновационных технологий теоретических и прикладных исследований в области материаловедения имеет большое

значение и отражено в Стратегии<sup>1</sup> действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 гг.

Исследования, проведенные в данной диссертационной работе, соответствуют задачам, предусмотренным в Указах Президента Республики Узбекистан № УП–4512 от 1 марта 2013 года «О мерах по дальнейшему развитию альтернативных источников энергии», № УП-4947 от 2 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021 годы», Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП–2789 от 17 февраля 2017 года «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики.** Диссертационное исследование проведено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике Узбекистан II. «Энергетика, энерго- и ресурсосбережение».

**Степень изученности проблемы.** Работы по теоретическому и экспериментальному изучению равновесной фазовой диаграммы, физических и механических свойств карбида титана  $TiC_x$  проводились ведущими учеными мира, например российскими (А. И. Гусев, А. А. Ремпель, В. Н. Липатников, С. З. Назарова, Л. В. Зуева, Р. А. Андриевский, И. И. Спивак), корейскими (С. Н. Lee, Н. S. Shim, Y. N. Choi, J. S. Lee, M. R. Hwang), украинскими Г. В. Самсонов, И. Н. Францевич, А. В. Курдюмов, И. М. Винницкий) и другими.

Ими были построена равновесная фазовая диаграмма системы Ti-C, обнаружены фазовые превращения типа порядок-беспорядок, показана корреляция электрических свойств и магнитных свойств с фазовыми превращениями типа порядок-беспорядок, сверхпроводимость при температуре  $T=4.2$  К, была установлена концентрационная зависимость параметра решетки в широкой области гомогенности  $x = 0.47 \div 1.0$ .

Некоторые узбекские ученые (И. А. Каримов, В. Т. Эм, М. Каланов, И. Хидиров, М. Ю. Ташметов, А. Эмиралиев, Ф. Файзуллаев) смонтировали нейтронные дифрактометры на горизонтальных каналах ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУ и создали в Республике один из малочисленных нейтронографических центров мира. Их исследования внесли большую ясность в равновесные фазовые диаграммы карбидов переходных металлов IV-V групп. Впервые ими были обнаружены новые фазовые превращения типа порядок-беспорядок в метастабильном состоянии, их влияние на электро- и теплофизические свойства, применена дифракция нейтронов для определения среднеквадратичного смещения атомов в кубических кристаллах.

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 07 февраля 2017 г.

Однако не было ни одного систематического и целенаправленного исследования по определению среднеквадратичного смещения (СКС) атомов карбида титана  $TiC_x$  в широкой области гомогенности и отдельному определению динамических и статических искажений кристаллической решетки карбида титана. Такие данные дали бы ценную информацию по динамике решетки карбида титана и для оценки на ее основе теплофизических и механических характеристик  $TiC_x$ .

**Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация.** Диссертационная работа выполнялась в рамках научно-исследовательских проектов Института ядерной физики АН РУз по темам: Ф2-ФА-Ф065 «Термо- и радиационно-стимулированные явления в твердых растворах замещения и внедрения» (2007-2011 гг.), Ф2-ФА-Ф119 «Изучение закономерностей образования термо- и  $\gamma$ -радиационно-стимулированных кристаллических структур сплавов внедрения на основе Ti методом дифракции нейтронов» (2012-2016 гг.), ОТ-Ф2-22 «Развитие теории тепловых колебаний атомов в кристаллах» (2017-2020 гг.)

**Целью исследования** является выявление закономерности концентрационной зависимости среднеквадратичного смещения атомов в карбиде титана  $TiC_x$  во всей области гомогенности ( $x=0.33 \div 0.97$ ) методом дифракции нейтронов.

**Задачи исследования:**

приготовление и гомогенизация, а также аттестация образцов карбида титана  $TiC_x$  в широкой области гомогенности ( $x=0.33 \div 0.97$ );

съемка нейтронограмм образцов на нейтронном дифрактометре с надлежащими условиями для определения величины СКС атомов в образцах;

нейтроноструктурный анализ образцов по полученным нейтронограммам методом полнопрофильного анализа Ритвелда;

определение величины полных (динамических + статических) среднеквадратичных смещений атомов карбида титана  $TiC_x$  во всей области гомогенности по данным нейтроноструктурного анализа при комнатной температуре ( $T_1=300$  К) и при температуре жидкого азота ( $T_2 = 80$  К);

разделенное определение динамического (амплитуды тепловых колебаний) и среднеквадратичного статического смещения атомов в карбиде титана  $TiC_x$  для составов  $x= 0.70 \div 0.97$  при температурах  $T_1= 300$  К и  $T_2 = 80$  К;

установление и интерпретация закономерности концентрационной зависимости СКС атомов в карбиде титана в области гомогенности;

оценить теплофизические и механические характеристики карбида титана на основе полученных данных;

**Объектом исследования** является среднеквадратичное смещение (амплитуда тепловых колебаний и статическое смещение) атомов в кристаллах.

**Предметом исследования** является концентрационная зависимость среднеквадратичного смещения (амплитуды тепловых колебаний и стати-



ческого смещения) атомов в карбиде титана  $TiC_x$  в области гомогенности ( $x=0.33 \div 0.97$ ).

**Методы исследования.** Изучение структуры карбидов титана проводилось методом дифракции нейтронов и для нейтроноструктурного анализа использовались программы полнопрофильного анализа дифрактограмм “Fullprof”-1981 и “Fullprof”-2013, которые рекомендованы Международным Обществом Кристаллографов.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

установлена концентрационная зависимость среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана  $TiC_x$  в области гомогенности, ( $x=0.33 \div 0.97$ ) она имеет сложный характер и коррелирует с фазовыми превращениями и концентрационной зависимостью удельного электросопротивления и магнитной восприимчивости в области гомогенности;

определены механические и теплофизические характеристики карбида титана  $TiC_x$  в интервале концентрации ( $x = 0.70 \div 0.97$ );

впервые на примере кубического карбида титана продемонстрированы возможности нейтроноструктурного анализа для изучения механических и теплофизических характеристик кристаллов кубической сингонии;

установлена высокотемпературная зависимость теплоемкости  $C_V$  карбида  $TiC_{0.97}$  и предложена эмпирическая формула, описывающая наблюдаемую высокотемпературную зависимость  $C_V$  в интервале температур 300 - 3000.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

определена температура Дебая в карбиде титана  $TiC_x$  для составов  $x = 0.70, 0.80$  и  $0.97$  при комнатной температуре и при температуре жидкого азота;

установлено, что при  $T=80$  К температура Дебая уменьшается от 25 % до 40 % в зависимости от концентрации;

раздельно определены амплитуда тепловых колебаний атомов  $\sqrt{u_d^2}$  и величина статических искажений  $\sqrt{u_s^2}$  кристаллической решетки  $TiC_x$  для составов  $x = 0.97, 0.88$  и  $0.70$  при температурах  $T=300$  К и  $T=80$  К;

экспериментально показано, что для значений полного среднеквадратичного смещения и амплитуды тепловых колебаний атомов при двух температурах хорошо выполняется равенство:  $\overline{u^2}$  (300 К) -  $\overline{u^2}$  (80 К)  $\approx \overline{u_d^2}$  (300 К) -  $\overline{u_d^2}$  (80 К);

установлено, что при упорядочении атомов углерода в нестехиометрическом  $TiC_x$  уменьшается СКС атомов из-за того, что атомы металла, образующие октаэдрические междуузлия, не занятые атомами углерода в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , смещены из своих идеальных положений, которые при упорядочении приводят к изменению координаты атомов в соответствии с симметрией упорядоченной структуры, описываемой в рамках пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ .

**Достоверность результатов исследования** обосновывается использованием ядерного метода исследования конденсированного состояния и основных положений теории рассеяния нейтронов на кристаллах; современной программы польнопрофильного анализа дифрактограмм “Fullprof” (за 1981 и 2013 г.) для расчетов нейтронограмм; тщательной обработкой результатов экспериментов; согласованием выводов с основными положениями теории тепловых колебаний решетки; соответствием результатов литературным данным; не противоречащими существующим современным представлениям физики твердого тела выводами.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Зависимость СКС атомов карбида титана  $TiC_x$  от содержания углерода в области гомогенности ( $x = 0.33 \div 0.97$ ), отдельно определенные среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний и среднеквадратичное статическое смещение атомов, значения механических и теплофизических характеристик для составов  $x = 0.70; 0.88; 0.97$  как при комнатной температуре, так при температуре жидкого азота относились к плохо изученной области физики тугоплавких сплавов. Научная значимость результатов состоит в том, что полученные новые экспериментальные данные восполняют этот пробел и могут быть использованы для развития существующих и разработки новых концепций теории тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке твердого тела.

Практическая значимость исследования определяется тем, что полученные результаты позволяют прогнозировать и целенаправленно регулировать теплофизические и механические характеристики в технике и медицине широко используемого карбида титана  $TiC_x$  в его области гомогенности в интервале концентрации  $x = 0.33 - 0.97$ . СКС атомов и температура Дебая, являются фундаментальными характеристиками материалов, через них можно определить ряд других характеристик, в том числе упругие и теплофизические характеристики. Результаты могут быть использованы для расчетов ряда динамических характеристик карбидов титана в области их гомогенности. Впервые определенные значения и концентрационная зависимость амплитуды тепловых колебаний атомов и температуры Дебая как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, послужат справочными данными для технологов и материаловедов в области тугоплавких конструкционных материалов и физики твердого тела.

