ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

На правах рукописи УДК: 539.27

ПАРПИЕВ АДХАМЖОН СОБИРЖАНОВИЧ

СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОЕ СМЕЩЕНИЕ АТОМОВ В КУБИЧЕСКОМ КАРБИДЕ ТИТАНА ТІС_х В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

01.04.07. – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам

Научный руководитель: д. ф.-м. н., проф. Хидиров И.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Сокращения и условные обозначения	4
Введение	6
I. Фазовые превращения, физические и механические свойства карб	бида
титана TiC _x в области гомогенности (Обзор литературы)	18
\S 1.1. Кубический карбид титана переменного состава TiC_x как объ	ьект
представляющий практический и научный интерес	18
§ 1.2. Кристаллическая структура и фазовые превращения карбида титан	на в
области гомогенности	20
$\S 1.3.$ Физические свойства карбида титана TiC_x в области гомогенности	25
§ 1.4. Среднеквадратичное смещение атомов и температура Дебая в карб	биде
титана ТіС _х	33
§ 1.4.1 Общее сведения	33
§ 1.4.2 Среднеквадратичное смещение атомов и температура Дебая	
в карбиде титана TiC _х 3	36
1.5. Выводы по Главе I и постановка задачи	41
II. Методика эксперимента и расчёта среднеквадратичного	
смещения атомов	43
§ 2.1. Экспериментальные методы проведения исследований и расчетов	43
§ 2.2. Основные методы экспериментов	43
§ 2.3. Методика расчета среднеквадратичного смещения атомов	48
§ 2.4. Приготовление и аттестация образцов для исследования	54
2.5. Выводы по Главе II	58
III. Определение среднеквадратичного смещения атомов в карбидах тит	гана
ТіС _х в области гомогенности	60
§ 3.1. Раздельное определение амплитуды тепловых колебаний и статичес	ких
искажений атомов в карбиде титана TiC _х	60
§ 3.2. Определение концентрационной зависимости среднеквадратичн	ЮГО
смещения атомов неупорядоченного TiC_x в области гомогенности	69

§ 3.3. Изучение влияния упорядочения атомов на среднеквадратично	e
смещение в TiC _x	
3.4. Выводы по Главе III	
IV. Определение теплофизических и механических характеристик карбида	a
титана TiC_x на основе данных нейтроноструктурного анализа 82	
\S 4.1. Расчет теплофизических параметров карбида титана TiC_x на основе	e
данных нейтроноструктурного анализа	
\S 4.1.1 Расчёт температуры Дебая карбида TiC _х 82	
\S 4.1.2. Теплоемкость карбида TiC _x	
\S 4.1.3. Высокотемпературные зависимость теплоемкости TiC _x 90	
\S 4.1.4. Температура плавления карбида TiC _х	
\S 4.1.5. Коэффициент термического расширения карбида TiC _x 101	
§ 4.2. Расчёт механических свойств карбида титана TiC _х 102	,
\S 4.2.1. Коэффициент квазиупругой силы карбида TiC _x 102	
\S 4.2.2. Модули Юнга, сдвига и объемного сжатия карбида TiC _x 104	
4.3. Выводы по Главе IV	
Заключение	
Список использованной литературы	

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

TiC_x – карбид титана

х – концентрация углерода в карбиде титана

λ – длина волны нейтронов

DN – 500 – нейтронный дифрактометр польского производства

Гцк – гранецентрированный кубический

СКС – среднеквадратичное смещение

 θ – температура Дебая

$$x = \frac{\theta}{T}$$
, T – температура образца, K

R – фактор недостоверности определения структуры в %

 $\overline{u^2}$ – полное среднеквадратичное смещение атоманого комплекса ${\rm TiC_x}$

 $\overline{u_d^2}$ – среднеквадратичное динамическое смещение атома

 $\overline{u_{s}^{2}}$ – среднеквадратичное статическое смещение атома

(статическое искажение кристаллической решетки)

АТК – амплитуда тепловых колебаний

 φ — угол Вульфа — Брэгга

 b_{Ti} , — амплитуда когерентного рассеяния тепловых нейтронов на ядре атома титана

 b_{C} – амплитуда когерентного рассеяния тепловых нейтронов на ядре атома углерода

 I_0 — теоретическая интенсивность нейтронодифракционного максимума $I_{\mathfrak{I}\kappa cn.}$ — экспериментально наблюдаемая интенсивность дифракционного максимума

K – постоянная, зависящая от геометрии нейтронного дифрактометра и образца

k — постоянная Больцмана

Пр. гр. – пространственная группа

B — тепловой фактор

m_p – масса протона

m_n – масса нейтрона

 \overline{A} — средный атомный вес атомов сплава

 $\Phi(x)$ – табулированная функция Дебая

 T_n — температура плавления

E — модуль Юнга

B — модуль объемного сжатия

G – модуль сдвига

f – коэффициент квазиупругой силы

 α – коэффициент термического расширения

 C_V – теплоемкость при постоянном объеме

 C_P – теплоемкость при постоянном давлении

ВВЕДЕНИЕ

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 биосовмещаться 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 человеческих организмов.

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 растущим большим практическим значениям карбидов TiC_x нестехиометрических титана технике, промышленности и медицине особо важное значение имеет изучение влияния структурных вакансий на их механические и теплофизические свойства. Представляет особый интерес установление концентрационной амплитуды тепловых колебаний (АТК) и зависимости статического смещения атомов карбида титана ТіСх в области гомогенности. Так как колебаний В кристаллической амплитуда тепловых атомов определяется химическими связями между атомами, она является основным фундаментальным свойством и имеет определяющую роль в формировании механических, теплофизических, электрофизических и др. свойств. Знание колебаний (ATK) амплитуды тепловых атомов позволяет оценить

Дебая, температуры низкотемпературную высокотемпературную И теплоемкости, упругие характеристики кристалла. Однако установлены концентрационная зависимость АТК и статическое смещение атомов в кубическом карбиде титана ТіСх 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.

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, частности, показана возможность получения наноструктурированного карбида титана c 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 Стратегии¹ действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 годы.

Данная научно — исследовательская работа соответствует задачам, утвержденным в государственных нормативных документах, Указах Президента Республики Узбекистан «О мерах по дальнейшему развитию альтернативных источников энергии» от 1 марта 2013 года № УП-4512, «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно - исследовательской деятельности» от 18 февраля 2017 года № ПП-2789, «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 2 февраля 2017 года № УП-4947.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Диссертационное исследование

 $^{^{1}}$ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 07 февраля 2017 г.

выполнено 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_х 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, H. 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 и магнитных свойств с фазовыми превращениями типа порядок-беспорядок, сверхпроводимость при температуре $T=4.2~\mathrm{K}$, были установлена концентрационная зависимость параметра решетки в широкой области гомогенности $x=0.47\div1.0$.

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 известный из малочисленных нейтронографических центров в мире. Их исследования внесли большую ясность в равновесные фазовые диаграммы карбидов переходных металлов IV-V групп. Ими впервые были обнаружены новые фазовые превращения типа порядок-беспорядок в метастабильном состоянии, их влияние на электро- и теплофизические свойства. Ими впервые применена дифракция нейтронов для определения среднеквадратичного смещения атомов в кубических кристаллах.

Однако не было ни одного систематического и целенаправленного исследования по определению СКС атомов карбида титана TiC_x в широкой

области гомогенности и раздельному 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 теплофизические и механические характеристики данного сплава.

Связь темы диссертационного исследования с научноисследовательских работ научно-исследователького учреждния, 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 у –радиационно-стимулированных кристаллических структур сплавов внедрения на основе Ті 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 ($x=0.33\div0.97$) методом дифракции нейтронов.

Цель диссертации определила следующие задачи:

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

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

нейтроноструктурный анализ по нейтронограммам образцов методом полнопрофильного анализа Ритвелда;

определение величины полных (динамических + статических) среднеквадратичных смещений атомов карбида титана во всей области гомогенности ($x = 0.33 \div 0.97$ по данным нейтроноструктурного анализа при комнатной температуре (T_1 =300 K) и при температуре жидкого азота (T_2 = 80 K); 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 статического смещения) атомов в карбиде титана TiC_x в области гомогенности (x=0.33 ÷ 0.97).

Методы исследования. Изучение структуры карбидов титана проводили методом дифракции нейтронов и для нейтроноструктурного анализа использовали 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 ТіСх в области гомогенности (x= 0.33 ÷ 0.97), она имеет сложный характер и коррелирует с фазовыми превращениями И концентрационной зависимостью удельного электросопротивления магнитной восприимчивости области И В 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 ${\rm TiC_{0.97}}$ и предложена эмпирическая формула, описывающая наблюдаемую высокотемпературную зависимость C_V в интервале температур 300 - 3000 К.

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 статические искажения $\sqrt{u_s^2}$ кристаллической решетки TiC_x для составов $x=0.97,\,0.88$ и 0.70 при температурах T=300 K и T=80 K;

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

установлено, что при упорядочении атомов углерода в нестехиометрическом TiC_x уменьшается СКС атомов из-за того, что атомы металла, образующие октаэдрические междоузлия, не занятые атомами углерода (вакантные) 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, описыва-ющейся в рамках пр. гр. $Fd\bar{3}m$.

Достоверность полученных результатов обосновывается использованием ядерного метода исследования конденсированного состояния и основных положений теории рассеяния тепловых нейтронов на кристаллах; использованием для расчетов нейтронограмм современной программой польнопрофильного анализа дифрактограмм "Fullprof" (за 1981 и 2013 г.); тщательно обработаны результаты экспериментов; выводы согласуются с основными положениями теории тепловых колебаний решетки; соответствием результатов литературным данным; выводы не противоречат существующим современным представлениям физики твердого тела.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Зависимость СКС атомов карбида титана ТіСх от содержания углерода в $0.33 \div 0.97$), области гомогенности (X = раздельно определенные среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний и среднеквадратичное статическое смещение атомов, значения механических и теплофизических характеристик для составов х= 0.70; 0.88; 0.97 как при комнатной температуре, так при температуре жидкого азота относились к плохо изученной области физики тугоплавких сплавов. Полученные новые экспериментальные данные восполняют ЭТОТ пробел и использованы для развития существующих и разработки новых концепций теории тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке твердого тела. Полученные результаты позволяют прогнозировать и целенаправленно регулировать теплофизические И механические характеристики промышленности и технике широко используемого карбида титана ТіС_х в его области гомогенности в интервале концентрации х = 0.33 – 0.97. СКС атомов Дебая, фундаментальными температура являясь 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, являясь фундаментальными свойствами карбидов титана, служат 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:

концентрационная зависимость установленная среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана ТіСх 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 K, а также вывод о том, что внутренняя энергия кристалла квантована до температуры плавления исползованы в Научно-техническом центре «ТАТА» (Письмо Научно-технического центра «ТАТА» N 258 от 24 мая 2019 г., г. Саров, Россия). Использование результатов позволили разработать конструкционные материалы 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. По теме диссертации опубликованы 22 работы, в том числе 5 статей в зарубежных и 5 в Республиканских периодических изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации.

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

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- 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.
- C. 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 ҳабарлари. 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).

- 11. Хидиров И., Парпиев А. С. Температура Дебая и коэффициент квазиупругой силы атомов в области гомогенности карбида титана ${\rm TiC_x}$ // "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 ривожида 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 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.

І. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДА ТИТАНА ТІС_х В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ (Обзор литература)

\S 1.1 Кубический карбид титана переменного состава TiC_x как объект представляющий практический и научный интерес

Среды тугоплавких сплавов внедрения самым широко используемым, наиболее популярным является карбид титана TiC_x с широкой областью гомогенности ($x = 1.0 \div 0.33$) [1; с.905-945]. Об этом свидетельствуют многочисленные непрекращающиеся публикации по данной тематике в Международных изданиях [1-38]. Карбид титана может быть использован начиная от бытовой техники до космонавтики [2; с.215], от различных областей промышленности для различных конструкций [10; с.1134-1141, 11; с.77-81, 12; с.41-46, 13; с.155] до медицины. Покрытие из карбида титана уже используется для приготовления сердечнососудистого набора [14; с.413-421]. Карбид титана как самостоятельно, так и в качестве полезного компонента объектом композиционных конструкционных материалов является уникальными свойствами. С наступлением эры наноструктурированных материалов карбиды и нитриды переходных металлов, в том числе карбид титана приобрел ещё большее острую практическое значение [15; с.190].

Паста карбида титана, по сравнению с алмазной, повышает производительность доводки на 150 %. [13; с.155]. Не случайно, что в настоящее время в учебную программу ВТУЗов РФ введен спецкурс «Структурообразование, фазовый состав и свойства композиционных материалов на основе карбида титана» [16; с.245]. Из-за широкого применения карбида титана и композиционных материалов на их основе в промышленности и технике большая потребность в специалистах в указанной области.

В последнее время открылись новые грани свойств сильно нестехиометрического гранецентрированного кубического (гцк) карбида TiC_x . Он нашел широкое применение, особенно в медицине из-за устойчи-вости к

биологической воздействию среды, отсутствия токсичности канцерогенности, стойкости усталостным разрушениям, возможности получения модуля упругости близкого к модулю упругости костной ткани, невысокой себестоимости [17; с.23-27]. В то же время следует отметить, что кубический карбид титана ТіСх удивительным образом имеет широкую область гомогенности в интервале концентрации углерода $x = 0.33 \div 1.0$ [1; с.905-945, 38; с.3-40]. Это означает, что кристаллическая структура не теряет устойчивость даже при концентрации вакансий по углероду до 67 %. Естественно, в этом интервале концентрации вакансий свойства существенно может изменяться. Это свойство кристаллической структуры кубического карбида титана позволяет изменять ряд его свойств в широком диапазоне и, следовательно, получить материалы с необходимыми эксплуатационными характеристиками, что очень важно для его использования в различных В практических целях. связи c практическим значением нестехиометрических карбидов титана TiC_x в технике и промышленности, а также в медицине особо важное значение имеет изучение влияния структурных вакансий на различные свойства карбида титана TiC_x. Отсюда вытекает, что знание о концентрационной зависимости свойств кубического карбида титана в широкой области его гомогенности имеет непосредственное практическое значение. Кроме того, сам факт существования стабильной кубической структуры в широком диапазоне концентрации вакансий в кристаллической решетке представляет несомненный научный интерес для понимания причины стабильности структуры и влияния вакансий на межатомную силу связи, а также для понимания механизма изменения свойств в широкой области гомогенности сплавов внедрения переменного состава. Благодаря широкой области гомогенности и простейшей ГЦК решетки карбида титана он может служить модельным объектом для апробации и развития различных теоретических представлений о химической связи и ее роли в формировании физических свойств сплавов переменного состава. Однако, как станет ясным в последующем развернутом анализе литературы по свойствам карбида титана о концентрационной зависимости физических и механических свойств, а также о корреляции этих свойств с фазовыми превращениями, протекающими в области гомогенности ГЦК карбида титана имеются ряд пробелов и неточностей.

§ 1.2. Кристаллическая структура и фазовые превращения карбида титана в области гомогенности

Несмотря на то, что карбид титана, являясь простым бинарным сплавом внедрения по химическому составу, его равновесная фазовая диаграмма удивительным образом очень богата различными неупорядоченными и упорядоченными фазами [1; с.905-945, 34; с.1804-1808].

Сам титан (Ті) при комнатной температуре имеет объемоцентрированную кристаллическую решетку (α - модификацию) с параметром решетки a=0.3307 нм [37; с.767]. Кристаллическая структура α - модификации описывается в рамках пространственной группы (пр. гр.) Іт $\overline{3}$ т. Он прославился высокой температурой плавления, малым удельным весом, высокой прочностью, коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах и морской воде.

Особо важное практическое значение имеют сплавы на основе титана. Служебные характеристики этих сплавов станут гораздо лучше, чем у чистого титана. Например, если температура плавления α -Ті составляет 1670 К, то этот показатель у карбида титана эквиатомного (стехиометрического состава) составляет 3530 К [37; с.767]. Данных о температуре плавления для нестехиометрических составов отсутствуют. В карбиде титана по сравнению с чистим титаном также повышаются и другие характеристики в разы. Поэтому кубический карбид титана приобретает особый статус для многих отраслей промышленности и техники. Сам углерод в кристаллической решетке низкотемпературной α - модификации титана растворяется очень незначительно (0.80 \div 1.0 мас. %) [1; с.905-945]. Однако углерод, растворяясь

в решетке а - модификации начиная с ~ 12 мас. % превращает его ОЦК структуру в ГЦК и его атомы статически располагаются октаэдрических междоузлиях ГЦК решетки, описываемой в рамках пр. гр. $Fm \ \bar{3} \ m$. По строению эта структура является структурой внедрения, а сам сплав называется сплавом внедрения или фазой внедрения. Кристаллическая решетки этой фазы относится к структурному типу NaCl [34; с.1804-1808]. В литература эта фаза обозначена греческой буквой б. Структурный тип данной δ - фазы карбида титана TiC_x по строению довольна прост. В то же время удивительным образом имеет широкую область гомогенности. Если верхняя граница области гомогенности данной фазы соответствует стехиометрическому составу 1:1, то есть ТіС, то нижняя граница по данным различных авторов лежит в интервале концентрации от x = 0.33 до x = 0.49 [1; c.905-945, 18; с.856]. По-видимому, она зависит от различных внешних и внутри кристаллических факторов, а именно от температуры, от точности анализа химического состава, от чистоты (от концентрации различных примесей) в исследованных образцах. Если даже так, не трудно представить как широка область гомогенности δ - фазы карбида титана: кристаллическая структура этой фазы не теряет устойчивость с концентрацией вакансий от 51 % до 67 %. Следовательно, такая широкая область гомогенности позволяет варьировать физические и механические свойства б - фазы карбида титана в очень широком диапазоне. Очевидно, это свойство δ - фазы очень ценно для практики, так как позволяет целенаправленно управлять его уникальными свойствами. Ещё одним из уникальных свойств δ - фазы карбида титана является то, что при относительно низких температурах Т≤1100 К в ней фазовые протекают различные переходы типа порядок-беспорядок. Неупорядоченная кубическая δ - фаза карбида титана термодинамические равновесна при температурах выше температуры фазового перехода порядокбеспорядок, которая по данным [9; с.1332-1340, 38; с.3-40] составляет около 1100 К, а по данным [39; с.33-62] для карбидов разных концентраций

составляет от 900 К до 1500 К. При температуре ниже 1000 К происходить фазовый упорядоченным переход равновесному состоянию расположением вакансий. Теоретические результаты показывают, что в карбидах титана в зависимости OT содержания углерода возможна образование упорядоченных фаз типа Ti₂C, Ti₃C₂ и Ti₆C₅ [9; c.1332-1340, 38; с.3-40, 40; с.507-532]. Методом функционала параметров порядка показано, что в интервале составов от $TiC_{0.48}$ до $TiC_{0.96}$ карбида титана TiC_x возможно образование трех упорядоченных фаз Ti_2C , Ti_3C_2 И Ti_6C_5 термодинамические равновесные упорядоченные фазы Ti₂C и Ti₃C₂ узкого интервала от $TiC_{0.55}$ до $TiC_{0.70}$ показано методом Монте-Карло [9; с.1332-1340, 38; с.3-40, 40; с.507-532]. Температура перехода беспорядок порядок для фаз Ti_3C_2 и Ti_6C_5 не превышают 950 К [9; с.1332-1340, 38; с.3-40, 40; с.507-532]. Нейтронографическим методом исследования в карбиде титана наблюдали упорядоченные фазы типа Ti_2C (пр. гр. $Fd\bar{3}$ m), (пр. гр. $R\bar{3}$ m или пр. гр. $P3_121$) и типа Ti_3C_2 (пр. гр. $C222_1$) в зависимости от температурного интервала. При помощи нейтронографического и рентгенографического исследования в работе [41; с.43] показано, что в интервале составов $TiC_{0.59} \div TiC_{0.66}$ обнаружены фазовые превращение порядок – порядок, а в $TiC_{0.67} \div TiC_{0.71}$ только порядок – беспорядок. В [41; с.43] изучено, что в кубическом карбиде титана TiC_x, в зависимости от содержания углерода, существуют две (тригональная (пр. гр. $R\overline{3}$ m) и кубическая (пр. гр. $Fd\overline{3}$ m)), а при интервале составов от $TiC_{0.59}$ до $TiC_{0.71}$ одна кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}$ m) упорядоченные фазы. В нестехиометрическом карбиде титана ТіСх тип упорядоченной структуры зависит от содержания углерода и температуры термообработки и существуют кубическая, ромбическая и тригональная упорядоченные структуры. Моноклинные фазы Ti_6C_5 и Ti_3C_2 (пр. гр. C2/m) упоминаются авторами [32; с.214107, 40; с.507-532]. В работе [40; с.507-532] установлено, что Ті₆С₅ имеет нестехиометрию и обладает моноклинной упорядоченной структурой. Положения и интенсивности сверхструктурных отражений на рентгенограмме данного образца полностью соответствуют упорядоченной

фазе Ti_6C_5 с моноклинной структурой (пр. гр. C2/m), образующейся на основе кубического карбиде титана при соотношении концентраций углерода и титана C/Ti=0.83. Основные [38; с.3-40, 39; с.33-62, 40; с.507-532] характеристики экспериментально обнаруженных и теоретически рассчитанных упорядоченных фаз нестехиометрического карбида титана приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Характеристики упорядоченных фаз нестехиометрического карбида титана TiC_x

Упорядоченные фаза								
№	Температура перехода	Область существования	Тип решетки (симметрия)	Пр. гр.	Литература			
	беспорядок- порядок Т, К	фазы						
1	T≈950-1030	$TiC_{0.52}$ - $TiC_{0.71}$	Кубическая	Fd ³ m	[3,42]			
2	T< 900 T=750	TiC _{0.58} - TiC _{0.63}	Тригональная	$R\bar{3}m$	[5]			
3	T<720 T=650	TiC _{0.64} - TiC _{0.68}	Ромбическая	C222 ₁	[38-40]			
4	T<1000 T≈600	TiC _{0.49} - TiC _{0.54}	Кубическая	Fd3 m	[38-40]			
5	T<1010 T≈600	TiC _{0.55} - TiC _{0.59}	Тригональная	R3m				
6	T<900 T≈600	TiC _{0.63} - TiC _{0.59}	Ромбическая	C222 ₁				
7	T<1070 T=750	TiC _{0.59} - TiC _{0.71}	Тригональная	R3m				
8	T<1070 T=770	TiC _{0.59} - TiC _{0.71}	Кубическая	Fd3 m	[19,41]			
9	T<1070 T=730	TiC _{0.67} - TiC _{0.71}	Кубическая	Fd ³ m				

Механизм фазового перехода для фаз Ti_2C , Ti_3C_2 и Ti_6C_5 , исследован авторами [9; с.1332-1340, 38; с.3-40, 40; с.507-532]. Упорядоченная фаза Ti_2C образуется по механизму $TiC_x \leftrightarrow Ti_2C$ фазового перехода второго рода. Температура перехода беспорядок – порядок лежит при температуре T=920-

950 К. Область гомогенности δ' - фазы Ti_2C широка при температуре 700 К для составов углерода от $TiC_{0.42}$ до $TiC_{0.56}$ и при температуре 800 К от $TiC_{0.40}$ до $TiC_{0.54}$ ограничена слева и справа двухфазными областями (α -Ti + Ti_2C) и (Ti_2C + Ti_3C_2). При температурах перехода беспорядок – порядок для фазы Ti_3C_2 , Ti_6C_5 в области гомогенности ($TiC_{0.59}$ - $TiC_{0.71}$ для Ti_3C_2 и $TiC_{0.74}$ - $TiC_{0.87}$ для Ti_6C_5 при температуре 700 К) происходит фазовый переход первого рода. В нестехиометрическом карбиде титана TiC_x переход первого рода превращения порядок-порядок исследован в работах [9; с.1332-1340, 38; с.3-40, 40; с.507-532].

