АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи УДК: 539.27

РАХМАНОВ САЙФИДДИН ДЖУРАБОЕВИЧ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПЛАВОВ С ДВОЙНЫМИ ПОДРЕШЕТКАМИ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА

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

ВВЕДЕНИЕ	5
I. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ	
ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ ВНЕДРЕНИЯ С ДВОЙНЫМИ	
ПОДРЕШЕТКАМИ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ	
КАРБИДА ТИТАНА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	16
§ 1.1. Типы твердых растворов и фазы внедрения	16
§ 1.1.1. Твердые растворы внедрения	16
§ 1.1.2. Сплавы внедрения и фазы внедрения	19
§ 1.2. Твердые растворы замещения	23
§ 1.3. Кристаллическая структура и фазовые превращения в фазах	
внедрения с двойными подрешетками неметаллов на основе карбида	
титана ТіС _х	25
§ 1.3.1. Карбид титана	25
§ 1.3.2. Сплавы системы Ті-С-Н	27
§ 1.3.3. Фаза внедрения с двойными подрешетками металлов Ti _{1-x} Mo _x C	31
§ 1.4. Постановка задачи и выводы	35
II. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И РАСЧЕТОВ	37
§ 2.1. Методика получения образцов	37
§ 2.2. Методика структурных исследований	40
§ 2.3. Методика обработки нейтронограмм (нейтроноструктурного	
анализа)	41
§ 2.4. Методика определения микротвердости	45
§ 2.5. Выводы по Главе II	47
III. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ	
ПРЕВРАЩЕНИЯ В ФАЗАХ ВНЕДРЕНИЯ С ДВОЙНЫМИ	
ПОДРЕШЕТКАМИ НЕМЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА	
ТИТАНА ТіС _х Н _у	48
§ 3.1. Нейтронографическое исследование высокотемпературного	

карбогидрида титана TiC _{0.50} H _{0.50}	48
§ 3.2. Концентрационный фазовый переход в сплаве TiC _{0.50} H _y	54
§ 3.3. Влияние водорода на кристаллическую структуру и фазовые	
превращения в карбогидриде титана TiC _{0.50} H _y	61
§ 3.4. Выводы по Главе III	70
IV. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА	
Ti _{1-x} Mo _y C	72
§ 4.1. Теоретический анализ	72
§ 4.2. Кристаллическая структура сплава Ті _{1-х} Мо _х С	73
§ 4.3. Среднеквадратичное смещение атомов и микротвердость сплава	
Ti _{0.70} Mo _{0.30} C	77
§ 4.4. Выводы по Главе IV	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	83
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	87
Сокращения и условные обозначения	96

введение

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настояшее время уделяется большое внимание исследованию гранецентрированного кубического (ГЦК) карбида титана TiC_x переменного состава (x = 0.33 - 1.00). Такой большой интерес обусловлен комплексом его высоких характеристик, таких как тугоплавкость (выше 3270 К), жаростойкость, высокая твердость, коррозионная и радиационная стойкость. Кроме того, OH обладает специфическими электрическими и магнитными свойствами. Самое важное то, что благодаря широкой области гомогенности эти ценные характеристики можно варьировать в широком диапазоне путем изменения содержания углерода в нем. Области применения ГЦК карбида титана TiC_x очень широки. Он применяется в промышленности и технике при экстремальных условиях, в кораблестроении и ракетостроении, инструментальной технике и медицине. Однако такой материал с таким большим стратегическим значением очень увязвим относительно примеси водорода. Даже небольшая примесь водорода в корне может изменить кристаллическую структуру карбида титана и соответственно может оказать разрушающее влияние на свойства. В то же время, В многочисленные октаэдрические И тетраэдрические междоузлия ГЦК карбида титана может быть внедрено большое количество атомов водорода из-за маленького атомного радиуса. Таким образом, он может стать водородным резервуаром для использования в качестве источника водорода в водородной энергетике и водородном материаловедении.

На мировом уровне стало известно, что в ГЦК карбиде титана можно заменить значительную часть атомов титана на атомы молибдена, в результате чего образуется сплав, не уступающий по свойствам сплавам, содержащим остродефицитный вольфрам. Если в ГЦК карбиде титана водород образует сплав внедрения с двойными подрешетками неметаллов, то молибден образует тугоплавкий сплав внедрения с двойными подрешетками металлов. Из-за вышеперечисленных уникальных свойств изучение карбида

титана с двойными подрешетками неметаллов и металлов является акутуальной задачей водородного материаловедения и материаловедения тугоплавких сплавов.

В нашей Республике уделяется большое внимание развитию экспериментальных и теоретических работ в области твердого тела и материаловедения на мировом уровне. В этом плане получены определенные результаты, в частности, показана возможность получения наноструктурированного карбида титана с высокими показателями эксплуатационных свойств. Улучшение эффективности исследований в этом направлении через применение инновационных технологий теоретических и прикладных исследований в области материаловедения имеет большое значение и отражено в Стратегии¹ развития нового Узбекистана на 2022–2026 гг.

Исследования, проведенные в данной диссертационной работе, в определенной мере соответствуют задачам, обозначенным в Указах и Постановлениях Президента Республики Узбекистан № УП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022–2026 гг.» от 28 января 2022 года, № УП-3012 «О программе мер по дальнейшему развитию возобновляемой энергетики, повышению энергоэффективности в отраслях экономики и социальной сфере на 2017-2021 годы» от 26 мая 2017 года, № ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 г, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данном направлении.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике II. «Энергетика, энергосбережение и альтернативные источники энергии».

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 гг.» от 28 января 2022 г.

проблемы. Степень изученности Исследования физических, механических свойств, а также кристаллической структуры карбида титана TiC_x проводились ведущими учеными мира, в том числе 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) И другими. Ими проведены теоретические И экспериментальные исследования фазовых превращений в карбидах И нитридах переходных металлов IV-VI групп, изучены электро -И теплофизические, а также механические свойства.

Некоторые узбекистанские ученые (И.А.Каримов, В.Т.Эм, И.Хидиров, М.У.Каланов, М.Ю.Ташметов, А.Эмиралиев, Ф.Файзуллаев, И.С.Латергаус, Б.Б.Мирзаев, А.С.Парпиев) проводили нейтронографические исследования кристаллических структур и фазовых превращений в этих сплавах на нейтронном дифрактометре ДН-500, установленном на горизонтальном канале ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУз. Результаты этих исследований получили мировую известность. Ими впервые было показано влияние водорода на фазообразование и кристаллическую структуру карбидов и нитридов переходных металлов IV-VI групп, обнаружен ряд новых упорядоченных фаз, не которые из них вошли в Международная база данных по кристаллографии.

В последнее время российские ученые П.В.Бурков и С.Н.Кульков показали, что замена значительной части атомов титана (до 10 ат. % от.) на атомы молибдена существенно улучшает служебные характеристики стехиометрического карбида титана ТіС. При этом образуется карбид с двумя подрешетками металла, механические свойства которого превосходят свойства сплавов, содержащих дефицитный и дорогостоящий вольфрам. Узбекистанские ученые М.Ю.Ташметов и М.Патиев изучали фазовые превращения в многокомпонентных сплавах внедрения на основе нестехиометрических карбидов титана и ванадия и показали роль второго

металла (Mo, V, Ta, Nb) и неметалла (O, N и H) в фазообразовании и влияние на степень дального порядка в этих сплавах.

Однако, несмотря на большое практическое значение карбида титана в технике, промышленности и медицине, не проведено систематическое исследование влияния водорода различного содержания в широком диапазоне на структурную стабильность карбида титана, хотя из-за технологическокой специфики получения карбида титана, он часто может содержать в неметаллической подрешетке водород различного содержания. Кроме того, этот вопрос имеет самостоятельный интерес, так как карбид титана, содержащий водород является одним из кандидатов для водородной энергетики как высокотемпературный резервуар водорода. В частности, пока не синтезирован сплав карбида титана ТіС с заменой значительной части атомов титана на атомы молибдена больше чем 10 ат. % отношение и не исследовано влияние такой замены на свойства сплава.

Связь темы диссертационного исследования с планами научно исследовательских работ научно - исследователького учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках научно-исследовательских проектов Института ядерной физики АН РУз по темам: Ф2–ФА-Ф119 «Изучение закономерностей образования термо - и у - радиационно - стимулированных кристаллических структур сплавов внедрения на основе Ті методом дифракции нейтронов» (2012-2016); ОТ-Ф2-22 «Развитие теории тепловых колебаний атомов в кристаллах» (2017-2020); утвержденной Постановлением Президента № ПП-4526 от 21 ноября 2019 программы научно-исследовательских года работ по теме: «Нейтронографическое исследование кристаллической структуры и фазовых превращений в многокомпонентных сплавах внедрения с двойными подрешетками металлов или неметаллов на основе титана» (2020-2024).

Целью диссертационной работы является выявление закономерностей образования кристаллической структуры в сплавах внедрения с

двойными подрешетками металлов (Ti, Mo) и неметаллов (C, H) на основе карбида титана TiC.