**Внедрение результатов исследования.** На основе полученных результатов по исследованию среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана  $TiC_x$  в области гомогенности:

установленная концентрационная зависимость среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана  $TiC_x$  в области гомогенности, а также впервые продемонстрированные возможности нейтроноструктурного анализа для изучения теплофизических и механических характеристик кристаллов кубической сингонии на примере карбида титана  $TiC_x$  были использованы при выполнении фундаментального проекта ФА-Ф2-

Ф070+Ф075 “Исследования специфических электрических, тепловых и механических свойств реакторных материалов и высокотемпературных сверхпроводников” (Письмо Академии наук Республики Узбекистан № 2/1255-1480 от 17 мая 2019 г.). Использование результатов позволило определить амплитуду тепловых колебаний, статическое смещение атомов и температуру Дебая в реакторных конструкционных материалах (кубических алюминиевых сплавах САВ-1 и АМГ-2) до и после реакторного облучения различными дозами, а также зависимость среднеквадратичного смещения атомов от концентрации примесей Mg, Cu, Mn, Fe;

установленная высокотемпературная зависимость теплоемкости  $C_V$  карбида  $TiC_{0.97}$  и предложенная эмпирическая формула, описывающая наблюдаемую высокотемпературную зависимость  $C_V$  в интервале температур 300 - 3000 К, а также вывод о том, что внутренняя энергия кристалла квантована до температуры плавления использованы в Научно-техническом центре «ГАТА» (Письмо Научно-технического центра «ГАТА» № 258 от 24 мая 2019 г., г. Саров, Россия). Использование результатов позволили разработать технологию конструкционных материалов на основе титана с необходимой высокотемпературной теплоемкостью, которые будут использованы в ядерной энергетике.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследований были обсуждены на 12 Международных и Республиканских конференциях и Международных школах.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликованы 22 работы, в том числе 10 статей в периодических изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации, из них 5 статей в зарубежных журналах.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 123 страницы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснованы актуальность и востребованность проведённых исследований. Показана связь исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий в Республике. Обсуждена степень изученности проблемы, определены цель и задачи диссертации, новизна, научная и практическая значимость результатов исследования. Приведены краткие сведения об апробации работы, а также об объеме и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Фазовые превращения, физические и механические свойства карбида титана  $TiC_x$  в области гомогенности**» приводится обзор литературных данных о кристаллической структуре и фазовых превращениях, а также о результатах исследований теплофизических и механических свойств карбида титана  $TiC_x$  в области

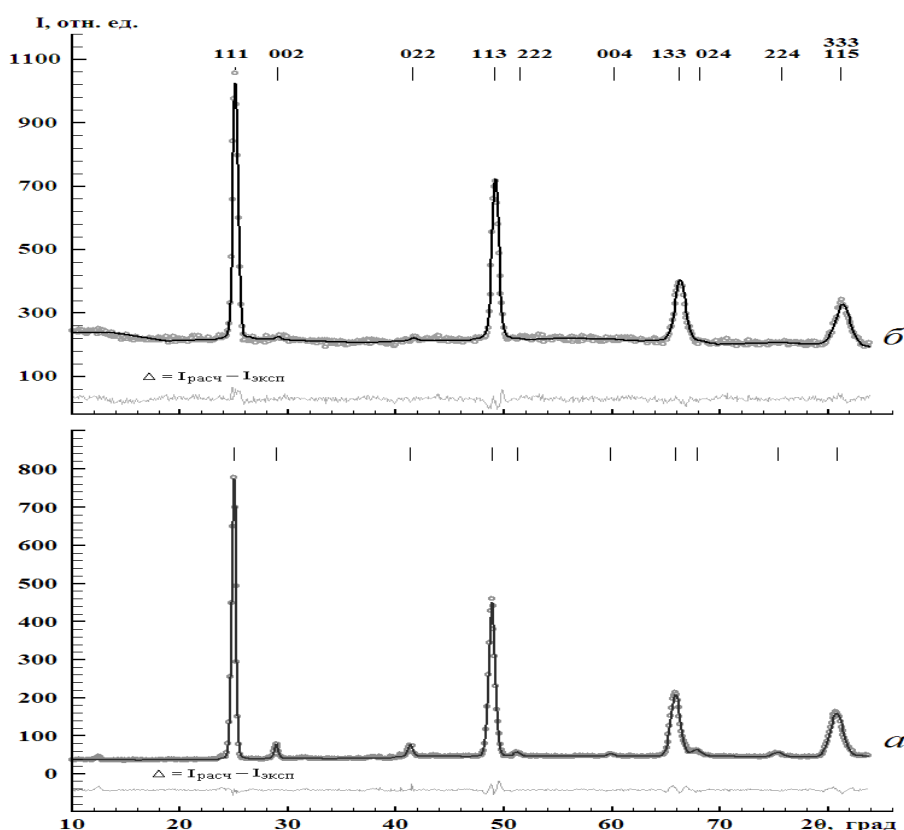
гомогенности. На основе анализа литературных данных сформулированы постановка задачи, цель и задачи исследования.

Вторая глава «**Методика эксперимента и расчёта кристаллической структуры**» посвящена выбору метода исследования и расчёта среднеквадратичного смещения атомов из данных нейтроноструктурного анализа. Приведены сведения о приготовлении и аттестации исследуемых образцов. Информацию о среднеквадратичном смещении атомов в кристаллах непосредственно можно получить по ослаблению интенсивностей дифракционных максимумов на дифрактограммах рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. В качестве основного метода исследования выбрана дифракция нейтронов. Это связано с преимуществами дифракции нейтронов по сравнению с другими дифракционными методами. Преимущества нейтронографического метода связаны с тем, что амплитуда рассеяния нейтронов не зависит от угла отражения, поглощение незначительно и его влиянием можно пренебречь, несущественен эффект экстинкции. Амплитуда когерентного рассеяния нейтронов на ядрах не зависит от атомного номера, и рассеивающим центром является атомное ядро, а не электронная оболочка. Все перечисленные факторы повышают точность и достоверность определения СКС атомов в кристалле. Для регистрации дифрагированных нейтронов используются десять спаренных гелиевых счетчиков марки СМ - 16. Счетчики подобраны так, что они все имеют весьма близкие вольтамперные характеристики и одинаковое плато. Электрическая часть установки питается напряжением через высокотемпературный стабилизатор. Установка снабжена мониторным трактом, который строго контролирует постоянный поток монохроматизированных нейтронов, падающих на исследуемый образец. Для уменьшения влияния фона экспериментального зала вся установка окружена защитными блоками. Работа дифрактометра автоматизирована персональным компьютером РС-4. Нейтронограмму образцов снимали в интервале углов Брэгга  $2\theta = 10^0 - 90^0$  с шагом  $6'$  со сканированием при экспозиции 300 с в каждой точке. В указанном интервале количество измеряемых точек 800. До и после съемки каждой нейтронограммы исследуемых образцов снимая нейтронограмму контрольного образца поликристалла Ni, определяли стабильность работы дифрактометра и воспроизводимость результатов. Стабильность работы дифрактометра и воспроизводимость нейтроноструктурного анализа высоки. Тем не менее, каждую нейтронограмму снимали по три раза для контроля случайной ошибки. Результаты каждого измерения практически были идентичными в пределах 2- 3 %. Отжиг образцов проводили в вакуумной печи типа СШВЛ – 0.6.2/16 при вакууме не хуже  $5 \times 10^{-5}$  мм рт. ст. Закалку образцов проводили в печи SNOL в откачанных и запаянных кварцевых ампулах. Режим термообработки зависел от задачи исследования.

СКС атомов в карбиде титана  $TiC_x$  определяли как линейным методом наименьших квадратов, так и нелинейным методом полнопрофильного анализа нейтронограмм, который рекомендован Международным Обществом Кристаллографов и сравнивали результаты, полученные двумя различными

методами. Сущность метода полнопрофильного анализа дифрактограммы заключается в том, что проводится минимизация факторов расходимости экспериментальных данных от рассчитанных по предложенной модели по полному профилю нейтронограммы ( $R_p$ ), по весам каждой точки ( $R_{WP}$ ), по интенсивностям Брэгговских отражений ( $R_{Br}$ ).

Согласно рентгенофазного и нейтроноструктурного анализа полученные образцы были однофазными и однородными, и их кристаллическая структура описывается в рамках пространственной группа (пр. гр.)  $Fm\bar{3}m$ . На рис.1. для примера приведены нейтронограммы образцов  $TiC_{0.97}$  и  $TiC_{0.33}$ .



**Рис. 1. Нейтронограмма карбидов титана  $TiC_{0.97}$  (а) и  $TiC_{0.33}$  (б), точки - экспериментальная, сплошная линия – расчетная,  $\Delta$  - разность экспериментальных и расчетных значений интенсивностей. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера  $hkl$  в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$**

Образцы карбида титана  $TiC_x$  в интервале концентраций  $x= 0.97, 0.88$  были приготовлены методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в Институте структурной макрокинетики РАН. Другие образцы карбида титана в интервале составов 0.33 - 0.70 приготовлены нами методом спекания в вакууме  $P = 1.33 \times 10^{-3}$  Па. В качестве исходных материалов использовали мелкодисперсный порошок углерода марки “очень чистый” и порошок титана марки ПТЭМ-1, содержащий,

согласно данным химического анализа, следующие элементы (в мас. %): 99.76 Ti, 0.03 N, 0.03 C, 0.08 Fe, 0.04 Si, 0.06 Cl, 0.28, O<sub>2</sub>. Химический анализ делали в Институте Неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова с точности 0.3 %. Средний размер частиц порошков  $r = 40$  мкм.

В третьей главе «**Определение среднеквадратичного смещения атомов в карбидах титана TiC<sub>x</sub> в области гомогенности**» приводятся результаты раздельного определения среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний и статического смещения атомов по ослаблению интенсивностей нейтронодифракционных данных из-за теплового колебания атомов в решетке. Для раздельного определения динамических и статических искажений атомов нейтронограммы образцов снимали в криостате сначала при комнатной температуре ( $T = 300$  К), а затем при температуре жидкого азота ( $T=80$  К). При указанных двух температурах в симметрии кристаллов изменение не наблюдалось, а наблюдается только изменение теплового фактора из-за разности температур, что позволило раздельно определить динамическое и статическое искажения решетки. Для сплавов TiC<sub>x</sub> со структурой типа NaCl экспериментальная интенсивность дифракционных максимумов имеет следующий вид:

$$I_{эксн} = K[b_{Ti} \pm xb_c]^2 \exp\left(-2B \times \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}\right) = KI_0 \exp\left(-2B \times \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}\right), \quad (1)$$

где  $b_{Ti}$  -,  $b_c$  – амплитуда когерентного рассеяния нейтронов на ядрах атомов Ti и C, соответственно;  $x$ - концентрация углерода;  $K$  – коэффициент, зависящий от геометрии прибора и образца;  $I_0$  - интенсивность дифракционной картины с неподвижными атомами в узлах кристаллической решетки;  $\lambda$  – длина волны нейтронов;  $\varphi$  – угол Брэгга;  $B$  – тепловой фактор, определяющий следующим выражением:

$$B=(8\pi^2 \overline{u^2}/3)\sin^2\varphi/\lambda^2, \quad (2)$$

где  $\overline{u^2}$  – полное среднеквадратичное смещение атомного комплекса, состоящего из динамического  $\overline{u_d^2}$  и статического  $\overline{u_s^2}$  искажений решетки:

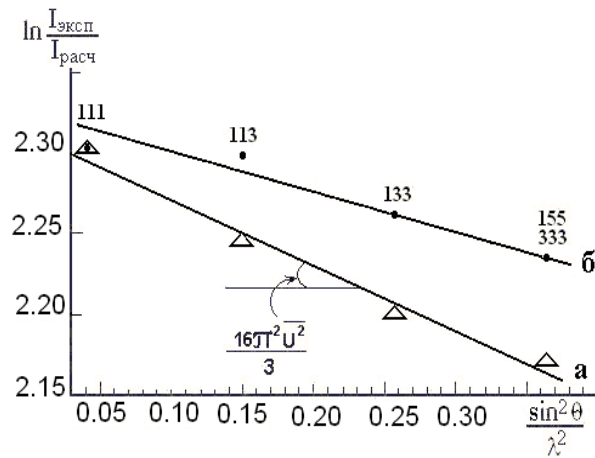
$$\overline{u^2} = \overline{u_d^2} + \overline{u_s^2}, \quad (3)$$

Из выражения (1) видно, что уравнение

$$\ln\left(\frac{I_{эксн}}{I_0}\right) = K + 2B \times \sin^2\varphi/\lambda^2 \quad (4)$$

есть линейная функция от  $\sin^2\varphi/\lambda^2$ . Построив график зависимости  $\ln\left(\frac{I_{эксн}}{I_0}\right)$  в функции  $\sin^2\varphi/\lambda^2$  как при комнатной температуре, так и при температуре  $T =$

80 К, (рис. 2), по наклону прямой методом наименьших квадратов можно определить тепловой фактор  $2B$ , а затем по соотношению (2) определили полные СКС  $\overline{u^2}$  в  $\text{TiC}_x$  для составов  $x = 0.97, 0.88$  и  $0.70$ , которые приведены в табл. 1.