При последовательном фазовом переходе авторы работ [1; с.905-945, 33; с.130-135, 34; с.1804-1808] показали, что в нестехиометрическом карбиде титана TiC_x в области гомогенности в интервале составов от $TiC_{0.54}$ до $TiC_{0.57}$ 990 К до понижении температуры OT 960 K возможен неупорядоченный последовательный фазовый карбид TiC_x. переход кубическая упорядоченная фаза Ti₂C и тригональная упорядоченная фаза Ті₂С. Для последовательного фазового перехода при понижении температуры карбида титана TiC_x предложили следующую схему [1; с.905-945, 33; с.130-135, 34; c.1804-1808].

$$\delta(\operatorname{Fm} \overline{3} \operatorname{m}) \leftrightarrow \delta'(\operatorname{Fd} \overline{3} \operatorname{m}) \leftrightarrow \delta''(\operatorname{R} \overline{3} \operatorname{m})$$

В кубическом карбиде титана фазовый переход типа порядок – порядок $\delta'(\text{Fd}\,\bar{3}\,\text{m}) \to \delta''(\text{R}\,\bar{3}\,\text{m})$ исследован также авторами [43; с.2207-2209, 44; с.21]. В [43; с.2207-2209, 44; с.21] показано, что в карбиде титана $\text{TiC}_{0.62}$ осуществляется переход $\delta''(\text{R}\,\bar{3}\,\text{m}) \to \delta'(\text{Fd}\,\bar{3}\,\text{m})$ после длительного отжига 120 ч при температуре 1023 К. В работе [44; с.21] предложили, что в карбиде титана $\text{TiC}_{0.62}$ при повышении температуре от 1053 К до 1068 К упорядоченная δ'' - фаза (пр. гр. $\text{R}\,\bar{3}\,\text{m}$) переходит в упорядоченную δ' - фазу (пр. гр. $\text{Fd}\,\bar{3}\,\text{m}$), которая в дальнейшем повышении температуры переходит в разупорядоченную кубическую δ - фазу (пр. гр. $\text{Fm}\,\bar{3}\,\text{m}$). В в карбиде титана

 $TiC_{0.62}$ при повышении температуры в интервале температуры 1053 К - 1068 К обнаружили следующую схему равновесных фазовых превращений [44; c.21]:

$$\delta''(R\bar{3}m) \rightarrow \delta'(Fd\bar{3}m) \rightarrow \delta(Fm\bar{3}m)$$
.

Анализ результатов экспериментальных работ [9; с.1332-1340, 38; с.3-40, 40; с.507-532] показал, что гомогенности от $TiC_{0.49}$ до $TiC_{0.55}$, а по данным [41; с.43] в интервале составов от $TiC_{0.59}$ до $TiC_{0.71}$. Тригональная (пр. гр. R $\overline{3}$ m) упорядоченная δ'' - фаза образуется в области от $TiC_{0.55}$ до $TiC_{0.59}$ [9; с.1332-1340, 38; с.3-40, 40; с.507-532], по данным [41; с.43] в интервале составов от $TiC_{0.59}$ до $TiC_{0.66}$. В карбиде титана существует ромбическая (пр. гр. C222₁) упорядоченная структура в области от $TiC_{0.63}$ до $TiC_{0.67}$ [40; с.507-532].

§ 1.3. Физические свойства карбида титана TiC_x в области гомогенности

Физические свойства. Образцы нестехиометрических составов имеют темно-серый оттенок. Температура окисления в атмосферных условиях зависит от размера кристаллитов в порошке и, в среднем, составляет 250-300 0 С. Плотность уменьшается с увеличением содержания углерода. Плотность стехиометрического карбида титана ТіС при комнатной температуре составляет 4.93 г/см³ [35; с.95-106]. Согласно прецизонным рентгенографическим измерениям, параметр решетки TiC_x в области концентрации углерода x = 0.50 - 1.00 нелинейно уменьшается с уменьшением концентрации углерода [10; с.1134-1141]. Такую зависимость авторы объясняют появлением вакансий в октаэдрических междоузлиях, в которых расположены атомы углерода.

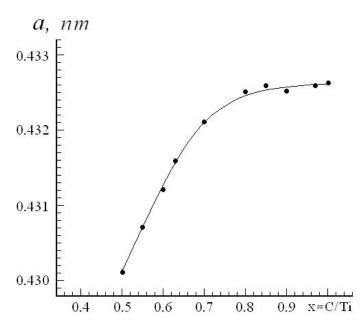


Рис. 1.1. Зависимость периода a базисной кристалличекой решетки от состава карбида титана TiC_x [10; c.1134-1141]

Термический коэффициент линейного расширения для стехиометрического состава при комнатной температуре равен $7.95 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2; с.215]. Данные для нестехиометрических составов отсутствуют.

Механические свойства. Широкое использование карбида титана в современной технике и промышленности связано, прежде всего, с тем, что он обладают комплексом механических свойств: высокие прочность, твердость. Упругие характеристики твердых тел связаны с энергией кристаллической решетки и являются мерой прочности межатомных связей. Поэтому информация об упругих свойствах помогает лучше понять природу межатомных взаимодействий в твердых телах. Упругие характеристики твердых тел важны и для практики, так как они необходимы для расчетов прочности деталей, конструкций прочность. Область узлов И на гомогенности кубического карбида титана TiC_x, как отмечено во Введении, в определенных условиях простирается от концентрации x = 1.16 до x = 0.33. Следовательно, карбид титана не теряет устойчивость даже при наличии в кристаллической решетке 67 % структурных вакансий. Очевидно, что при такой широкой области существования свойства кубического карбида титана ТіС_х должны меняться существенно, что подтверждается по ряду физических свойств литературными данными [18; с.856].

В работе [2; с.215] показано, что микротвердость карбида титана концентрационная зависимость от содержания углерода области гомогенности меняется нелинейно. При увеличении дефектности TiC_x по углероду от x = 0.98 до x = 0.50 микротвердость карбида титана уменьшается от 31500 до 15000 МПа. В области гомогенности микротвердость карбиде титана приводятся авторами работы [15; с.190] для составов $TiC_{0.62}$, $TiC_{0.75}$ и $TiC_{0.83}$, которые соответственно, равны 2210 ± 80 , 2450, ± 80 и 2900 ± 90 МПа.

Коэффициент Пуассона карбида титана TiC_x в области гомогенности имеет линейный характер и меняется незначительно (от 0.17 до 0.20 в интервале концентрации x=0.50-1.00 [2; c.215]. Литературные данные о концентрационной зависимости модуля Юнга кубического карбида титана. TiC_x в области гомогенности значительно расходятся. Согласно работе [24; c.5419-5423], модуль Юнга, определенной при помощи идентора в интервале концентрации 0.50 < x < 1.00 растет от 410 ГПа до 510 ГПа. В работе [26; c.392-397] для данного интервале концентрации углерода 0.50 < x < 1.00 приводит значения E=436-462 ГПа, определенные таким же методом. Однако, в [5; c.41-43] такой же интервал концентрации углерода даны значения E=385-494 ГПа.

Экспериментальные данные о модуле сдвига и коэффициента Пуассона карбида титана при температуре 300 К приводятся в [45; с.108-118]. Согласно этой работе модуль сдвига составляет 130 – 190 ГПа в интервале концентрации углерода x = 0.50 - 1.00. Согласно расчету [25; c.542-547], проведенному методом обобщенного градиентного приближения модуль сдвига стехиометрического карбида титана составляет 190 ГПа. Расчеты [28; 46; c.2196-2201, c.1373-1377] модуля сдвига ДЛЯ TiC составляют соответственно, 179 и 176 ГПа. Значения коэффициента Пуассона, определяемые различными исследователями [45; с.108-118] изменяются в широком диапазоне от 0.22 до 0.17. Наибольшие значения коэффициента Пуассона от 0.24 для $TiC_{0.78}$ до 0.28 для $TiC_{0.58}$. Экспериментальные ошибки в определении коэффициента Пуассона были меньше, чем \pm 10%.

Прочности на изгиб карбидов титана $TiC_{0.58}$, $TiC_{0.68}$, $TiC_{0.78}$, $TiC_{0.87}$ и $TiC_{0.97}$ при комнатной температуре [45; с.108-118] составляют 0.25, 0.27, 0.35, 0.54 и 0.56 ГПа, соответственно. В работе [45; с.108-118] упоминает прочность на изгиб и предел текучести TiC_y в зависимости от температуры, прочность на изгиб $TiC_{0.66}$, $TiC_{0.75}$, $TiC_{0.83}$ и $TiC_{0.93}$, при температуре 300 К 0.29, 0.25, 0.24 и 0.47 ГПа и их предел текучести при температурах от 900 до 1000 К 1.0, 1.6, 2.2 и 2.0 ГПа соответственно.

В настоящее время ускорение темпов научно-технического прогресса обусловило возрастание механических свойств неорганических материалов. Например, временное сопротивление (характеристика прочности) последние 10-15 лет возросло с 1400 до 3000 МПа. Немало примеров, когда создание материалов с повышенными механическими свойствами давало мощный толчок развитию ряда отраслей техники. Научно обоснованный подход к проблеме изучения механических свойств металлов появился в начале XX в. с развитием методов структурного анализа. Было установлено, что механические свойства находится в прямой зависимости от внутренней структуры. Исследование природы свойств металлических материалов большинство наиболее показало, ЧТО важных свойств частности, сопротивление пластической деформации и разрушению в различных условиях нагружения) зависит от особенностей тонкого кристаллического строения. В связи с вышесказанным представляет интерес исследовать механические свойства карбида титана ТіСх в области гомогенности на основе данных структурного анализа.

Термодинамические свойства. Энтальпия образования неупорядоченных кубических карбидов титана, $TiC_{0.79}$, $TiC_{0.91}$ и $TiC_{0.100}$ определенные калориметрическим методом (сжиганием карбида в кислороде) [40; с.507-532], соответственно равны -183.0 ±2.1, -206.8 ±0.8 и -192.6 ±2.1 кДж/моль. Согласно калориметрическим данным для карбида титана $TiC_{0.996}$ значения

энтальпии составляют -183.8 ± 1.7 кДж/моль. Методом испарения показано, что при температуре от 1873 до 2673 К значения энтальпии образования карбидов титана $TiC_{0.63}$, $TiC_{0.72}$, $TiC_{0.80}$ и $TiC_{0.91}$ соответственно равны -108.0 ± 7.0 , -135.0 ± 7.0 , -157.0 \pm 7.0 и -184.0 ± 7.0 кДж/моль. Сравнение значения энтальпии образования, полученного калориметрическим методом и методом испарения показало, что они неплохо согласуется для состава x > 0.9.

В работах [38; с.3-40, 40; с.507-532, 47; с.631-637] исследована зависимость энтальпии фазовых превращений порядок — беспорядок $TiC_{0.62}$ от температуры. Фазовый переход, происходящий при 970 K, является фазовым переходом первого рода и характеризуется скачкообразным изменением энтальпии. Измеренные температуры и изменение энтальпии для карбида титана $TiC_{0.62}$ соответственно равны 1000, 980, 970 K и 1.5 ± 0.2 , 1.5 ± 0.2 и 1.8 ± 0.2 кДж/моль. Термодинамические характеристики, рассчитанные значения энтальпии (теплоты фазового перехода) боле подробно рассмотрено в области гомогености в карбиде титана превращений порядок — порядок и порядок — беспорядок для фазы Ti_2C , Ti_3C_2 , Ti_6C_5 и TiC_x в работах [38; с.3-40, 40; с.507-532]. В интервале концентраций углерода $TiC_{0.52}$, $TiC_{0.58}$, $TiC_{0.62}$, $TiC_{0.68}$, $TiC_{0.76}$, $TiC_{0.88}$ и $TiC_{0.95}$ значения теплоты фазового перехода соответственно равны 0.08, 0.13, 0.26, 0.59, 0.88, 0.76 и 0.14 кДж/моль.

Магнитные свойства. Магнитную восприимчивость упорядоченного и неупорядоченного карбида титана в области гомогенности изучали авторы работ [22; с.681-704, 48; с.563-581]. Согласно их данным, карбид титана TiC_х при комнатной температуре является слабым парамагнетиком и его магнитная восприимчивость увеличивается при отклонении от стехиометрии. Магнитная восприимчивость незначительно повышается с ростом температуры в интервале 300-1200 К (рис. 1.2).

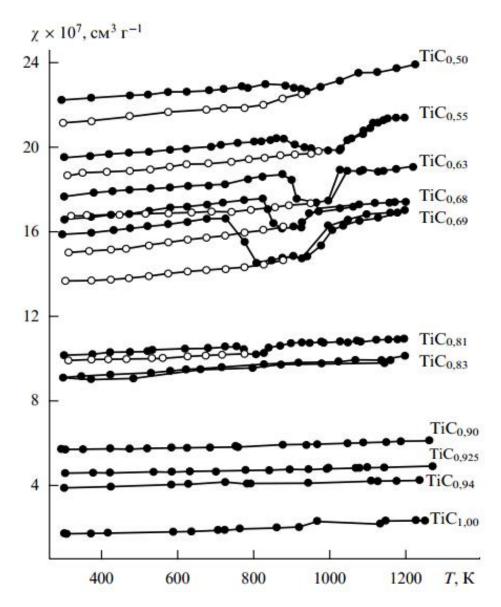


Рис. 1.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости нестехиометрического карбида титана TiC_x в неупорядоченном (\bullet) и упорядоченном (\circ) состояниях [22; с.681-704]

Более подробно зависимость магнитной восприимчивости от состава и температуры исследована в работах [22; с.681-704, 48; с.563-581]. Авторы обнаружили, что в температурных зависимостях карбидов титана $TiC_{0.50}$, $TiC_{0.55}$, $TiC_{0.59}$, $TiC_{0.63}$, $TiC_{0.68}$, $TiC_{0.69}$ и $TiC_{0.81}$ наблюдается аномальное понижение магнитной восприимчивости при температуре 750-950 К. Затем магнитная восприимчивость увеличивается с дальнейшим повышением температуры. Авторы интерпретируют небольшой гистерезис в области упорядочения карбида титана как фазовый переход близкой к первому роду.

Авторы пришли к выводу о том, что по изменению магнитной восприимчивости в области равновесного обратимого превращения порядок - беспорядок можно судить о роде фазового превращения.

Электрические свойства. В работе [49; с.3678-3682] исследовано объемное удельное электрическое сопротивление при фазовом переходе порядок — беспорядок в сплаве кубического карбида титана $TiC_{0.60}$ четырех контактным методом в интервале температуре от 300 до 1500 К. При комнатной температуре оно составляет 192×10^{-8} Ом·м, при повышении температуры до 1500 К удельное электросопротивление увеличивается до 250×10^{-8} Ом·м.

Автором [39; с.33-62] изучено удельное электрическое сопротивление упорядоченного и неупорядоченного нестехиометрического соединения $TiC_{0.62}$. При комнатной 290 карбида титана температуре K неупорядоченного карбида титана $TiC_{0.62}$ удельное электрическое сопротивление равно 234 × 10⁻⁸ Ом·м, для упорядоченного карбида титана того же состава 208×10^{-8} Ом·м. Как установлено в данной работе, температурный коэффициент $d \rho / dT$ в интервале 100-300 упорядоченного карбида титана в 1.8 раза больше чем для неупорядоченного карбида титана.

Авторы [9; с.1332-1340, 50; с.284-289] исследовали концентрационную зависимость удельного электрического сопротивления от состава кубического карбида титана TiC_x упорядоченного, неупорядоченного состояние и при фазовом переходе (рис.1.3).

Удельное электрическое сопротивление упорядоченного и неупорядоченного карбида титана в области составов от $TiC_{0.52}$ до $TiC_{0.85}$ при понижении температуре от 1070 до 300 К существенно уменьшается. В области гомогоенности кубического карбида титана для состава $TiC_{0.52}$ $TiC_{0.54}$, $TiC_{0.58}$ и $TiC_{0.62}$ наблюдается

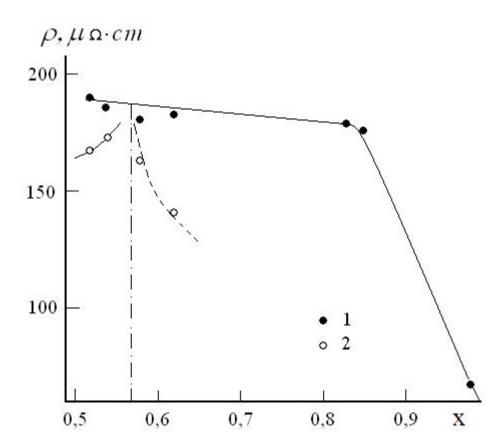


Рис. 1.3. Зависимость удельного электросопротивления ρ карбида титана TiC_x при 300 К от содержания углерода и упорядочения в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях [9; с.1332-1340]

гистерезис удельного электрического сопротивления. Фазовый переход типа порядок-беспорядок, происходящий при температуре 940<T<1060 К сопровождается уменьшением удельного электрического сопротивления, что интерпретируется как результат фазового переход первого рода.

Теплофизические свойства. В работе [39; с.33-62] изучено влияние на теплоемкость упорядоченного и неупорядоченного кубического карбида титана состава $TiC_{0.62}$ и установили, что теплоемкость ромбоэдрического упорядоченного карбида титана на 3% меньше теплоемкости неупорядоченного карбида титана $TiC_{0.62}$ при низкой температуре T < 5 К.

В карбидах титана, для составов $TiC_{0.54}$, $TiC_{0.58}$ и $TiC_{0.62}$ теплоемкости исследованы при фазовом переходе при температуре от 300 до 1300 К [38; с.3-40, 47; с.631-637]. Установлено, что температуры фазового перехода, происходящего для составов $TiC_{0.54}$, $TiC_{0.58}$ и $TiC_{0.62}$ равны 1000, 980 и 970 К.

Он характеризуется скачкообразным изменением теплоемкости, но является фазовым переходом первого рода.

Низкотемпературная теплоемкость неупорядоченного и упорядоченного карбида титана TiC_x при температуре от 160 до 2 K изучено авторам [41; с.43]. В кубическом карбиде титана $TiC_{0.67}$ при температуре до 30 от 100 K теплоемкость неупорядоченного состояния больше, чем упорядоченного. [41; c.43] $TiC_{0.67}$ Автором сделан вывод, что В уменьшение низкотемпературной теплоемкости при упорядочении при температуре от 30 до 100 К происходит, в основном, за счет электронной составляющей. При высоких температурах основную роль в снижении теплоемкости при упорядочении играет решеточная составляющая. Автор считает, что разница электронной теплоемкости неупорядоченного и упорядоченного состояний в ТіС_{0.67} связна с изменением спектра электронной подсистемы.

В работе [7; с.171] в области гомогенности нестехиометрического карбида титана экспериментально изучены эффекты упорядочения на базисной кристаллической решетки, периоде электросопротивление, магнитная восприимчивость И микротвердость. Изучено влияние нестехиометрии на эти свойства карбида TiC_x. В данной работе [7; с.171] между составом, структурой и свойствами установлена взаимосвязь нестехиометрического карбида титана в пределах области гомогенности базисной фазы TiC_x со структурой типа NaCl. Несмотря на то, что работа [7; с.171] посвящена связи структуры и свойства ТіСх в области гомогенности, не определены СКС, температуры Дебая и теплофизические свойства.

§ 1.4. Среднеквадратичное смещение атомов и температура Дебая в карбиде титана ТіС_х § 1.4.1 Общие сведения

Атомы не находятся строго в идеальных узлах кристаллической решетке. Они непрерывно совершают тепловые колебания около точки равновесия,

так как тепловая энергия, передаваемая температурой атомам, их вынуждает удалиться с узлов решетки. В то же время квазиупругая сила в решетке заставляет их вернуться в идеальные положения (узлы) кристаллической решетки с идеальной геометрией. В результате этих двух сил атомы в кристаллической решетке вынуждены совершать тепловые колебании около точки (узла) равновесия. Совершенно очевидно, что результирующая сила этих двух сил зависит от межатомных взаимодействий и от масс атомов. Амплитуда этих тепловых колебаний растет с увеличением температуры кристалла. Значение этой амплитуды для металлов не превышают 7 – 8 % от периода решетки при комнатной и при высокой температуре. С увеличением температуры наблюдаться энгармонизм тепловых колебаний, т. е. их нелинейная зависимость от температуры [51; с.336]. Тепловые колебания атомов относительно равновесного положения в решетке называется динамическим искажением решетки. Тепловые колебания атомов в решетки не стихают даже при температуре абсолютного нуля [52; с.855-867]. С первого взгляда это явление кажется странным. Одно с точки зрения квантовой физики это явление вполне законно. Дело В TOM, существование нулевых колебаний связано соотношением неопределенностей квантовой механики, согласно которой, $\Delta x \times \Delta p_x \ge h/2\pi$ (где $x - u p_x - координата и импульс частицы, соответственно, h-постоянная$ Из этого соотношения вытекает, Планка). ЧТО точное определение координаты не колеблющегося атома в пространстве $(x \rightarrow 0)$ вызывает большую неопределенность в его импульсе, и соответственно, и в его кинетической энергии. С другой стороны, увеличение области определения координаты частицы Δx приводил бы к росту потенциальной энергии $k\Delta x^2/2$, что это тоже энергетически не выгодно. Следовательно, энергия нулевых колебаний представляет собой минимальное значение энергии, которую может иметь атом. Таким образом, атомы в кристалле при температуре Т=0 колеблются с нулевой частотой, соответствующей нулевой энергии. Тепловое смещение атомов из равновесного положения характеризует величина, называемая тепловое среднеквадратичное смещение (СКС). Тепловое СКС атомов обычно называют динамическим искажением решетки и его обозначают через $\overline{u_d^2}$. Квадратный корень из этой величины ($\sqrt{\overline{u^2}}$) характеризует среднюю амплитуду тепловых колебаний атомов.

В сплавах кроме тепловых колебаний также из-за различия в атомных радиусах компонентов атомы могут быть смещены из равновесных узлов решетки. Поскольку это смещение имеет статической характер, его называют статическим искажением и обозначают через $\overline{u_s^2}$. Динамическое и статическое искажение кристаллической решетки являются точечными дефектами. Не трудно вообразить, что эти смещения, аддитивно слагаемые и в месте составляют полное смещение и выполняется закон аддитивности СКС [30; с.184]:

$$\overline{u^2} = \overline{u_d^2} + \overline{u_s^2} \tag{1.1}$$

Как отмечали выше, динамическое искажение зависит от межатомных взаимодействий и от масс атомов. Как было отмечено выше, сила заставляющая атомов колеблется около идеальной позиции кристаллической решетке с идеальной геометрической формой зависит от межатомных взаимодействий. Поэтому СКС является важной характерисопределяющей межатомное взаимодействие в кристаллах и, соответственно, характеризующее прочностные характеристики материала. Как динамические, так и статические искажения важную роль играют в формировании проводящих И теплофизических свойств кристалла. Следовательно, определение полного, динамического (амплитуды тепловых колебаний атомов) и статического искажения атомов имеет большое значение не только с научной точки зрения, но и для практики.

СКС атомов в кристаллах можно определить через упругие постоянные, через температуру плавления и через температуру Дебая. Отметим, что

определение через упругие постоянные имеет не высокую точность. Дело в том, что определение упругих постоянных тугоплавких сплавов из-за большой твердости и хрупкости допускается большие ошибки, например, при измерении отпечатки алмазного наконечника (идентора). Кроме того, при установлены связи между $\sqrt{\overline{u^2}}$ упругими постоянными (например, между Е) используется формула выведенная при различных приближениях. При определении СКС через температуру Дебая также используется различные приближения для определения самой температуры Дебая различными методами, например, через теплоемкости, упругие постоянные, калориметрическими данными. Как будет и показано лучшим способом **CKC** дифракционный определение является метод. При нейтронодифракционном способе СКС определяется непосредственно из без всякого приближения. При эксперимента ЭТОМ отличие OT метода определения через θ , наоборот CKC традиционного через определенное из данных дифракции нейтронов можно определить θ с большой надежности, т. к. современная теория рассеяния рентгеновский лучей и нейтронов на кристаллах установили очень корректную связь между СКС и $\theta_{\rm Д}$ [51; c.336, 53; c.279].