Задачи исследования:

провести нейтронографическое исследование влияния различного содержания атомов водорода на кристаллическую структуру нестехиометрического карбида титана TiC_x;

провести нейтронографическое исследование структурных фазовых превращений в карбиде титана с различным содержанием водорода TiC_xH_y в интервале температуры 1475-300 К;

синтезировать сплавы в системе Ti-Mo-C с заменой части атомов титана в карбиде титана TiC и найти условия получения данного сплава с большим содержанием молибдена;

провести структурные исследования сплавов внедрения Ti_{1-x}Mo_xC методом нейтронографии;

определить элементарную ячейку, пространственную группу, и параметры решетки сплава Ti_{1-x}Mo_xC;

определить микротвердость сплавов Ti_{1-x}Mo_xC методом Виккерса;

изучить влияние замены части атомов металла (Ti) или части атомов неметалла (C) в карбиде титана TiC другими видами атомов на величину среднеквадратичного смещения атомов из идеального положения в трехкомпонентных сплавах Ti_{0.75}Mo_{0.25}C, Ti_{0.70}Mo_{0.30}C, TiC_{0.50}N_{0.50} и TiC_{0.30}N_{0.70}.

Объектом исследования являются сплавы внедрения на основе карбида титана TiC_x с металлическими (Ti, Mo) и неметаллическими (C, H) подрешетками.

Предметом исследования являются кристаллическая структура и фазовые превращения в трехкомпонентных сплавах внедрения (TiC_xH_y, Ti_{1-x}Mo_xC) с двойными подрешетками на основе карбида титана TiC_x.

Методы исследования. Метод дифракции нейтронов, рентгенография, нейтроноструктурный анализ методом полнолпрофилного анализа (FullProf), метод измерения микротвердости по Виккерсу.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

показано, что высокотемпературный карбогидрид титана $\text{TiC}_{0.50}\text{H}_{y>0.22}$, имеет упорядоченную структуру с пространственной группой (пр. гр.) $Fd^{\overline{3}}m$ и упорядоченные антифазные домены (АФД) с периодом P=16;

обнаружен в системе Тi-C-H ряд последовательных ступенчатых (эволюционных) фазовых превращений, ход и фазовый состав которых зависят от концентрации водорода в ГЦК карбогидриде титана и от температуры;

обнаружен концентрационный фазовый переход I рода в карбогидриде титана $\text{TiC}_{0.50}\text{H}_{y}$ при концентрациях водорода y>0.50 с изменением сингонии и с резким скачком параметра решетки с гранецентрированной кубической структуры (пр. гр. $Fm^{3}m$) в гексагональную плотноупакованную структуру (пр. гр. $P^{3}ml$) при соотношении содержания неметаллов х=H/Ti² C/Ti =0.50;

обоснована и показана возможность замены части атомов титана в ГЦК карбиде титана на атомы Мо до 30 ат. % отношения и получения сверхтвердых сплавов внедрения на матрице твердого раствора замещения Ті и Мо методом высокотемпературного спекания (при 2475 К) в соответствующих пропорциях порошков карбидов титана и молибдена.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определено полное среднеквадратичное смещение атомов в сплавах Ti_{0.75}Mo_{0.25}C и Ti_{0.70}Mo_{0.30}C по данным дифракции нейтронов методами наименьших квадратов и полнопрофильного анализа дифрактограмм, которое существенно (30 %) больше, чем в бинарном сплаве TiC;

установлено, что замена в кубическом карбиде титана TiC части атомов металла (Ti) или части атомов неметалла (C) одного сорта на другой, отличающийся внешней валентной электронной конфигурацией, приводит к возникновению статических искажений в решетке трехкомпонентных сплавов $Ti_{0.75}Mo_{0.25}C$, $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$, $TiC_{0.50}N_{0.50}$ и $TiC_{0.30}N_{0.70}$ и может быть способом изменения динамических характеристик кристаллической решетки;

показано, что карбогидриды титана эквиатомного состава TiC_{0.50}H_{0.50} могут быть использованы как высокотемпературный резервуар водорода.

Достоверность полученных результатов обосновывается использованием метода дифракции нейтронов, у которого чувствительность тяжелого атома металла и легких атомов неметаллов (С и Н) в кристаллической программой полнопрофильного решетке одного порядка; анализа дифрактограмм "FullProf" для структурного анализа, рекомендованной обществом Кристаллографов, Международным согласием выводов с основными положениями теории фазовых превращений в твердых телах и теории тепловых колебаний решетки, не противоречием общепризнанным современным представлениям физики конденсированного состояния веществ.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов заключается в том, что установленное распределение атомов водорода в карбогидридах титана TiC_xH_y и его влияние на структурные фазовые превращения являются ценной и новой информациией в области физики сплавов внедрения Обоснование и экспериментальное подтверждение замены атомов титана на атомы молибдена до 30 % в карбиде титана TiC и таким путем улучшение его свойства в зависимости от числа валентных электронов компонентов обогащают теории фазообразования в Сплавах внедрения. Результаты могут быть использованы для преподавания в ВУЗах по физике конденсированной среды.

Практическая значимость результатов исследования заключается в получении сплава Ti_{1-x}Mo_xC, который может заменить сплавы, содержащие в составе дефицитный вольфрам, являясь как ценным справочным материалом для технологов в области металлургии и водородном метериаловедении.

Внедрение результатов исследования. Основные результаты по исследованию кристаллических структур и фазовых превращений в сплавах внедрения с двумя подрешетками металлов и неметаллов на основе карбида титана вошли в учебное пособие "Qattiq jism fizikasi" (I. Khidirov, Ташкент: Мумтоз сўз, 2019, 388 с.), рекомендованное для студентов ВУЗов, ВТУЗов и

молодых научных сотрудников (Свидетельство выдано на основании приказа Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан № 531 от.14.06.2018 г.). В частности:

информация о высокотемпературном карбогидриде титана TiC_{0.50}H_{y>0.22}, имеющим упорядоченную структуру с (пространственной группой $Fd^{3}m$) и упорядоченные антифазные домены с периодом P=16 используется в учебном процессе в рамках программы бакалавриата по курсу «Физика конденсированного состояния» и программы магистратуры по специальному курсу «Физика конденсированного состояния и материаловедение» (письма Нукусского Государственного педагогического института №01-20-09/51 от 11.01. 2022 г., Ферганского Государственного университета № 01-117 от 15.01.2022 г.);

информация по обнаружению в системе Ті-С-Н ряда последовательных ступенчатых (эволюционных) фазовых превращений и концентрационного фазового перехода I рода используются в учебном процессе в рамках программы бакалавриата по курсу «Физика конденсированного состояния» и программы магистратуры по специальному курсу «Физика конденсированного состояния и материаловедение» (письма Нукусского Государственного педагогического института №01-20-09/51 от 11.01.2022 г., Ферганского Государственного университета № 01-117 от 15.01.2022 г.). Использование результатов позволило расширить представления студентов о фазовых превращениях в твердых телах;

результаты по возможной замене части атомов титана в ГЦК карбиде титана на атомы Мо и получению сверхтвердых сплавов внедрения на матрице твердого раствора замещения методом спекания используются в учебном процессе в рамках программы бакалавриата по курсу «Физика конденсированного состояния» и программы магистратуры по специальному курсу «Физика конденсированного состояния и материаловедение». (Письма Нукусского Государственного педагогического института им. Ажинияза. № 01-20-09/51 от 11.01.2022 и Ферганского Государственного университета №

01-117 от 15.01.2022). Использование результатов позволило ознакомить студентов с новыми свойствами конденсированных сред и расширить представления студентов о фазовых превращениях в твердых телах.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 6 Международных и Республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликованы 13 научных работ, из них 7 статей в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, из которых 3 в зарубежных научных журналах.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы. Объем дис– сертации составляет 98 страницу.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- Хидиров И., Рахманов С. Дж. Влияние концентрации водорода на процессы образования антифазных доменов в карбогидриде титана TiC_xH_y// Узбекский физический журнал. –Ташкент, 2016. – Т. 18, № 6.– C. 407 - 411 (01.00.00; № 5).
- Khidirov I. Rakhmanov S. J. Neutron Diffraction Study of the Phase Transformations in Titanium Carbohydride TiC_{0.50}H_y // Crystallography Reports. – Moscow, 2018. – Vol. 63. No. 7. - pp. 1147–1152. (№3. Scopus; IF=0.760).
- Хидиров И., Рахманов С. Дж., Махмудов Ш. А., Гетманский В.В. Кристаллическая структура сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2019. – Т. 21, № 2. – С. 111 - 114 (01.00.00; № 5).
- 4. Хидиров И., Рахманов С. Дж., Махмудов Ш. А., Гетманский В.В. Нейтронографическое исследование высокотемпературного

карбогидрида титана ТіС_{0.50}Н_{0.50} // Доклады Академии наук РУз. – Ташкент, 2019. – № 1. – С. 24–28 (01.00.00; №7).