**Рис. 2. Зависимость  $\ln\left(\frac{I_{\text{эксп}}}{I_o}\right)$  от  $\frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}$  для карбида  $\text{TiC}_{0.97}$ . Над точками указаны индексы Миллера  $hkl$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ )**

Дифракционный метод отдельного определения величин  $\sqrt{u_d^2}$  и  $\sqrt{u_s^2}$  основан на том обстоятельстве, что величина  $\sqrt{u_d^2}$  зависит от температуры (в противоположность величине  $\sqrt{u_s^2}$ , которая не меняется с температурой).

**Таблица 1**

**Полные, динамические СКС атомов (в  $\text{Å}$ ), при температурах  $T_1 = 300$  К и  $T_2 = 80$  К и статические смещения атомов (в  $\text{Å}$ ) в карбидах титана**

Образец	$\sqrt{u^2}$		$\sqrt{u_s^2}$	$\sqrt{u_d^2}$		$\sqrt{\Delta u^2} \approx \sqrt{\Delta u_d^2}$
	$T_1$	$T_2$		$T_1$	$T_2$	
$\text{TiC}_{0.97}$	0.084	0.075	0	0.084	0.075	0.038
$\text{TiC}_{0.88}$	0.104	0.086	0.022	0.101	0.083	0.057
$\text{TiC}_{0.70}$	0.126	0.102	0.042	0.119	0.093	0.074

Как известно из теории тепловых колебаний атомов в кристалле среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов определяется следующим выражением:

$$\overline{u_d^2} = \frac{\kappa T}{m} \int_0^\infty \frac{g(\omega)}{\omega^2} d\omega + \frac{\hbar^2}{4m\kappa T}, \quad (5)$$

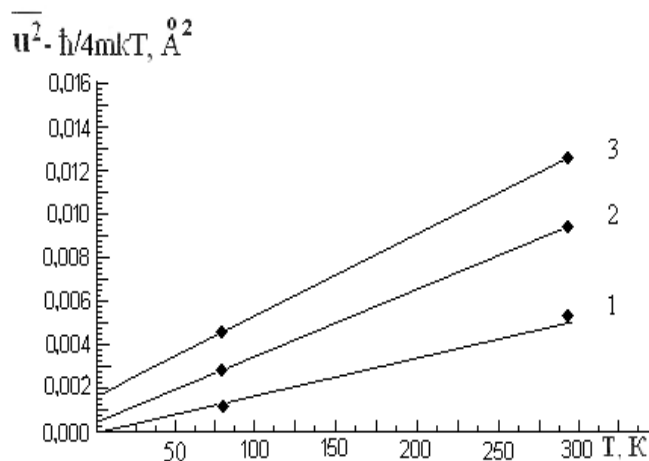
где  $m$  - средняя масса атомов сплава,  $g(\omega)d\omega$  - число колебаний с частотой  $\omega$ ,  $\omega+d\omega$ , причем  $g(\omega)$  нормирована таким образом, что выполняется условие:  $\int_0^{\infty} g(\omega)d\omega = 3$ . Согласно выражениям (3) и (5) для полного СКС получим, что

$$\overline{u^2} = \overline{u_d^2} + \overline{u_s^2} = A \frac{\kappa\Gamma}{m} + \frac{\hbar^2}{4m\kappa\Gamma} + \overline{u_s^2}, \quad (6)$$

где  $A = \int_0^{\infty} \frac{g(\omega)}{\omega^2} d\omega$  не зависит от температуры. Для определения статических и тепловых смещений атомов строится график, по оси ординат которого откладывается величина

$$\overline{u^2} - \frac{\hbar^2}{4m\kappa\Gamma} = \frac{A\kappa\Gamma}{m} + \overline{u_s^2}, \quad (7)$$

а по оси абсциссы температура. График является прямой линией, наклон которой к оси абсцисс определяет величину  $A\kappa\Gamma/m$ , а отрезок, отсекаемый его от оси ординат, величину  $\overline{u_s^2}$  (рис. 3). Величина  $\overline{u^2}$  определяется по графику уравнения (4) из эксперимента. Согласно этим графикам на рис. 3, для почти стехиометрического состава  $\text{TiC}_{0.97}$ , в пределах ошибок определения,  $\overline{u_s^2}$  оказалось равным нулю.



**Рис. 3. Зависимости  $\overline{u^2} - \frac{\hbar^2}{4m\kappa\Gamma}$  от  $\frac{A\kappa\Gamma}{m} + \overline{u_s^2}$  для карбидов  $\text{TiC}_{0.97}$  (1),  $\text{TiC}_{0.88}$  (2) и  $\text{TiC}_{0.70}$  (3)**

Значения  $\overline{u_s^2}$  для остальных карбидов приведены табл. 1. Зная значение  $\overline{u_s^2}$ , по формуле (3) определили  $\overline{u_d^2}$ . В табл. 1 также приведены величины  $\overline{u^2}$ ,

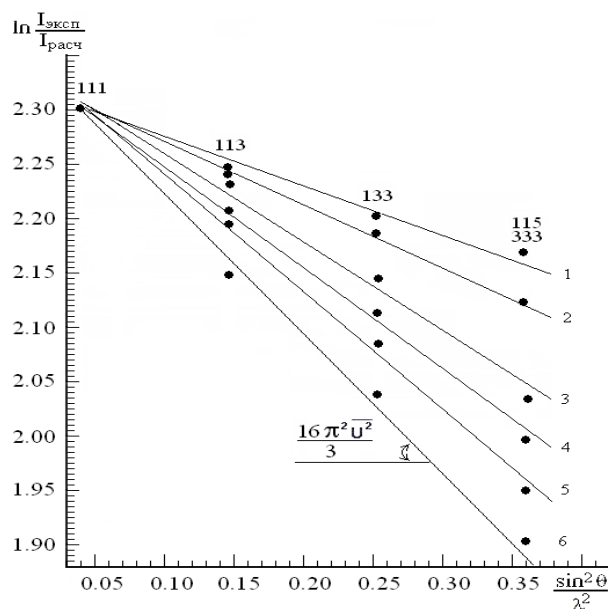


$\overline{u_d^2}$  как для комнатной температуры, так и при  $T = 80$  К. Как видно из табл. 1, с уменьшением концентрации углерода в сплаве увеличиваются значения  $\overline{u^2}$ ,  $\overline{u_d^2}$ ,  $\overline{u_s^2}$ . Увеличение  $\overline{u_s^2}$  объясняется тем, что при увеличении углеродных вакансий увеличивается статическое искажение решетки. Увеличение  $\overline{u^2}$  и  $\overline{u_d^2}$  объясняется уменьшением сил взаимодействия между атомами из-за оборванных связей Ti-C в результате уменьшения концентрации углерода из-за нестехиометрии. Этот результат оспаривает ранее установившееся убеждение о постоянстве динамических искажений в решетке  $TiC_x$  из-за его тугоплавкости. Поскольку  $\overline{u_s^2}$  не зависит от температуры, то из уравнения (3) для комнатной и  $T = 80$  К температуры вытекает равенство разностей полных СКС и динамических искажений при двух температурах:

$$\Delta \overline{u^2} = \overline{u^2} (300 \text{ К}) - \overline{u^2} (80 \text{ К}) = \overline{u_d^2} (300 \text{ К}) - \overline{u_d^2} (80 \text{ К}).$$

Следует отметить, что в эксперименте действительно это равенство выполняется (табл. 1).

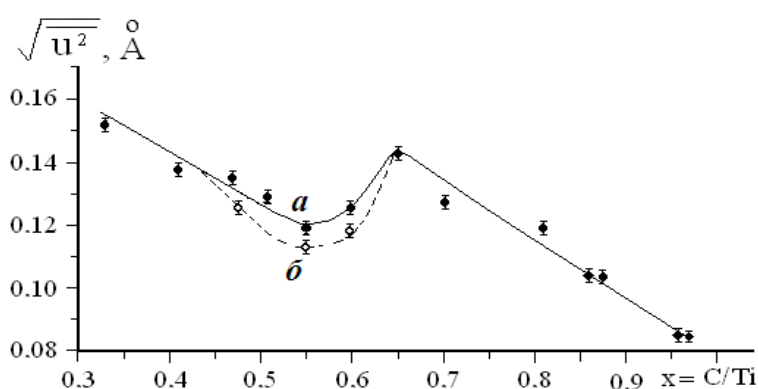
Далее определили концентрационную зависимость полного СКС атомов в неупорядоченных карбидах  $TiC_x$  во всей области гомогенности ( $x = 0.33 \div 0.97$ ). На рис. 4 представлены графики зависимости  $\ln(I_{\text{экс.}}/I_{\text{расч.}})$  от функции  $\sin^2\theta/\lambda^2$  согласно формуле (4) для  $TiC_x$  различных составов.



**Рис. 4. Зависимость  $\ln\left(\frac{I_{\text{экс.}}}{I_o}\right)$  от  $\frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}$  для ряда составов карбида титана  $TiC_x$ : 1- $TiC_{0.97}$ ; 2- $TiC_{0.88}$ ; 3- $TiC_{0.60}$ ; 4- $TiC_{0.47}$ ; 5- $TiC_{0.65}$ ; 6- $TiC_{0.33}$ . Над точками указаны индексы Миллера  $hkl$  соответствующих данным точкам отражающих плоскостей в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$**

Для построения данной зависимости использовали только дифракционные максимумы с нечетными индексами Миллера, так как интенсивности дифракционных максимумов с четными индексами были очень малы, которые могут вносить большие ошибки в результаты эксперимента. Для определения наклона прямых  $\ln(I_{\text{экс}}/I_{\text{расч}})$  в функции  $\sin^2\theta/\lambda^2$  использовали линейный метод наименьших квадратов. Полученные нами таким способом графики представлены на рис. 4. Эти величины нами также определены методом Ритвельда. Определенные нами СКС для составов  $x = 0.97, 0.88$  и  $0.65$  совпадают с литературными данными. Для остальных составов они определены нами впервые. СКС атомов также вычисляли для всех образцов на основе полученных значений тепловых факторов из полнопрофильного анализа нейтронограм, которые в пределах 2-3 % совпадают с данными, полученными методом наименьших квадратов. Следовательно, полученные экспериментальные значения СКС атомов карбида в области гомогенности можно считать достаточно достоверными.