\S 1.4.2 Среднеквадратичное смещение атомов и температура Дебая в карбиде титана TiC_x

В ранних работах [54; с.580] СКС атомов в кубическом карбиде титана стехиометрического состава ТіС было определено через модуль упругости. Оно было равно $\sqrt{u^2}$ =0.067 Å. Однако в работе [55; с.73-76] СКС для ТіС $_{\rm x}$ дает значении $\sqrt{u^2}$ =0.081 Å. В начале сведения о СКС атомов в нестехиометрических карбидах титана ТіС $_{\rm x}$ вообще не было. По-видимому, это было связно с методическими затруднениями. В работе [4; с.184-186] появляется сведения о СКС атомов в нестехиометрических карбидах

переходных металлов IV-V групп определенных методом дифракции нейтронов. Эти данные приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 Среднеквадратичные смещения в карбидах переходных металлов IV-V групп [4; с.184-186]

Состав	$\sqrt{\overline{u^2}}$, Å	$\sqrt{\overline{u_s^2}}$	Состав	$\sqrt{\overline{u^2}}$, Å	$\sqrt{\overline{u_s^2}}$
TiC _{0.96}	0.084 ± 0.005	-	ZrC _{0.97}	0.075 ± 0.003	-
TiC _{0.86}	0.104 ± 0.003	0.065	ZrC _{0.93}	0.101 ± 0.004	0.067
TiC _{0.81}	0.119 ± 0.004	0.087	ZrC _{0.87}	0.110 ± 0.004	0.080
TiC _{0.65}	0.142 ± 0.004	0.118	ZrC _{0.67}	0.142 ± 0.004	0.120
VC _{0.91}	0.086 ± 0.005	-	ZrC _{0.63}	0.147 ± 0.005	0.126
VC _{0.845}	0.096 ± 0.005	0.045	NbC _{1.00}	0.081 ± 0.005	-
VC _{0.814}	0.106 ± 0.004	0.063	TaC _{1.00}	0.091 ± 0.004	-

В данной работе отмечено, что для составов, близких к эквиатомным, статические искажения должны быть малы, поскольку решетка почти комплектна. В пользу такого утверждения говорит также то, что значения $\sqrt{u^2}$ для этих составов хорошо согласуются с рассчитанными данными из упругих постоянных: 0,081 Å для TiC; 0,074 Å для ZrC; 0,072 Å для NbC [4; с.184-186]. По мере отклонения состава от стехиометрии увеличение $\sqrt{u^2}$ авторы предполагают, что обусловлено с увеличением статических искажений решетки из-за увеличения дефектности углеродной подрешетки. Они предполагают, что динамические искажения решетки практически не происходит из-за тугоплавкости этих карбидов. Однако это было лишь предположение без основании на экспериментальных фактах. В самом деле, это утверждение было сомнительным. Дело в том, что карбиды переходных металлов являются тугоплавкими, но они имеют гетеродесмичную связь. (гетеродесмичность существование одновременно много типов связей). В данном случае в карбиде титана существуют одновременно ковалентная,

ионная и металлическая межатомные связи. [18; с.856] В ходе отклонения состава от стехиометрии несомненно должно наблюдаться изменение соотношения этих сил и статические искажение. Таким образом, вопрос об изменении динамических и статических искажений, а также их соотношении остается не решенным. Определенные в работах [4; с.184-186, 56; с.70-73] СКС атомов, полученные методом нейтронографии, в карбиде и нитриде титана хорошо согласуются с данными работы [57; с.157-163], которые получены также нейтронографическим и рентгенографическим методами. Проведенный анализ показывает, что нейтронографический метод определения СКС имеет большую надежность, так как эти данные подтверждаются авторами работ [4; с.184-186, 18; с.856]. Если известно $\overline{u^2}$ кристалла, пользуясь известной связью между $\overline{u^2}$ и температурой Дебая θ [51; с.336, 53; с.279] можно находить значение последнего для данного кристалла. Таким способом температура Дебая вычислена только для карбида титана состава $TiC_{0.96}$ [4; с.184-186]. Это процедура имеет важное научное и практическое значение, поскольку величина θ_{II} является важной характеристикой для оценки ряда динамических характеристик материала. Однако она не определена для ни одного нестехиометрического состава карбида титана.

В работе [58; с.68-76] методом дифракции нейтронов изучена усредненного среднеквадратичного смещения зависимость атомов карбонитридах титана TiC_xN_y при различных концентрациях неметаллов углерода и азота. Установлена аномальная зависимость усредненного среднеквадратичного смещения атомов в карбонитридах титана TiC_xN_y от относительной общей концентрации неметаллов (С+N)/Ті. С уменьшением общего содержания неметаллов, то есть с отклонением состава сплава от стехиометрии значение усредненного общего (динамического +статического) среднеквадратичного смещения атомов сначала уменьшается до общей концентрации неметаллов (C+N)/Ti ≈ 0.80 . При дальнейшем отклонении состава от стехиометрии оно увеличивается. Как отмечено в [58; с.68-76],

немонотонное изменение общего среднеквадратичного смещения атомов с отклонением от стехиометрии позволяет предположить, что динамическое искажение (амплитуда тепловых колебаний атомов) в решетке преобладает над статическим искажением, так как в противном случае за счет последнего общее СКС должно было только возрастать. Как считают авторы этой работы наблюдаемая зависимость, свидетельствует [58; c.68-76], сложном характере концентрационной зависимости межатомного взаимодействия в карбонитридах титана, которое гетердесмический характер, имеет характеризующийся наличием во взаимодействии атомов ионной, ковалентной связей. металлической химической Представляет несомненный интерес, проводит аналогичную работу для кубического карбида титана в области гомогенности.

Эти результаты могли быть полезным для материаловедов и конструкторов, занимающихся инструментальной техникой и получением без вольфрамовых конструкционных тугоплавких материалов для прогнозирования динамических характеристик карбида титана TiC_x и управления этими характеристиками.

Усредненное CKC атомов В карбонитридах титана практически одинаково при разных соотношениях концентраций атомов углерода и азота: $\sqrt{\overline{u^2}} \approx 0.105 \ {\rm Å}$ [58; с.68-76]. Эти величины в пределах ошибок эксперимента практически равны при разных соотношениях концентраций атомов углерода и азота. СКС атомов для данных сплавов существенно больше (~20-25%), чем у чистого титана, что свидетельствует о повышении прочности (сил межатомных взаимодействий) в сплавах по сравнению с чистым титаном. В то же времени усредненное СКС в стехиометрических карбонитридах титана гораздо больше, чем в стехиометрическом карбиде и нитриде титана. Это может быть является причиной повышения пластичности карбонитрида титана по сравнению с карбидом и нитридом титана. Отсюда вытекает, что между СКС атомов и прочностными свойствами имеется корреляция. Зная динамическое искажение решетки (амплитуду тепловых колебаний атомов)

 $\overline{u_d^2}$ можно вычислить температуру Дебая, через температуру Дебая можно вычислить механические и теплофизические свойства материалов. В [4; c.184-186] такая работа проделана только одного состава вблизи стехиометрического состава для почти стехиометрического состава ТіС0.96, так как при этом из-за почти комплектности решетки статическое искажение решетки $\overline{u_s^2}$ считалось пренебрежимо малым. В случае отклонения состава карбида титана TiC_x от стехиометрии в решетке возникают статическое смещение, $\overline{u_{\varsigma}^2}$ которое аддитивно сложится в полное СКС. Для определения температуру Дебая через амплитуду тепловых колебаний атомов необходимо вычесть $\overline{u_s^2}$ из полного СКС. В таблице 1.3, приведены для сравнения значения θ для стехиометрического карбида титана, полученные разными методами.

Как видно из табл. 1.3, значения температуры Дебая для стехиометрического карбида титана, определенные различными методами значительно, до 62 % расходятся (колонка II и V табл. 1.3) друг от друга. Определение температуры Дебая, достоверно и правильно описывающей

Таблица 1.3 Значения температуры Дебая θ (в К) для стехиометрического карбида титана, полученные различными методами

Из диф.	Из теплоем-	Из	Рентгено-	Теорети-	Среднее
Нейтро-	кости	модули	графически	ческая	значение
НОВ		упругости		оценка	по всем
					пунктам
I	II	III	IV	V	VI
	614 [60],	940 [62],		934 [62],	
860	676 [61],	890 [63]	740 [64]	995 [62]	845
[4, 59]	845[62]				

Примечание. Часть данных заимствованы из работы [4; с.184-186]

фундаментальные свойства твердого тела, является актуальной задачей физики твердого тела. Как показывает анализ табл. 1.3, предпочтение следует отдавать значению, определенному методом нейтронографии. Потому что, во-первых, данный метод, являясь ядерным методом исследования кристаллов, как было отмечено выше, обладает рядом преимуществ. Вовторых, это значение близко к данным ряда авторов [62; с.232, 63; с.8-16] и совпадает со средним значением данных всех авторов с разницей всего 1.7 % (колонки I и VI табл. 1.3). В то же время нет данных об определении температуры Дебая для нестехиометрических карбидов титана.

1.5. Выводы по Главе I и постановка задачи

- 1. Кубический карбид титана TiC_x со структурой типа NaCl имеет широкую область гомогенности x=0.33 1.0 и широко используется в технике, промышленности и медицине.
- 2. Для научно обоснованного регулирования и использования их свойства необходимо знание об их концентрационной зависимости. Однако ряд свойств изучен лишь для стехиометрического состава. Необходимо знание об их концентрационной зависимости, а также о корреляции свойств с фазовыми превращениями в области гомогенности. В ряде работ изучены лишь электрофизические и магнитные свойства в области гомогенности.
- 3. Для оценки механических и физических свойств кристаллов необходимо знание о полном СКС атомов, так как эта величина характеризует межатомные взаимодействия, динамические и статические искажения кристаллической решетки.
- 4. Один из известных методов определения СКС является метод дифракции нейтронов.
- 5. СКС атомов в нестехиометрическом карбиде титана TiC_x не определен во всей области гомогенности и не изучена корреляция СКС атомов с другими свойствами и с фазовыми превращениями в области гомогенности.

- 6. Не проведено раздельное определение динамических и статических искажений решетки, что несомненно представляет как научный, так и практический интерес.
- 7. До настоящего времени температура Дебая определена только для стехиометрического состава при комнатной температуре. Необходимо определить температуру Дебая для нестехиометрических составов, как при комнатной, так и при криогенной температуре для оценки ряда свойств.

На основании этих выводов сформулированы цель и задачи диссертации, которые описаны во введении.

ІІ МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЁТА СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОГО СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ

§ 2.1. Экспериментальные методы проведения исследований и расчетов § 2.2. Основные методы экспериментов

В качестве основного метода исследования влияния нестехиометрии (структурных вакансий) на структурные характеристики карбида титана ${\rm TiC_x}$ и для определения среднеквадратичных смещений атомов в карбиде титана в области гомогенности выбран дифракция нейтронов исходя из следующих соображений.

Информацию о кристаллической структуре можно получить резонансными и дифракционными методами [65; с.254]. Резонансные методы (ЯМР, эффект Мессбауэра, дифракционный термический анализ и другие) чувствительны к ближайшему окружению и позволяют определить корреляцию атомов в неэквивалентных позициях кристаллической решётки и не дают прямой информации об атомной структуре.

Для получения непосредственной информации о кристаллической используют дифракционные структуре материалов методы, основаны на дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов от кристаллической решётки [65; с.254]. Каждый из этих дифракционных методов имеет преимущества и недостатки, связанные с его специфическими особенностями, а также с состоянием исследуемого образца (плёнка, монокристалл, поликристалл в спечённом или порошковом состоянии). Очевидно, из-за плохой проникающей способности электронов методом информацию электронографии ОНЖОМ получить только 0 структуре поверхностей и приповерхностных слоёв. Если поверхность образца загрязнена, то загрязнение сильно влияет на дифракционную картину.

Дифракция нейтронов имеет много общего с дифракционными явлениями при рассеянии рентгеновских лучей. Сходство этих явлений вытекает прежде всего из приблизительного равенства длин волн для тех и других и большой проникающей способности.

Однако между дифракцией нейтронов и рентгеновских лучей существуют глубокие принципиальные различия [29; с.286]. Нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов и очень слабо взаимодействуют с электронами, a рентгеновские лучи, наоборот, взаимодействуют электронами, а с ядрами практически не взаимодействуют. Отсюда вытекают и различия атома как рассеивающего центра для рентгеновских лучей и нейтронов. Из-за рассеяния рентгеновских лучей на электронных оболочках амплитуда их рассеяния имеет степенную зависимость от атомного номера элемента (от зарядового числа элемента): $I_{X-ray} \approx Z^n$ [53; c.279]. Это условие приводит к тому, что в случае исследования соединений, состоящих из элементов с сильно различающимися атомными номерами, рентгеновские лучи фиксируют структуру, образованную преимущественно тяжёлыми давая малую информацию положении лёгких атомами, 0 атомов. Следовательно, методом рентгенографии практически невозможно получить информацию о положении углерода, водорода, азота и кислорода в решётке поликристаллов, в порошковых образцах, содержащих в своем составе металлы.

Кроме того, при рентгенографическом определении $\overline{u^2}$ возникает трудности, вызывание тем, что экспериментально измеренная интенсивность рентгенограммы может быть искажена за счёт таких эффектов, как зависимость амплитуды рассеяния от угла, поглощения, экстинкция, учитывать влияние которых весьма затруднительно, и не удается учесть корректно. Для исключения поправок на ЭТИ эффекты при рентгенографическом определении $\overline{u^2}$ измерения проводят при двух различных температурах (T_1 и T_2) [53; c.279]. При этом считают, что тепловой фактор, определяемый через СКС атомов $\overline{u^2}$ и приводящий к ослаблению интенсивностей дифракционных максимумов, не зависит от температуры. Однако такое предположения совершенно не корректно, так как при высоких температурах результатам сказывается ангармонизм тепловых колебаний, а при криогенных температурах, как показано [59; с.532-536, 66; с.106-108, 67; с.363-365], тепловой фактор может существенно уменьшаться. Следовательно, можно считать, что определение $\overline{u^2}$ методом рентгенографии не отвечает требованиям достаточной точности.

Поэтому, хотя нейтронодифракционный метод по разрешению и светосиле значительно уступает рентгенографическому и электронографическому методам, структуру соединений, содержащих компоненты с сильно отличающими атомными номерами, изучают нейтронодифракционным методом [68; с.337].

Нейтронодифракционный метод обладает некоторыми преимуществами по сравнению с рентгенографическим и с электронографическим, связанными с тем, что амплитуда когерентного рассеяния нейтронов на ядрах не зависит от атомного номера, и рассеивающим центром является атомное ядро, а не электронная оболочка. В результате этой специфики рассеяния, амплитуда рассеяния нейтронов на лёгких атомах сравнима с амплитудой рассеяния на тяжёлых атомах, а в некоторых случаях даже превышает её. Дифракция нейтронов наиболее чувствительна для исследования положения легких атомов в кристаллической решетке металлов в связи с тем, что амплитуда когерентного рассеяния нейтронов на ядрах атомов металла и неметалла сравнимы. В данном случае для титана $b_{Ti} = -0.34 \times 10^{-4} \text{ Å }$ и $b_{C} =$ 0.665×10^{-4} Å, соответственно [29; с.286, 69; с.344]. Поэтому мы считаем, что ряд механических и теплофизических характеристик для ряда составов рассчитанный СКС И карбида титана, через температуру Дебая, определенную на основе данных нейтроноструктурного анлиза будет иметь большую достоверность и точность.

Преимущество нейтронографического метода связано также с тем, что амплитуда рассеяния нейтронов, в отличие от рентгеновских лучей [53; с.279], не зависит от угла отражения, а поглощение во много раз меньше, чем

для рентгеновских лучей, и его влиянием можно пренебречь. Несущественен эффект экстинкции [69; с.344].

Таким образом, нейтронографический метод исследования структуры имеет ряд преимуществ по сравнению с другими дифракционными методами. Поэтому в данной диссертации для структурных исследований и для определения СКС в качестве основного экспериментального метода был выбран нейтронодифракционный метод. Длина волны монохроматизированных нейтронов $\lambda = 1.085 \text{ Å}$. В то же время из-за высокого разрешения рентгеновский метод использовался в ряде случаев для определения параметров решётки, фазового состава и для оценки однородности исследуемых образцов. Рентгеновское исследование проведено с использованием дифрактометра ДРОН -3M на Cu К α – излучении (λ cp = 1.5418 Å), скорость вращения детектора (и образца), а также движения диаграммной ленты варьировались в зависимости от задачи, для контрольного определения параметров элементарной ячейки в некоторых случаях использовались данные точечного сканирования выбранных рефлексов с шагом 0.01 или 0.02° (по 2θ) и временем экспозиции 20 с.

Отжиг образцов проводили в вакуумной печи типа СШВЛ – 0.6.2/16 при вакууме не хуже 5×10^{-5} мм рт. ст. Закалку образцов проводили в печи SNOL в откачанных и запаянных кварцевых ампулах. Режим термообработки в зависимости от задачи исследования. Ошибка определения температуры в печи СШВЛ -0.6.2/16 составляет \pm 12 K, а в печи SNOL \pm 3 K. Как будет показана в пункте 2.3., методика определения СКС по тепловому фактору нейтронодифракционных ослабления интенсивностей отражений на нейтронограммах соединений с кубической структурой привлекательна как своей простотой, так и тем, что величина СКС определяется непосредственно Использование дифракции нейтронов ИЗ эксперимента. упрощает определение СКС и повышает точность по сравнению с рентгеновским методом. Преимущество дифракции нейтронов связано с тем, что амплитуда рассеяния нейтронов не зависит от угла отражения, а также влияние экстинкции, преимущественной ориентации и поглощение во много раз меньше, чем для рентгеновских лучей и их влияниями можно пренебречь [69; c.344].

Нейтронографические измерения производились на нейтронном дифрактометре DN-500, установленном на тепловой колонне ядерного реактора BBP - СМ ИЯФ АН РУз ($\lambda = 1.085$ Å) [70; с.11-16]. Для регистрации дифрагированных нейтронов используются десять спаренных гелиевых счетчиков марки СНМ -16. Счетчики подобраны так, что они все имеют близкие вольтамперные характеристики плато. И одинаковое Электрическая часть установки питается напряжением через высокотемпературный стаблизатор. Установка снабжена мониторным трактом, в котором используется пропорциональный гелиевый счетчик СНМ-3. Он строго контролирует 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. Принцип действия данного нейтронного дифрактометра подробно описан в работах [70; с.11-16, 71; с.3]. Нейтронограмму образцов снимали в интервале углов Брэгга $2\theta = 10^{\circ}$ - 90° с шагом 6' со сканированием при экспозии 300 с. в каждой точке, в указанном интервале количество измеряемых точек 800. До и после съемки каждой нейтронограммы исследуемых образцов снимая нейтронограмму контролного образца поликристалла Ni, определяли стабильность работы дифрактометра и воспроизводимость результатов. Стабильность работы дифрактометра И воспроизводимость нейтроноструктурного Тем анализа высоки. не менее, каждую нейтронограмму снимали по три раза для контроля случайной ошибки. Результаты каждого измерения практически были идентичными в пределах 2-3%.

Измерения каждой нейтронограммы как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота проводились так, чтобы статистическая

ошибка $\delta = \frac{\sqrt{I_n + 2I_\phi}}{I_n}$ (I_n — и I_ϕ — интенсивности дифракционного максимума и фона, соответственно) в определении интегральных интенсивностей дифракционных максимумов, в среднем, не превышала 2 %.

Для измерения при температуре жидкого азота (80 K) использовался криостат типа KHe-2, который изготовлен производителем нейтронного дифрактометр DN-500 в Польше.

Для определения концентрационной зависимости полное СКС атомов в неупорядоченных TiC_x в области гомогенности ($x = 0.33 \div 0.97$) измерения нейтронограмм образцов проводились так, чтобы статистическая ошибка в определении интегральных интенсивностей дифракционных максимумов в среднем не превышала 3 %.

2.3. Методика расчета среднеквадратичное смещение атомов

Интенсивность нейтронодифракционного максимума $I_{3\kappa cn.}$ от кристаллов связана с амплитудой тепловых колебаний атомов, для одноатомной кубической решетки [30; c.184]:

$$I_{SKCN} = KI_0 \exp\left(-\frac{16\pi^2 \overline{u^2}}{3} \times \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}\right)$$
 (2.1)

где K — коэффициент, зависящий от геометрии прибора и образца; I_0 - интенсивность решетки с неподвижными атомами в узлах кристаллической решетки; λ — длина волны нейтронов; φ — угол Брэгга; $\overline{u^2}$ — полное среднеквадратичное смещение (СКС) атома. Состоящее из динамических и статических искажений по выражению (1.1).

Если не учитывать факторы поглощения и экстинкции из-за малости для нейтронов, то для поликристаллического образца цилиндрической

формы интенсивность дифракционных максимумов нейтронов определяется по формуле [30; с.184]:

$$I_{SKCR} = K \frac{j(hkl)}{\sin \varphi(hkl) \sin 2\varphi(hkl)} \left| F_i \times e^{(-B_i \frac{\sin^2}{\lambda^2})} \right|^2$$
 (2.2)

где $I_{\mathfrak{H}KCR}$. — экспериментально наблюдаемая интенсивность дифракционных максимумов от плоскости с индексами Миллера h k l; x_i -, y_i -, z_i — координаты атомов i — того сорта; F_i — структурная амплитуда i-того атома, которая определяется сведущим образом $F_i = b_i^{-2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)}$; b_i — амплитуда когерентного рассеяния нейтронов на ядрах i — того атома; J(hkl) — фактор повторяемости; в случае кубической структуры предполагается изотропность среднеквадратичных смещений атома i — го сорта по трем направлениям в кристалле (из-за кубической симметрии решетки) и принято, что $\overline{u_i^2} = 3 \overline{u_i^2}_{\perp}$, где $\overline{u_i^2}_{\perp}$ — среднеквадратичное смещение атомов в направлении перпендикулярном отражающей плоскости hkl. B_i = — фактор Дебая-Валлера i — того сорта атома или тепловой фактор, обуславливающей уменьшение интенсивности дифракционных максимумов из-за теплового колебания определяется следующим выражением:

$$B_i = (8\pi^2 \overline{u_i^2}/3),$$
 (2.3)

Для сплавов TiC_x со структурой типа NaCl формула (2.1) имеет следующий вид:

$$I_{3KCN} = K \frac{j(hkl)}{\sin\varphi \sin 2\varphi} \left[b_{Ti} \exp\left(-\frac{8\pi^2 \overline{u_{Ti}^2}}{3} \times \frac{\sin^2\varphi}{\lambda^2}\right) \pm x b_c \exp\left(-\frac{8\pi^2 \overline{u_C^2}}{3} \times \frac{\sin^2\varphi}{\lambda^2}\right) \right]^2, \qquad (2.4)$$

где b_{Ti} -, b_C – амплитуда когерентного рассеяния нейтронов на ядрах атомов Тi, и C, соответственно; x- концентрация углерода; u_T^2 , u_C^2 - полные (динамические плюс статические) СКС атомов титана и углерода, соответственно; предполагается изотропность СКС атомов по трем осям (изза кубической симметрии решетки). Знаки "+" и "-" относятся соответственно к отражениям от плоскостей с четными и нечетными индексами Миллера h k l. Обычно в эксперименте получают СКС атомного комплекса, то есть величину, усредненную по подрешеткам атомов внедрения и металла: $u_T^2 + u_C^2 / 2 = u_T^2$ и тогда выражение можно написать в следующем виде:

$$I_{SKCN} = K \left[b_{Ti} \pm x b_c \right]^2 \exp \left(-\frac{16\pi^2 \overline{u^2}}{3} \times \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2} \right) = k I_0 \exp \left(-\frac{16\pi^2 \overline{u^2}}{3} \times \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2} \right), \quad (2.5)$$

где I_0 - расчетная интенсивность дифракционного максимума без учета теплового фактора. Из выражения (2.5) видно, что уравнение

$$\ln\left(\frac{I_{3\kappa cn}}{I_o}\right) = K + 2B \times \sin^2\varphi/\lambda^2 \tag{2.6}$$

есть линейная функция от $\sin^2\!\varphi/\lambda^2$ [18, с.140-141]. Построив график зависимости $\ln\left(\frac{I_{9\kappa cn}}{I_o}\right)$ в функции $\sin^2\!\varphi/\lambda^2$, по наклону прямой методом наименьших квадратов можно определить тепловой фактор 2B, а затем по соотношению определим \overline{u}^2 .