- Хидиров И., Рахманов С. Дж., Махмудов Ш. А., Гетманский В. В. Определение среднеквадратичного смещения атомов в сплаве Ti_{0.70}Mo_{0.30}C методом дифракции нейтронов // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2020. – Т. 18, № 4. – С. 50-53 (01.00.00; № 5).
- Хидиров И., Рахманов С. Дж., Парпиев А. С., Махмудов Ш. А., Гетманский В. В., Исматов Н. Б. Кристаллическая структура и свойства сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – Саров (Россия), 2020. – № 25-27. – С. 122-130.(01.00.00; № 9).
- Khidirov I., Rakhmanov S. J., Parpiev A. S. Neutron diffraction study of the Ti_{1-x} Mo_xC alloy // Journal of Physics: Conference Series. - Institute of Physics and IOP Publishing Limited (UK), 2022. - vol. 2155.- id. 012010. pp. 1-6 (№3. Scopus; IF=0.7).
- Хидиров И., Рахманов С.Дж., Парпиев А.С., Махмудов Ш.А., Гетманский В.В. Кристаллическая структура сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C // «Ядерная физика и ядерные технологии»: V Республиканская конференция молодых физиков Узбекистана 4-5 декабря 2018, сборник докладов. - Ташкент: Институт ядерной физики АН РУз, 2018. - С.137-141.
- 9. Рахманов С. Дж., Парпиев А. С., Махмудов Ш. А., Хидиров И. Нейтронографическое определение среднеквадратичного смещения атомов в сплаве Ti_{0.70}Mo_{0.30}C // «Ядерная физика и ядерные технологии»: VI Республиканская конференция молодых физиков Узбекистана 1-2 декабря 2020, сборник докладов. - Ташкент: Институт ядерной физики АН РУ3, 2020. - С. 108- 115.
- Рахманов С. Дж., Махмудов Ш. А., Парпиев А. С., ГетманскийВ. В., Жаксимуратов И.Ж. Нейтронодифракционное исследование концентрационного фазового перехода в сплаве TiC_{0.50}H_y // "Иқтисодиёт тармоқ-

лари ва ижтимоий соҳанинг энергия самарадорлигини оширишга қаратилган автоматлаштириш ва энергетика муаммоларни ечишда илғор инновацион технологиялар ва таълимнинг ўрни" Халқаро илмий анжумани 24-25 июнь 2021 йил. – Наманган: Наманган муҳандисликтехнология институти, 2021. - Б. 82 - 83.

- 11. Хидиров И., Рахманов С.Дж., Парпиев А.С., Махмудов Ш.А., Гетманский В., Жаксимуратов И.Ж. Нейтронографическое исследование сплава Ti_{1-x}Mo_xC // «Ядерная наука и технологии»: Ш Международный научный форум 20 - 24 сентября 2021 г. - Алматы (Казахстан): Институт ядерной физики. - С. 128 - 129.
- 12. Рахманов С. Дж., Хидиров И., Махмудов Ш. А., Парпиев А. С., Гетманский В. В., Жаксимуратов И. Ж., Рафиков А. К. Кристаллическая структура и микротвердость сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C // "Физиканинг ривожида фундаментал - инновацион тадкикотлар ва унинг истикболлари" мавзусида Республика илмий-амалий конфренцияси 2021 йил 14 октябрь. - Тошкент: УзМУ. -Б. 86 - 88.
- 13. Рахманов С.Дж., Хидиров И., Махмудов Ш.А., Парпиев А.С., Гетманский В.В., Жаксимуратов И.Ж., Рафиков А.К. Ті_{1-х}Мо_хС қотишмасидаги атомларнинг ўртача квадратик силжишини хисоблаш // "Таълим сифати самарадорлигини оширишда халқаро тажрибадан фойдаланиш: муаммо ва ечимлар" мавзусида халқаро илмий-амалий онлайн конференция 2021 йил 19 октябр. – Чирчиқ: Ўзбекистон республикаси мудофаа вазирлиги Чирчиқ Олий Танк Қўмондонлик муҳандислик билим юрти. - Б. 218 - 219.

ГЛАВА І. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ ВНЕДРЕНИЯ С ДВОЙНЫМИ ПОДРЕШЕТКАМИ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА (Обзор литературы)

§ 1.1. Типы твердых растворов и фазы внедрения

Исследуемые материалы или кристаллы в данной работе являются сплавами внедрения или фазами внедрения. Также исследуются сложные карбиды - сплавы внедрения на матрице двух разных металлов, которые между собой образуют твердые растворы замещения. В связи с этим целесообразно кратко дать определение этим типам кристаллов.

§ 1.1.1. Твердые растворы внедрения

Твердые растворы внедрения обычно наблюдаются с тремя видами кристаллических решеток переходных металлов IV-V групп. Эти металлы имеют одну из следующих простых решеток: гранецентрированную кубическую (ГЦК), объемоцентрированную кубическую (ОЦК) или гексагонально плотно упакованную (ГПУ). [1; с.210-211]. Во всех типах этих решеток имеются два типа междоузлия: октаэдрические и тетраэдрические или поры, окруженные либо октаэдрическими, либо тетраэдрическими многогранниками. На рис. 1.1 и 1.2 представлены октаэдрические и тетраэдрическими работать в дальнейшем. Размеры этих пор таковы, что в них могут свободно входить атомы легких элементов – неметаллов водорода (Н), углерода (С), азота (N), кислорода (О) или бора (В). Если говорить по-другому, то перечисленные атомы неметаллов могут растворяться в кристаллической решетке металлов переходных металлов IV-V групп без изменения симметрии и без существенных изменений параметров решетки. Такие типы соединений называют твердым раствором внедрения [2; с.260-261].



Рис. 1.1. Октаэдрические (а) и тетраэдрические междоузлия (б) в гранецентрированной кубической решетке: о - междоузлие или пора, • атомы металла [2; с.260-263]



Рис. 1.2. Октаэдрические (а) и тетраэдрические (б) междоузлия или поры в плотно упакованной гексагональной кристаллической решетке; о - междоузлие или пора, • - атомы металла [2; с. 260-263]

Рассматривая атомы как жесткие шары и исходя из геометрических соображений Хэгтом показано, что для атомов внедрения выгодно занимать октаэдрические междоузлия когда выполняется условие

$$0.41 \le R_x / R_{Me} \le 0.75, \tag{1.1}$$

где *R_x* - и *R_{Me}*- внедренные атомные радиусы (неметалла) и матрицы (металла) [3; с.47-53, 4; с.3-40].

Во многих случаях атомы углерода, азота, внедряясь в октаэдрические междоузлия кристаллической решетки переходных металлов, образуют твердые растворы внедрения. Однако следует отметить, что растворимость атомов азота, водорода и углерода в кристаллической решетке переходных металлов очень низкая, не перевышает 8 мас. % [5; с.308, 6; с.240]. Атомы отмеченных неметаллов вместе с атомами водорода способствуют растворению друг друга в решетке металлов [7; с.8-14, 8; с.106-109]. Переход атомов, удовлетворяющих условию (1.1), в тетраэдрические междоузлия не наблюдается.

Для атомов водорода выполняется условие

$$0.22 \le R_x / R_{Me} \le 0.41, \tag{1.2}$$

где R_{Me} - радиусы переходных металлов IV-V групп и им геометрически выгодно занимать тетраэдрических междоузлия. Однако в ряде случаев наблюдается отклонение от этого правила. Как отмечено в [6; с.240], в решетках Ni, Mn и Pd атомы водорода занимают октаэдрические междоузлия. В решетках ванадия как октаэдрические, так и тетраэдрические междоузлия заполнены атомами водорода. В работах [9; с. 432-438, 10; с.663-678] методом нейтронографии на примере гексагональных твердых растворов TiN_xH_y и TiC_xH_y показано, что заполнение октаэдрических или тетраэдрических междоузлий в решетках зависит не только от геометрических условий, а также от температуры. В этих твердых растворах сохраняется исходная ГПУ кристаллическая решетка α -*Ti*, которая относится к пр. гр. *P6₃/mmc*. В этих твердых растворах могут протекать процессы упорядочения типа порядокбеспорядок с изменением элементов симметрии кристаллической решетки [11; с.905-945].

Твердые растворы внедрения обычно далеки от стехиометрии. Это означает, что в твердых растворах внедрения число междоузлий больше, чем число внедренных атомов. Поэтому при больших температурах внедренные

атомы в решетке ведут себя как решеточный газ и распределены статистически по всему кристаллу. При определенных низких температурах по подобию конденсации газов наблюдается расположение атомов внедрения в определенной части междоузлия, что приводит к изменению элементов симметрии твердого раствора. В этих случаях говорят об упорядочении твердого раствора внедрения в решетке матрицы.

§ 1.1.2. Сплавы внедрения и фазы внедрения

При температурах ниже T ≈ 1150 К переходные металлы IV-V групп имеют ГПУ решетку. Увеличение содержания атомов внедрения в этих решетках ограничено. Повышение содержания атомов внедрения в ГПУ или ОЦК решетках металлов равносильно созданию высокого давления решеточного газа в них [6; с.240]. Это обуславливает полиморфное превращение исходной кристаллической ГПУ решетки в ГЦК решетку. В отличие от твердых растворов внедрения они называются сплавами внедрения [6; с.240]. С кристаллической точки зрения фазу внедрения, сплав внедрения можно рассматривать как твердый раствор неметалла в октаэдрических или тетраэдрических междоузлиях производной кристаллической решетки металла, возникщей в результате концентрационного полиморфного превращения из ГПУ или ОЦК решеток [6; с.240]. Карбиды MeC_x, нитриды MeN_x и оксиды MeO_x переменного состава с ГЦК решеткой переходных металлов IV-VI групп являются сплавами внедрения. Также типичными представителями сплавов внедрения являются карбогидриды переходных металлов MeC_xH_y. Они имеет ГЦК решетку с внедренными атомами неметаллов в их междоузлиях. Также как твердые растворы внедрения, сплавы внедрения имеют широкую область гомогенности.