Таким образом, СКС атомов в карбиде титана для составов в интервале  $x=0.33\div 0.60$  и для  $x=0.70$  нами определены впервые, и построена концентрационная зависимость полных СКС атомов во всей области гомогенности кубического карбида титана. Как видно из рис. 5, концентрационная зависимость СКС атомов в кубическом карбиде титана  $\text{TiC}_x$  в области гомогенности ( $0.33 \leq C/\text{Ti} \leq 0.97$ ) имеет сложный характер. СКС атомов в кубическом карбиде титана  $\text{TiC}_x$  в области гомогенности при уменьшении концентрации углерода сначала до концентрации  $C/\text{Ti}=0.65$  линейно растет, при дальнейшем уменьшении концентрации углерода в интервале  $0.47 < C/\text{Ti} \leq 0.65$  существенно уменьшается, образуя провал, а при дальнейшем – опять линейно растет.



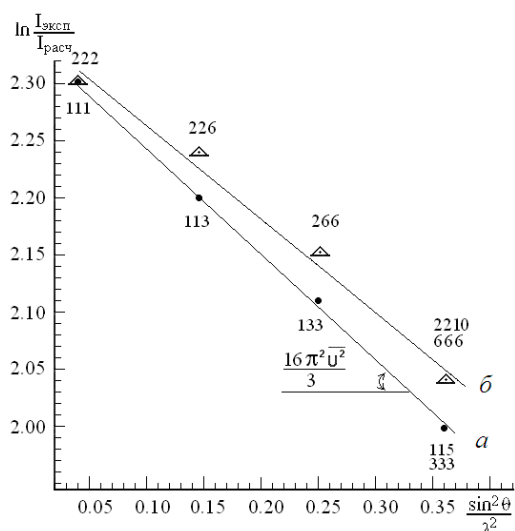
**Рис. 5. Зависимости среднеквадратичных смещений от содержания углерода в карбиде титана  $\text{TiC}_x$ , соответствующей температуре 1470 К (a) и температуре 920 К (б)**

Следует отметить, что согласно литературным данным в концентрационной зависимости удельного сопротивления, магнитной восприимчивости карбида титана  $\text{TiC}_x$  также в интервале концентраций углерода  $0.50 < x \leq 0.63$  наблюдается провал. Обнаруженный провал в

концентрационной зависимости среднеквадратичного смещения атомов соответствует области концентраций углерода, где происходит ряд фазовых превращений типа порядок-беспорядок при понижении температуры ( $T \leq 800$  °C). Обычно с увеличением дефектности углеродной подрешетки статические искажения решетки практически линейно растут. Следовательно, обнаруженная нелинейная зависимость СКС в карбиде титана в области гомогенности обусловлена изменением соотношения сил взаимодействий Me-Me, Me-C и C-C. В настоящее время гетеродесмичность связи (одновременное существование металлической, ковалентной и ионной связей) в фазах внедрения считается общепризнанной. Наибольшей долей ионной связи обладает стехиометрический состав. Можно предположить, что в ходе отклонения от стехиометрии в интервале концентрации  $0.97 \leq x < 0.65$  уменьшаются доли ионной Me-C и C-C связей при незначительном изменении доли ковалентной связи металл-углерод. Это приводит к увеличению амплитуды тепловых колебаний атомов углерода. По-видимому, преобладание сильной ковалентной связи между разноименными атомами (Me-C) в дальнейшем уменьшении концентрации углерода в интервале  $0.49 < x < 0.65$  приводит к уменьшению амплитуды тепловых колебаний атомов, как титана, так и углерода. Соответственно это приводит к уменьшению суммарной амплитуды тепловых колебаний атомного комплекса, а также к упорядочению системы при понижении температуры.

Далее нами изучено влияние упорядочения атомов углерода на величину СКС атомов. Для получения упорядоченных фаз карбида титана образцы отжигали при температурах 970 К + 920 К по 24 ч. Такой режим термообработки достаточен для получения упорядоченной  $\delta'$ -фазы (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) карбида титана  $TiC_{0.60}$ . При этом в интервале концентрации углерода  $0.33 \leq x \leq 0.47$  наблюдался распад карбида титана на кубическую упорядоченную  $\delta'$ -фазу карбида титана состава  $TiC_{0.49}$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) и  $\alpha$ -Ti, а при концентрациях  $TiC_{0.55}$  и  $TiC_{0.60}$  - образование упорядоченной фазы  $\delta'$ - $Ti_2C_{2x}$  со структурой, описываемой в рамках пр. гр.  $Fd\bar{3}m$  с координатами титана  $x = y = z = 0.247 \pm 0.001$  и т. д. в позициях 32 (e). Степень дальнего порядка определили согласно известной из теории упорядочения формуле:  $\eta = (p - x) / (1 - \nu)$ , где  $x$  - концентрация углерода  $p$  - вероятность заполнения октаэдрических позиций упорядочения 16 (c),  $\nu$  - относительная доля числа междоузлий типа 16 (c) и 16 (d). В упорядоченной фазе степень дальнего порядка была  $\eta_c = 0.73$ . В карбидах титана с большими концентрациями углерода фазовых изменений не наблюдалось. Эти результаты согласуются с равновесной фазовой диаграммой системы Ti-C. Для упорядоченных фаз наблюдается уменьшение наклона прямой линии  $\ln(I_{\text{экс}}/I_{\text{расч.}})$  в функции  $\sin^2\varphi/\lambda^2$  (рис. 6), что свидетельствует об уменьшении теплового фактора при упорядочении. Определение полного СКС атомов по наклонам показывает его уменьшение не менее, чем на 10 % (рис. 5, штриховая кривая б). При упорядочении атомов углерода в нестехиометрическом карбиде титана в интервале концентрации  $0.50 \leq x \leq 0.63$  уменьшается СКС атомов аналогично

известному в литературе уменьшению удельного электросопротивления и магнитной восприимчивости при упорядочении атомов углерода.



**Рис. 6. Зависимость  $\ln \left( \frac{I_{\text{эксп}}}{I_o} \right)$  от  $\frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}$  для неупорядоченного (а) и упорядоченного (б) карбида титана  $\text{TiC}_{0.47}$ . Под точками указаны индексы Миллера отражающих плоскостей  $hkl$  в рамках пр. гр.  $\text{Fm}\bar{3}m$  (а) и над точками прямой (б) - индексы Миллера пр. гр.  $\text{Fd}\bar{3}m$**

Уменьшение СКС атомов карбида титана при упорядочении можно объяснить тем, что атомы металла, образующие октаэдрические междуузлия, не занятые атомами углерода смещены из своих идеальных положений в гцк решетке. В неупорядоченном сплаве эти статические смещения статистически распределены по всем направлениям пр. гр.  $\text{Fm}\bar{3}m$ . Поэтому на дифракционной картине они проявляются также как и тепловые колебания, и при этом наблюдается завышенное значение полного СКС атомов. При упорядочении подрешетки неметалла будут упорядочиваться также и эти статические смещения. Теперь они, в соответствии с симметрией упорядочения пр. гр.  $\text{Fd}\bar{3}m$ , будут давать вклад в интенсивность когерентного рассеяния нейтронов. В результате в упорядоченной фазе  $\delta'$ - $\text{Ti}_2\text{C}_{2x}$  наблюдается смещение координаты атомов титана из идеального положения узлов гцк решетки  $x_{\text{уд.}} = y_{\text{уд.}} = z_{\text{уд.}} = 1/4$  и становятся равными  $x = y = z = 0.246 \pm 0.001$ .

В четвертой главе, называемой «**Определение теплофизических и механических характеристик карбида титана  $\text{TiC}_x$  на основе данных нейтроноструктурного анализа**», приводятся результаты расчета теплофизических и механических параметров карбида титана  $\text{TiC}_x$  на основе нейтроноструктурных данных. Поскольку нами отдельно определена амплитуда тепловых колебаний атомов в карбидах, то это позволяет определить температуру Дебая  $\theta$  на основе значений  $\overline{u_d^2}$  согласно следующей формуле теории тепловых нейтронов:

$$\theta = \frac{9\hbar^2}{k \cdot m \cdot u_d^2} \cdot \left[ \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right], \quad (7)$$

где  $\hbar$  - постоянная Планка,  $T$  - температура в К, при которой производятся измерения;  $k$ - постоянная Больцмана,  $m$  – средняя масса атомов в сплаве,  $\Phi(x)$  - протабулированная функция;  $x=\theta/T$  - отношение температуры Дебая к измеряемой температуре. При комнатной температуре для карбидов  $\text{TiC}_{0.97}$ ,  $\text{TiC}_{0.88}$  и  $\text{TiC}_{0.70}$  получили следующие значения  $\theta$  (в К): 860, 700, 590, соответственно. При температуре  $T= 80$  К для тех же составов получили значения  $\theta$  (в К): 520, 480, 440, соответственно. Она существенно уменьшается с уменьшением концентрации углерода, а также при понижении температуры. Ее уменьшение при понижении температуры оспаривает теоретическое утверждение в учебной литературе о слабой температурной зависимости температуры Дебая при криогенной температуре.

Пользуясь полученными нами значениями температуры Дебая рассчитаны молярная теплоемкость  $C_V$  карбида титана  $\text{TiC}_x$  для  $x= 0.70, 0.88$  и  $0.97$  при комнатной температуре по известной формуле Неймана-Коппа в дебаевском приближении для многокомпонентных кристаллов в интервале температуры  $0.10 < T/\theta \leq 0.50$ :

$$C_V = n3R \left( 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \right) = (1+x)3R \left( 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \right), \quad (8)$$

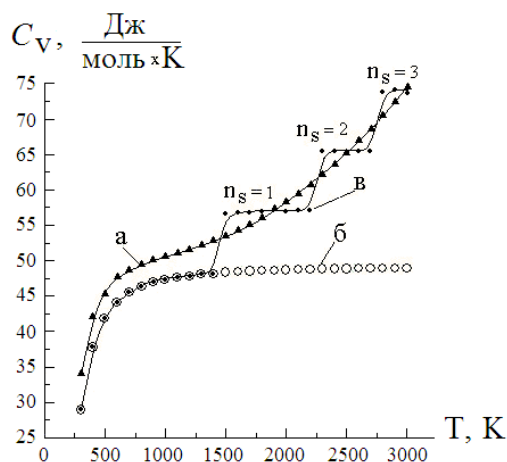
где  $n=(1+x)$  – количество атомов в элементарной ячейке.