Как видно из выражения (2.6), при использовании изложенного метода для определения B по наклону $\ln\left(\frac{I_{3\kappa cn}}{I_0}\right)$ коэффициент K, зависящий от геометрии прибора и образца отпадает, что приводит к повышению точности определения теплового фактора $B = (8 \pi^2 \overline{u^2}/3)$. Такой нейтронографический

линейный метод наименьших квадратов определения СКС в кубических карбидах переходных металлов IV-V групп впервые был применен в работе [4, с.184-186] и получил хороший отзыв и рекомендацию в данной области науки крупного русского ученого А. И. Гусева [18, с.136-146]. Однако в настоящее время стал развиваться полнопрофильный анализ дифрактограмм [72; с.224, 73; с.67], который позволит определить не только структурные характеристики, но и значения СКС нелинейным методом наименьших квадратов. Однако вопрос о преимуществе того или другого метода определения СКС из дифракционных данных остался открытым.

СКС атомов в карбиде титана TiC_x определяли как линейним методом наименьших квадратов, так и нелинейным методом полнопрофильного анализа нейтронограмм (методом Ритвелда) [72; с.224, 73; с.67] и сравнивали результаты, полученные двумя различными методами. Сущность метода полнопрофильного анализа дифрактограммы заключается в том, что проводится минимизация R_P с применением полнопрофильной обработки порошковых нейтронографиических данных. При области ЭТОМ Брэгговских отражений по структурным данным вычисляются факторы достоверности по полному профилю (R_P) , по весам каждой точки (R_{WP}) по интенсивностям Брэгговских отражений (R_{Br}). В настоящее время на основе этого метода существует пакет программ для расчета и уточнения кристаллических структур. В данной работе был использован пакет программы DBW 3.2-1981 и FullProf-2013 предложенный в работе [72; с.224, 73; c.67].

В методе Ритвельда для уточнения структуры интенсивность дифракционного спектра в каждой точке измерений i определяется следующим уравнением [72; с.224, 73; с.67]:

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) M_{hkl} |F|^2 F_{prof} (2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi}, \quad (2.7)$$

где:

 y_{ci} — вычисленная интенсивность в точке i дифрактограммы, y_{bi} — интенсивность фона в точке i, s — фактор шкалы, $LP(2\theta_{hkl})$ — фактор Лоренца и поляризации в позиции рефлекса hkl, M_{hkl} `— фактор повторяемости плоскости hkl, F_{prof} — профильная функция рефлекса hkl в точке i, F_{hkl} — модуль структурного фактора рефлекса hkl, P_{hkl} — текстурный параметр плоскости hkl, A — фактор поглощения.

В польнопрофильном анализе для оптимальной сходимости экспериментальных данных с параметрами предложенной модели кристаллической структуры разность экспериментальной и вычисленной интенсивности минимизируется нелинейным методом наименьших квадратов [73; с.67]:

$$\sum_{i} w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \to \min, \qquad (2.8)$$

где i — номер точки на экспериментальной дифрактограмме, y_{io} — наблюдаемая интенсивность, y_{ic} — вычисленная интенсивность в точке i, дифрактограммы, $w_i = \frac{1}{y_i(obs)}$ — весовой фактор в точке i.

Температурный фактор T_i для i-го атома задается следующим образом:

$$T_i = \exp(-B_i \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}). \tag{2.9}$$

В данной методике все уточняемые структурные, профильные и инструментальные параметры входят в формулу профильной функции нелинейно. Методы оценки нелинейных параметров представляют собой итерационный процесс. Параметры функций, включающие структурные, приборные и другие характеристики также уточняются с помощью нелинейного метода наименьших квадратов [73; с.67]. Уровень соответствия экспериментальной и рассчитанной нейтронограмм оценивается с помощью,

так называемых, факторов расходимости (или недостоверности) R [72; c.224, 73; c.67]:

по Брэгговским максимумам:
$$R_{Br} = \frac{\sum \left|I_{obs} - I_{calc}\right|}{\sum I_{obs}}, \qquad (2.10)$$

по структурным факторам:
$$R_F = \frac{\sum \left| F_{obs} - F_{calc} \right|}{\sum F_{obs}}, \qquad (2.11)$$

$$R_{p} = rac{\displaystyle\sum_{i} \left| y_{io} - y_{ic} \right|}{\displaystyle\sum_{i} y_{io}},$$
 (2.12)

по весам каждой точки:
$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_{i} (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_{i} w_i y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \qquad (2.13)$$

 I_{obs} —, I_{calc} —, y_{io} —, y_{ic} — экспериментальная, расчетная интенсивности дифракционных максимумов и экспериментальная, расченая интенсивности точек дифрактограмм.

Ожидаемый взвешенный профильный фактор R_{exp} рассчитывается по формуле [72; с.224, 73; с.67]:

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_{i} w_{i} y_{i}^{2}} \right]^{\frac{1}{2}}, \tag{2.14}$$

N — число точек на дифрактограмме и P — число уточняемых параметров, C — число связанных уточняемых параметров, а также критерий,

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{\rm exp}}\right)^2 \tag{2.15}$$

 χ^2 — качество подгонки, R_{exp} — ожидаемый взвешенный профильный фактор, R_{wp} — по весам каждой точки.

Полнопрофильный анализ нейтронограмм выдает следующие структурные характеристики в рамках выбранной модели кристаллической структуры.

- 1. Пространственная группа.
- 2. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки.
- 3. Индексы Миллера h k l
- 4. Угол Вульфа-Брэгга дифракционных максимумов.
- 5. Координаты атомов x, y, z.
- 6. Позиции атомов.
- 7. Степень заселенности позиций.
- 8. Тепловой фактор B, обуславливающий ослабление дифракционных максимумов из-за теплового колебания атомов в кристалле, который можно определить $\overline{u^2}$ по формуле (1.4).

Особо следует отметить, что данная программа дает переменных параметров до третьего, четвертого знака точности после запятой переменных параметров [72; с.224, 73; с.67].

2.4. Приготовление и аттестация образцов для исследования

Образцы карбида титана TiC_x с концентрацией $x=0.97,\ 0.88$ были приготовлены методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [74; с.471] в Институте структурной макрокинетики РАН. Другие образцы карбида титана в интервале составов 0.33-0.70 приготовлены нами методом спекания в вакууме $P=1.33\times10^{-3}$ Па. Для

получения образцов методом спекания приготовили брикет цилиндрической формы из хорошо перемешанных порошков шихт под давлением 3×10^6 H/м². 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 мас. % O_2 . Химический анализ делали в Иституте Неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова с точности O_3 %. Средний размер частиц порошков r=40 мкм.

Термообработку образцов проводили в откачанных и запаянных кварцевых ампулах в печи типа SNOL (ошибка определения температуры в печи составляет ±3 К) либо в вакуумной печи типа СШВЛ (ошибка определения температуры составляет ±12 К) в зависимости от условий исследований. Спекание и гомогенизации образцов осуществляли при температуре 1475 К в течение 24 ч. Конечные продукты получили закалкой от 1475 К в воде. Химический и фазовый составы полученных образцов после закалки от температуры 1475 К приведены в таблице 2.1

Таблица 2.1 Химический и фазовый состав исследуемых образцов после закалки от 1475 К

No	Образцы	Фазовый	Пр. гр.	Параметр	
		состав		решетки, Å	Δa , Å
1	TiC _{0.33}	δ	Fm $\bar{3}$ m	4.326	± 0.001
2	TiC _{0.41}	δ	Fm $\bar{3}$ m	4.325	± 0.001
3	TiC _{0.47}	δ	Fm $\bar{3}$ m	4.322	± 0.001
4	TiC _{0.55}	δ	Fm $\bar{3}$ m	4.307	± 0.001
5	TiC _{0.60}	δ	Fm $\bar{3}$ m	4.312	± 0.001
6	TiC _{0.65}	δ	Fm $\overline{3}$ m	4.317	± 0.001
7	TiC _{0.70}	δ	Fm $\bar{3}$ m	4.321	± 0.001
8	TiC _{0.88}	δ	Fm $\bar{3}$ m	4.325	± 0.001
9	TiC _{0.97}	δ	Fm $\bar{3}$ m	4.326	± 0.001

Примечание. δ - гранецентрированная кубическая (ГЦК) фаза карбида титана TiC_x со структурой типа NaCl (пр. гр. $Fm \ \bar{3} \ m$) карбида титана TiC_x .

Согласно рентгенофазного и нейтроноструктурного анализа полученные образцы были однофазными и однородными, и их кристаллическая структура описывается в рамках пространственной группе (пр. гр. Fm $\overline{3}$ m). На таблице 2.2 и 2.3 представлены структурные характеристике и сравнение расчетные и экспериментальные интенсивности нейтронодифракционных максимумов. На рисунке 2.1. приведены нейтронограммы образцов $TiC_{0.97}$ и $TiC_{0.60}$.

Таблица 2.2 Структурные характеристики карбида титана $TiC_{0.60}$ в рамках пр. гр. $Fm\ \bar{3}\ m$

Атом	Позиция	Координаты			Кол. ат.,	Δn
					n	
		X	y	Z		
Ti	4 (a)	1/2	1/2	1/2	4	0.00
С	4 (b)	0	0	0	2.4	0.100
a, Å	4.312 ±0.001					
B, Å	0.42 ± 0.03					
R %	$R_p=2.70;$ $R_{wp}=3.68;$ $R_{Br}=1.5 \%$					

Примечание. B — тепловой фактор, обусловленный тепловыми колебаниями атомов. R_p -, R_{wp} -, R_{Br} — факторы недостоверности определения кристаллической структуры по полному профилю, по весам каждой точки, по интенсивностям Брэгговских максимумов, соответственно.

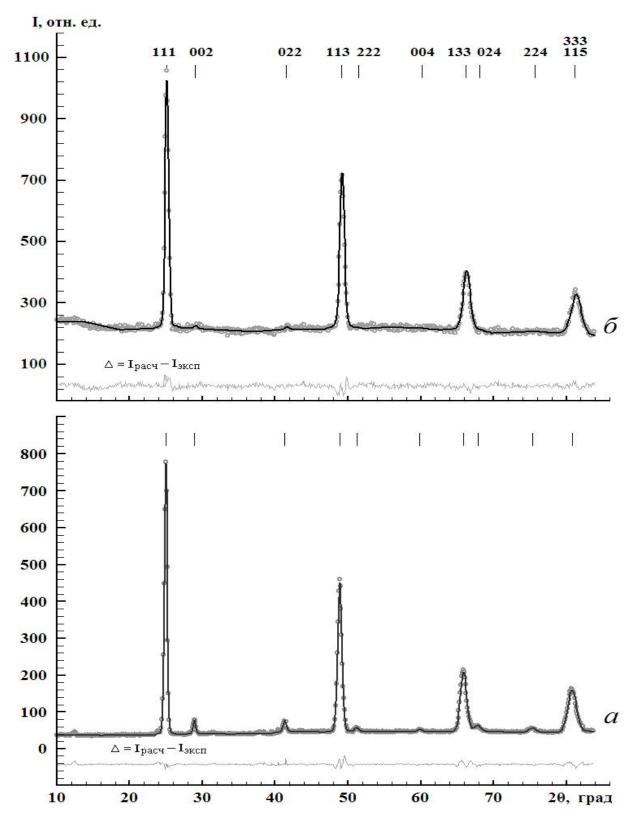


Рис. 2.1. Нейтронограмма карбидов титана $\mathrm{TiC}_{0.97}(a)$ и $\mathrm{TiC}_{0.33}(\delta)$, точки - экспериментальная, сплошная линия — расчетная, Δ - разность экспериментальных и расчетных значений интенсивностей. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера hkl в рамках пр. гр. Fm $\overline{3}$ m [59; c. 504-508,75; c.42-44]

Таблица 2.3 Экспериментально наблюдаемые и расчетные интенсивности дифракционных максимумов в рамках пр. гр. Fm $\overline{3}$ m на нейтронограмме карбида титана TiC_{0.60}, закаленного от 1470 К

№	h k l	2 Ө, град.	$I_{ m heta bl ext{ ext{ iny }}}$	$I_{$ экс n .
1	1 1 1	25.1	19154	19451
2	0 0 2	29.09	68	0.00
3	0 2 2	41.6	67	308
4	1 1 3	49.2	15320	15446
5	2 2 2	51.5	30	262
6	0 0 4	60.3	17	13
7	1 3 3	66.3	8777	9078
8	0 2 4	68.3	53	28
9	2 2 4	75.9	44	0.00
10	1 1 5	81.47	6214	6246
11	3 3 3	81.47	2071	2082

2.5. Выводы по Главе II

- 1. Анализ методов определения СКС, показывает, что нейтронографический метод исследования СКС и структуры кристаллов имеет ряд преимуществ по сравнению с другими дифракционными методами. Поэтому в данном работе для исследований в качестве основного экспериментального метода был выбран нейтронодифракционный метод.
- 2. Один из известных методов определение СКС атомов кристаллической решетке является метод дифракции нейтронов. Причем в отличие от других, этот метод позволяет определить СКС непосредственно из эксперимента без всяких дополнительных промежуточных расчетов.
- 3. Синтезированы образцы карбида титана TiC_x в широкой области гомогенности и проведен гомогенизирующий при T=1470 К. Химический анализ состава образцов проведен методом химического анализа и контролировался методом нейтронографии. Согласно данным рентгенофазового и нейтроноструктурного анализов, все исследуемые

образцы имеют структуру типа NaCl (ГЦК, пр. гр. Fm $\bar{3}$ m) и были однофазными и однородными.

4. Информацию о СКС по нейтронодифракционным данным можно получить двумя способами: традиционным методом наименьших квадратов и методом польнопрофильного анализа Ритвелда.

Представляет интерес определить СКС обеими способами. Полученные двумя разными способами по нейтронографии могут быть критерием достоверности определения $\overline{u^2}$.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОГО СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В КАРБИДАХ ТИТАНА ТІС $_{\rm x}$ В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

§ 3.1. Раздельное определение амплитуды тепловых колебаний и статических искажений положение атомов в карбиде титана TiC_x

Нейтронограммы образцов снимали в криостате сначала при комнатной температуре (T = 300 K), а затем при температуре жидкого азота (T=80 K) на нейтронном дифрактометре СМ ИЯФ АН РУ [59; с. 504-508, 76; с.31-34, 77; с.16-18, 78; с.135-136, 79; с.168-170, 80; с.84-86]. Как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота нейтронограммы карбидов и проводили количественное сравнение интенсивностей дифракционных максимумов нейтронограмм каждого образца, полученных до и после измерения при температуре жидкого азота.

Далее проводили измерения в криостате через 7 часов после установления температуры жидкого азота в рабочем объеме и образце.

Анализ нейтронограмм карбидов, снятых при температуре жидкого азота показал, что при этой температуре структурных изменений не происходят. Наблюдается лишь увеличение интенсивностей дифракционных максимумов из-за уменьшения значения теплового фактора решетки. Графики зависимости $\ln\left(\frac{I_{\mathfrak{H}KR}}{I_{o}}\right)$ от $\frac{\sin^{2}\phi}{\lambda^{2}}$ по формуле (2.5) для изучаемых карбидов титана при комнатной температуре и температуре жидкого азота

карбидов титана при комнатной температуре и температуре жидкого азота представлены на рис. 3.1-3.3. Расчеты теплового фактора B по графикам проводили методом наименьших квадратов по наисильнейшим структурным отражениям с нечетными индексами Миллера h k l. Для карбидов титана $TiC_{0.97}$ и $TiC_{0.88}$ при комнатной температуре получили такие же полные среднеквадратичные смещения атомов, какие были получены в работе [4; с.184-186]. Величина теплового фактора для эталонного образца Ni (с

гранецентрированной кубической решеткой), полученная нами по используемой методике наименьщих квадратов (рис. 3.4), оказалась равной $B=0.444\pm0.004~\text{Å}^2~(\sqrt{u^2}=0.127~\text{Å})$, т. е. в пределах ошибки эксперимента близка к данным нейтронографической работы [81; с.714-716] ($B=0.426\pm0.009~\text{Å}^2$). Это все показывают хорошую воспроизводимость и надежность нейтроногафического определения СКС атомов в кристаллах с кубической структурой.

В табл. 3.1. приведены значения полных СКС $\sqrt{u^2}$ в карбидах титана для ряда составов, определенные по данным нейтронографии при комнатной температуре. Ошибка определения СКС составляет от 3% до 5 %. На рис. 3.5 представлены концентрационные зависимости полного СКС при комнатной температуре (кривая а), при температуре жидкого азота (кривая б) и статического искажения. Видно, что они имеют нелинейную зависимость.

Таблица 3.1 Значения полных, динамических и статических СКС (в Å) при температурах T_1 =300 К и T_2 =80 К

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

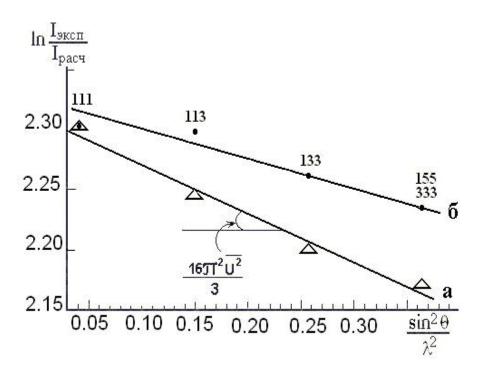


Рис. 3.1. Зависимость $\ln\left(\frac{I_{\,^{9KCR}}}{I_{\,o}}\right)$ от $\frac{\sin^2\varphi}{\lambda^2}$ для карбида TiC_{0.97} [59; с. 504-508] Над точками указаны индексы Миллера hkl (пр. гр. Fm $\frac{\pi}{3}$ m)

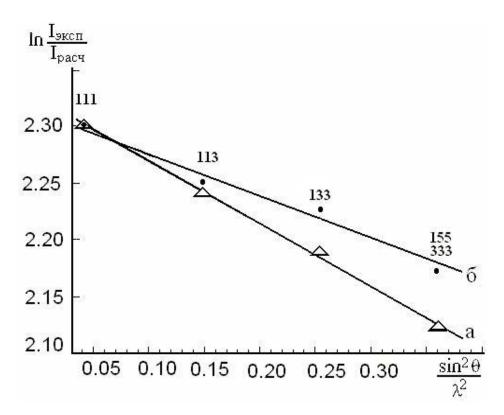


Рис. 3.2. Зависимость $\ln\left(\frac{I_{26CR}}{I_o}\right)$ от $\frac{\sin^2\varphi}{\lambda^2}$ для карбида TiC_{0.88} [59; с. 504-508]

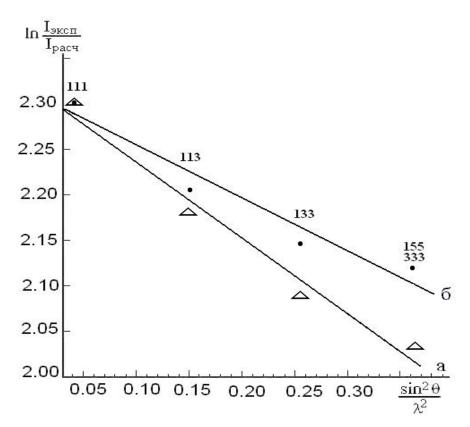


Рис. 3.3. Зависимость $\ln\left(\frac{I_{9\kappa cn}}{I_{o}}\right)$ от $\frac{\sin^{2}\varphi}{\lambda^{2}}$ для карбида $\mathrm{TiC}_{0.70}$ [59; c.504-508]

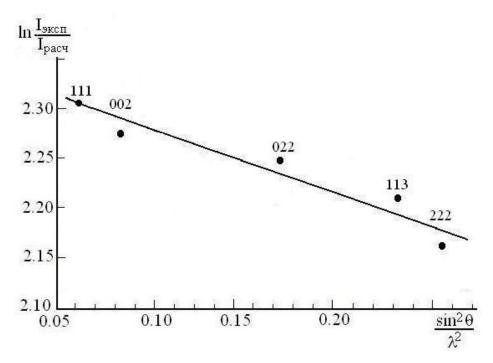


Рис. 3.4. Зависимость $\ln\left(\frac{I_{\mathfrak{I}KCN}}{I_{o}}\right)$ от $\frac{\sin^{2}\phi}{\lambda^{2}}$ для эталонного образца Ni [59; c.504-508]

Такую зависимость динамического искажения можно объяснить тем, что сила взаимодействия между атомами уменьшается с большим темпом в начальном этапе отклонения состав TiC_x от стехиометрии, а в дальнейшем этот процесс замедлен. По-видимому, это обусловлено уменьшением ковалентной составляющей межатомных сил взаимодействия из-за уменьшения концентрации углерода. Это сказывается и на концентрационой зависимости статических искажений.

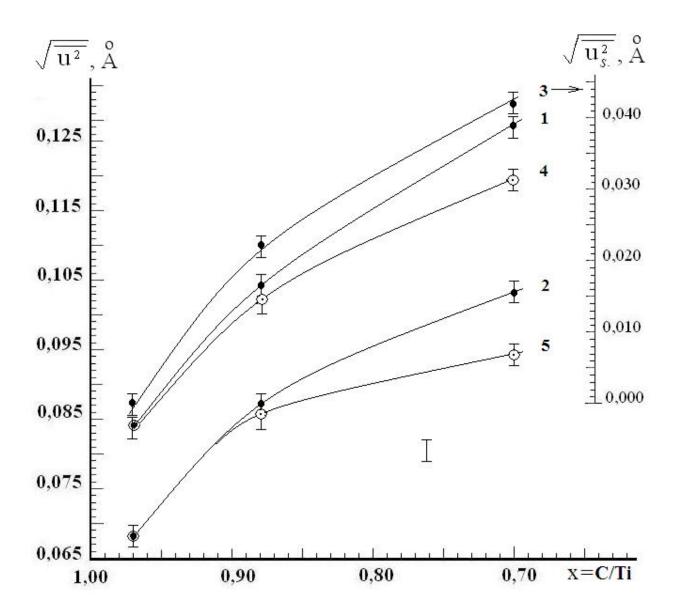


Рис. 3.5. Концентрационная зависимость полных СКС атомов при T_1 =300 К (1), T_2 = 80 К (2), статических искажений (3), и динамических искажений при T_1 =300 К (4), T_2 = 80 К (5)

Согласно формуле (3.1) динамические и статические искажения вызывают ослабление нейтронодифракционных максимумов по одинаковому закону, так как в этой формуле полные СКС атомов состоят из динамических и статических искажений (формула (1.1)). Дифракционный метод раздельного определения обоих факторов основан на том обстоятельстве [56; с.70-73], что величина $\sqrt{u_d^2}$ зависит от температуры (в противоположность величине $\sqrt{u_s^2}$, которая не меняется с температурой) по закону [53; с.279]:

$$\overline{u_d^2} = \frac{9h^2T}{4\pi^2 m \cdot k \cdot \theta} \cdot \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right],\tag{3.1}$$

где $x = \theta/T$. При выводе выражения (3.1) предполагался дебаевский характер спектра тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке. Однако, ряд теоретических и экспериментальных работ [53; с.279] однозначно показал, что истинный фононный спектр твердых растворов (так те как и чистых элементов) сильно отличается от дебаевского фононного спектра, поэтому возможность раздельного определения $\overline{u_s^2}$ и $\overline{u_d^2}$ при произвольном виде фононного спектра представляет известный интерес. Величина $\overline{u_d^2}$ описывается следующей формулой [82; с.655]:

$$\overline{u_d^2} = \frac{h}{m} \int_0^\infty \left(\frac{1}{C^{\hbar\omega/\kappa l} - 1} + \frac{1}{2} \right) \frac{g(\omega)}{\omega} d\omega$$
 (3.2)

где m - средняя масса атомов твердого раствора $m = \frac{m_{Ti} + x m_C}{1 + x}$; $g(\omega) d\omega$ - число колебаний с частотой ω , $\omega + d\omega$, причем $g(\omega)$ нормирована таким образом, что

$$\int_{0}^{\infty} g(\omega) d\omega = 3.$$
 (3.3)

В дебаевской модели $g(\omega)d\omega=9/\omega_m^3$ ω^2 $d\omega$. При $h\omega/kT<2\pi$ или, оценочно, $T>\theta/2\pi$ (случай, реализующийся в большинства работ) функцию $\frac{-\omega}{C^{\omega/kT}-1}$ можно разложить в ряд Тейлора:

$$\frac{\frac{\bullet\omega}{\kappa T}}{C^{\bullet\omega/kT} - 1} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\bullet\omega}{\kappa T} + \frac{1}{\kappa} (\frac{\bullet\omega}{\kappa T})^2 - \frac{1}{720} (\frac{\bullet\omega}{\kappa T})^2 + \dots$$
(3.4)

Ограничиваясь квадратичным членом в разложении(3.4) и подставляя (3.4) в (3.2) и используя (3.3) получим следующее выражение [83; с.312-316]:

$$\overline{u_d^2} = \frac{\kappa T}{m} \int_0^\infty \frac{g(\omega)}{\omega^2} d\omega + \frac{\bullet^2}{4m\kappa T}$$
 (3.5)

Используя (3.5), получим величину полного среднеквадратичного смещения в виде

$$\overline{u^2} = \overline{u_d^2} + \overline{u_s^2} = A \frac{\kappa T}{m} + \frac{\bullet^2}{4m\kappa T} + \overline{u_s^2} , \qquad (3.6)$$

где $A = \int\limits_0^\infty \frac{g(\omega)}{\omega^2} d\omega$, которая не зависит от температуры.