Часто область гомогенности сплавов внедрения простирается от стехиометрии до невероятной нестехиометрии. Например, в работах [4; с.3-40, 12; с.42-44, 13; с.105-107, 14; с.507-532] методом нейтронографии показано, что область однородности кубического TiC_x простирается от стехиометрии x=1 до нестехиометрии x = 0.33. Естественно, при этом вакансия в неметаллической подрешетке достигает до 67 %. Несмотря на это структура карбида титана сохраняет структурную устойчивость. Широкая область гомогенности сплавов внедрения обеспечивает возможность варьировать их свойства в диапазоне. Сплавам внедрения свойственно широком наличие ДВУХ подрешеток: металлической и неметаллической. Случай перехода разных сортов атомов из одной подрешетки в другую исключено. Для сплавов применимо правило Хэгга, внедрения тоже которое выражается эмпирическими формулами (1.3) и (1.4). Кроме того, в сплавах внедрения тоже, как в твердых растворах внедрения, наблюдаются в зависимости от температуры фазовые превращения типа порядок-беспорядок. При упорядочении могут наблюдаться самые сложные кристаллические решетки от кубической с удвоенным параметром решетки до моноклинной [4; с.3-40].

По характеру кристаллохимии (из-за существования в междоузлиях атомов внедрения) твердые растворы внедрения и сплавы внедрения получили общее название фазы внедрения [6; с.240].

В твердых растворах внедрения и в сплавах внедрения, то есть в фазах внедрения может быть такое состояние кристалла, что в раположении этих атомов корреляция может быть только на ближних расстояниях порядка двух - трех межплоскостных расстояний. На больших расстояниях корреляция в расположениях атомов будет отсутствовать. Естественно в этих случаях говорят о ближнем порядке в кристалле [15; с.192]. Дальний порядок на рентгенограммах или нейтронограммах дает острые дифракционные максимумы. Они называются сверхструктурными пиками или максимумами. От ближнего порядка на дифрактограммах на маленьких углах Брэгга появляется широкое и пологое диффузное рассеяние над фоном. Атомы некоторых кристаллов при достаточно высоких температурах могут находиться вполне в разупорядоченном состоянии (беспорядок). При этом каждый сорт атомов статистически разбросан равновероятно по различным типам узлов. При понижении

температуры разноименные атомы постепенно занимают определенный тип позиции. В этом случае говорят о дальнем порядке. Если сплав закалить при высокой температуре, где его атомы разупорядочены, тогда атомы не успевают упорядочиться и между атомами возникает ближний порядок.

В аморфных телах и жидкостях наблюдается только ближний порядок, поскольку их получают путем быстрой закалки различного режима при высокой температуре. При этом составляющие системы не успевают прийти в упорядоченное состояние. В неупорядоченной структуре координационное число κ по всему объему кристалла колеблется около некого среднего значе– ния $\kappa = \kappa_{cp.} \pm \Delta \kappa$ [16; с.232]. Разумеется, в дальнем порядке координационное число каждого элемента из составляющих кристалла имеет постоянное значение: $\kappa = \text{const.}$ О плотности конденсированной среды можно сказать то же самое.

Дальний и ближний порядок характеризуются степенью дальнего и степенью ближнего порядка, соответственно. При полном беспорядке степень дальнего порядка будет равна нулю. При полном упорядоченном состоянии сплава AB стехиометрического состава 1:1 степень дальнего порядка равна единице 1. Однако кристалл может находиться и в частично упорядоченном состоянии, при котором степень дальнего порядка будет лежать между значением нуля и единицы. В большинстве случаев для сплавов с двумя подрешетками степень дальнего порядка определяется следующей формулой [17; с.98-100]:

$$\eta = \frac{p_A^{\alpha} - x_A}{1 - \nu},\tag{1.3}$$

где $p_A^{\alpha} = N_A/N_{\alpha}$, N_{α} - число каких-либо α - узлов, N_A - число атомов A в α узлах, $x_A = N_A/N$, N – общее число узлов в решетке, $v = N_{\alpha}/N$ - отношение числа узлов α типа к общему числу узлов.

Для оценки степени ближнего порядка используется параметр ближнего порядка, который определяется следующей формулой [15; с.192]:

$$\sigma = \frac{q - q_{\scriptscriptstyle q}}{q_{\scriptscriptstyle T} - q_{\scriptscriptstyle q}},\tag{1.4}$$

где q – средняя доля атомов одного сорта в нескольких атомных расстояниях от атомов другого сорта, q_{τ} - в случае полного порядка, q_{u} – в случае частич– ного упорядочения.

Сплавы внедрения могут быть стехиометрическими или нестехиометрическими. Под стехиометрией соединений понимается закон кратных соотношений содержания составляющих элементов. Согласно этому закону, количество массы одного элемента, соответствующее такому же количеству другого элемента, связаны друг с другом как простые целые числа [17; с.98-100]. Например, в Nb₄C₃ массовая доля углерода в такой же массовой доле ниобия составляет 4:3 при целых простых числах. Также в качестве примера можно привести много сплавов таких, как AuCu со стехиометрией 1:1, Cu₃Au -3:1 [2; с.260-261], NaCl тоже -1:1, V₈C₃ - 8:3, в карбиде титана Ti₂C, Ti₃C₂ и Ті₆С₅ и так далее [3; с.47-53] В общем случае стехиометрическое соотношение можно обозначить как m: n, где m- и n- целые числа. Закон целых чисел в соединениях обусловлен валентностями элементов. Часто наблюдаются отклонения химического состава соединения от стехиометрии. В таком случае говорят о нестехиометрии. В качестве характерного представителя нестехиометрического сплава можно привести кубический TiC_x, который имеет довольно широкую область гомогенности в интервале концентрации х = 1.00 ÷0.33 [13; с.105-107, 18; с.905-945, 19; с.1804-1808]. В этом случае узлы подрешетки неметалла остаются вакансиями до 67 %, то есть являются точечными дефектами. Следовательно, нестехиометрические сплавы имеют дефектную структуру. Соответственно, их свойства изменяются в широком диапазоне.

В качестве примера для нестехиометрического сплава внедрения переменного состава также можно привести ГЦК сплав внедрения TiC_xH_y, в котором при понижении наблюдается ряд последовательных ступенчатых фазовых переходов, которые исследованы в [20; с.49-55, 21; с.233-235, 22; с.8-9]. Как правило, в нестехиометрической системе при снижении температуры происходит фазовый переход типа порядок-беспорядок с образованием сверхструктуры, разрешенной с точки зрения теории фазовых переходов [23; с.856, 24; с.1-36]. Однако из всех позиций, эквивалентных в хаотической ситуации, одни оказываются «занятыми, а другие свободными». Если по содержанию внедренные атомы соответствовало возникающей сверхструктуре, то процесс упорядочения закончился бы. В нестехиометрических системах, где число упорядочивающихся атомов меньше количества «занятых» ситуаций, занят только статистически. При понижении температуры система становится термодинамически неустойчивой и происходит дальнейшее упорядочение, причем на каждом последующем этапе последовательности внедренные атомы занимают лишь часть позиций на предшествующем этапе. Этот процесс будут продолжаться до тех пор, пока не возникнет сверхструктура, отвечающая составу образца, или произойдет распад [18; с.905-945, 24; с.1-36, 25; с.1471-1474].

По свойствам сплавы внедрения резко отличаются от твердых растворов замещения внедрения [26; с.216, 27; с.156]. Они являются тугоплавкими, обладают большой прочностью и твердостью и высокой кор-розионной стойкостью во многих агрессивных средах и морской воде.

По твердости они стоят на втором месте после алмаза, поэтому используются во многих областях техники и промышленности, в инструментальной технике.

§ 1.2. Твердые растворы замещения

В твердых растворах замещения атомы одного типа элемента или вещества могут располагаться в позициях других. Такое замещение назы– вается изоморфным замещением, а само явление – изоморфизмом [28; с.400]. Если атомы металлов обладают значениями атомных радиусов, отношение которых не более 15%, и имеют однотипную кристаллическую структуру, тогда они могут иметь одну кристаллическую структуру, в которой происходит процесс изоморфного замещения атомов разного сорта в узлах решетки с образованием твердых растворов замещения. Это правило называется правилом Вегарда. Например, имеют близкие атомные радиусы: 1.28 Å (Cu) и 1.44 Å (Au) и имеют одинаковый структурный тип. При высокой температуре (T>775 K) атомы металлов сплава Cu₃Au статистически занимают позиции в ГЦК-ячейке. При понижении температуры атомы металлов занимают позиции упорядоченно. Это приводит к понижению симметрии структуры. Этот процесс называется фазовым переходом типа порядок-беспорядок [1; c.210-211, 2; c.260-261]. Например, симметрия состава затвердевшего сплава 25% Au и 75% Cu (Cu₃Au) объясняется пр. гр. $Fm \bar{3}m$, Z=4, а закаленный сплав Cu₃Au обладает симметрией $Pm\bar{3}m$ [1; c.210-211, 2; c.260-263].