Получены следующие результаты вычисления теплоемкости  $C_V$  для  $\text{TiC}_{0.97}$ ,  $\text{TiC}_{0.88}$  и  $\text{TiC}_{0.70}$  по формуле (в Дж/моль×К): 29.40; 34.12; 34.20, соответственно. С уменьшением концентрации углерода (с увеличением концентрации структурных вакансий) теплоемкость карбида титана  $\text{TiC}_x$  в интервале концентрации углерода  $x = 0.97 \div 0.70$  увеличивается (на 16 %). Далее нами определены  $C_V$  при температуре  $T = 80$  К, используя формулу, также вытекающую из теории теплоемкости для  $\text{TiC}_x$  в интервале низких температур  $0 < T/\theta \leq 0.10$ :  $C_V = (1+x)233.8R \left( \frac{T}{\theta} \right)^3$ . Концентрационная

зависимость теплоемкости при  $T= 80$  К имеет такую же тенденцию, какая наблюдается при  $T = 300$  К. Для  $\text{TiC}_{0.97}$ ,  $\text{TiC}_{0.88}$  и  $\text{TiC}_{0.70}$  получили следующие значения (в Дж/моль×К): 29.40; 34.12; 34.20, соответственно. Обращает внимание резкое уменьшение теплоемкости при  $T=80$  К по сравнению с теплоемкостью при  $T = 300$  К (в среднем на  $\approx 88$  %).

Далее мы рассчитывали температурную зависимость теплоемкости карбида титана в интервале температур  $T=300 \div 3000$  К в дебаевском приближении по формуле (8) и сравнивали с известными из литературы экспериментальными данными. Эти данные представлены в графическом виде на рис. 7. Поскольку карбид титана имеет гранецентрированную

кубическую (простую) структуру, то для его теплоемкости должна хорошо работать формула (8) в дебаевском приближении. Однако, как видно из рис. 7, для высокотемпературной теплоемкости карбида титана дебаевское приближение более-менее правильно работает только в интервале температур  $T = 300 \div 1400$  К с расхождением в среднем  $\approx 8$  %. При дальнейшем увеличении температуры это расхождение растет. Оно особенно быстро растет после температуры 1500 К. Начиная с температуры 2300 К, расхождение, составляя более 20 %, при 3000 К составляет 34 %. Таким образом, правило Неймана-Коппа, основанное на теории теплоемкости Дебая, с увеличением температуры неудовлетворительно объясняет экспериментальные данные, начиная с условия  $T/\theta \approx 1.77$ .



**Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости карбида  $\text{TiC}_{0.97}$ : а - по справочным данным, б - по данным, рассчитанным в дебаевском приближении, в - по данным, рассчитанным по формуле (9)**

Отметим, что в ряде работ для различных соединений также было установлено, что модель Дебая не описывает экспериментальные значения  $C_V$  выше температуры  $\sim 400$  К. При этом наблюдается существенно завышенное значение экспериментально установленной теплоемкости. Наблюдаемые расхождения, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Является общепризнанным фактом, что при низких и умеренных температурах в кристалле возникают гармонические колебания, соответствующие трем степеням свободы поступательного движения атомов. При этом степень возбуждения решетки равна степени свободы ее атомов 3. Однако повышение температуры приводит к увеличению амплитуды колебания атомов, как в одноатомной решетке, так и в решетке со сложным базисным элементом. В результате происходит фонон-фононное рассеяние с рождением новых частот, превышающих частоты Дебая, так как при этом становится возможной передача энергии от колебаний одной частоты к колебаниям другой частоты. Поскольку по высокотемпературной зависимости  $C_V$  наблюдаются аналогичные результаты как для двух атомной решетки карбида титана  $\text{TiC}_x$ , так и для одноатомной решетки Та, то можно предположить,

что частоты фонон-фононного рассеяния могут быть как акустическими, так и оптическими модами. Согласно теории Дебая, что в области высоких температур энергия решетки растет пропорционально температуре. Для одного моля кристалла:  $E_p = 3N_A kT = 3RT$ . Отсюда вытекает, что при высоких температурах  $C_V$  должна остаться постоянной. Однако, как наблюдается в экспериментах, при температурах  $T > \theta$   $C_V$  растет нелинейно (рис. 7., кривая а). По-видимому, следует предположить, что решетка при высоких температурах  $T \geq \theta$  тоже, как и при низких температурах, согласно принципу квантовой механики, может принимать только кратные значения энергии  $E_s = n_s RT$ , где  $n_s$  - степень термического возбуждения, ответственного за фонон-фононное рассеяние. Степень термического возбуждения принимает дискретные значения  $n_s = 1, 2, 3, \dots$ , соответствующие определенным температурам. Причем этот принцип квантования действует до температуры плавления. Исходя из этого соображения, формулу (8) для высокотемпературной теплоемкости для одного моля вещества предлагаем написать более в общем виде для соединений с количеством  $n$  атомов в его химической формуле в следующем виде

$$C_V = 3nR \left[ 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \right] + n_s R. \quad (9)$$

Если рассчитать теплоемкость по формуле (9), то наблюдается существенное уменьшение большого расхождения между ранее установленными экспериментальными данными температурной зависимости теплоемкости. По-видимому, в карбиде титана уже с температуры  $\sim 500$  К некоторое небольшое количество атомов имеют степень возбуждения  $n_s = 1$  и их количество постепенно растет до температуры 1780 К пока не все атомы имеют степень возбуждения  $n_s = 1$ . Судя по рис. 7, по-видимому, при температуре 1780 К количество термически возбужденных атомов со степенью возбуждения  $n_s = 1$  достигает максимального значения. Далее при повышении температуры один за другими постепенно возбуждаются атомы со степенью возбуждения  $n_s = 2$  и так далее. Таким образом, в интервале температур 500 – 1780 К  $n_s = 1$ , в интервале 2300 - 2700 К все атомы кристалла постепенно приобретают термическое возбуждение со степенью возбуждения  $n_s = 2$ , а в интервале температур 2800 – 3000 К ещё постепенно возбуждается  $n_s = 3$  (рис. 7.). В таком предположении получено хорошее согласие в интервале 1400 – 3000 К между значениями, полученными в литературе, и нами по формуле (9). Отметим, что при этом во всем температурном интервале расхождение  $\Delta C_V$  составляет в среднем 2.7 Дж/моль $\times$ К или  $\sim 5$  %. Принципиальное различие между формулой Неймана-Коппа (8) в Дебаевском приближении и формулой (9), предложенной нами в том, что в предложенную нами формулу при температурах  $T > \theta$  через каждый определенный температурный интервал добавляется величина  $R$  (для энергии  $RT$ ), умноженная на степень теплового возбуждения  $n_s$ , независимо

от деталей кристаллической структуры. В результате при различных интервалах температуры изменение теплоемкости имеет ступенчатый характер, соответствующий различному числу степени теплового возбуждения кристалла. Как видно из графиков (рис. 7.), экспериментально наблюдаемая высокотемпературная зависимость теплоемкости является гладкой кривой. В то же время температурная зависимость, определенная по формуле (9) имеет явно ступенчатый характер. При каждом увеличении  $n_s$  на единицу должен наблюдаться резкий скачок теплоемкости, рассчитанной по формуле (9). Однако, рост экспериментально наблюдаемой теплоемкости отстает от роста теплоемкости, определенной по формуле (9). Это можно объяснить тем, что согласно теории тепловых колебаний атомов в решетке, с увеличением температуры при определенной температуре все атомы кристалла сразу не переходят на соответствующую степень теплового возбуждения, а переходят постепенно. Обращает на себя внимание тот факт, что, чем выше температура, тем быстрее наступает термодинамическое равновесное состояние, соответствующее определенному термическому возбужденному состоянию по всему кристаллу (уменьшается длина отрезка линии, соответствующая определенному возбужденному состоянию, рис. 7.).

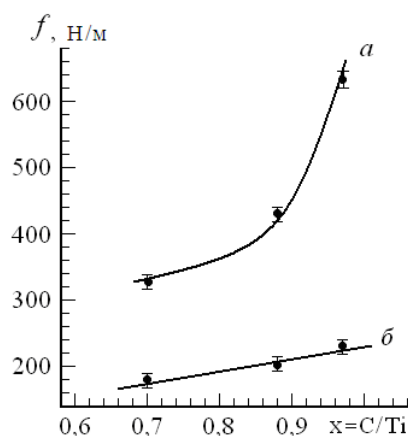
Нами также оценены для  $TiC_{0.97}$ ,  $TiC_{0.88}$ ,  $TiC_{0.70}$  температура плавления  $T_n$ , коэффициент термического расширения  $\alpha$ , коэффициент квазиупругой силы  $f$ , модуль Юнга  $E$  при  $T=300$  К и при  $T=80$  К согласно следующим известным из литературы формулам

$$\theta = 137\sqrt{T_n}(\bar{A}\sqrt[3]{V^2})^{-\frac{1}{2}}, \quad \theta = 19.37(\bar{A}\sqrt[3]{V^2}\alpha)^{-\frac{1}{2}}, \quad f = \frac{k^2}{\hbar^2} \cdot m\theta^2, \quad \theta = \frac{1.68 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{E}}{\sqrt[3]{\bar{A}} \cdot \sqrt[6]{\rho}},$$

где  $\bar{A}$  - средний молекулярный вес,  $V$  - средний молекулярный объем,  $m$  - средняя масса атомов в сплаве,  $\rho$  - рентгенографическая (нейтронографическая) плотность образца. На рис. 8. показана концентрационная зависимость  $f$ . Из рис. 8. видно, что  $f$  с уменьшением концентрации углерода уменьшается нелинейно при  $T=300$  К, а при  $T=80$  К линейно. Изменение  $f$  свидетельствует о существенном изменении межатомной силы взаимодействия в карбиде титана с уменьшением концентрации углерода и об уменьшении хрупкости (об увеличении пластичности) в ходе отклонения состава от стехиометрии  $Ti_1C_1$ . Что касается нелинейного характера  $f(x)$  при  $T=300$  К, то это можно объяснить не пропорциональным изменением соотношений различных видов (ионной, ковалентной и металлической) межатомной силы связи при отклонении состава от стехиометрии.

Анализируя литературу по данной тематике мы не нашли информацию по концентрационной зависимости коэффициента квазиупругой силы в карбиде титана  $TiC_x$ . Следовательно, эта величина для карбида титана  $TiC_x$  в области гомогенности впервые нами определена.