Для определения статических и тепловых смещений строится график, по оси ординат которого откладывается величина

$$\overline{u^2} - \frac{\bullet^2}{4m\kappa T} = \frac{A\kappa T}{m} + \overline{u_s^2}, \qquad (3.7)$$

а по оси абсциссы температура. График является прямой линий, наклон которой к оси абсцисс определяет величину Ak/m, а отрезок, отсекаемый его

от оси ординат, величину $\overline{u_s^2}$. Величина $\overline{u^2}$ определяется из эксперимента. Изложенный этот метод раздельного определения динамических и статических искажений атомов в решетке твердых сплавов был предложен в [83; c.312-316].

Как известно [53; с.279], линейная зависимость $\overline{u^2}$ от температуры имеет место лишь при определенных высоких температурах, где справедлива классическая статистика. Величина ($\overline{u^2}$ - h^2 /4mkT) обнаруживает линейную зависимость в более широком температурном интервале, включающем низкотемпературную область, где существенны квантовые эффекты. Так как в разложении (3.5) мы ограничились квадратичным членом, который после интегрирования дает величину h^2 /4mkT в выражении (3.6), и не учли члены, пропорциональные $1/T^3$, $1/T^5$ и т.д., то при очень низких температурах указанная линейная зависимость будет нарушаться. Степень ее нарушения характеризует роль отбрасываемых членов разложения. Пренебрежение членами, пропорциональными $1/T^3$, $1/T^5$ и т.д., практически не дает ошибки при комнатной температуре, но и вносит небольшую ошибку при температуре жидкого азота [83; с.312-316]. Если пренебречь последней, т. е. считать, что линейная зависимость

$$\overline{u^2} - \frac{\bullet^2}{4m\kappa T} = f(T)$$

не нарушается вплоть до T азота включительно, то величина $A=\int\limits_0^\infty \frac{g(\omega)}{\omega^2}d\omega$ получается завышенной на 2% (для Ni), а $\overline{u_s^2}$ - заниженной на $9\cdot 10^{-4}$ (Å)², что составляет несколько % при разумных значениях $\overline{u_s^2}$ [83; с.312-316]. Следовательно, описываемый метод с хорошей точностью дает возможность работать, проводя опыт при двух температурах: $T_{\text{комн}}$. и $T_{\text{азот}}$.

Второе слагаемое в (3.6), равное $\frac{•^2}{4m\kappa T}$ не зависит от вида спектра и может быть легко вычислено в каждом отдельном случае. Для использования этой методикой определили полные СКС при температуре жидкого азота из нейтронодифракционных данных по зависимости $\ln \left(\frac{I_{3\kappa cn}}{I_0} \right)$ от $\frac{\sin^2 \theta}{\ell^2}$, которая для карбидов трех составов приведена выше на рис. 3.1-3.3. Найденные значения полных СКС при температуре жидкого азота приведены в табл. 3.1. Далее согласно (3.7), построили графики зависимости $\overline{u^2}$ - $\frac{e^2}{4m\kappa T}$ от $\frac{A\kappa T}{m} + \overline{u_s^2}$ (рис. 3.6). Согласно ЭТИМ графикам, ДЛЯ карбида Τi почти стехиометрического состава ${\rm TiC_{0.97}},$ в пределах ошибок определения, $\overline{u_s^2}$ оказался равным нулю. Значения $\overline{u_s^2}$ для остальных карбидов приведены табл. 3.1

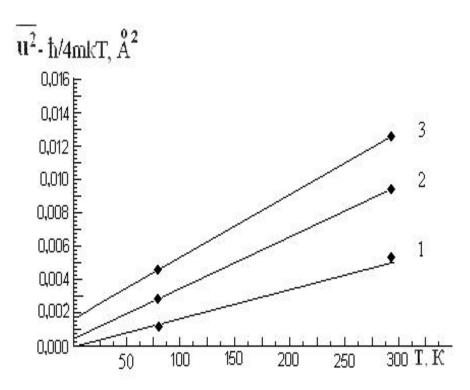


Рис. 3.6. Зависимости $\overline{u^2}$ - $\frac{e^2}{4m\kappa T}$ от $\frac{A\kappa T}{m} + \overline{u_s^2}$ для карбидов TiC_{0.97} (1), TiC_{0.88} (2) и TiC_{0.70} (3) [59; c.504-508]

Зная значения статических искажений $\overline{u_s^2}$ и $\overline{u^2}$, по формуле (3.6) можно определить значения динамических искажений (амплитуды тепловых колебаний атомов) как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота: Значения среднеквадратичного динамического смещения $\overline{u_d^2}$ как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота приведены в табл. 3.1

Поскольку $\overline{u_s^2}$ не зависят от температуры, то из уравнения (3.6) для комнатной и T=80 К температуры вытекает равенство разностей полных СКС и динамических искажений при двух температурах:

$$\Delta \overline{u^2} = \overline{u^2} (300 \text{ K}) - \overline{u^2} (80 \text{ K}) = \overline{u_d^2} (300 \text{ K}) - \overline{u_d^2} (80 \text{ K})$$
 (3.8)

Интересно отметить, что в эксперименте действительно это равенство выполняется (табл. 3.1). Также следует отметить, что амплитуда тепловых колебаний атомов в карбидах при температуре жидкого азота для всех составов уменьшаются почти на одинаковый процент: 20±01%.

\S 3.2. Определение концентрационной зависимости среднеквадратичного смещения атомов неупорядоченных TiC_x в области гомогенности

Нейтронограмма каждого образца снималась по три раза, с тем, чтобы исключить случайную ошибку. Далее по формуле (2.5) определили из нейтронограммы значение СКС атомов карбида титана [84; с.105-107, 85; с.29-32, 86; с.273-276, 87; с.59-60, 88; с.46-47].

На рис. 3.7 представлены графики зависимости ln ($I_{3кс.}/I_{pacч.}$) в функции $sin^2\theta/\lambda^2$ для карбида титана TiC_x для составов в интервале $x=0.33\div0.97$. 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 $\ln(I_{\rm экс}/I_{\rm pacч.})$ в функции $\sin^2\theta/\lambda^2$ использовали метод наименьших квадратов. Полученные нами таким способом результаты представлены на рис. 3.7.

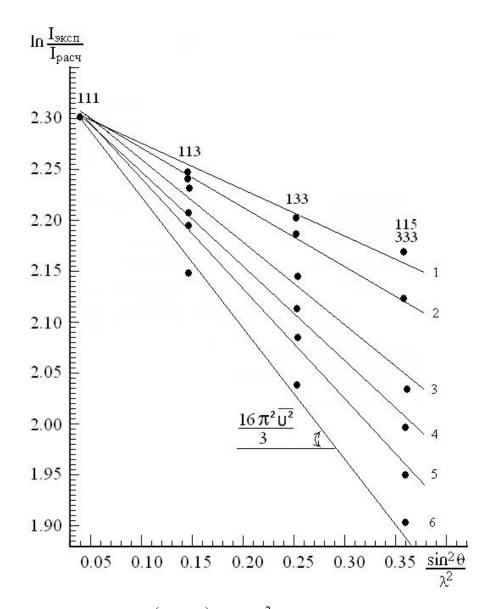


Рис. 3.7. Зависимость $In\left(\frac{I_{3\kappa cn}}{I_0}\right)$ от $\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$ для ряда составов карбида титана TiC_x : 1- $TiC_{0.97}$; 2- $TiC_{0.88}$; 3- $TiC_{0.60}$; 4- $TiC_{0.47}$; 5- $TiC_{0.65}$; 6- $TiC_{0.33}$. Над точками указаны индексы Миллера hkl соответствующих данным точкам отражающих плоскостей в рамках пр. гр. $Fm\ \bar{3}\ m$. [84; c.105-107]

Эти величины нами также определены методом Ритвельда. В таблице 3.3 приведены значения СКС атомов, определенных методами наименьших квадратов и польнопрофильного анализа. Определенные нами СКС для составов x = 0.97 такое же, какие приведены в [4; c.184-186], а для состава x = 0.65 оно совпадает с данными работ [4; c.184-186, 88; c.308]. Работа [4; c.184-186], была нейтронографическая, а работа [89; c.308] рентгенографическая.

На основе полученных значений тепловых факторов из полнопрофильного анализа нейтронограм методом Ритвельда вычисляли полное СКС атомов для всех образцов, которые приведены в таблице 3.3. для сравнения со значениями СКС, полученных ранее нами графическим методом согласно соотношению (2.6).

Таблица 3.3 СКС атомов карбидов титана TiC_x, полученных двумя различными методами на основе нейтронодифракционных данных титана

	$\sqrt{\overline{u_{\Sigma}^2}}$, Å				
Образец	Графический	Метод			
	метод	Ритвельда			
TiC _{0.33}	0.152 ± 0.004	0.160 ± 0.006			
TiC _{0.41}	0.136 ± 0.004	0.138 ± 0.002			
TiC _{0.47}	0.134 ± 0.003	0.132 ± 0.005			
TiC _{0.55}	0.119 ± 0.004	0.121 ± 0.005			
TiC _{0.60}	0.125 ± 0.005	0.124 ± 0.005			
TiC _{0.65}	0.142 ± 0.003 [4]	-			
TiC _{0.70}	0.127 ± 0.002	0.123 ± 0.006			
TiC _{0.81}	0.119 ± 0.004 [4]	-			
TiC _{0.86}	0.104 ± 0.003 [4]	-			
TiC _{0.88}	0.104 ± 0.004	0.107 ± 0.005			
TiC _{0.97}	0.084 ± 0.003	0.078 ± 0.004			
TiC _{0.96}	0.084 ± 0.005 [4]	-			

Как видно из таблицы 3.3, значения СКС атомов, полученные методом наименьших квадратов и полнопрофильным анализом нейтронограмм между собой хорошо согласуются. 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=0.33-0.60 и для x=0.70 нами опредены впервые, и построена концентрационная зависимость полных СКС атомов во всей области гомогенности кубического карбида титана. Как видно из рис. 3.8., концентрационная зависимость СКС атомов в кубическом карбиде титана TiC_x в области гомогенности (0.33 \leq C/ $Ti\leq$ 0.97) имеет сложный характер.

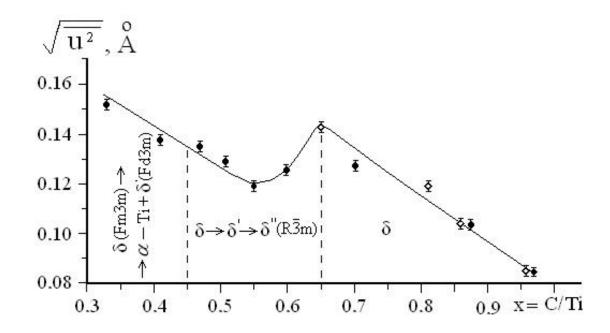


Рис. 3.8 Зависимость среднеквадратичных смещений от содержания углерода в карбиде титана TiC_x, соответствующей температуре 1470 К.

Под зависимостью $\sqrt{u^2} = f(x)$ показаны фазовый состав TiC_x , образующийся при понижении температуры (T<1100 K) [84; c.105-107]

СКС атомов в кубическом карбиде титана TiC_x в области гомогенности при уменьшении концентрации углерода сначала до концентрации C/Ti=0.65

линейно растет, при дальнейшем уменьшении концентрации углерода в интервале 0.47<C/Ті≤0.65 существенно уменьшается, образуя провал, а при дальнейшем – опять линейно растет.

Следует отметить, что в концентрационной зависимости удельного сопротивления карбида титана TiC_х при температуре 300 K также в интервале концентраций углерода $0.50 < x \le 0.63$ наблюдается провал [9; c.1332-1340]. Обнаруженный концентрационной провал В зависимости среднеквадратичного смещения атомов соответствует области концентраций углерода, где происходит ряд фазовых превращений типа порядокбеспорядок при понижении температуры ($T \le 800 \, ^{\circ}$ C) [19; c.318-325, 38; c.3-40]. Согласно работе [59; с.504-508], 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 металл-металл, металл-углерод и углерод-углерод. настоящее время гетеродесмичность связи (существование металлической, ковалентной и ионной связей) в фазах внедрения считается общепризнанной. Наибольшей долей ионной связи обладает стехиометрический состав [18; с.856, 89; с.308]. Можно предположить, что в ходе отклонения от стехиометрии в интервале концентрации 0.97 ≤ x<0.65 уменьшаются доли ионной Ме-С и С-С связей при незначительном изменении доли ковалентной связи металл-углерод. Это приводит к увеличению амплитуды тепловых колебаний углерода. По-видимому, преобладание атомов ковалентной связи между разноименными атомами (металл-углерод) 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 колебаний амплитуды тепловых комплекса, атомного также К упорядочению системы при понижении температуры.

§ 3.3. Изучение влияния упорядочения атомов на СКС в ТіС_х

На рис. 3.9, а представлена нейтронограмма исходного карбида титана состава $TiC_{0.60}$ после гомогенизирующего отжига [90; с.322-326, 91; с.161-168]. Нейтронограммы других образцов исходных аналогичны представленной нейтронограммой на рис. 3.9, а. Дифракционные картины хорошо объясняются в рамках пр. гр. Fm $\bar{3}$ m в предположении статистического расположения атомов углерода октаэдрических В междоузлиях 4 (b) матрицы титана с идеальными координатами узлов $x_{u\partial}$ = $y_{u\partial} = z_{u\partial} = 1/4$ и т. д., что согласуется с литературными данными [38; с.3-40]. В таблице 3.4, представлены структурные характеристики кубической упорядоченной карбида титана $TiC_{0.60}$ в рамках пр. гр. $Fd\overline{3}$ m.

Таблица 3.4 Структурные характеристики кубического упорядоченного карбида титана $TiC_{0.60}$ в рамках пр. гр. $Fd\overline{3}$ m

No	Атом	Позиция	Координаты			Количество	Δn
			X	у	Z	атомов, п	
1	Ti	32 (e)	0.247	0.247	0.247	32	
2	С	16 (c)	0	0	0	15.40	0.16
3	С	16 (<i>d</i>)	1/2	1/2	1/2	3.80	0.10
a ≈	2 a ₀ , Å			8.649 ±	0.001		
$B = 0.32 \pm 0.04 \text{ Å}^2, \eta = 0.73$							
$R_{\rm w} = 2.8, \qquad R_{\rm p} = 2.2, \ R_{\rm Sp.} = 4.5.$							

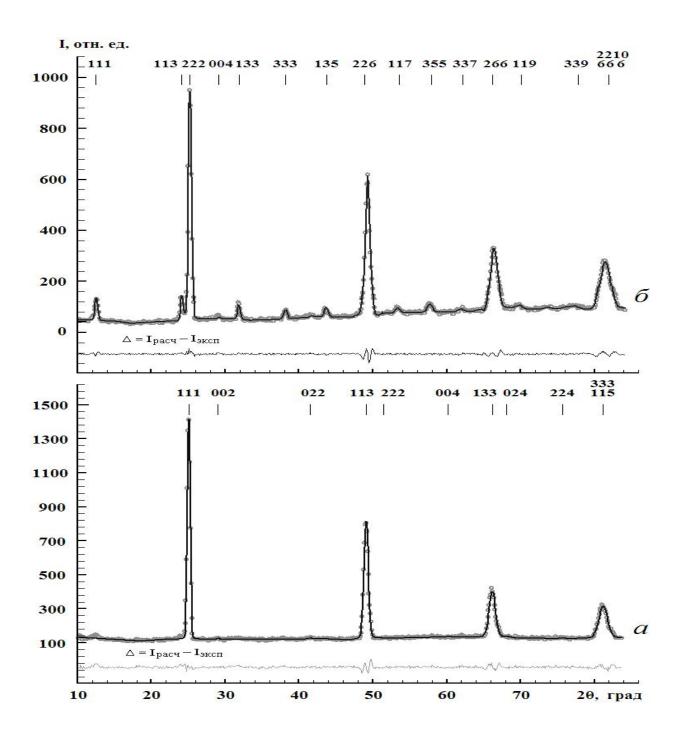


Рис. 3.9. Нейтронограмма: a-исходного гцк неупорядоченного карбида титана $TiC_{0.60}$ (пр. гр. Fm3m), δ - гцк упорядоченного карбида титана $TiC_{0.60}$ (пр. гр. Fd $\overline{3}$ m). Точки - эксперимент, сплошная линия – расчет в рамках соответствующих пр. гр., Δ - разность экспериментальных и расчетных значений интенсивностей. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера отражающих плоскостей в рамках пр. гр. Fm $\overline{3}$ m (a) и Fd $\overline{3}$ m ($\overline{\delta}$), соответственно [90; с.322-326]

В таблице 3.5 Сравнены экспериментально наблюдаемые и расчетные интенсивности в рамках пр. гр. Fd $\bar{3}$ m дифракционных максимумов на нейтронограмме упорядоченной карбида титана $TiC_{0.60}$.

Таблица 3.5 Экспериментально наблюдаемые и расчетные интенсивности дифракционных максимумов на нейтронограмме карбида титана TiC_{0.60}

		1 , ,		
No	h k l	20. град.	$I_{выч}$	$I_{$ экс n .
1	1 1 1	12.5	1130	1189
2	0 2 2	20.4	0.01	0.00
3	1 1 3	24	1074	1041
4	2 2 2	25	9139	9358
5	0 0 4	29	4	50
6	1 3 3	32	711	830
7	2 2 4	36	0.00	0.07
8	1 1 5	38	273	215
9	3 3 3	38	189	148
10	0 0 4	42	3	236
11	1 3 5	44	501	1165
12	2 2 4	47	0.04	1.9
13	0 2 6	46	0.02	0.48
14	3 3 5	49	273	379
15	2 2 6	49	6446	6227
16	4 4 4	52	1.2	266
17	1 1 7	53	230	155
18	1 5 5 2 4 6	53	103	70
19	2 4 6	56	0.03	0.00
20	1 3 7	58	451	412
21	3 5 5	58	109	100
22	0 0 8	60	0.6	13
23	3 3 7	61	222	289
24	4 4 6	62	0.02	0.00
25	0 6 6	64	0.05	0.00
26	2 2 8	64	0.00	0.00
27	1 5 7	65.7	239	211
28	5 5 5	65.7	16	14
29	2 6 6	66	3257	3153
30	0 4 8	68	1.6	0.00

31	1 1 9	70	56	87
32	3 5 7	70	248	387
33	2 4 8	70.1	0.12	0.12
34	4 6 6	72	0.07	2
35	1 3 9	73	125	261
36	4 4 8	76	1.14	31
37	1 7 7	77	133	183
38	3 3 9	77	68	94
39	5 5 7	77	68	94
40	0 2 10	79.5	0.02	0.00
41	2 6 8	79.5	0.01	0.00
42	1 5 9	80.8	61	55
43	3 7 7	80.8	137	124
44	2 2 10	81	2034	2207
45	6 6 6	81	678	736

Из выражения (2.5) видно, что $\ln(I_{3\kappa c}/I_{pacч.})$ есть линейная функция от $\sin^2\varphi/\lambda^2$. Построив график зависимости $\ln(I_{3\kappa c}/I_{pacч.})$ в функции $\sin^2\varphi/\lambda^2$, по наклону экспериментальной прямой можно определить тепловой фактор 2B, а затем $\overline{u^2}$. Для построения данной зависимости использовали только дифракционные максимумы с нечетными индексами Миллера, так как интенсивности дифракционных максимумов с четными индексами были очень малы (рис. 3.9, a), которые могут вносить большие ошибки в результаты расчета дифракционных максимумов. Нами полученные результаты представлены на рис. 3.10. [90; с.322-326]. Ошибка определении СКС атомов составляет от 3 % до 5 %.

Для получения упорядоченных фаз карбида титана образцы отжигали при температурах 970 К + 920 К по 24 ч. Согласно [38; с.3-40], такой режим термообработки достаточен для получения упорядоченной δ' -фазы (пр. гр. Fd $\overline{3}$ m) карбида титана $\mathrm{TiC}_{0.60}$. При этом в интервале концентрации углерода $0.33 \leq x \leq 0.47$ наблюдался распад карбида титана на кубическую упорядоченную δ' -фазу карбида титана состава $\mathrm{TiC}_{0.49}$ (пр. гр. Fd $\overline{3}$ m) и α -Ti, а при концентрациях $\mathrm{TiC}_{0.55}$ и $\mathrm{TiC}_{0.60}$ - образование упорядоченной

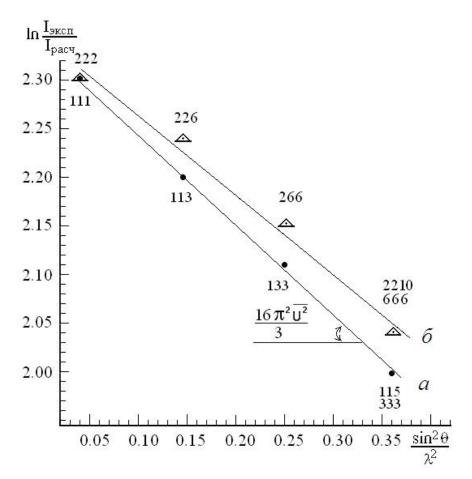


Рис. 3.10. Зависимость $\ln\left(\frac{I_{3KCR}}{I_o}\right)$ от $\frac{\sin^2\varphi}{\lambda^2}$ для неупорядоченного (a) и упорядоченного (б) карбида титана $\mathrm{TiC}_{0.47}$. Над точками указаны индексы Миллера отражающих плоскостей hkl в рамках пр. гр. Fm $\overline{3}$ m (a) и пр. гр. Fd $\overline{3}$ m (б), соответственно [90; с.322-326]

фазы δ' - $\mathrm{Ti}_2\mathrm{C}_{2\mathrm{x}}$ со структурой, описываемой в рамках пр. гр. Fd $\overline{3}$ m с координатами титана $x=y=z=0.247\pm0.001$ и т. д. в позициях 32 (*e*). Степень дальнего порядка определили согласно формуле [18, c.856.]:

$$\eta = \frac{p - x}{1 - \nu},\tag{3.9}$$

где x — концентрация углерода или водорода, p - вероятность заполнения октаэдрических позиций упорядочения 16c, v-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 наблюдались. Эти результаты согласуются с равновесной фазовой диаграммой системы Ti-C [89; с.308]. На рис. 3.9, δ представлена нейтронограмма упорядоченного карбида титана. Для упорядоченных фаз наблюдается уменьшение наклона прямой линии $\ln(I_{3\kappa c.}/I_{pacч.})$ в функции $\sin^2 \varphi / \lambda^2$ (рис. 3.10.), что свидетельствовало об уменьшении теплового фактора при упорядочении. Определение полное СКС атомов по наклонам показывает его уменьшение не менее 10 % (рис. 3.11).