При высокотемпературной фазе данного твердого раствора атомы Си и Аи взаимозамещены и статистически неупорядоченно с одинаковой вероятностью расположены во всех узлах гранецентрированной кубической решетки с координатами 0,0,0; 0, ¹/₂, ¹/₂; ¹/₂, 0, ¹/₂; ¹/₂, 0 (рис. 1.3) [2; с.260-263]. При температуре ниже 670 К наблюдается упорядоченное расположение атомов Си и Аи по определенным междоузлиям. При полном упорядочении атомы Си занимают центры объемоцентрированной кубической решетки, а атомы Аи занимают вершины куба с координатами 0, 0, 0 (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Элементарные ячейки упорядоченного (а) и неупорядоченного (б) твердого раствора замещания Cu₃Au [2; с.293-294]

Атомы Mg и Fe, C1 и Br могут замещать друг-друга в любой пропорции. Это означет, что они дают непрерывный ряд твердых растворов [29; с.1-29].

Взаимное изоморфное замещение и образование твердых растворов замещения имеет место также в соединениях. Например, кристаллы имеют одинаковую форму, КС1 и КВг изоморфны - образуют твердые растворы замещения К (С1, Вг) [29; с.1-29]. Иногда смешанные кристаллы [29; с.1-29] (например, структура типа CdCl₂ и LiCl - компоненты типа NaCl с MgCl₂) могут давать вещества с различной структурой.

С другой стороны, имеется много примеров, когда изоструктурные (имеющие одинаковое строение) вещества не дают твердых растворов.

§ 1.3. Кристаллическая структура и фазовые превращения в фазах внедрения с двойными подрешетками неметаллов на основе карбида титана TiC_x

§ 1.3.1. Карбид титана

Хотя карбид титана TiC_x является бинарным сплавом внедрения, имеет сложную равновесную фазовую диаграмму [4; с. 3-40]. В зависимости от содержания углерода и температуры в системе Ti-C образуется множество упорядоченных фаз с различными стехиометриями. Получение этих фаз очень трудоемкое из-за того, что для образования и достижения равновесного состояния необходим длительный отжиг в течение нескольких суток [4; с. 3-40]. Например, для получения упорядоченной кубической фазы со стехиометрией Ti₂C и относящейся к пр. гр. $Fd\bar{3}m$ в интервале составов TiC_{0.60} - TiC_{0.63} необходим отжиг при температуре 870 К в течение более 24 ч. Для получения из этой упорядоченной фазы другой упорядоченной группы $R\bar{3}m$ необходим отжиг при температуре 1020 К в течение 120 ч. Изучение фазового равновесия системы Ti-C усложняется еще тем, что возникающие упорядоченные фазы очень чувствительны к различным примесям неметаллов типа H, O, N. Особенно незначительные примесы H и O могут стимулировать различные упорядоченные фазы или подавлять процесс упорядочения. Поэтому термообработку образцов для получения различных фаз необходимо проводить в высоком вакууме.

Будучи ярким представителем фаз внедрения кубический карбид титана TiC_x является самым востребованным и широко используемым конструкционным материалом с уникальными служебными свойствами. ГЦК карбид титана TiC_x со структурой типа NaCl (δ -фаза) имеет широкую область гомогенности, высокую твердость, температуру плавления, коррозионную стойкость в агрессивных средах. Его кристаллическая структура описывается в рамках пр. гр. Fm 3 m, в которой атомы титана занимают позиции 4a с координатами 0, 0, 0; 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, 0; атомы углерода - позиции 4b с координатами 1/2,1/2, 1/2; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2 [19; с.1804-1808]. Координационное число k = 4. Благодаря уникальным свойствам карбид титана TiC_x незаменимо широко применяется в различных областях техники, промышленности и медицине как самостоятельно, так и в качестве добавки в различные конструкционные сплавы более ста лет [29; 1-29 с]. Он славится широкой областью гомогенности x= 0.33 - 1.00 [4; с.3-40, 30; с.57-77]. Это позволяет изменить его физико-химические свойства в широком диапазоне и расширить область применения. В настоящее время широкое распространение в медицине получил кубический TiC_x с содержанием углерода x = 0.5 изза возможности получения модуля упругости, близкого к модулю упругости кости, стойкости к биологическим воздействиям, отсутствия токсичности и канцерогенности, переутомляемости, низкой стоимости [31; с.23-27]. Нестехиометрический ГЦК- ТіС_х может длительное время «сосуществовать» с живым организмом - подстраиваясь под биологическую среду. Поэтому его используют для изготовления имплантатов при различных травмах и повреждениях различных частей тела человека [31; с. 23-27]. В последнее время усиливается интерес к исследованию изменения фазового состава и

свойства карбида титана TiC_x при различных внешних условиях [27; с.156]. В то же время не маловажное значение имеет изучение влияния водорода на фазовое состояние системы Ti-C, поскольку даже не большая его концентрация может сильно изменить ее структурные характеристики.

§ 1.3.2. Сплавы системы Ті-С-Н

Растворимость углерода (С) и водорода (Н) в ГПУ решетке α -*Ti* не большая. Кристаллическая структура α-Ті описывается в рамках пр. гр. *P6*₂/*mmc*, где атомы углерода расположены в октаэдрических междоузлиях и растворяются удивительно очень мало, всего лишь до 3-4 мас. %, а водород при температуре эвтектоида (593 К) до 0.20 мас. %, причем резко понижается при понижении температуры [5; с.308]. Как показано в работе [32; с.49-55], растворимость в α -*Ti* углерода и водорода вместе тоже затруднительна. В то же время наблюдается хорошая растворимость водорода в междоузлиях ГЦК решетки сплава внедрения карбида титана TiC_x до содержания у = H/Ti ≤ 0.22 [33; с.128-129]. Таким образом, образуется ГЦК решетка TiC_xH_v со струкурой, описываемой в рамках пр. гр. *Fm* $\overline{3}$ *m*. Исследованию кристаллической структуры и фазового состава карбогидрида титана посвящено много работ [7; с.8-14, 8; с.106-109, 32; с.49-55, 33; с.128-129, 34; с.1254-1258, 35; pp.47-53, 36; с.1648-1651] в связи с тем, что водород сильно влияет на кристаллическую структуру карбида титана TiC_x переменного широкое практическое состава, имеющего применение В технике, промышленности и медицине. В этих работах показано, что атомы водорода, внедряясь в октаэдрические междоузлия кристаллической структуры ГЦК карбида титана TiC_x могут стимулировать дальний порядок в решетке, повышать степень дальнего порядка и температуру перехода порядок беспорядок в карбиде титана. Показано, что на нижней границе области гомогенности TiC_x хотя бы небольшая примесь водорода приводит к распаду карбида титана с выделением *α*- *Ti* [7; с.8-14, 8; с.106-109]. Следовательно, водород приводит к сужению области однородности кубического TiC_x.

В карбогидридах титана TiC_{0.47}H_{0.22} и TiC_{0.50}H_{0.21} впервые обнаружено образование упорядоченных антифазных доменов (АФД) при температуре приблизительно 725 К [7; с.8-14, 37; с.706-713]. Неупорядоченность АФД в образцах, сжатых при высоких температурах (T \leq 870 K), связана с образованием больших и случайных эталонных АФД. При низких температурах образуются мелкие и обычные АФД. Поскольку размер АФД при температуре 870 К составляет 115 Å, то можно считать, что размеры упорядочивающихся доменов должны быть меньше 100 Å. В работе [32; C. 49-55] установлено, что важные процессы в реализации атомов и регуляции АФД наблюдаются при температуре 725 К. Установлено, что температура упорядоченных АФД $T_{УАФД}$ нелинейно растет с увеличением концентрации углерода в интервале 0.50 \leq C/Ti \leq 0.70. Определено, что температура формирования упорядоченных АФД связана с температурой перехода в зависимости от концентрации неоднородностей и нарушением температуры перехода 0.60 части порядка- $T_{\Lambda \Phi Д} = 0.60T_{C}$.

В работах [7; с.8-14, 37; с.706-713] впервые исследована кинетика образования и роста упорядоченных антифазных доменов (АФД) в карбогидриде титана состава $TiC_{0.50}H_{0.21}$ методом дифракции нейтронов и предложена модель упорядоченных АФД. Формирование упорядоченной АФД сплавов можно объяснить следующим образом. Согласно [38; С.355-685] упорядочение АФД в твердых растворах приводит к изменению элементов симметрии кристалла. В отличие от твердых растворов, в сплавах в междоузлиях твердых компонентов матрицы перераспределяются только внедренные атомы. В результате структурные максимумы нейтронограммы остаются целыми и на месте. Однако при упорядочении с различными степенями заполнения атомов внедрения параметр упорядоченной фазовой решетки удваивается по сравнению с неупорядоченной фазой [39; с. 770-778]. В этом сплаве карбида титана TiC_{0,60}, как отмечено в [40; с.438-442], могут возникать ошибки упаковки на двух типах октаэдрических междоузлий.

Если упорядоченный АФД-сплав неупорядочен (при $T \ge 775$ K), то ошибки упаковки неметаллических атомов распределены по всему кристаллу хаотично и их влияние на нейтронограмму поликристалла не наблюдается. Это первое. Во-вторых, в этом случае могут быть ошибки упаковки для двух типов междоузлий. В одном из них позиция 16с, в основном, занята атомами углерода, а в другом случае наблюдается обратная тенденция заполнения. В результате неправильной АФД-сортировки по упаковке атомов углерода в октаэдрических пространствах сверхструктурные рефлексы разделяются на три симметричные части.