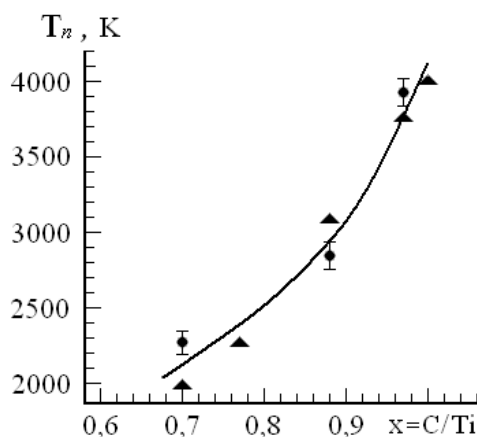




**Рис. 8. Концентрационная зависимость коэффициента квазиупругой силы в карбиде титана  $TiC_x$ : при  $T_1 = 300$  К (а) и  $T_2 = 80$  К (б)**

Интересная картина наблюдается в концентрационной зависимости  $f(x)$  при температуре жидкого азота  $T = 80$  К. Уменьшение значения коэффициента квазиупругой силы при температуре  $T = 80$  К понятно. Это можно объяснить тем, что уменьшение постоянной решетки и уплотнение атомов в кристаллической решетке приводит к уменьшению величины смещения атомов из своих идеальных положений. Результатом чего является повышение хрупкости твердого тела при криогенной температуре. Обращает внимание то, что при температуре  $T = 80$  К концентрационная зависимость становится линейной (рис. 8, б), что является следствием непропорционального уменьшения температуры Дебая при отклонении концентрации углерода от стехиометрии.

Концентрационные зависимости температуры плавления  $TiC_x$  представлены рис. 9.



**Рис. 9. Концентрационная зависимость температуры плавления кубического карбида титана  $TiC_x$ : ● -установленная через температуру Дебая, определенную на основе нейтроноструктурного анализа; ▲ - установленная согласно эмпирической закономерности  $T_{\text{плав.}} = 4000 \times x^2$**

Из рис. 9. видно, что температура плавления  $TiC_x$  с уменьшением концентрации углерода в интервале концентрации  $x = 0.97 \div 0.70$  тоже нелинейно уменьшается. Концентрационную зависимость карбида титана можно описывать следующей эмпирической квадратичной формулой:  $T_{пл.} = 4000 \times x^2$ , где  $x$  – концентрация углерода. Поскольку формула, связывающая температуру Дебая и модуль Юнга известна только для стехиометрического состава сплава мы оценили модули Юнга  $E$ , сдвига  $G$  и объемного сжатия  $B$  только для  $TiC_{0.97}$ . Они оказались равными 430, 180 и 240 ГПа, соответственно, а при  $T = 80$  К 158, 66 и 88 ГПа, которые хорошо согласуются с литературными данными, полученными механическим методом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов исследования, проведенного по теме «Среднеквадратичное смещение атомов в кубическом карбиде титана  $TiC_x$  в области гомогенности», представлены следующие выводы:

1. Впервые путем измерения нейтронограмм карбидов титана  $TiC_x$  для составов  $x = 0.70, 0.88$  и  $0.97$  при комнатной температуре и при температуре жидкого азота отдельно определены амплитуда тепловых колебаний  $\sqrt{u_d^2}$  и статическое смещение  $\sqrt{u_s^2}$  атомов при двух температурах.

Вопреки устоявшимся представлениям показано, что в области гомогенности тугоплавкого кубического карбида титана ( $TiC_{0.70}$  -  $TiC_{0.97}$ ) происходит существенное увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов с уменьшением концентрации атомов углерода, что является следствием уменьшения межатомных сил взаимодействия из-за уменьшения количества связей металл-углерод (Me-C). При этом наблюдается также увеличение величины среднеквадратичного статического смещения атомов  $\overline{u_s^2}$  из идеального положения в решетке.

2. Установлено, что разности между экспериментально определенными значениями полного среднеквадратичного смещения и среднеквадратичных амплитуд тепловых колебаний атомов при двух температурах равны:  $\overline{u^2} (T=300K) - \overline{u^2} (T=80K) \approx \overline{u_d^2} (T=300 K) - \overline{u_d^2} (T=80 K)$ , что является следствием и подтверждением теоретического утверждения о аддитивности динамических и статических искажений в решетке.

3. Установлена сложная концентрационная зависимость СКС атомов карбида титана  $TiC_x$  в области гомогенности. Наблюдаемый провал в интервале концентрации  $0.49 < x < 0.65$ , коррелирующий с фазовыми превращениями и другими свойствами, свидетельствует о предпосылке для упорядочения атомов углерода. Дальнейшее уменьшение концентрации углерода ( $x < 0.50$ ) приводит к уменьшению доли Me-C и C-C связей из-за уменьшения количества углерода, преобладанием металлической связи Me-Me, что приводит опять к увеличению амплитуды тепловых колебаний атомов. Преобладание сил взаимодействий между атомами Me-Me в свою

очередь приводит к распаду кубической  $\delta$  - фазы карбида титана на  $\alpha$ -Ti и кубической  $\delta$ -фазы с большей концентрацией углерода при понижении температуры на нижней границе области гомогенности. Такой вывод согласуется с равновесной фазовой диаграммой системы Ti-C.

4. Обнаружено, что упорядочение атомов углерода в нестехиометрическом  $TiC_x$  приводит к уменьшению СКС атомов. Это объясняется тем, что атомы металла, образующие вакантные октаэдрические междоузлия, не занятые атомами углерода, смещены из своих идеальных положений, в неупорядоченном сплаве эти статические смещения статистически распределены по всем направлениям в пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  и проявляются как тепловые колебания, приводя к завышенному значению полного СКС атомов. При упорядочении атомов углерода упорядочиваются также и статические искажения, и они приводят к изменению симметрии и координат атомов в соответствии с симметрией упорядоченной структуры, описывающейся в рамках пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ .

5. Впервые определена температура Дебая в карбидах титана  $TiC_{0.97}$ ,  $TiC_{0.88}$  и  $TiC_{0.70}$  при температурах  $T_1 = 300$  К и  $T_2 = 80$  К методом дифракции нейтронов. Через установленные температуры Дебая этих карбидов рассчитаны теплоемкости  $C_V$  по модели Дебая. Показано, что при температуре  $T_1 = 300$  К теплоемкость карбида титана  $TiC_x$  с уменьшением концентрации углерода в интервале  $x = 0.70 \div 0.97$  существенно увеличивается с 29.40 Дж/моль $\times$ К до 34.00 Дж/моль $\times$ К, а при температуре  $T_2 = 80$  К с 3.08 Дж/моль $\times$ К до 8.20 Дж/моль $\times$ К. Показано существенное уменьшение теплоемкости при температуре  $T = 80$  К (для всех исследуемых образцов в среднем на  $\approx 88$  %), чем при комнатной температуре.

6. Рассчитана молярная теплоемкость  $C_V$  карбида титана  $TiC_{0.97}$  по формуле Неймана-Коппа в дебаевском приближении в интервале температур 300-3000 К через температуру Дебая  $\theta$ , определенную методом дифракции нейтронов. Установлено, что формула Неймана-Коппа в дебаевском приближении не описывает температурную зависимость теплоемкости карбида титана выше температуры  $\sim 1500$  К.

7. Установлена высокотемпературная зависимость теплоемкости  $C_V$  карбида  $TiC_{0.97}$  и предложена эмпирическая формула, описывающая наблюдаемую высокотемпературную зависимость  $C_V$  в интервале температур 300 - 3000 К. В предложенной формуле при температурах  $T > \theta$  в формулу, описывающую закон Неймана-Коппа для  $C_V$  необходимо добавить член, состоящий из произведения универсальной постоянной  $R$  и степени возбуждения  $n_s$ , обусловленной фонон-фононным взаимодействием.  $n_s$  принимает дискретные значения  $n_s = 0, 1, 2, 3$  в интервале температур 300-3000 К. Такой член обусловлен эффектом квантования внутренней энергии кристалла.

8. Впервые на примере кубического  $TiC_x$  продемонстрированы возможности нейтроноструктурного анализа для изучения механических и теплофизических характеристик кристаллов кубической сингонии.

**SCIENTIFIC COUNCIL No.DSC.27.06.2017.FM/T.33.01 ON AWARD  
OF SCIENTIFIC DEGREES AT THE INSTITUTE OF NUCLEAR  
PHYSICS, ASTRONOMICAL INSTITUTE, NATIONAL UNIVERSITY OF  
UZBEKISTAN**

---

**INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS**

**PARPIYEV ADXAMJON SOBIRJANOVICH**

**ROOT-MEAN-SQUARE DISPLACEMENT OF ATOMS IN CUBIC  
TITANIUM CARBIDE  $TiC_x$  IN THE HOMOGENEITY REGION**

**01.04.07 – Condensed matter physics**

**DISSERTATION ABSTRACT  
of the doctor of philosophy (PhD) on physical and mathematical sciences**

**Tashkent – 2019**

**The theme of the dissertation of the doctor of philosophy (PhD) on physical and mathematical sciences was registered by the Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under No. B2018.1.PhD/FM179.**

The doctoral (PhD) dissertation was carried out at the Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation was posted in three (Uzbek, Russian, English (resume)) languages on the website of the Scientific Council at [www.inp.uz](http://www.inp.uz) and on the website of “Ziyonet” Information and Educational portal at [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).

<b>Scientific supervisor:</b>	<b>Xidirov Irsali</b> Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
<b>Official opponents:</b>	<b>Ibragimova Elvira Memetovna</b> Doctor of Physical and Mathematical Sciences  <b>Payzullaxanov Muxammade-Sultanxan Saidualixanovich</b> Candidate of Physical and Mathematical Sciences
<b>Leading organization:</b>	<b>Tashkent State technical university named after Islam Karimov</b>

The defense of the dissertation will be held on “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2019, at \_\_\_ at the meeting of the Scientific Council No.DSc.27.06.2017.FM/T.33.01 at the Institute of Nuclear Physics, Astronomical Institute, National University of Uzbekistan (Address: INP, Ulugbek settlement, 100124 Tashkent city. tel. (+99871) 289-31-18; fax (+99871) 289-36-65; e-mail: [info@inp.uz](mailto:info@inp.uz)).

The doctoral (PhD) dissertation can be looked through at the Information Resource Centre of the Institute of Nuclear Physics (registered under No.\_\_\_\_) Address: INP, Ulugbek settlement, 100124 Tashkent city. tel. (+99871) 289-31-19.

The abstract of dissertation was distributed on “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2019.  
(Registry record No. \_\_\_ dated “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2019.)