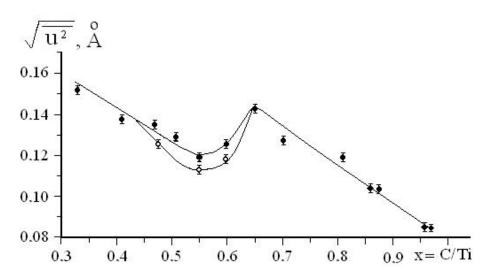


Рис. 3.11. Зависимость среднеквадратичных смещений атомов от содержания углерода в неупорядоченном (₹) и упорядоченном (₹) карбиде титана TiC_x [90; с.322-326]

3.4. Выводы по Главе III

1. Методом нейтронографии показано, что кристаллическая структура карбидов титана TiC_x , имеющих составы $x=0.70,\ 0.88$ и 0.97 при температуре жидкого азота не претерпевает заметных структурных изменений. Это позволяет раздельно определить у них амплитуды тепловых колебаний атомов и статических искажений кристаллической решетки.

- 2. Впервые определено полное среднеквадратичное смещение атомов $\sqrt{\overline{u^2}}$ в карбидах титана $\mathrm{TiC_x}$ для составов $\mathrm{x}=0.70;~0.88;~0.97$ при температуре жидкого азота.
- 3. Впервые путем измерения нейтронограмм карбидов титана ряда составов при комнатной температуре и температуре жидкого азота раздельно определены у них амплитуда тепловых колебаний атомов $\sqrt{u_d^2}$ при (использованных) двух температурах и статические искажения $\sqrt{u_s^2}$ кристаллической решетки.
- 4. Вопреки устоявшим представлениям показано, что в области гомогенности тугоплавкого кубического карбида титана ($TiC_{0.97}$ – $TiC_{0.70}$) происходит существенное изменение динамических искажений решетки.

Установлено, что амплитуда тепловых колебаний атомов $\sqrt{u_d^2}$ как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота и статические искажения $\sqrt{u_s^2}$ в карбиде титана линейно увеличиваются с большей скоростью с уменьшением концентрации углерода до концентрации С/Ті = 0.88, а при дальнейшем - с относительно меньшей скоростью. Такую зависимость можно объяснить тем, что силы взаимодействия между атомами уменьшаются с большим темпом в началном этапе отклонения состава карбида от стехиометрии, а в дальнейшем — этот процесс замедлен.

- 5. Установлено, что между экспериментально определенными значениями полных среднеквадратичных смещений атомов и амплитудами тепловых колебаний при двух температурах хорошо выполняется равенство $\overline{u^2}$ (T=300K) $\overline{u^2}$ (T=80K) $\approx \overline{u_d^2}$ (T=300 K) $\overline{u_d^2}$ (T=80 K).
- 6. Показано, что концентрационная зависимость среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана TiC_x в области гомогенности имеет сложный характер и коррелирует с фазовыми превращениями и концентрационной зависимостью удельного электросопротивления в области гомогенности.

Наблюдаемый провал на концентрационной зависимости СКС в карбиде титана TiC_x в интервале концентрации 0.49 < x < 0.65 отражает предпосылки для упорядочения атомов углерода. В дальнейшем уменьшении концентрации углерода (x < 0.50) уменьшается доля сильной ковалентной Ме-С и С-С связей из-за уменьшения количество углерода, преобладает металлическая связь Ме-Ме, что приводит опять к увеличению амплитуды тепловых колебаний атомов. Преобладание сил взаимодействий между одинаковыми атомами Ме-Ме в свою очередь приводит к распаду кубической δ - фазы карбида титана на α -Ti и кубической δ -фазы с большей концентрацией углерода при понижении температуры на нижней границе области гомогенности, что такой вывод согласуется с равновесной фазовой диаграммой системы Ti-C.

7. При упорядочении атомов углерода в нестехиометрическом карбиде титана в интервале концентрации $0.50 \le x \le 0.63$ уменьшается СКС атомов аналогично уменьшению удельного электросопротивления [50; с.284-289] и магнитной восприимчивости [48; с.563-581] при упорядочении атомов углерода. Уменьшение СКС атомов карбида титана при упорядочении можно объяснить тем, что атомы металла, образующие октаэдрические междоузлия, занятые атомами углерода смещены из своих идеальных положений в гцк решетке. В смещения неупорядоченном сплаве ЭТИ статические статистически распределены ПО направлениям. Поэтому всем 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 они, статические смещения. Теперь в соответствии с симметрией упорядочения, будут давать вклад в интенсивность когерентного рассеяния нейтронов. В результате в упорядоченной фазе δ' - Ti_2C_{2x} наблюдается смещение координаты атомов титана из идеального положения узлов гцк решетки $x_{u\partial} = y_{u\partial} = z_{u\partial} = 1/4$ и становятся равными $x = y = z = 0.246 \pm 0.001$.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБИДА ТИТАНА Т ${ m iC_x}$ НА ОСНОВЕ НЕЙТРОНОСТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

\S 4.1. Расчет теплофизических параметров карбида титана TiC_x на основе нейтроноструктурных данных

§ 4.1.1 Расчёт температуры Дебая карбида ТіС_х

Поскольку нами раздельно определена амплитуда тепловых колебаний атомов в карбидах титана [59; с.504-508, 76; с.31-34, 77; с.16-18, 78; с.135-136, 79; с.168-170, 80; с.84-86], то это позволяет определить температуру Дебая [59; с.532-536, 92; с.193-197]. Динамическое среднеквадратичное смещение атомов $\sqrt{u^2}$ связано с тепловым фактором в кристаллах соотношением (2.3). С другой стороны с тепловым фактором и температурой Дебая θ имеется следующая связь [51; с.336, 53; с.279]:

$$B = \frac{6h^2T}{m \cdot k \cdot \theta_m} \cdot \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right] \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2}$$
 (4.1)

где h - постоянная Планка, h=6,6×10³⁴Дж; T - температура в градусах Кельвина, при которой производятся измерения; k- постоянная Больцмана; k=1,38 10⁻²³Дж/К; m - масса атома, которая определяется через атомный вес атома; m= A m_p ; m_p - масса протона или нейтрона ($m_p \approx m_n = 1,675 \ 10^{-27} {\rm kr}$); A — атомный вес; θ - характеристическая температура, выраженная через несколько другие максимальные частоты, чем в теории Дебая, но мало отличающиеся в численном значении; $\Phi(x)$ - табулированная функция; x= θ /T - отношение температуры Дебая к измеряемой температуре; λ - длина волны нейтрона; φ - угол Брэгга.

Согласно выражениям (2.3) и (4.1) можно составить следующее

равенство:

$$\frac{16}{3} \cdot \pi^2 \cdot \overline{u_d^2} \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2} = \frac{12h^2}{m \cdot k \cdot \theta} \cdot \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right) \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2} \tag{4.2}$$

Из этого уравнения получим окончательную формулу для определения температуры Дебая через среднеквадратичное смещение атомов:

$$\theta = \frac{9h^2}{4\pi^2 \cdot k \cdot m \cdot \overline{u_d^2}} \cdot \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \tag{4.3}$$

Формула (4.3) очень удобна, т. к. для x<1 или при Т большем, чем характеристическая температура, величина $\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ лишь слегка отличается от единицы. В табл. 4.1, приведены значения этой величины, как функции переменной x, взятые из работы Ценера [82; с.655]. Для Т =80 К значения x выходят за данных приведенных в таблице. Поэтому мы построили график зависимости $\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ от x по данным таблицы. и экстраполировали x для x Т=80 К (рисунок 4.1).

Таблица 4.1 Значения $\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$; x=0/T [51; c.336, 82; c.655]

x	$\Phi(x) + 1$	x	$\Phi(x) + 1$
	x 4		x 4
0.1706	5.8771	1.8771	0.5797
0.3412	2.9287	2.0477	0.5430
0.5119	1.9515	2.2184	0.5114
0.6825	1.4807	2.3890	0.2804
0.8532	1.1876	2.5597	0.4609
1.0238	1.0099	2.7303	0.4370
1.1945	0.8829	2.9010	0.4202
1.3651	0.7701	3.0716	0.4056
1.5358	0.6927	3.2423	0.3906
1.7064	0.6292	3.4129	0.3789

После выполнения соответствующих вычислений выражение (4.3), с учетом значений соответствующих постоянных, приобретает следующий вид:

$$\theta = \frac{437,1477 \cdot 10^{-20}}{A \times \overline{u_d^2}} \cdot \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right]. \tag{4.4}$$

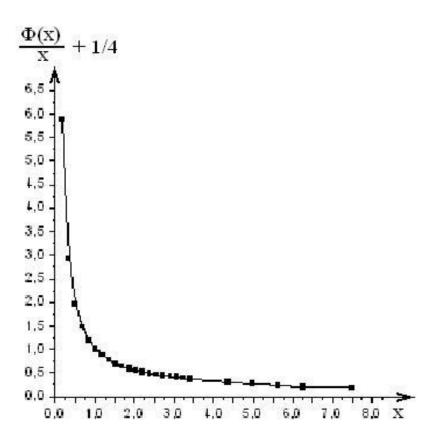


Рис. 4.1. График зависимости функции $\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ от x [51; c.336, 82; c.655]

В табл. 4.2, приведены температуры Дебая в стехиометрических карбидах титана $\mathrm{TiC_x}$ для двух температур ($\mathrm{T_1}$ =300 K и $\mathrm{T_2}$ =80 K), рассчитанные по формуле (4.4) на основе значений $\overline{u_d^2}$, определенных по данным дифракции нейтронов. Температура Дебая для $\mathrm{TiC_{0.96}}$ такая же, как приведена в [4; с.184-186]. Для других составов и для всех составов по СКС при температуре жидкого азота температура Дебая определены впервые.

В ходе проведенных исследований прояснились два вопроса.

Таблица 4.2 Температуры Дебая (в К) в карбидах титана TiC_x при двух температурах (T_1 =300 К и T_2 =80 К)

Образец	T_1	T ₂
TiC _{0.97}	860	520
TiC _{0.88}	700	480
TiC _{0.70}	590	440

Примечение. Ошибка определения θ не превышает 5 %.

1. Для использования формулы (4.4) следует рассматривать кристалл со средней массой (или со средним атомным весом):

$$m_{\rm cp} = \frac{m_{\rm Ti} + x m_{\rm C}}{2},$$
 (4.5)

где m_{Ti} - масса атома титана, m_{C} - масса атома углерода, x – концентрация углерода. Только в этом случае можно получить характеристическую температуру для $TiC_{0.97}$ (860 K), близкую к данным, полученным другими методами. Если для m брать приведенную массу

$$\frac{1}{m_{\text{uniff}}} = \frac{1}{m_{\text{Ti}}} + \frac{1}{x m_{\text{C}}},\tag{4.6}$$

как предполагалось в [51; с.336, 83; с.312-316], то получим завышенное значение θ (>1000 K), чем экспериментально определенное механическим методом в [63; с.8-16]. Если рассмотреть кристалл с общей массой

$$m_{\text{общ}} = m_{\text{Ti}} + x m_{\text{C}}, \tag{4.7}$$

то для $TiC_{0.97}$ получили значительно заниженное значение θ (580 K), чем приведенное в [63; c.8-16].

Таким образом, при вычислении температуры Дебая в фазах внедрения (к которым относится карбид титана) кристалл следует рассматривать со средней массой.

СКС 2. Для определения ослаблению ПО интенсивности рентгенодифракционных максимумов из-за теплового фактора дифракционную картину следует снимать при двух температурах [53; с.279]. При этом температуру Дебая считают постоянной. Однако как вытекает из наших результатов, она даже в тугоплавком материале в интервале ∆ Т ≈ 200 К существенно меняется (25-40 %). Следовательно, для определения СКС по ослаблению интенсивности рентгенодифракционных максимумов из-за теплового фактора, дифракционную картину следует снимать при двух близких температурах, не приводящих к существенному изменению теплового фактора (очевидно, что этот интервал температуры для каждого конкретного кристалла различен и должен определяться экспериментально).

\S 4.1.2. Теплоемкость карбида титана TiC $_x$

Пользуясь полученными нами значений температуры Дебая [59; с.504-508] нами рассчитаны теплофизические свойства карбида титана TiC_x для составов x=0.70, 0.88 и 0.97 [93; с.50-53, 94; с.207-208, 95; с.80-88].

Из теории теплоемкости Дебая вытекает [96; с.503], что для однокомпонентных кристаллов в интервале температуры

$$0.10 < T/\theta \le 0.50$$
 (4.8)

между температурой Дебая θ и теплоемкостью C_V имеется следующая связь:

$$C_V = 3R \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \right), \tag{4.9}$$

где R-универсальная газовая постоянная. При ещё более высокой температуре это уравнение приводит к значениям теплоемкости, близким к величине 3R, соответствующей закону Дюлонга-Пти:

$$C_V = 3R.$$
 (4.10)

В таблице 4.3, приведены отношение Т/Ө для исследуемых составов карбида титана. Как видно из таблицы 4.3, для исследуемых составов карбида титана при комнатной температуре выполняется условия (4.8). Поскольку карбид ТіС является двухкомпонентным, то для вычисления его теплоемкости следует использовать правило Неймана-Коппа. Согласно этому правилу молярная теплоемкость соединений складывается аддитивно из атомных теплоемкостей их компонентов [96; с.503]. С учетом формулы (4.9) по из теории теплоемкости твердого тела,

 $\label{eq:Tadinuta} \mbox{ Таблица 4.3}$ Отношение T/0 и теплоемкость для исследуемых образцов $\mbox{при T}_1 = 300 \ \mbox{ K}$

Nº	Образец	θ, Κ [59]	$\frac{T_1}{\theta}$	С _V , Дж/моль×К
1	TiC _{0.97}	860	0.35	29.40
2	TiC _{0.88}	700	0.42	34.12
3	TiC _{0.70}	590	0.51	34.20

для карбида титана TiC_x (x = 0.70, 0.88, 0.97) при высоких температурах, удовлетворяющих условию (4.8), формула Неймана-Коппа выглядит следующим образом:

$$C_V = \left[3R \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \right) + x3R \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \right) \right] = n3R \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \right), \tag{4.11}$$

где n=(1+x) – количество атомов в элементарной ячейке. Полученные результаты вычисления теплоемкости карбидов титана по формуле (4.11) также приведены в таблице 4.3. В литературе мы не нашли данные о теплоемкости ДЛЯ нестехиометрических карбидов титана. Для стехиометрического карбида титана многие авторы [54; с.580, 61; с.368, 97; [c.304] дают значения теплоемкости при постоянном давлении C_p в интервале $33.66 \div 34.06$ Дж/моль × K, в среднем, $C_p = 33.86$. Наши расчеты дают для почти стехиометрического состава x=0.97 значение $C_V = 29.40$ Дж/моль \times К, меньше от них в среднем на 13 %. Если учитывать, что, как правило, теплоемкость твердого тела при постоянном давлении C_p на несколько процентов (5 ÷ 10%) больше, чем C_V [96; с.503], то можно считать, что расхождение между нашими и литературными данными небольшое. Из таблицы 4.3 видно, что с уменьшением концентрации углерода (увеличением концентрации структурных вакансий) теплоемкость карбида титана ТіСх в интервале концентрации углерода $x = 0.97 \div 0.70$ увеличивается (на 16 %). Такая зависимость вытекает из уравнения (4.11), так как увеличение структурных вакансий, как известно [59; с.504-508], приводит к уменьшению зависимость температуры Дебая. Аналогичная теплоемкости наблюдали для нестехиометрического карбида ванадия VC_x [61; c.368]. Кроме того, согласно формуле (4.11) с уменьшением концентрации второго компонента теплоемкость должна уменьшаться. Однако согласно той же формуле она также зависит от отношения θ/T , уменьшение которого (из-за уменьшения жесткости решетки или из-за уменьшения температуры Дебая с увеличением количества структурных вакансий) приводит к увеличению выражения в скобках, что обусловливает незначительное увеличение теплоемкости. Действительно, при увеличении концентрации структурных вакансий в карбиде титана TiC_x его плотность интенсивно падает, что обусловливает затруднение распространения тепловой энергии в кристаллической решетке. Обращает внимание тот факт, что с уменьшением концентрации углерода при х=0.88 теплоемкость увеличивается значительно (на 16 %), а при дальнейшем уменьшении концентрации углерода увеличение теплоемкости незначительно (таблица 4.3). Аналогичную закономерность также наблюдается и для карбида ванадия VC_x [54; c.580]. Далее нами определены C_V при температуре T = 80 K, используя формулу, вытекающую из теории теплоемкости для однокомпонентных кристаллов в интервале низких температур $0 \le T/\theta \le 0.10$ [96; c.503]:

$$C_V = 233.8 \text{R} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$
.

Эту формулу с учетом правила Неймана-Коппа при низких температурах для карбида титана (для двухкомпонентного сплава) можно написать следующим образом:

$$C_V = \text{n233.8R} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3. \tag{4.12}$$

Концентрационная зависимость теплоемкости при T=80~K также имеет такую же тенденцию, какая наблюдается при T=300~K. Обращает внимание резкое уменьшение теплоемкости при температуре T=80~K (таблица 4.4) по сравнению с теплоемкостью при T=300~K (в среднем на $\approx 88~\%$). Такая зависимость вполне согласуется с теорией теплоемкости Дебая, согласно которой, при приближении температуры тела к абсолютному нулю $(T\to 0)$ его теплоемкость тоже должна стремиться к нулю $(C_V\to 0)$. Отметим, что наши (нейтронографические) данные хорошо согласуется с данными работы [41; с.43], где C_P измерены калориметрическим методом для состава $TiC_{0.67}$.

 $\label{eq:Tadinuta} T a блица \ 4.4$ Отношение T/θ и теплоемкость для исследуемых образцов при $T_2 = 80~\mathrm{K}$

№	Образан	θ , K	T_2	C_V ,	$\Delta C = C_{T1} - C_{T2}$,	$\Delta C =$
JNΩ	Образец	[59]	$\overline{\theta}$	Дж/моль×К	Дж/моль×К	C_{T1} - C_{T2} , %
1	TiC _{0.97}	860	0.0930	3.08	26.32	89.5
2	TiC _{0.88}	700	0.1143	5.50	28.65	91.50
3	TiC _{0.70}	590	0.1356	8.20	26.00	83.80
5	TiC _{0.66}			10.62 [41]*		

Примечание.*Низкотемпературное исследование прведено на установке PPMS (Quantum Desigen, USA) в Институте имени Пауля Шеррера (Швецария).

§ 4.1.3. Высокотемпературная зависимость теплоемкости ТіСх

Далее мы рассмотрели [98; с.81-82, 99; с.56-66] температурную зависимость теплоемкости карбида титана при высоких температурах. В работе [61; с.368] для установления высокотемпературной зависимости значения C_p использованы расчетные данные, проведенные согласно по обобщенной формуле

$$C_p = 55.67 - 81.38 \times 10^{-4} \times T + 48.296 \times 10^{-7} \times T^2 - 17.63 \times 10^5 \times T^{-2},$$
 (4.13)

выведенной для карбида титана ТіС на основе теории теплоемкости Дебая рядом авторов. В [97; с.304] эти данные были сопоставлены с результатами нескольких прямых измерений, проведенных с помощью метода импульсного нагрева и составлена таблица температурной зависимости C_p в интервале температур 300-3000 К. Эти данные приведены в табл. 16 (колонка III). Сначала мы по формуле Неймана-Коппа (4.11) рассчитывали C_V в интервале температур T=300 ÷3000 К. Результаты расчета приведены в колонке IV табл. 4.5. Поскольку карбид титана имеет гранецентрированную кубическую (простую) структуру, то для его теплоемкости должно хорошо работать

Таблица 4.5 Температурные зависимости теплоемкости карбида титана $\mathrm{TiC}_{0.97}$, установленные по формуле Неймана-Коопа (C_{HK}) и по формуле (4.14), учитывающей степень термического возбуждения атомов сплава (C_V), \mathcal{L}_{K} /моль \times К

			$C_{HK}=$							
№	Т, К	C_p	(1+x)3	$\mathbf{R}\left(1 - \frac{1}{20}\right)\left(\frac{e}{2}\right)$	$\left(\frac{9}{7}\right)^2$			y =		
		[97]	(1 · A)3	20 (1	r))	(1+x)	$(1+x)3R\left(1-\frac{1}{20}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right)+n_sR$			
			IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
I	II	III		$\Delta C_{HK} =$	ΔC_{HK}			$\Delta C_V =$	$\frac{\Delta C_V}{C_p}$,	
			Снк	C _p -C _{HK}	$\overline{C_p}$,	ns	C_{V}	$\Delta C_{V} = C_{p} - C_{V}$		
					%				%	
1	300	34.06	33.43	5,11	15		28.95	5.11	15.0	
2	400	42.16	37.78	4.37	10.4		37.78	4.37	10.4	
3	500	45.34	41.87	3.47	7.7		41.87	3.47	7.7	
4	600	47.65	44.09	3.56	7.5		44.09	3.56	7.5	
5	700	48.73	45.43	3.30	6.8		45.43	3.30	6.8	
6	800	49.49	46.30	3.20	6.5	0	46.30	3.20	6.5	
7	900	50.07	46.89	3.18	6.3		46.89	3.18	6.3	
8	1000	50.58	47.32	3.26	6.4		47.32	3.26	6.4	
9	1100	51.12	47.63	3.49	6.8		47.63	3.49	6.8	
10	1200	51.62	47.87	3.75	7.3		47.87	3.75	7.3	
11	1300	52.21	48.06	4.15	7.9		48.06	4.15	7.9	
12	1400	52.84	48.21	4.63	8.8		48.21	4.63	8.8	
13	1500	53.55	48.33	5.22	9.8		56.64	3.09	5.8	
14	1600	54.30	48.43	5.87	10.8		56.74	2.44	4.5	
15	1700	55.18	48.51	6.67	12.1		56.82	1.64	2.9	
16	1800	56.10	48.56	7.52	13.4	1	56.87	0.77	1.4	
17	1900	57.15	48.63	8.52	14.9		56.94	0.21	0.4	

Продолжение Таблицы 4.5

Ι	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
18	2000	58.28	48.69	9.59	16.5		57.00	1.28	2.2
19	2100	59.49	48.72	10.77	18.1	1	57.03	2.46	4.2
20	2200	60.79	48.76	12.03	19.8		57.07	3.72	6.1
21	2300	62.17	48.79	13.,38	21.5		65.42	3.95	5.2
22	2400	63.64	48.82	14.82	23.3		65.45	1.81	2.8
23	2500	65.23	48.85	16.38	25.1	2	65.48	0.25	0.4
24	2600	66.91	48.86	18.04	27.0		65.49	1.42	2.1
25	2700	68.66	48.89	19.77	28.8		65.52	3.14	4.6
26	2800	70.51	48.91	21.6	30.6		73.85	3.34	4.7
27	2900	72.47	48.92	23.6	32.5		73.86	1.39	1.9
28	3000	74.52	48.94	25.58	34.3		73.88	0.84	0.9
$\Delta C_{cp}, \Delta C_{cp}$.		9.5	15.6	ΔC_{c_I}	$_{p.}$, $\Delta C_{cp.}$	2.75	5.20		
	C _p , %				(7p, %			

формула Неймана-Коппа в дебаевском приближении. Однако, как видно из табл. 4.5, для высокотемпературной теплоемкости карбида титана дебаевское приближение более-менее правильно работает только в интервале температур $T=300\div1400~{\rm K}$ с расхождением в среднем $\approx 8~{\rm \%}$. 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 % (колонка VI табл. 4.5). Таким образом, правило Неймана-Коппа, основанное на теории теплоемкости, Дебая с увеличением температуры неудовлетворительно объясняет экспериментальные данные, начиная с условия $T/\theta \approx 1.86$.