Формирование упорядоченных АФД в $TiC_{0.50}H_{0.21}$ [7; с.8-14, 40; с.438-442] происходит при темпретуре 725 К. В карбогидридах титана с сравнительно высоким содержанием углерода $TiC_{0.55}H_{0.21}$ и $TiC_{0.60}H_{0.21}$ оно наблюдается при температурах 775 К и 870 К соответственно. Как правило, температура появления упорядоченных АФД будет ниже температуры фазо– вого перехода типа порядок–беспорядок. Следовательно, можно сделать вывод о том, что концентрация водорода в кристаллической решетке TiC хотя не превышает 0.38 мас. %, в решетке тугоплавкого карбида титана создается сильное внутреннее напряжение.

В работе [41; с.1332-1340] приведена концентрационная зависимость параметра рещетки для ГЦК TiC_x. Такая же зависимость для ГЦК TiC_xH_y приведена в работе [42; с.836-840].

В работе [43; с.498-503] показано, что во всех кубических карбогидридах титана имеет место явление термоэмиссии водорода, то есть при низкотемпературном вакуумном извлечении можно полностью удалить водород без изменения симметрии кристаллической решетки.

Интересно, что из соответствующих порошковых ГЦК карбогидридов титана TiC_xH_y можно получить карбиды титана TiC_x соответствующих соста– вов, не содержащих в своем составе водород, путем дегидрирования в

течение нескольких часов в непрерывно откачиваемом вакууме при относительно низких температурах в интервале 870 К \leq T \leq 1020 К [42; с.836-840]. Оказывается, что верхняя граница температуры дегидрирования и время дегидрирования зависят от размера частиц порошка образца и концентрации вакансий в подрешетке углерода. При относительно низких концентрациях углерода (TiC_{0.47} - TiC_{0.60}) уже при T= 1070 К наблюдается спекание образца, и из-за этого будет предотвращен полный выход водорода из образца. При более высоких температурах (T \geq 1070 K) преобладает большая скорость процесса спекания, чем у процесса улетучивания водорода из решетки, в результате чего невозможно получение чистого нестехиометрического ГЦК TiC_x, не содержащего в своем составе водород. При этом, несмотря на длительность дегидрирования, сохранятся водородсодержащий сплав ГЦК карбогидрида титана TiC_xH_y с незначительным уменьшением концентрации водорода по сравнению с исходным образцом [42; c.836-840].

Как отмечено во введении тугоплавкость, малый удельный вес, высокая прочность, коррозионная стойкость в агрессивных средах ГЦК карбид титана TiC_x сделали почти универсальным материалом для многих конструкций в различных отраслях современной техники, в медицине, в том числе в альтернативной экологически чистой водородной энергетике. Известно, что сейчас водород признан как источник экологически чистой энергии (2H₂+O₂ ↔ 2H₂O) [43; с.498-503, 44; с.795-802, 45; с.72-90]. Однако имеется серьезное препятствие на пути широкого использования водорода в энергетике. В этой проблеме первостепенной задачей является получение металлов и сплавов, порошки которых обладают способностями: а) насыщаться как можно большим количеством водорода; б) отдавать накопленный водород при приемлемых значениях давления и температуры в пределах разумного времени; в) повторять этот цикл многократно без деградации свойства материала быть водородным аккумулятором. В связи с этим наиболее перспективным сейчас представляется хранение водорода в кристаллической решетке гидридов металлов и сплавов на их основе. Одной из кандидатур, причем с определенными преимуществами, являются сплавы внедрения на основе карбида Ті. В настоящее время в этом направлении имеются определенные сдвиги. Однако закономерности расположения водорода в кристаллической решетке все ещё окончательно не определены и не разработаны научно обоснованные пути получения сплавов с наибольшим содержанием водорода. Сплавы внедрения на основе карбида Ті объединяют 3 аспекта современной проблемы материаловедения: 1) целенаправленное управление структурами (свойствами) сплавов; 2) установление влияния водорода на структуру (свойства) сплавов; 3) создание материалов, поглощающих и легко отдающих водород в большом количестве для использования в водородной энергетике. Эти 3 проблемы связаны друг с другом из-за того, что сплавы внедрения, будучи конструкционными материалами, большое имеют сродство к водороду.

§ 1.3.3. Фаза внедрения с двойными подрешетками металлов Ti_{1-x}Mo_xC

В связи с дефицитом вольфрама остро стоит вопрос о нахождении вольфрамозамещающих сплавов, не уступающих вольфрамосодержащим сплавам по своим механическим и коррозионностойким свойствам. Одним из таких сплавов может быть двойной карбид по металлу $Ti_{1-x}Mo_xC$ [46; c.55-61, 47; pp.322-336, 48; pp.195-202, 49; pp.361-366, 50; pp.1579-1588, 51; c.190]. В работах [46; c.55-61, 47; pp.322-336] показано, что система (Ti,Mo)C с содержанием Мо до 15 мас. % (Ti_{0.90}Mo_{0.10}C) однофазна, а кристаллическая структура изоморфна с кубической структурой TiC типа NaCl. В связи с перспективностью сплавов системы Ti-Mo-C в области конструкционного материаловеденя представляет интерес получение сплавов $Ti_{1-x}Mo_xC$ с большим содержанием молибдена, замещающего титан в TiC, что приводит к повышению прочностных характерстик карбида титана.

В последнее время обнаружили, что в кубическом карбиде титана

атомы Ті в металлической подрешетке могут заменить тугоплавкий металл IV группы Мо до 20 % [45; с.72-90, 46; с.55-61, 47; pp.322-336, 48; pp.195-202, 49; pp.361-366, 50; pp.1579-1588]. Способ добавления Мо (молибдена) в сплавы ТіС является одной из основных технологий получения тугоплавких и твердых сплавов без вольфрама. Производство безвольфрамовых твердых растворов на основе ТіС необходимо для получения сплавов для повышения пластичности и микротвердости ТіС [51; с.190].

Наилучшие результаты при образовании безвольфрамового раствора с молибденом были получены при добавлении молибдена в три этапа: около 20 масс. % от общего объема смеси для карбидирования; около 40 масс. % покрывают раствором парамолибдата аммония, затем упаривают и восстана– вливают при 1270 К в потоке водорода от общего количества готового кар– бида методом карбидизации; оставшаяся смесь находится в процессе мокрого помола.

В настоящее время активно проводятся исследования в области частичной замены атомов титана в карбиде титана на молибден [46; с.55-61]. В связи с этим представляется необходимым изучение методом дифракции нейтронов структуры, а именно характеристики кристаллической решетки, статического смещения атомов из идеального положения в решетке и элементарной ячейки карбида титана на основе твердого раствора замещения Ті и Мо (Ті_{1-х}Мо_хС) с целью предсказания и приготовления твердых растворов с более высокими служебными характеристиками. Очевидно, что статическое смещение атомов в кристаллической решетке из идеального положения из-за различных дефектов имеет важное значение при формировании прочностных свойств материала из-за затруднения движения дислокаций. В работе [46; с.55-61, 51; с.190] получен ряд сплавов Ti_{1-x}Mo_xC системы Ті-Мо-С. В данной работе удалось получить однофазный сплав только до концентрации Ti_{0.90}Mo_{0.10}C. В той же работе также проведено нейтронографическое исследование сплавов Ti_{1-x}Mo_xC и показано, что сплав имеет гранецентрированную кубическую структуру. Однако не указан состав исследуемого сплава, не корректно определена величина среднеквад– ратичного смещения атомов из идеального положения. Среднеквадратичное смещение определили по следующей эмпирической формуле [9; с.432-438]:

$$\sqrt{u_{cm}^2} = \sqrt{\gamma(R)^2 c}$$

где с - массовое содержание молибдена в %, ΔR -разность атомных радиусов Мо и Ті в гранецентрированной решетке сплава $\gamma = 7.8$, постоянная величина для ГЦК структуры.

Повышение массового содержания молибдена до 10 масс. % не провоцирует уменьшение характера решетки ТіС до первоначального значения, которое практически постоянно и при содержании Мо 15 масс. %. $\sqrt{u_{cm}^{2}}$ имеет сильно немонотонный характер и составляет при концентрациях молибдена 6 масс. %, 10 масс. % и 15 масс. % соответственно 0.0118 нм, 0.0088 нм и 0.0143 нм [46; с.55-61]. В работе [51; с.190] исследованы природа и степень ближнего порядка углерода С в твердых растворах (Ti, Mo), определены закономерность его изменения в зависимости от состава и условий приготовления. Согласно [51, с.190], данный сплав характеризуется наличием ближнего порядка атомов металла с превосходным свойствами, в отличие от твердых растворов с низкой концентрацией Мо. Поэтому фактическое значение параметров ближнего порядка, полученное при 2470 К (температура карбидизации), меньше наблюдаемого в образцах, полученных после спекания и охлаждения в печи. Однако даже в закаленных образцах (Ti, Mo)С состояние, близкое к хаотичному размещению атомов материала, не обнаружено. В этих сплавах (Ti,Mo)С энергия упорядочения имеет высокие значения [51; с.190].

Результаты исследования расположения атомов Ті и Мо в кристаллической решетке (Ті, Мо)С показали, что расположение атомов на малых расстояниях очень стабильно, очень мало меняется в зависимости от температуры и времени термообработки. Длительный отжиг образцов (Ті, Мо)С при 1870 К и 1475 К (без предварительной деформации) в течение 20 ч не изменяет характер и степень упорядочения [50; с.1579-1588].