**M.Yu. Tashmetov**  
Chairman of the Scientific Council  
on Award of Scientific Degrees,  
D.Ph.-M.S., Professor

**E.M. Tursunov**  
Scientific Secretary of the Scientific Council  
on Award of Scientific Degrees,  
D.Ph.-M.S., Senior Researcher

**I. Nuritdinov**  
Chairman of the Scientific Seminar of the Scientific  
Council on Award of Scientific Degrees,  
D.Ph.-M.S., Professor

## INTRODUCTION (annotation of PhD dissertation)

**Topicality and relevance of the theme of the dissertation.** At present, throughout the world, cubic titanium carbide of variable composition  $TiC_x$  due to such characteristics as refractory property, high strength and corrosion resistance in corrosive media is widely used in modern technology, industry and medicine. In recent years, highly nonstoichiometric face-centered cubic (FCC) titanium carbide  $TiC_x$  is widely adopted, especially in medicine due to its resistance to influence of biological medium, non-toxicity and non-carcinogenicity, resistance to fatigue damage, possibility of obtaining a modulus of elasticity close to that of bone tissue, and low cost as well as because of its ability to biocompatibility with living organism. Therefore, it is used to make implants for treatment of various types of injuries and mutilations of various parts of human organism.

At present, a large number of works is dedicated to the studies of various properties of titanium carbide. Although, almost all of these studies are mainly related to stoichiometric or near-stoichiometric composition of titanium carbide. Due to a large practical significance of nonstoichiometric titanium carbides  $TiC_x$  in engineering, industry and medicine, it is particularly important to study the effect of structural vacancies on their mechanical and thermophysical properties. It is of particular interest to determine concentration dependence of the amplitude of thermal vibrations (ATV) and static displacement of titanium carbide atoms in the region of homogeneity. Knowledge of the amplitude of thermal vibrations (ATV) of atoms allows one to estimate the Debye temperature, low-temperature and high-temperature heat capacities, and elastic characteristics of the crystal because the amplitude of thermal vibrations of atoms in the crystal lattice determining bond between atoms is a fundamental property of the material as the chemical forces plays a decisive role in formation of mechanical, thermal and electrophysical and other properties. However, before this dissertation work the concentration dependence of ATV and static displacement of atoms in the cubic titanium carbide  $TiC_x$  was not determined in the entire homogeneity region. It follows from the above that the determination of the concentration dependence of ATV, as well as its evaluation based on thermophysical and mechanical properties of titanium carbide  $TiC_x$  in the region of homogeneity is an **urgent task** of the solid state physics.

In our Republic, great attention is paid to the development of experimental and theoretical works in the field of solids and materials science at the international level. In this regard, certain results were obtained. In particular, it was shown that it is possible to obtain nanostructured titanium carbide with high performance properties. It is of great importance to improve effectiveness of research in this field by applying innovative technologies of theoretical and applied research in the field of material sciences, which is reflected in the Strategy<sup>1</sup> of Action for the Further Development of the Republic of Uzbekistan for 2017-2021.

---

<sup>1</sup> Decree of the President of the Republic of Uzbekistan "On the Strategy for the Further Development of the Republic of Uzbekistan" No. 4947 of 07 February 2017

The research carried out in this dissertation fully conforms to the tasks stipulated in the Decrees of the President of the Republic of Uzbekistan UP-4512 “On further development of alternative energy sources” dated of 1 March 2013, UP-4947 “On Strategy of Actions for Further Development of the Republic of Uzbekistan for 2017-2021” dated of 2 February 2017, and in the Resolutions of the President of the Republic of Uzbekistan PP-2789 “On measures for further improvement of activities of the Academy of Sciences, organization, management and financing of research” dated of 17 February 2017, as well as in legal and regulatory documents adopted in this field.

**Relevance of the research to the priority areas of science and technology development of the Republic of Uzbekistan.** The research described in the dissertation was conducted in accordance with the priority direction of development of science and technology in the Republic of Uzbekistan: II. "Power, energy and resource-saving."

**Degree of study the problem.** Until today, the international leading scientists, such as Russian (A. I. Gusev, A. A. Rempel, V. N. Lipatnikov, S. Z. Nazarova, L. V. Zueva, R. A. Andrievsky, I. I. Spivak), Korean (C. H. Lee, H. S. Shim, Y. N. Choi, J. S. Lee, M. R. Hwang), Ukrainian (G. V. Samsonov, I. N. Frantsevich, A.V. Kurdyumov, I. M. Vinnitsky) and others carried out a huge amount theoretical and experimental studies of the equilibrium phase diagram, physical and mechanical properties of titanium carbide  $TiC_x$ . They developed an equilibrium phase diagram of the Ti-C system, discovered order-disorder phase transformations, correlations of electrical properties and magnetic properties with order-disorder phase transformations, superconductivity at a temperature of  $T=4.2$  K, and established the concentration dependence of the lattice parameter in a wide range of homogeneity  $x = 0.47 \div 1.0$ .

Some Uzbek scientists (I. A. Karimov, V. T. Em, M. Kalanov, I. Khidirov, M. Yu. Tashmetov, A. Emiraliev, F. Faizullaev) mounted neutron diffractometers in the horizontal channels of the WWR-SM INP nuclear reactor and created in the Republic one of the few neutron-diffraction centers of the world. Their studies greatly clarified the topics related to the equilibrium phase diagrams of groups IV-V transition metal carbides. They were the first to discover new phase transformations of the order-disorder type in the metastable state, and their influence on the electrical and thermal properties. These scientists were the first who used neutron diffraction techniques to determine the root-mean-square displacement of atoms in cubic crystals.

However, there is no a single systematic and targeted study to determine RMSD (root-mean-square displacement) of the titanium carbide atoms  $TiC_x$  in a wide range of homogeneity and to conduct separate evaluation of dynamic (ATV) and static distortions of the crystal lattice of titanium carbide. Such data would provide valuable information on the dynamics of the titanium carbide lattice based on which thermal and mechanical characteristics of  $TiC_x$  could be estimated.

**Connection of dissertational research with the plans of scientific research works of the scientific research institution, where the dissertation was conducted.** The dissertation work was carried out within the framework of

research projects at the Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan on the following topics: F2- FA-F065. "Thermo- and radiation-stimulated phenomena in solid substitutional and interstitial solutions" (2007-2011); F2-FA-F119 "Study of formation patterns of thermal and  $\gamma$  – radiation-stimulated crystalline structures of Ti-based alloys using neutron diffraction method" (2012-2016); OT-F2-22 "Development of theory of thermal vibrations of atoms in crystals" (2017-2020).

**The aim of the research** is to identify regularities of the concentration dependence of the root-mean-square displacement of atoms of the carbide  $\text{TiC}_x$  in the entire region of homogeneity ( $x=0.33 \div 0.97$ ) by means of the neutron diffraction method.

**The tasks of the research:**

to prepare and homogenize as well as certify titanium carbide samples  $\text{TiC}_x$  in a wide range of homogeneity ( $x = 0.33 \div 0.97$ );

to record neutron-diffraction patterns of the samples by means of neutron diffractometer with conditions appropriate for determination of the atoms RMSD in the samples;

to conduct a neutron-structural analysis of the samples according to the obtained neutron diffraction patterns by means of the Rietveld full-profile analysis method;

to determine the total (dynamic + static) root-mean-square displacements of titanium carbide atoms  $\text{TiC}_x$  in the entire homogeneity region according to neutron structural analysis at room temperature ( $T_1 = 300$  K) and at liquid nitrogen temperature ( $T_2 = 80$  K);

to determine separately dynamic (amplitude of thermal vibrations) and root-mean-square static displacement of atoms in titanium carbide  $\text{TiC}_x$  for compositions  $x= 0.70 \div 0.97$  at temperatures  $T_1= 300$  K and  $T_2 = 80$  K;

to determine and interpret regularities in concentration dependence of RMSD of titanium carbide atoms in the homogeneity region;

to estimate thermophysical and mechanical characteristics of titanium carbide based on the obtained data;

**The objects of the research** are the root-mean-square displacement values (amplitude of thermal vibrations and static displacement) of atoms in crystals.

**The subjects of the research** are the concentration dependences of the root-mean-square displacement (amplitude of thermal vibrations and static displacement) of atoms in the titanium carbide  $\text{TiC}_x$  in a homogeneity range ( $x=0.33 \div 0.97$ ).

**The methods of research.** The structure of titanium carbides was studied by means of the neutron diffraction method, neutron structure analysis, recommended by the International society of crystallography full-profile neutron diffraction pattern analysis programs "Fullprof"-1981 and "Fullprof"-2013 were used.

**The scientific novelty of the research** is as follows:

concentration dependence of the root-mean-square displacement of atoms, which is complex and correlates with phase transformations and concentration dependence of resistivity and magnetic susceptibility in the region of homogeneity,



was determined in the cubic titanium carbide  $\text{TiC}_x$  in the region of homogeneity ( $x = 0.33 \div 0.97$ );

mechanical and thermophysical characteristics of titanium carbide  $\text{TiC}_x$  in the concentration range ( $x = 0.70 \div 0.97$ ) were determined;

for the first time, based on the example of cubic titanium carbide, capabilities of neutron structure analysis for the studies of mechanical and thermophysical characteristics of cubic crystals were demonstrated;

the high-temperature dependence of the heat capacity  $C_V$  of carbide  $\text{TiC}_{0.97}$  is established and an empirical formula is proposed that describes the observed high-temperature dependence  $C_V$  in the temperature range of 300 - 3000 K.

**Practical results of the research** consist of the following:

Debye temperature in titanium carbide  $\text{TiC}_x$  was determined for compositions  $x = 0.70, 0.80$  and  $0.97$  both at room temperature and at the temperature of liquid nitrogen;

it was found that Debye temperature at  $T=80$  K it decreases from 25% to 40%;

amplitudes of thermal vibrations of atoms  $\sqrt{u_d^2}$  and the static distortions  $\sqrt{u_s^2}$  of the crystal lattice  $\text{TiC}_x$  for compositions  $x = 0.97, 0.88$  and  $0.70$  were determined separately at temperatures  $T = 300$  K and  $T = 80$  K;

it was shown experimentally that for the values of the total root-mean-square displacement and the amplitude of thermal vibrations of atoms at these two values of temperature, the equation:  $\overline{u^2} (300 \text{ K}) - \overline{u^2} (80 \text{ K}) \approx \overline{u_d^2} (300 \text{ K}) - \overline{u_d^2} (80 \text{ K})$  is well consistent;

it is determined that atoms RMSD decreases with carbon atoms ordering in nonstoichiometric  $\text{TiC}_x$  due to the fact that the metal atoms forming the octahedral interstices that are not occupied by carbon atoms within the framework of the sp. gr.  $\text{Fm}\bar{3}m$ , are displaced from their ideal positions, which, when ordered, lead to a change in the atomic coordinates in accordance with the symmetry of the ordered structure described in the framework of the sp. gr.  $\text{Fd}\bar{3}m$ .