Отклонение высокотемпературной зависимости теплоемкости карбида титана, установленной в [97; с.304] от дебаевского приближения особенно четко проявляется в графическом виде (рис. 4.2). Следует отметить, что в ряде работ [100; с.1933-1935, 101; с.636-638, 102; с.1918-1920, 103; с.620-622,

104; с.888-891] для различных сложных соединений также было установлено, что модель Дебая не описывает экспериментальные значения C_p выше температуры ~ 400 К. При этом наблюдается существенно завышенное значение экспериментально установленной теплоемкости.

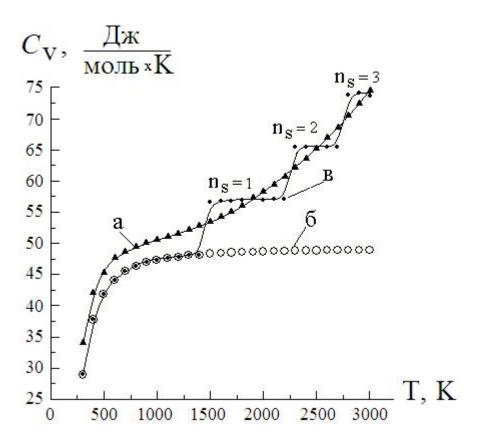


Рис. 4.2. Температурная зависимость теплоемкости карбида титана ТіС_{0.97}: а- по справочным данным [54; с.580], б - по данным, рассчитанным в дебаевском приближении, в - по данным, рассчитанным по формуле (4.14) [97; с.81-82]

В работах [100; с.1933-1935, 104; с.888-891, 105; с.1714-1716] такое несовпадение объясняют возбуждением оптических мод колебаний решетки с увеличением температуры и избыточную теплоемкость определяют выражением:

$$\Delta C_p = R \frac{\theta_E}{T} \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right),$$

где $\theta_E = \frac{\Phi_{0_E}}{k}$ - характеристическая температура Эйнштейна, k-постоянная Больцмана. При этом берут весьма завышенное значение температуры Эйнштейна, вычисляя функцию Эйнштейна, соответствующей высокой частоте. Например, в [104; с.888-891] для соединения $Y_2Cu_2O_5$ брали $\theta_E = 4050$ К. Мы могли бы придерживаться такой же точки зрения для объяснения высокотемпературной зависимости теплоемкости карбида титана. Однако часто не известно θ_E . Кроме того, следует обратить внимание на то, что согласно некоторым учебникам по физике твердого тела (например, [106; с.704]), температура θ_E эта та температура, при которой начинается быстрый спад в температурной зависимости теплоемкости Cv по закону куба ($Cv = f(T^3)$) в интервале температуры З00-0 К. Из вышесказанных причин вытекает, что, в отличие от температуры Дебая θ , на наш взгляд, однозначно понять физический смысл температуры θ_E и конкретный вид Эйнштейновского спектра тепловых колебаний атомов в решетке затруднительно.

Представлял интерес выяснить, как работает дебаевское приближение для высокотемпературной теплоемкости одноатомного кристалла с простой кубической структурой, для которой оптическая ветвь колебания отсутствует [96; с.503, 106; с.704]. Для этой цели мы также рассчитывали в дебаевском приближении высокотемпературную зависимость теплоемкости тантала (Та) $\theta_{\text{Ta}}=225$ К его температуру Дебая [37; c.767]. Ta объемноцентрированную кубическую (простую) структуру (пр. гр. Im3m) и высокую температуру плавления ($T_{\text{пл.}}$ =3290 К [37; с.767]). На рис. 4.3 представлена температурная зависимость теплоемкости Та от комнатной температуры до температуры плавления (кривая а), заимствованная из работы [97; с.304]. Как видно из рис. 4.3 (кривая б), температурная зависимость теплоемкости Та, рассчитанная в дебаевском приближении, начиная уже с 400-500 К проходит существенно ниже, чем экспериментально установленная в [97; с.304] (рис. 4.3, кривая а). При дальнейшем увеличении температуры это расхождение растет, доходя до 26 % вблизи температуры плавления. Таким образом, расхождение между экспериментально наблюдаемой и рассчитанной в дебаевском приближении высокотемпературными зависимостями теплоемкости наблюдается также в простой кристаллической решетке, состоящей из атомов одного сорта.

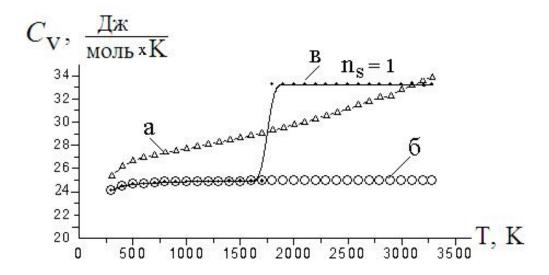


Рис. 4.3. Температурная зависимость теплоемкости тантала (Та): апо данным [54; с.580], б - по данным, рассчитанным в дебаевском приближении, в - по данным, рассчитанным по формуле (4.15) для одноатомного кристалла [98; с.81-82]

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 рождением новых частот, превышающих частоты Дебая, так как при этом становится возможной передача энергии от колебаний одной частоты к колебаниям другой частоты [107; с.288]. Поскольку по высокотемпературной

зависимости C_V наблюдаются аналогичные результаты как для двух атомной решетки карбида титана ТіСх, 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 [106; с.704]. Для одного моля кристалла: $E_p = 3N_AkT = 3RT$. Отсюда вытекает, что при высоких температурах C_V должна остаться постоянной. Однако, как наблюдается в экспериментах [97; с.304], при температурах $T > \theta$ C_V растет нелинейно (рис. 4.2 и 4.3). По-видимому, следует предположить, что решетка при высоких температурах $T \ge \theta$ тоже, как при низких температурах согласно принципу квантовой механики, может принимать только кратные значения энергии $E_s = n_s RT$, независимо от деталей кристаллической структуры, где n_s - степень термического возбуждения, ответственного за фонон-фононное рассеяние. Степень термического $n_s = 1, 2, 3, \dots,$ значения возбуждения принимает дискретные соответствующие определенным температурам. Причем этот принцип действует до температуры плавления. Исходя из этого квантования соображения, формулу (4.11) для высокотемпературной теплоемкости для одного моля вещества предлагаем написать в следующем виде

$$C_V = \left[3(1+x)R \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \right) \right] + n_s R.$$
 (4.14)

В более общем виде формулу (4.14) для соединения с количеством атомов n в его химической формуле напишем в следующем виде

$$C_V = 3nR \left[\left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \right) \right] + n_s R. \tag{4.15}$$

Если рассчитать теплоемкость по формуле (4.14) (колонка VIII табл. 4.5), то наблюдается существенное уменьшение большого расхождения данными ранее установленными температурной зависимости теплоемкости (колонки III табл. 4.5). По-видимому, в карбиде титана уже с температуры ~ 500 К некоторое небольшое количество атомов имеют степень возбуждения $n_s=1$ и их количество постепенно растет температуры 1780 К пока не все атомы имеют степень возбуждения n_s =1. Судя по рис. 4.2, 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 другим постепенно возбуждаются атомы со степенью возбуждения $n_s = 2$ и так далее. Таким образом, в интервале температур $500 - 1780 \text{ K } n_s = 1$, 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 возбуждаются $n_s = 3$ (колонки VII и VIII табл. 4.5, рис. 4.2). При таких предположениях во всем интервале температур 1400 - 3000 К получено хорошее согласие между значениями, известными в [97; с.304] и полученными по формуле (36). Отметим, что при этом во всем температурном интервале расхождение ΔC_V составляет в среднем 2.7 Дж/моль \times К или ~ 5 % (см. колонки IX и X табл. 4.5). Принципиальное различие между формулой Неймана-Коппа (4.12) в Дебаевском приближении и формулой (4.14) или (4.15), 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 изменение теплоемкости имеет ступенчатый температуры характер, соответствующий различному числу степени теплового возбуждения кристалла. Как видно из графиков (рис. 4.2 и 4.3), экспериментально наблюдаемая высокотемпературная зависимость теплоемкости является

гладкой кривой. В то же время температурная зависимость, определенная по формуле (4.14) имеет явно ступенчатый характер. При каждом увеличении n_s на единицу должен наблюдаться резкий скачок теплоемкости, рассчитанной формуле (4.14).Однако, рост экспериментально наблюдаемой ПО теплоемкости отстает от роста теплоемкости, определенной по формуле (4.14). Причем эта закономерность наблюдается как для карбида титана (рис. 4.2), так и для тантала (рис. 4.3). По-видимому, это можно объяснить тем, что согласно [108; с.560], 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).

Таким образом, сравнение рассчитанных нами высокотемпературных теплоемкостей ТіС и Та через температуру Дебая, определенную методом нейтронографии с экспериментально установленной высокотемпературной зависимостью теплоемкостей карбида титана ТіС и Та [97; с.304] позволил предложить эмпирическую формулу (4.14), которая хорошо описывает высокотемпературную зависимость теплоемкостей ТіС и Та в интервале температур 300 ÷ 3000 К.

§ 4.1.4. Температура плавления карбида ТіС_х

Очевидно, что температура плавления является одной из практически важных характеристик кристалла. Анализ литературы по температуре плавления нестехиометрического карбида титана TiC_x показывает, что данная характеристика определена только для стехиометрического состава. Повидимому, из-за тугоплавкости карбида титана удаляли мало внимание на эту

характеристику нестехиометрического карбида титана. Тем не менее, поскольку имелись данные концентрационной зависимости температуры Дебая [59; с.504-508], полученные на основе нейтроноструктурного анализа, представляет интерес определить через температуру Дебая концентрационную зависимость температуру плавления карбида титана с отклонением состава от стехиометрии ТіС. Такая работа проделана нами в [94; с.207-208, 95; с.80-88, 109; с.249-253, 110; с.256-261].

Между температурой Дебая и температурой плавления кристалла имеется следующая связь [111; с.64-68]:

$$\theta = 137 \sqrt{T_n} (\overline{A}^3 \sqrt{V^2})^{-\frac{1}{2}}, \tag{4.16}$$

где \overline{A} - средний молекулярный вес, V - средний молекулярный объем, T_n — температура плавления. Результаты расчета представлены в виде графика на рисунке 4.4. Как видно из рисунка 4.4, температура плавления TiC_x с уменьшением концентрации углерода (с увеличением концентрации структурных вакансий) в интервале концентрации $\mathrm{x} = 0.97 \div 0.70$ нелинейно уменьшается с 3927 К до 2272 К. Анализ графика показывает, что концентрационную зависимость карбида титана можно описывать следующей эмпирической квадратичной формулой:

$$T_{\text{п.л.}} = 4000 \times x^2$$
, (4.17)

где х — концентрация углерода. На рисунке 4.4 представлена также концентрационная зависимость, установленная представленной эмпирической формулой. Полученные значения температуры плавления для различных концентраций углерода сравнивали с литературными данными, определенными калориметрическим методом (таблица 4.6). Однако в литературе определена температура плавления для карбида титана только для

стехиометрического состава. Как видно из таблицы 4.6, наши и литературные данные не сильно расходятся (расхождение составляет не более 10 %).

Таблица 4.6 Значения температуры плавления карбида титана TiC_x, рассчитанные через температуры Дебая и данные литературы

	T_n , K			
Образец	Наши	Лит.		
	данные	данные		
TiC _{0.97}	3927	3530 [54]		
TiC _{0.88}	2842			
TiC _{0.70}	2272			

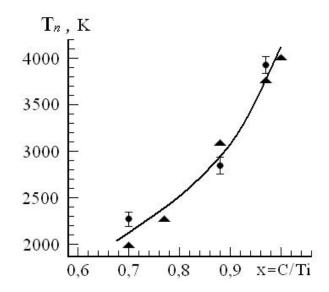


Рис. 4.4. Концентрационная зависимость температуры плавления кубического карбида титана TiC_x: • -установленная через температуру Дебая, определенную на основе нейтроноструктурного анализа; ▲ - установленная согласно эмпирической закономерности

 $T_{\text{плав.}} = 4000 \times x^2 [108; c.560]$

§ 4.1.5. Коэффициент термического расширения карбида ТіС_х

Термическое расширение карбида титана в области его гомогенности позволяет в сочетании с другими свойствами судить о характере сил межатомного взаимодействия. Представлял интерес определить КТР для карбида титана в области гомогенности, пользуясь значением температуры Дебая, полученным из данных нейтроноструктурного анализа. Такая работа проделена нами в работах [109; с.249-253, 110; с.256-261].

Между температурой Дебая и коэффициентом термического расширения α при относительно высоких температурах имеется следующая связь [112; с.429-431]:

$$\theta = 19.37 (\overline{A}\sqrt[3]{V^2}\alpha)^{-\frac{1}{2}}, \tag{4.18}$$

где обозначения те же, как в формуле (4.16).

Результаты расчета приведены в таблице 4.7, где также сравниваются наши данные с литературными данными. Как видно из таблицы 4.7, данные КТР для карбидов титана $TiC_{0.88}$ и $TiC_{0.70}$ неплохо согласуются. Для этих составов расхождение составляет 8.5 % и 6.8 %, соответственно. Большое расхождение в данных наблюдается только для состава $TiC_{0.97}$.

Таблица 4.7 Сравнение значений КТР, полученных нами с данными [113; с.191]

		α, 10 ⁻⁶ K ⁻¹			
№	Образец		Г=300 К		
		наш	Лит. [112]		
1	TiC _{0.97}	5.1	7.4		
2	TiC _{0.88}	7	7.6		
2	TiC _{0.70}	8.8	8.2		

§ 4.2. Расчёт механических свойств карбида титана TiC_x

§ 4.2.1. Коэффициент квазиупругой силы карбида TiC_x

По найденным значениям температуры Дебая в [59; с.504-508] вычислили коэффициенты квазиупругой силы атомов в карбидах титана [92; с.193-197, 95; с.80-88] по следующей формуле [114; с.192]:

$$f = \frac{4\pi^2 k^2}{h^2} \cdot m\theta^2 = 2,8451 \cdot 10^{-5} \overline{A}\theta^2, \tag{4.19}$$

где m- средняя масса атомов, \overline{A} -средний атомный вес атомов сплава. Полученные нами величины в области гомогенности карбида титана приведены также в таблице 4.8. На рисунке 4.5 показана эта зависимость в графическом виде. Как видно из таблицы 4.8, и рисунка 4.5, коэффициент квазиупругой силы

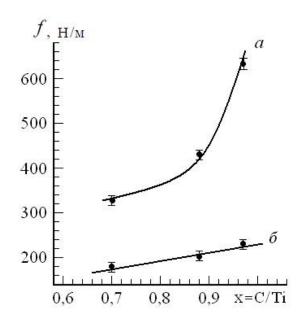


Рис. 4.5. Концентрационная зависимость коэффициента квазиупругой силы в карбиде титана TiC_x , установленная на основе данных нейтроноструктурного анализа: при температуре T_1 =300 K (a) и при температуре T_2 = 80 K (б) [92; с.193-197]

Таблица 4.8 Динамические СКС атомов (в Å), температура Дебая (в К) и коэффициент квазиупругой силы атомов (H/м) в карбидах титана TiC_x при температурах $T_1 = 300$ К и $T_2 = 80$ К

No	Образец	θ, Κ [59]		<i>f</i> , H/м	
		T_1	T ₂	T_1	T ₂
1	TiC _{0.97}	860	520	635	232
2	TiC _{0.88}	700	480	433	203
3	TiC _{0.70}	590	440	328	182

атомов в области гомогенности карбида титана нелинейно уменьшается существенно (с 635 H/м до 330 H/м), что свидетельствует о существенном изменении межатомной силы взаимодействия в карбиде титана с уменьшением концентрации углерода и об уменьшении хрупкости (увеличении пластичности) в ходе отклонения состава от стехиометрии Ti_1C_1 .

Что касается нелинейного характера f(x), то это можно объяснить с изменением характера сил межатомных взаимодействий в области гомогенности кубического карбида титана. В настоящее время гетеродесмичность связи (существование металлической, ковалентной и ионной связей) в фазах внедрения считается общепризнанной [18; c.856]. По-видимому, нелинейная зависимость f(x) обусловлена не пропорциональным изменением соотношений различных видов (ионной, ковалентной и металлической) межатомной силы связи.

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. 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 решетки

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 Т= 80 К концентрационная зависимость становится линейной (рисунок 4.5, б), что согласно выражению (4.19), является следствием непропорционального уменьшения температуры Дебая при отклонении концентрации углерода от стехиометрии (таблица 4.2),

§ 4.2.2. Модули Юнга, сдвига и объемного сжатия карбида ТіСх

Далее мы через температуру Дебая, определенную на основе данных нейтроноструктурного анализа определили модуль Юнга Е карбида титана ТіС_{0.97} [115, с. 75-79]. Согласно работе [114; с.192], между температурой Дебая и модулем Юнга имеется следующая связь для стехиометрических сплавов:

$$\theta = \frac{1.68 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{E}}{\sqrt[3]{\overline{A}} \cdot \sqrt[6]{\rho}} , \qquad (4.20)$$

где ρ – рентгенографическая (нейтронографическая) плотность образца.

Также по соотношениям

$$G = \frac{E}{2(\nu+1)}$$
, $B = \frac{E}{3(1-2\nu)}$ (4.21)

определили модуль сдвига - G и модуль всестороннего сжатия или объемной упругости — B, где ν - коэффициент Пуассона (ν = 0.2), который был заимствован из работы [116; с.296]. Результаты расчета и сравнение их с литературными данными приведены в таблице 4.9. Как видно из таблицы 4.9, результаты для карбида титана стехиометрического состава хорошо согласуются с литературными данными. Также впервые нами определены механические характеристики при температуре жидкого азота по формуле

(4.19). Они становятся существенно меньше, чем при комнатной температуре (таблица 4.8). Это можно объяснить уменьшением коэффициента квазиупругой силы при понижении темперауры (рис. 4.7).

Таблица 4.9 Сравнение механических свойств, определенных нами с данными литературы

		T=300 K						T=80 K		
№	Образец	Е, ГПа		<i>G</i> , ГПа		В, ГПа		Е,	G,	В,
		наш	лит.	наш	лит.	наш	лит.	ГПа	ГПа	ГПа
			462		190		232			
1			[26]		[26]		[26]			
	$TiC_{0.97}$	431	460	180	190	239	232	158	66	88
			[61]		[62]		[61]			
			436							
			[24]							

4.3. Выводы по Главе IV

Через температуру Дебая, определенную при помощи нейтроноструктурного анализа определен ряд механических и теплофизических характеристик карбида титана TiC_x с уменьшением концентрации углерода (с увеличением концентрации структурных вакансий) в интервале химического состава $x = 0.70 \div 0.97$. Конкретно получены следующие результаты.

1. Впервые определена температура Дебая в карбиде титана TiC_x для концентрации углерода x = 0.70, 0.88 и 0.97 в области гомогенности как при комнатной температуре, так при температуре жидкого азота. Показано, что для расчета температуры Дебая в карбидах титана необходимо рассмотреть кристалл со средней массой. Рассмотрение кристалла с общей или приведенной массой не приведет к получению приемлемого значения температуры Дебая.

- 3. Определена теплоемкость карбида титана TiC_x в интервале концентрации углерода $x = 0.97 \div 0.70$ при комнатной температуре (300 K) и температуре жидкого азота (80 K): при комнатной температуре с уменьшением концентрации углерода теплоемкость существенно увеличивается с 29.40 Дж/моль×К до 34 Дж/моль×К, а при температуре T = 80 K с 3.08 Дж/моль×К до 8.20 Дж/моль×К. Существенное уменьшение теплоемкости при температуре T = 80 K (для всех исследуемых образцов в среднем на ≈ 88 %) согласуется с теорией Дебая, согласно которой при стремлении темпера-туры к нулю $(T\rightarrow 0)$ теплоемкость тоже должна стремиться к нулю $(C_V \rightarrow 0)$.
- 4. Рассчитана молярная изохорная теплоемкость C_V карбида титана $TiC_{0.97}$ по формуле Неймана-Коппа в дебаевском приближении в интервале температур 300-3000 К через температуру Дебая θ , определенную методом дифракции нейтронов. Установлено, что формула Неймана-Коппа в дебаевском приближении не описывает температурную зависимость теплоемкости карбида титана выше температуры 1500 К до температуры 3000 К.
- 5. На основе анализа литературных данных и результатов расчета высокотемпературной зависимости теплоемкости карбида титана $TiC_{0.97}$, проведенного на основе данных нейтроноструктурного анализа, предложена эмпирическая формула, описывающая высокотемпературной зависимости C_V карбида титана в интервале температур $300 \div 3000$ K, которая хорошо описывает результаты экспериментальных данных.
- 6. Предложено, что при высоких температурах ($T > \theta$) в формулу, описывающую закон Неймана-Коппа для молярной теплоемкости в дебаевском приближении, необходимо добавить член, состоящий из произведения R и степени возбуждения n_s , обусловленной фонон-фононным взаимодействием и не зависящей от деталей кристаллической структуры. n_s растет скачками на единицу через определенные интервалы температуры. Такой член обусловлен эффектом квантования внутренней энергии кристалла, которая

при высоких температурах может измениться дискретно только на величину $E_s = n_s RT$ при определенном интервале температур температуры плавления. Следовательно, внутренняя энергия и теплоемкость кристалла растут скачками с повышением температуры. Однако на эксперименте рост температурной зависимости теплоемкости отстает от роста степени теплового возбуждения из-за постепенного возбуждения атомов кристалла один за другими в определенном интервале температуры. Это обусловливает температурный рост экспериментально наблюдаемой теплоемкости по гладкой кривой. Аналогичный результат получен также для одноатомного кристалла тантала.

- 7. Установлено, что температура плавления TiC_x также имеет нелинейную концентрационную зависимость, а именно квадратичную зависимость от концентрации углерода в виде $T_{\text{пл.}}$ = $4000 \times x^2$. Показано, что, коэффициент теплового расширения (α) карбида TiC_x также имеет нелинейную концентрационную зависимость, но с уменьшением концентрации углерода (с увеличением структурных вакансий), в отличие от других служебных характеристик, в интервале концентрации углерода $x = 0.97 \div 0.70$ она нелинейно увеличивается (с 5.1×10^{-6} K⁻¹ до 8.8×10^{-6} K⁻¹; на ≈ 73 %). Установленные закономерности объясняются изменением характера сил межатомных взаимодействий в области гомогенности карбида титана.
- 8. Показано, что в карбиде титана $TiC_{0.97}$ модуль Юнга (*E*) составляет 430 ГПа, модуль сдвига (G) - 180 ГПа, модуль объемного сжатия (B) - 240 ГПа, которые хорошо согласуются с литературными данными, полученными механическим методом. Установлено, что TiC_x c уменьшением концентрации углерода в интервале х = 0.70 - 0.97 коэффициент квазиупругой силы атомов (f) уменьшается с 635 H/м до 330 H/м, на 48 %). Наблюдаемая закономерность объяснена изменением характера межатомных взаимодействий их и уменьшением сил, а именно изменением соотношения гетердесмичных (ионных, металлических И ковалентных) сил взаимодействий атомов в кристаллической решетке карбида титана ТіСх с увеличением концентрации структурных вакансий;

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов исследования, проведенного по теме диссертации доктора философии (PhD) «Среднеквадратичное смещение атомов в кубическом карбиде титана TiC_x в области гомогенности», представлены следующие выводы:

1. Впервые путем измерения нейтронограмм карбидов титана ${\rm TiC_x}$ для составов x = 0.70, 0.88 и 0.97 при комнатной температуре и при температуре жидкого азота раздельно определены амплитуда тепловых колебаний $\sqrt{\overline{u_d^2}}$ и статическое смещение $\sqrt{\overline{u_s^2}}$ 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 сокращения количества связей металл-углерод (Me-C). При этом наблюдается также увеличение величины среднеквадратичного статического смещения атомов $\overline{u_s}^2$ из идеального положения.