Изучение сплава Ti_{1-х} Mo_xC представляет весьма большой интерес ещё в связи с тем, что этот сплав является сплавом внедрения на матрице В твердого раствора замещения двух металлов. таких уникальных комбинациях может протекать упорядочение в подрешетке металлов при понижении температуры. Такое интересное явление пока наблюдали только в карбиде системы Ті-V-С с упорядоченной металлической лвойном подрешеткой со структурной формулой подрешетки Ti₂VC [52; с.1-12]. Очевидно, что образование таких упорядоченных фаз в металлической подрешетке карбидов значительно влияет на характеристики образца. Ведь упорядоченная фаза, образованная на основе металлической подрешетки означает образование нового сплава с другими свойствами, что расширяет диапазон неорганических материалов, используемых В практике человеческой деятельности.

Регулирование структуры TiC и твердого раствора MoC в TiC приводит к изменению характеристик сложных TiC и Mo, в связи с чем необходимо принимать в расчет практики улучшение механических свойств твердых сплавов без вольфрама. Однако в этой системе не было обнаружено упорядоченной фазы. Для определения фаз, упорядоченных в долговременном порядке, необходим длительный отжиг в широком диапазоне температур. Степень регулирования структуры твердого раствора карбида титана и молибдена в карбиде титана зависит от состава и температурных условий их изготовления и последующей термообработки.

В растворах внедрения в матричной решетке, замещающей два металла, в металлической подрешетке при термообработке могут происходить процессы упорядочения. Для обнаружения этого интересного явления необходимо проводить длительный отжиг в широком диапазоне температур.

Согласно [51; с.190], в сплавах Ті_{1-х}Мо_хС наблюдается ближний поря-

док. Однако он не переходит в дальний порядок в результате отжига при температурах 1870 К и 2275 К. Возникает вопрос, можно ли найти оптимальный режим отжига (соответствующую температуру и экспозицию выдержки при определенной температуре), приводящий к упорядочению в металлической подрешетке сплава? Это привело бы к коренному изменению свойства сплава, так как в данном сплаве в межатомных взаимодействиях доминирующую роль играют атомы металлов, перераспределение которых при упорядочении несомненно приводит к изменению его свойства.

§ 1.4. Постановка задачи и выводы

1. Все исследования кристаллической структуры ГЦК карбогидрида титана ТіС_хН_у, проведенные до настоящего времени выполнены в образцах с низким содержанием водорода. Ключевым вопросом в этой области является: в каких междоузлиях ГЦК матрицы могут располагаться атомы водорода? Выяснить этот вопрос важно, так как ответ на него позволяет определить, сколько атомов водорода войдут в решетку ГЦК карбогидрида титана? Поскольку ранние исследования были проведены в образцах с низким содержанием водорода, появились трудности в достоверности определения расположения атомов водорода в каких-либо междоузлиях. Поэтому возникает необходимость изучения рассматриваемого вопроса в карбогидрида титана с большим содержанием водорода.

2. В целом все результаты, приведенные в обзоре по системе Ti-Mo-C подсказывают научную и практическую актуальность исследования кристал– лической структуры и свойств сплавов системы в широком диапазоне температур.

3. Замена части атомов титана на атомы молибдена в кристаллической решетке карбида титана позволяет получить тугоплавкие сплавы с улучшенными механическими свойствами, которые могут заменить в технике и промышленности драгоценные вольфрамосодержащие сплавы.

4. Исследование в этом направлении имеет важное стратегическое значение в связи с возрастающим интересом к таким материалам из-за истощения природного ресурса вольфрама на нашей планете.

5. При исследованных концентрациях молибдена (от 1 до 15 мас.%) система (Ti, Mo) (C) является однофазной. Связь между периодом решетки и средними квадратичными статическими сдвигами, а также увеличение полуширины рентгеновских максимумов с увеличением содержания Мо определяется значительным взаимодействием карбида титана с молибденом. Однако не исследован сплав системы Ti–Mo-C с содержанием молибдена более 15 мас. %.

6. Карбиды титана ТіС и молибдена МоС изоструктурны, имеют гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl, близкие значения параметров решетки (a = 4.3278 Å для TiC [53; с.1381-1384] и a = 4.3210 Å для MoC [51; с.190]. Атомные радиусы Ті и Мо близки (1.47 Å и 1.40 Å для Ті и Мо, соответственно), что выполняется условие Вегарда образования непрерывного твердого раствора замещения. Все это позволяет предположить, что можно получить однофазный твердый раствор системы (Ti, Mo)C большего состава по Мо, что представляет практический интерес. Обычно для получения сплавов, особенно, тугоплавких сплавов внедрения, используют метод порошковой металлургии [54; с.128]. Успех этого метода зависит от исходных параметров компонентов, таких как взаимоотношение атомных радиусов, параметры решетки компонентов, от размерности и однородности исходных шихт, насыпной плотности (от общей площади прикосновения зерен) перемешиваемых порошков и естественно, от температуры и продолжительности отжига. Как отмечено, исходные параметры Ті, Мо и их карбидов близки, тогда можно предположить, что подбирая режим и условия порошковой металлургии можно получить сплав Ti_{1-x}Mo_xC с большим содержанием Mo [55; c.111-114, 56; c.122-130].

Описанная постановки задачи определила цель и задачи данной диссертационной работы, которые сформулированы во введении.
ГЛАВА II. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И РАСЧЕТОВ

§ 2.1. Методика получения образцов

Образцы карбогидридов титана состава TiC_{0.50}H_v, с содержанием водорода у ≤ 0.31 изготовлены в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в бомбе постоянного давления в атмосфере водорода. Суть СВС заключается в том, что на брикете шихты (перемешанных порошков) инициируется высокая температура путем короткого замыкания вольфрамовой спирали. В дальнейшем происходит экзотермическая реакция реагентов, при которой температура твердофазной реакции синтеза может доходить до 2775 К – 3270 К [57; с.471] за счет экзотермической реакции исходных реагентов. В то же время охлаждение продукта реакции происходит в течение нескольких секунд. Перед синтезом образцов исходный порошок титана и углерода получали в соответствующих пропорциях, взвешивали на аналитических весах и хорошо перемешивали в агатовой ступке, далее готовили цилиндрический брикет под давлением 3×10⁶ Н/м². Концентрацию атомов углерода и водорода в образце определяли химическим анализом в Институте органической и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. Для определения содержания водорода образец сжигали в токе кислорода, а затем взвешивали образовавшуюся при горении воду. Концентрацию атомов углерода в образцах также определяли путем сжигаобразца путем поглощения образовавшегося СО₂. Погрешность ния химического анализа составляет 0.3%.

ТіС_{0.50} и ТіС_{0.50}Н_у были синтезированы экзотермической реакцией са– модиспергирующим методом высокотемпературного синтеза путем сжигания прессованного порошка титана марки (ПТЭМ) чистоты 99.76 масс. % с низ– ким содержанием водорода у ≤0.31 и «очень чистого» углерода в бомбе пос– тоянного давления в водородной среде. В зависимости от давления среды водорода получали карбогидриды титана различных составов: TiC_{0.50}H_{0.50}, TiC_{0.50}H_{0.55} и TiC_{0.50}H_{0.64} водорода H₂ [58; с.99].



 реакционная камера, (бомба постоянного давления из стали), 2 – вентиль для запуска водорода, 3 - вольфрамовая спираль, 4 – кварцевое стекло для наблюдения процесса горения, 5 – образец, 6 – подставка из тугоплавного материала (графитовая) подставка

Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки для синтеза сплавов методом СВС

Термообработку водородосодержащих образцов проводили В кварцевой ампуле в печи типа SNOL (погрешность определения температуры печи ±3 ⁰C) или в вакуумной печи типа СШВЛ (погрешность определения температуры ±12 °C). Кварцевая ампула была запаяна под вакуумом. Запаянная ампула под вакуумом предотвращает выход водорода из образца. Откачобразцов проводили высоковакуумном посту, снабженном κу на специальным приспособлением для откачки и отпайки кварцевой ампулы с образцом под вакуумом. Принципиальная схема данного приспособления представлена на рис. 2.2. После откачки приспособления на вакуумном посту закрывается вакуумный вентиль 5, ампула с образцом отсоединяется, затем образец под вакуумом отпаивается.

Образцы Ti_{1-x}Mo_xC получили методом порошковой металлургии (спекания) [57; с.471] перемешанных порошков кубических карбидов TiC и MoC в соответствующих пропорциях в Томском Политехническом институте.



 образцы, 2 - кварцевая ампула с образцом, 3 - шейка кварцевой ампулы для отпайки под вакуумом, 4 - переходник кварц-стекло, 5 - стеклянная трубка, 6 - вакуумный кран, 6 - стеклянный кран для отсоединения вакуумной части системы от атмосферы, 7 - вакуумное уплотнение для соединения системы в вакуумный пост

Рис. 2.2. Приспособление для откачки и отпайки кварцевой ампулы с образцом под вакуумом

Смесь порошков тщательно перемешивались на агатовой ступке в течение не менее 4 ч. Средний размер частиц порошка $\bar{r} = 40$ мкм. После тщательного перемешивания порошка в агатовой ступке был приготовлен цилиндрический брикет под давлением 3×10^6 H/m². Подготовленные брикеты отжигали в графитовом сосуде при 2475 К в течение 8 часов в высокотемпературной вакуумной печи типа СШВ-1,2,5/25 И1, затем охлаждали вместе с печью.