**The reliability of the research results** is justified by using the nuclear method for studying the condensed state and the main principles of the theory of neutron scattering on crystals; by applying the modern full-profile neutron diffraction pattern analysis program Fullprof for the neutron diffraction calculations (for 1981 and 2013); by carefully processed experimental results; by the conclusions that are consistent with the main principles of the thermal lattice vibrations theory; by compliance of the results with the published data; by the fact that conclusions do not contradict the existing modern concepts of solid state physics.

**Scientific and practical significance of the research results.** The obtained new experimental data on the concentration dependence of the  $\text{TiC}_x$  atoms RMSD in the homogeneity region ( $x = 0.33 \div 0.97$ ), separately determined root-mean-square amplitude of thermal vibrations and root-mean-square static displacement of atoms, certain values of mechanical and thermal properties for the compositions

$x = 0.70; 0.88; 0.97$  both at room temperature and at liquid nitrogen temperature are the results belonging to the poorly studied field of refractory alloys physics and can be used to update existing and develop new concepts of the theory of thermal vibrations of atoms in the crystalline lattice of solids. The obtained results allow prediction and purposeful regulation of the thermophysical and mechanical characteristics of the widely used titanium carbide  $TiC_x$  in its homogeneity range in the concentration range  $x = 0.33 - 0.97$  required in industry and technology. The RMSD of atoms and the Debye temperature, being the fundamental characteristics of materials, can be used to determine a number of other characteristics, including elastic and thermophysical characteristics. The results can be used in calculation of a number of dynamic characteristics of titanium carbides in the region of their homogeneity. The values of the amplitude and the concentration dependence of the atoms thermal vibration amplitude obtained for the first time as well as the Debye temperature determined both at room temperature and at liquid nitrogen temperature, being the fundamental properties of titanium carbides, are the reference data for technology engineers and materials scientists in the field of refractory properties of structural materials and solid state physics.

**Implementation of the research results.** Based on the results of the study of the root-mean-square displacement of atoms in cubic titanium carbide  $TiC_x$  in the homogeneity region:

the established concentration dependence of the mean square displacement of atoms in the cubic titanium carbide  $TiC_x$  in the homogeneity region, as well as the first demonstrated capabilities of neutron structure analysis for the study of thermophysical and mechanical characteristics of crystals of cubic symmetry on the example of titanium carbide  $TiC_x$  were used in the implementation of the fundamental project No. FA-F2-F070+F075 “Studies of specific electrical, thermal and mechanical properties of reactor materials and high-temperature superconductors” (Letter No. 2/1255-1480 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan of 17 may 2019). The use of the results made it possible to determine the amplitude of thermal oscillations, static displacement of atoms and the Debye temperature in reactor structural materials (cubic aluminum alloys SAV-1 and AMG-2) before and after reactor irradiation with different doses, as well as the dependence of the root-mean-square displacement of atoms on the concentration of impurities Mg, Cu, Mn, Fe;

The established high-temperature dependence of the heat capacity  $C_V$  of carbide  $TiC_{0.97}$  and the proposed empirical formula describing the observed high-temperature dependence  $C_V$  in the temperature range 300 - 3000 K, as well as the conclusion that the internal energy of the crystal is quantized to the melting temperature used in the Scientific and technical center "TATA" ( Letter № 258 of Scientific and technical center "TATA" of 24 may 2019, Sarov, Russia). The use of the results made it possible to develop a technology of structural materials based on titanium with the necessary high-temperature heat capacity, which will be used in nuclear power.

**Testing of the research results.** The results of the research were discussed at 6 International and 6 National conferences and international schools.

**Publication of the research results.** On the topic of the dissertation 22 scientific works were published, including 5 papers in international and 5 in national research journals recommended by the Supreme Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for publishing the main scientific results of the dissertation.

**Structure and volume of the dissertation.** The dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion and a list of references. The volume of the dissertation is 123 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (часть I; Part I)**

1. Хидиров И., Парпиев А. С. Температура Дебая и статические смещения атомов в нестехиометрическом карбиде титана  $TiC_{0.70}$  // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – Саров, 2010. – № 5. – С. 31–34 (01.00.00; № 9).

2. Хидиров И., Парпиев А.С. Динамические и статические смещения атомов в нестехиометрическом карбиде титана  $TiC_{0.88}$  // Научный вестник. – Андижан, 2010. – № 2. – С. 16–18 (01.00.00; № 13).

3. Хидиров И., Парпиев А. С. Раздельное определение амплитуды тепловых колебаний и статических искажений атомов в карбидах титана методом дифракции нейтронов // Кристаллография. – Москва, 2011. – Т. 56, № 3. – С. 504–508; Khidirov I., Parpiev A. S. Separate Determination of the Amplitude of Thermal Vibrations and Static Atomic Displacements in Titanium Carbide by Neutron Diffraction // Crystallography Reports. – Moscow, 2011. – Vol. 56, No. 3. – pp. 470–474 (№ 11. Springer, IF=0.762).

4. Хидиров И., Парпиев А. С. Нейтронодифракционное определение среднеквадратичных смещений атомов в кубическом карбиде титана  $TiC_x$  в области гомогенности // Атомная энергия. – Москва, 2013. – Т. 114, вып. 2. – С. 105–107; Khidirov I., Parpiev A. S. Neutron diffraction determination of the RMS atomic displacements in cubic titanium carbide  $TiC_x$  in the homogeneity region // Atomic Energy. – Moscow, 2013. – Vol. 114, No. 2. – pp. 128–131 (№ 1. Web of Science, IF =0.562).

5. Хидиров И., Парпиев А. С., Гетманский В. В. Нейтронографическое исследование карбида титана состава  $TiC_{0.33}$  // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – Саров, 2013. – № 2/2. – С. 42-44 (01.00.00; № 9).

6. Хидиров И., Парпиев А. С., Рахманов С. Ж. Нейтронографическое изучение влияния упорядочения углерода на концентрационную зависимость среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана  $TiC_x$  // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2015. – Т. 17, № 5. – С. 322-326 (01.00.00; № 5).

7. Хидиров И., Парпиев А. С. О температуре плавления и коэффициенте теплового расширения кубического карбида титана  $TiC_x$  // ЎЗМУ хабарлари. – Ташкент, 2016. – № 2. – С. 249–253 (01.00.00; № 8).

8. Хидиров И., Парпиев А. С. Определение теплоемкости карбида титана  $TiC_x$  на основе данных нейтронной дифракции // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2016. – Т. 18, № 1. – С. 50-53 (01.00.00; № 5).

9. Хидиров И., Парпиев А. С., Махмудов Ш. А. К определению амплитуды тепловых колебаний атомов в кубических кристаллах // Доклады Академии наук РУз. – Ташкент, 2018. – № 1. – С. 29–32 (01.00.00; №7).

10. Хидиров И., Гетманский В. В., Парпиев А. С., Махмудов Ш. А. О теплоемкости карбида титана  $TiC_x$  // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – Саров, 2019. – № 01-03. – С. 56–66 (01.00.00; № 9).

## II бўлим (часть II; Part II)

11. Хидиров И., Парпиев А. С. Температура Дебая и коэффициент квазиупругой силы атомов в области гомогенности карбида титана  $TiC_x$  // “Ядерная физика и ядерные технологии”: Сборник докладов. III Республиканской Конференции молодых физиков Узбекистана. – Ташкент, 2010. – С. 193–197.

12. Парпиев А. С., Рахманов С. Ж. Нейтронографическое изучение влияния нестехиометрии и упорядочения на значение среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана  $TiC_x$  // “Ядерная физика и ядерные технологии”: Сборник докладов. IV Республиканской Конференции молодых физиков Узбекистана. – Ташкент, 2014. – С. 161–168.

13. Хидиров И., Парпиев А. С. Механические свойства нестехиометрического карбида титана  $TiC_x$  // “Фундаментальные и прикладные вопросы физики”: Труды Международной Конференции. – Ташкент, 2015. – С. 75–79.

14. Хидиров И., Парпиев А. С. О температуре плавления и коэффициенте теплового расширения кубического карбида титана  $TiC_x$  // “Физика фанининг ривожиди истеъдодли ёшларнинг ўрни”: Мақолалар тўплами. Илмий-амалий Конференция. – Ташкент, 2015. – С. 256–261.

15. Хидиров И., Парпиев А. С., Рахманов С. Дж., Махмудов Ш. А. К определению амплитуды тепловых колебаний атомов в кубических кристаллах // “Фундаментальные и прикладные вопросы физики”: Труды Международной Конференции. – Ташкент, 2017. – С. 273–276.

16. Khidirov I., Parpiev A. S., Neutron Diffraction Determination of Dynamic And Static Displacements of Atoms in the Titanium Carbide // “Modern Problems of Nuclear Physics”: Book of abstracts of VII International Conference. – Tashkent, 2009. – pp. 135–136.

17. Хидиров И., Парпиев А. С. Динамические и статические смещения атомов в нестехиометрическом карбиде титана  $TiC_{0.70}$  // “Современная физика и ее перспективы”: Материалы Республиканской Конференции. – Ташкент, 2009. – С. 168–170.

18. Парпиев А. С., Хидиров И., Гетманский В. В. Нейтронодифракционное определение среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана  $TiC_x$  в области гомогенности // “Ядерная и радиационная физика”: Тезисы докладов. IX Международной Конференции. – Алматы, 2013. – С. 59–60.

19. Парпиев А. С., Рахманов С. Дж. Концентрационная зависимость среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана  $TiC_x$  в области гомогенности // “Ёш олимлар Конференцияси – 2014”: Маъруза тезислари тўплами. – Тошкент, 2014. 46–47 б.

20. Parpiev A. S., Khidirov I., Rahmanov S. J. Thermophysical characteristics of titanium carbide  $TiC_x$  determined from the neutron diffraction data // “new tendencies of developing fundamental and applied Physics: Problems, Achievements, Prospectives”: Book of abstracts of International Symposium – Tashkent, 2016. – pp. 207–208.

21. Parpiev A. S., Khidirov I. Amplitude of thermal vibrations and static displacements of atoms in titanium carbide  $TiC_x$  // “Current issues of innovations and trends in contemporary science and education”: International scientific-practical conference. – Turkistan, 2017. – pp. 84–86.

22. Хидиров И., Парпиев А. С., Махмудов Ш. А., Гетманский В. В. Механические и теплофизические свойства карбида титана  $TiC_x$  на основе данных нейтронной дифракции // “Ядерная физика и ядерные технологии”: Сборник докладов. V Республиканской Конференции молодых физиков Узбекистана. – Ташкент, 2018. – С. 80–88.

Илмий раҳбар

Хидиров И.

Талабгор

Парпиев А. С.