- 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 об 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 Ме-С и С-С связей из-за уменьшения количества углерода, преобладанием металлической связи Ме-Ме, что приводит опять к увеличению амплитуды тепловых колебаний атомов. Преобладание сил взаимодействий между атомами Ме-Ме, в свою очередь, приводит к распаду кубической δ - фазы карбида титана на α -Ті и кубической δ -фазы с большей концентрацией углерода при понижении температуры на нижней границе области гомогенности. Такой вывод согласуется с равновесной фазовой диаграммой системы Ті-С.

- 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 3 m и проявляются как тепловые колебания, приводя к завышенному значению полного СКС атомов. При упорядочении атомов углерода упорядочиваются также статические искажение и они приводят к изменению симметрии и координат атомов в соответствии с симметрией упорядоченной структуры, описывающейся в рамках пр. гр. $Fd\overline{3}m$.
- 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 $T_1 = 80$ К методом дифракции ней-тронов. 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×К до 34.00 Дж/моль×К, а при температуре $T_2 = 80$ К с 3.08 Дж/моль×К до 8.20 Дж/моль×К. Показано существенное уменьшение теплоемкости при температуре T = 80 К (для всех исследуемых образцов в среднем на ≈ 88 %).
 - 6. Рассчитана молярная теплоемкость C_V карбида титана ${\rm TiC}_{0.97}$ по

формуле Неймана-Коппа в дебаевском приближении в интервале температур $300\text{-}3000~\mathrm{K}$ через температуру Дебая θ , определенную методом дифракции нейтронов. Установлено, что формула Неймана-Коппа в дебаевском приближении не описывает температурную зависимость теплоемкости карбида титана выше температуры $\sim 1500~\mathrm{K}$.

- 7. Установлена высокотемпературная зависимость теплоемкости C_V карбида ${\rm TiC_{0.97}}$ 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 $n_{\rm s}$, обусловленный фонон-фононным взаимодействием и не зависящий от деталей кристаллической структуры. $n_{\rm s}$ принимает дискретные значения $n_{\rm s}$ = 0, 1, 2, 3 в интервале температур 300-3000 К. Такой член обусловлен эффектом квантования внутренней энергии кристалла.
- 8. Впервые на примере кубического карбида титана продемонстрированы возможности нейтроноструктурного анализа для изучения механических и теплофизических характеристик кристаллов кубической сингонии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гусев А. И. 1. Нестехиометрия и сверхструктуры // Успехи физических наук. Москва, 2014. Т. 184, № 9. С. 905–945
- 2. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. Москва. Издательство «Металлургия», 1987. 215 с.
- 3. Эм В. Т., Каримов И. А., Петрунин В. Ф., Хидиров И. и др. Нейтронографическое исследование упорядочения в карбидах титана // Кристаллография. Москва, 1975. Т. 20, № 2. С. 320–323.
- 4. Каримов И., Эм В. Т. Хидиров И. и др. Определение температуры Дебая и статистических искажений в карбидах переходных металлов IV-V групп методом дифракции нейтронов // Физика металлов и металловедение. Екатеринбург, 1977. Т. 44, №. 1. С. 184–186.
- 5. Ткаченко Ю. Г., Орданьян С. С., Юлюгин В. К. и др. Высокотемпературное трение и некоторые свойства горячепрессованного карбида бора // Порошковая металлургия. 1984. № 12. С. 41–43.
- 6. Yu X. X., Weinberger C. R., Thompson G. B. Ab initio investigations of the phase stability in group IVB and VB transition metal carbides // Computational Materials Science. Elsevier (North-Holland), 2016. –V. 112, –pp. 318–326.
- 7. Зуева Л. В. Образование, структура и свойства упорядоченных и неупорядоченных фаз в нестехиометрическом карбиде титана: диссертация ... канд. хим. наук. Екатеринбург: УРО РАН, 1999. 171 с.
- 8. Зуева Л.В., Липатников В.Н. Влияние упорядочения на микроструктуру и микротвердость нестехиометрического карбида TiC_y // Неорганические материалы. Москва, 2000. Т. 36, № 7. С. 836–840.
- 9. Липатников В. Н., Коттар А., Зуева Л. В. и др. Фазовые превращения беспорядок-порядок и электросопротивление карбида титана TiC_x // Физика твердого тела. Санкт-Петербург, 1998. Т. 40, № 7. С. 1332–1340.

- 10. Зуева Л. В., Гусев А. И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титан // Физика твердого тела. Екатеринбург, 1999. Т.41, вып.4, С. 1134–1141.
- 11. Манухин А. В., Купреева Г. А., Дворецкий П. В. Исследование некоторых свойств нестехиометрических карбидов титана, полученных методом СВС // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. Москва, 2004. № 1. С. 77–81.
- 12. Лавренко В. А., Уманский А. П., Швец В. А. и др. Коррозия композиционных материалов на основе карбидов Ті и Сг в морской воде // Сверхтвердые материалы. Киев, 2005. N = 4. C.41-46.
- 13. Жевтун И. Г., Гордиенко П. С., Ярусова С. Б. Формирование износостойких композитных покрытий на титановых сплавах при электродуговой обработке в водных электролитах. Монография. Москва. Издательство «ИНФРА-М», 2018. –155 с.
- 14. Jones M. I., McColl I. R., Grant D. M., Parker K. G, Parker T. L. Protein adsorption and platelet attachment and activation, on TiN, TiC, and DLC coatings on titanium for cardiovascular applications // Journal of Biomedical Materials Research. USA, 2000. Vol. 52, № 2. pp. 413–421.
- 15. Бурков П. В. Структурообразование, фазовый состав и свойства композиционных материалов на основе карбида титана. Учебное пособие Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 190 с.
- 16. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноматериалы. Учебное пособие. М.: Естественные науки, 2005. – 245 с.
- 17. Байриков И. М., Амосов А. П., Тюмина О. В. и др. Экспериментальная оценка биосовместимости нового СВС материала на основе карбида титана со сквозной пористостью на культурах мезенхимальных стволовых клеток костного мозга человека // Вопросы челюстнолицевой, пластической хирургии, имплантологии и клинической стоматологии. Москва, 2011. № 1-2. С. 23–27.
- 18. Гусев А. И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматгиз, 2007. 856 с.

- 19. Tashmetov M. Yu., Em V. T., Lee C. H., et. al. Neutron diffraction//study of the ordered structures of nonostoichiometric titanium carbide // Physica (B). Elsevier (North-Holland), 2002. –V. 301. pp. 318-325.
- 20. Гусев А. И., Курлов А. С., Липатников В. Н. и др. Атомное упорядочение новый метод создание наноструктуры в твердом теле // Журнал структурной химии. Новосибирск, 2004. –Т. 45, С. 15–23.
- 21. Perekrestov V.I., Pavlov A.V., Kosminska Yu.O. Phase composition and structure of condensates of low supersaturated Ti-C vapors // Ukrainian Journal of Physics. Kiev, 2004. Vol. 49, №3. pp. 261–266.
- 22. Гусев А. И., Назарова С. 3. Магнитная восприимчивость нестехиометрических соединений переходных d-металлов // Успехи физических наук. Москва, 2005. Т. 175, № 7. С. 681–704
- 23. Ташметов М. Ю. Нейтронографическое исследование $TiC_{0.71}$ // Узбекский физический журнал. Ташкент, 2005. Т. 7, № 3. С. 208–212.
- 24. Wang H. Zhang S. Li Y. et al. Bias Effect on Microstructure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered Nanocrystalline Titanium Carbide Thin Films // Thin Solid Films. Elsevier (North-Holland), 2008. Vol. 516. pp. 5419-5423.
- 25.Yang Y. Lu H. et al. First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN // Journal of Alloys and Compounds. Elsevier (North-Holland), 2009. Vol. 485. № 1-2. pp 542-547
- 26. Winkler B., Juarez-Arellano E. A. et. al. Reaction of titanium with carbon in a laser heated diamond anvil cell and reevaluation of a proposed pressure-induced structural phase transition of TiC // Journal of Alloys and Compounds. Elsevier (North-Holland), 2009. Vol. 478. pp. 392–397.
- 27. Xiang J., Hu W. et al. Spark Plasma Sintering of the Nonstoichiometric Ultrafine-Grained Titanium Carbides with Nano Superstructural Domains of the Ordered Carbon Vacancies // Materials Chemistry Physics. Elsevier (North-Holland), 2011. Vol. 130. pp. 352–360.

- 28. Li Y. H. Wang W. F. et al. Elastic and thermodynamic properties of TiC from first-principles calculations // Science China Physics, Mechanics and Astronomy. Beijing, 2011. Vol. 54. № 12. pp 2196–2201.
- 29. Neutron diffraction. Editor I. Khidirov. Rijeka: InTech Open Access Publisher (Croatia), 2012. 286 p. http://www.intechopen.com/books/neutron-diffraction.
- 30. Хидиров И. Нейтронографическое исследование систем Ti-C, Ti-N, Ti-C-H и Ti-N-H. Saarbrucken (Германия): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 184 с.
- 31. Костенко М. Г., Ремпель А. А., Шарф С. В., Лукоянов А. В. Ближний порядок в неупорядоченных оксидах, карбидах и нитридах переходных металлов со структурой В1 // Физика твердого тела. Санкт-Петербург, 2015. T. 57, № 4. C. 625–638
- 32. Zeng Q. F., Peng J. H., Oganov A. R. et al. Prediction of stable hafnium carbides: Stoichiometries, mechanical properties, and electronic structure // Physical Review (B). USA, 2013. V. 88, № 21. pp. 214107
- 33. Гусев А. И. Последовательность превращений беспорядок-порядок и порядок-порядок при образовании сверхструктур M_2X // Письма в ЖЭТФ. Москва, 2010. Т. 91, № 3. С. 130-135.
- 34. Гусев А. И. Упорядочение нестехиометрических соединений MX_y с образованием сверхструктур M_2X // Физика твердого тела. Санкт-Петербург, 2010. Т. 52, № 9. С. 1804—1808.
- 35. Rajabi A., Ghazali M., Daud A. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet-a review // Materials and Design. Elsevier (North-Holland), 2015. Vol. 67. pp 95-106.
- 36. Андриевский Р. А. Тугоплавкие соединения новые подходы и результаты // Успехи физических наук. Москва, 2017. Т. 187, № 3. С. 296–310.
- 37. Большая Российская Энциклопедия. М.: БРЭ. Т. 8. 2007. 767 с.

- 38. Гусев А. И. Превращение беспорядок-порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях // Успехи физических наук. Москва, 2000. Т. 170, № 1. С. 3-40.
- 39. Ремпель А. А. Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах // Успехи физических наук. Москва, 1996. Т. 166, № 1. С. 33-62.
- 40. Гусев А. И. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti-C // Успехи химии. Москва, 2002 Т. 71, № 6. С. 507-532.
- 41. Ташметов М. Ю. Фазовые превращения в многокомпонентных сплавах внедрения на основе карбидов титана и ванадия. Автореф. дис. док. физ.-мат.наук. –Ташкент: ИЯФ, 2008. 43 с.
- 42. Каримов И. А., Эм В.Т., Хидиров И., Латергаус И. С. Нейтронографическое исследование упорядочения в карбидах титана и циркония // Известия АН УзССР. Серия физико-математических наук. Ташкент, 1979. № 4. С. 81–83.
- 43. Ташметов М. Ю., Эм В. Т., Савенко Б. Н. Влияние металлоида на структуре упорядочения карбида титана // Физика твердого тела. Санкт-Петербург, 1997. Т. 39, № 12. С. 2207-2209.
- 44. Ташметов М. Ю. Исследование упорядочения в карбидах систем Ti-Ta-C и Ti-Nb-C. Автореф. дис. канд.физ.-мат.наук. –Ташкент: ИЯФ, 1991. 21 с.
- 45. Kurlov A. S. Gusev A. I. High-energy milling of nonstoichiometric carbides: Effect of nonstoichiometry on particle size of nanopowders // Journal of Alloys and Compounds. Elsevier (North-Holland), 2014. Vol. 582, pp 108-118.
- 46. Wang X. H. Zang M. et al. A first-principles study on elastic properties and stability of $Ti_xV_{1-x}C$ multiple carbide // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Elsevier (North-Holland), 2011. Vol. 21. No 6, pp 1373-1377
- 47. Липатников В. Н., Гусев А. И. Влияния упорядочение на структуры и теплоемкость нестехиометрического карбида титана // Письма в ЖЭТФ. Москва, 1999. Т. 69, № 9. С. 631–637.

- 48. Назарова С. З., Гусев А. И. Магнитная восприимчивость как метод исследования ближнего порядка в сильно нестехиометрических карбидах // Журнал структурной химии. Новосибирск, 2001. Т. 42, № 3. С. 563–581.
- 49. Емельянов А. Н. Особенности фазового перехода порядок беспорядок в нестехиометрических карбидах переходных металлов // Физика твердого тела. Санкт-Петербург, 1996. Т. 38, № 12. С. 3678–3682.
- 50. Липатников В. Н., Гусев А. И. Зависимость электросопротивления нестехиометрического карбида титана TiC_y от концентрации и распределения углеродных вакансий // Письма в ЖЭТФ. Москва, 1999. Т. 70, № 4. С. 284-289.
- 51. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука. 1967. 336 с.
- 52. Ципенюк Ю. М. Нулевая энергия и нулевые колебания // Успехи физических наук. Москва, 2012. Т. 182, № 8. С. 855–867.
- 53. Иверенова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978. 279 с.
- 54. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976. 580 с.
- 55. Францевич И. Н., Ляшенко А. Б. Модуль Юнга карбидов некоторых переходных металлов // Порошковая металлургия. Москва, 1966. № 7. С. 73–76.
- 56. Хидиров И., Каримов И., Эм В. В. и др. Нейтронографическое определение среднеквадратичных смещений атомов и температуры Дебая в нитридах переходных металлов IV группы // Известия АН УзССР. Серия физико-математических наук. Ташкент, 1978. № 6. С. 70–73.
- 57. Valdova V., Sima V. et. al. Neutron powder diffraction study of the Debae-Waller factor in TiC and TiN compounds and comparison X- ray results // Physica Status Solidi (A). USA, 1985. Vol. 88. № 1. pp. 157–163
- 58. Хидиров И., Рахманов С. Дж. Концентрационная зависимость среднеквадратичного смещения атомов в карбонитриде титана TiC_xN_y //

- Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. Саров, 2017. № 13-15. С. 68–76.
- 59. 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.
- 60. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 296 с.
- 61. Андриевский А. Р., Спивак И. И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Челябинск: Металлургия, 1989. –368 с.
- 62. Андриевский Р. А., Ланин А. Г., Рымашевский А. Г. Прочность тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1974. 232 с.
- 63. Францевич И. Н., Жураковский Е. А., Лященко А. Б. Упругие постоянные и особенности электронного строения некоторых классов тугоплавких соединений // Неорганические материалы. Москва, 1967. Т. 3, \mathbb{N} 1. С. 8-16.
- 64. Houska C. R. Thermal expansion and atomic vibration amplitudes for TiC, TiN, ZrC, ZrN and pure tungsten // Physics and Chemistry of Solids. Elsevier (North-Holland), 1964. Vol. 25. № 4. pp. 359–366.
- 65. Жданов Г. С., Илюшин А. С., Никитина С. В. Дифракционный и резонансный анализ. М.: Наука, 1980. 254 с.
- 66. Хидиров И., Рахманов С., Парпиев А. О низкотемпературной зависимости температуры Дебая // "Фундаментальные и прикладные вопросы физики": Труды Международной Конференции. Ташкент, 2017. С. 106–108.
- 67. Хидиров И., Рахманов С. Дж., Махмудов Ш. А. Температура Дебая в кристаллах при температуре T=0~K~//~Узбекский физический журнал. − Ташкент, 2017. <math>-T. 19, № 6. -C. 363-365.
- 68. David W. I. F., Shankland K., Mccusker L. B., Baerlocher Ch. Structure Determination from Powder Diffraction Data. Oxford: Oxford University Press Inc, 2006. 337 p.

- 69. Нозик Ю., Озеров К. П., Хенниг К. Нейтроны и твердое тело. Структурная нейтронография. Т. 1. М.: Атомиздат, 1979. 344 с.
- 70. Шоюсупов Ш. Гетманский В. В., Хидиров И. и др. Нейтронный дифрактометр, сопряженный с компьютером IBM-PC // Узбекский журнал проблемы энергетики и информатики. Ташкент, 2002. № 2. С. 11–16
- 71. Гетманский В. В., Кахраманов Б. Р., Хидиров И. Устройство для управления и контроля работы установок различного назначения через персональный компьютер на примере работы нейтронного дифрактомера // "Ядерная физика и ядерные технологии": Сборник докладов. III Республиканской Конференции молодых физиков Узбекистана. Ташкент, 2010. С. 248—256.
- 72. Will, G. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method of Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. New York: Springer, 2005. 224 p.
- 73. Кржижановская М. Г., Фирсова В. А., Бубнова Р. С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие. Санкт-Петербургский университет, 2016. 67 с.
- 74. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология СВС материала. М.: Машиностроение-1, 2007. 471 с.
- 75. 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
- 76. 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.
- 77. Хидиров И., Парпиев А. С. Динамические и статические смещения атомов в нестехиометрическом карбиде титана ${\rm TiC_{0.88}}$ // Научный вестник. Андижан, $2010. \mathbb{N} 2. \mathrm{C.}\ 16-18.$

- 78. 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
- 79. 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.
- 80. Parpiev A. S., Khidirov I. Amplitude of thermal vibrations and static displacements of atoms in titanium carbide $\mathrm{TiC_x}$ // "Актуальные проблемы и инновационные тенденции современного образования и науки": Международная научно-практическая Конференция. Туркестан, 2017. С. 84–86.
- 81. Cooper M. J., Taylor R. I. Measurement of the Debye-Waller Factors for Ni // Acta Crystallographica. 1969. Vol. A25. № 6. pp. 714-716.
- 82. Джеймс Р., Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ, 1950. 655 с.
- 83. Семеновская С. В., Уманский Я. С. К вопросу о раздельном определении динамических и статических искажений // Доклады Академии наук СССР. Москва, 1962. Т. 145, № 2. С. 312- 316.
- 84. 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.
- 85. 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.
- 86. 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.
- 87. Парпиев А. С., Хидиров И., Гетманский В. В. Нейтронодифракционное определение среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана карбиде титана TiC_x в области гомогенности // "Ядерная и радиационная физика": Тезисы докладов. IX Международной Конференции. Алматы, 2013. С. 59–60.
- 88. Парпиев А. С., Рахманов С. Дж. Концентрационная зависимость среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана ${\rm TiC_x}$ в области гомогенности // "Ёш олимлар Конференцияси 2014": Маъруза тезислари тўплами. Тошкент, 2014. 46—47 б.
- 89. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1987. 308 с.
- 90. 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.
- 91. Парпиев А. С., Рахманов С. Ж. Нейтронографическое изучение влияния нестехиометрии и упорядочения на значение среднеквадратичного смещения атомов в кубическом карбиде титана ${\rm TiC}_{\rm x}$ // "Ядерная физика и ядерные технологии": Сборник докладов. IV Республиканской Конференции молодых физиков Узбекистана. Ташкент, 2014. С. 161–168.
- 92. Хидиров И., Парпиев А. С. Температура Дебая и коэффициент квазиупругой силы атомов в области гомогенности карбида титана ${\rm TiC_x}$ // "Ядерная физика и ядерная технологии": Сборник докладов. III Республиканской Конференции молодых физиков Узбекистана. Ташкент, 2010. С. 193–197.
- 93. 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.

- 94. 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.
- 95. 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.
- 96. Щульце Г. Металлофизика. М.: Мир, 1971. 503 с.
- 97. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: атомиздат, 1970. 304 с.
- 98. Хидиров И., Парпиев А. С., Махмудов Ш. А., Гетманский В. В. Теплоемкость карбида титана TiC_x рассчитанная на основе // "Современные нейтроноструктурных данных проблемы физики полупроводников И развития возобновляемых источников энергии": Республиканской конференции Узбекистана. – Андижан, 2018. – С. 81-82.
- 99. 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.
- 100. Прекул А. Ф., Казанцев В.А., Щеголиниха Н. И. и др. Высокотемпературная теплоемкость квазикристалла $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ // Физика твердого тела. Санкт-Петербург, 2008. Т. 50, №. 11. С. 1933–1935.
- 101. Денисов В. М., Денисова Л. Т., Иртюго Л. А. и др. Высокотемпературная теплоемкость $Y_{2.9}$ $Ho_{0.1}Al_5O_2$ // Физика твердого тела. Санкт-Петербург, 2013. T. 55, № 4. C. 636-638.
- 102. Денисов В. М., Денисова Л. Т., Чумилина Л. Г. и др. Высокотемпературная теплоемкость Cd_2CuO_4 // Физика твердого тела. Санкт-Петербург, 2013. Т. 55, № 10. С.1918–1920.

- 103. Денисов Л. Т., Чумилина Л. Г. Денисов В. М. и др. Исследование теплоемкости $Lu_2Cu_2O_5$ // Физика твердого тела. Санкт-Петербург, 2014. —Т. 56, № 3. С. 620—622.
- 104. Денисов Л. Т., Чумилина Л. Г. Денисов В. М. и др. Высокотемпературная теплоемкость YCu_2O_5 // Физика твердого тела. Санкт-Петербург, 2014. Т. 56, № 5. С. 888–891.
- 105. Денисов В. М., Денисова Л. Т., Чумилина Л. Г. и др. Высокотемпературная теплоемкость Dy_2CuO_5 // Физика твердого тела. Санкт-Петербург, 2013. Т. 55, № 9. С. 1714–1716.
- 106. Kittel Ch. Introduction to solid state physics. 8 th edition, New York: Wiley, 2005. 704 p.
- 107. Епифанов Г. М. Физика твердого тела. СПб.: Изд-во Лань, 2011. 288 с.
- 108. Гуртов В. А., Осауленко Р. Н. Физика твердого тела для инженеров. Учеб. пособие для ВУЗов. – М.: Техносфера, 2012. – 560 с.
- 109. Хидиров И., Парпиев А. С. О температуре плавления и коэффициенте теплового расширения кубического карбида титана TiC_x // ЎзМУ ҳабарлари. Ташкент, 2016. № 2. С. 249–253.
- 110. Хидиров И., Парпиев А. С. О температуре плавления и коэффициенте теплового расширения кубического карбида титана TiC_x // "Физика фанининг ривожида истеъдодли ёшларнинг ўрни": Мақолалар тўплами. Илмий-амалий Конференция. Ташкент, 2015. С. 256–261.
- 111. Боднарь И. В. Тепловое расширение и теплопроводность твердых растворов $CuGa_{1-x}$ In_xTe_2 // Журнал технической физики. Санкт-Петербург, 2003. Т. 73, вып 5. С. 64—68.
- 112. Глазов В. М., Щеликов О. Д. Термическое расширение и характеристики прочности межатомной связи в расплавах соединений AIIIBV (AlSb, InSb, GaSb, InAs, GaAs) // Физика и техника полупроводников. Москва, 1998. –Т. 32, \mathbb{N}_2 4. С. 429–431.
- 113. Самсонова Г. В. Высокотемпературные карбиды. Киев: Наукова думка, 1975. 191 с.

114. Глазова В. В. Легирование титана. - М.: Металлургия, 1966. — 192 с.

115. Хидиров И., Парпиев А. С. Механические свойства нестехиометрического карбида титана ${\rm TiC_x}$ // "Фундаментальные и прикладные вопросы физики": Труды Международной Конференции. – Ташкент, 2015. – С. 75–79 116. Францевич И. Н., и [др] Сверхтвердые материалы. Киев: Наукова Думка, 1980.-296 с.