§ 2.2. Методика структурных исследований

Рентгеновская дифракция из-за ее более высокого углового разрешения применялась для оценки однородности кристаллической структуры [59; с.358]. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_{α} -излучения в диапазоне углов Брэгга $2\theta =$ $10^{\circ}-110^{\circ}$ при скорости вращения 1 град/мин (Ni- фильтр, $\lambda_{cp} = 1.5418$ Å). Для измерения параметров решетки по дифрактограмме использовали узкий диапазон углов, близкий к структурному рефлексу, со скоростью 1/4 град/мин при $2\theta > 101^{\circ}$. По рентгенограмме синтезированные образцы являются однофазными и гомогенными, что подтверждается четким разделением дублетов CuK-излучения при $K_{\alpha l}$ и $K_{\alpha 2}$ при углах Брэгга $2\theta > 60^{\circ}$ 60° на рентгенограмме [60; с.112-113, 61; с.256].

Нейтронографические исследования сплавов проводили при температуре 300 К на нейтронном дифрактометре DN-500, смонтированном на горизонтальном канале ядерного реактора BBP-CM ИЯФ АН РУ (λ=1.085 Å). Блок схема данного дифрактометра описана в работе [62; с.11-16]. В дальнейшем измерения осуществлялись через пульт управления, вид которого представлен на рис. 2.3.

Измерения проводились сканированием интенсивности дифракограммы с 10 до 94 градусов 2θ (θ – угол Вульфа-Брэгга) с шагом 6'. Экспозиция в каждой точке в зависимости от решаемой задачи составляла от 100 с до 300 с и зависела, в основном, от отражающих способностей плоскостей и амплитуды когерентного рассеяния на ядрах элементов в кристаллической решетке метриала.

При заполненных кассетах ванадия 8×70 мм² отношение интенсивностей наиболее сильного дифракционного максимума эталонного образца Ni от плоскости с ГЦК структурой (111) и фона равно 22. Измерения нейтронограммы проводились с такой экспозицией, чтобы статистическая ошибка измерения $\delta = \frac{\sqrt{I_n + 2I_{\phi}}}{I_n}$ (I_n— и I_{ϕ}— интенсивности дифракционного максимума и фона, соответственно) в определении интегральной интенсивности дифракционных максимумов составляла от 3 до 5 % в зависимости от положения максимумов по оси угла Брэгга.

2	7 Дифрактометр нейтронов							
	Графичес	кое отображен	ие хода экс	перимен	та Сер	овис	О п	оограмме
	18.02.2022	Дата и Время	F 16:33:23	Тен	кстовое отобра	ажение хода	а экспе	еримента
	- Настройк	а эксперимент	a		<mark>- Тракт эффе</mark>	кта		
	Время из	мерения			Текущий	угол 10		
	Начальный	і угол			номер канала	данные счёта	цвет п	ровода
	Конечный :	угол	90		01	00	голубоі	l į
	Шаг гонион	1етра	6'		02	00 00	оранже жёлтый	выи
	Название	образца	TiMoC -		04	00	коричн	евый
	Свращени	ем?	да		06	00	светло-	и коричневый
	Режим изм	ерения	Монитор		07	00 00	красны	й
	Создать данн	ые каждого счётчика	нет		09	00	тёмно-з	зелёный
	сохранить гра	фическое отображение	HET		10	00	белый	
	Резюме работы							
	_	Осталось работа	ть ОО	ч.	текущие па	араметры	секчна	
	пэск	Измерение закончито	я 00			U		выход
		Остаток угла гон	иометра О	гр.	текущий мониторинг могиторинг за один ш	οr Ο		
		статус работы	ОЖИДАНИЕ		шаг гониомотра текущий гониомотра	Ŭ		

Рис.2.3. Отображение на мониторе ПК окна управления и контроля нейтронным дифрактометром ДН-500

Нейтронограмма образца снималась по три раза, с тем, чтобы исключить случайную ошибку. Кроме того до и после измерения нейтронограммы образца мерили нейтронограмму эталонного образца Ni для проверки достоверности нейтронографических данных.

§ 2.3 Методика обработки нейтронограмм (нейтроноструктурного анализа)

Наблюдаемая в эксперименте интегральная интенсивность $I_k(pacy.) = I_{hkl}$ дифракционного отражения от плоскостей с миллеровскими индексами h k l для цилиндрического образца рассчитывается по формуле [63; c.256]:

$$I_{hkl} = k \frac{p_{hkl} \cdot F_{hkl}^2}{\sin\theta \cdot \sin2\theta} A_{hkl} \cdot \exp(-2B), \qquad (2.1)$$

где k - постоянная, зависящая от геометрии прибора и образца; p_{hkl} - фактор повторяемости; F_{hkl}^2 - структурный фактор для отражения ($h \ k \ l$); A_{hkl} - фактор поглощения (для исследуемых нами объектов фактор поглощения незначителен и поэтому в расчетах ими можно пренебречь), r- расстояние от образца до счетчика; h- высота щели счетчика; N- число элементарных ячеек в единице объема; B - тепловой фактор, который определяется выражением [64; c.13-36]:

$$B = (8\pi^2 \overline{u^2}/3) \sin^2 \theta / \lambda^2, \qquad (2.2)$$

где λ – длина волны нейтронов, $\overline{u^2}$ - среднеквадратичное смещение атомов.

Структурный фактор F^2 определяет вид зависимости интенсивности отражений от положения атомов в элементарной ячейке. Эта зависимость является функцией координат атомов и индексов рассматриваемого рефлекса. Общая формула структурного фактора имеет следующий вид [65; 1000 р]:

$$|F|^{2} = \left\{\sum_{n} b_{n} \cos 2\pi (hx_{n} + ky_{n} + lz_{n})\right\}^{2} + \left\{\sum_{n} b_{n} \sin 2\pi (hx_{n} + ky_{n} + lz_{n})\right\}^{2}, (2.3)$$

где *x_n*, *y_n*, *z_n* –координаты атомов, выраженные в долях соответствующих ребер ячейки; *b_n* – амплитуда рассеяния нейтронов на ядрах атомов. Сумми– рование производится по всем атомам элементарной ячейки.

Расшифровка структуры проводилась по методу "проб и ошибок". Суть этого метода заключается в том, что полученные из эксперимента угловые положения и интенсивности дифракционных максимумов сравниваются с величинами, рассчитанными теоретически в рамках определенной модели. Выбиралось несколько наиболее вероятных моделей структуры изучаемого образца (с учетом рентгенографических данных) и для каждой модели про– водилось уточнение координат атомов и заселенности позиций по методу Ритвелда, причем варьировались уточняемые параметры как вместе, так и по отдельности. Выбиралась та модель, которая давала наилучшие результаты (минимальные R-факторы). Правильной считается та модель структуры, для которой полученные в эксперименте положения максимумов совпадают с рассчитанными теоретически, а также минимальны факторы недостовернос–ти определения структуры R.

Для обработки нейтронограммы использовали метод полнопрофильного анализа дифрактограмм, предложенный Международной Ассоциацией Кристаллографов [66; с.17-36, 67; 224 р]. СКС атомов в сплаве определяли, как линейным, так и нелинейным методами наименьших квадратов. Нелинейный метод наименьших квадратов в кристаллографии получил название полнопрофильный анализ дифрактограмм (метод Ритвельда) [66; с.17-36]. Этот метод обработки дифрактограмм привлекателен тем, что в формулу функции профиля входят все определяемые параметры: состав, профиль и инструментальные параметры. Методы оценки нелинейных параметров представляют собой итеративный процесс. Параметры функций, включая структурные, инструментальные и другие признаки, представляют собой наименьшие квадраты, также определяются нелинейным методом [66; с.17-36].

В методе Ритвельда для разъяснения структуры интенсивность дифракционного спектра в каждой точке измерений *i* определяется следующим уравнением [66; с.17-36]:

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) M_{hkl} |F|^2 F_{prof} (2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi}$$
(2.4)

где y_{ci} – вычисленная интенсивность в точке *i* дифрактограммы, y_{bi} – интен– сивность 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 полнопрофильном анализе для оптимальной близости экспериментальных данных с параметрами предложенной модели кристаллической структуры разность экспериментальной и вычисленной интенсивности минимизируется нелинейным методом наименьших квадратов [66; с.17-36]:

$$\sum_{i} w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \to \min$$
(2.5)

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 Т_і для *і*-го атома задается следующим образом:

$$T_i = \exp(-B_i \frac{\sin^2 \varphi}{\lambda^2})$$
(2.6)

В этой методике все определяемые компоненты, профиль и инструментальные параметры не линейны по формуле функции профиля. Методы оценки нелинейных параметров представляют собой итеративный процесс. Параметры функций, включающие структурные, приборные и другие характеристики также уточняются с помощью нелинейного метода наименьших квадратов [66; с.17-36]. Уровень соответствия эксперимен– тальной и рассчитанной нейтронограмм оценивается с помощью, так назы– ваемых, факторов расходимости (или недостоверности) R [66; с.17-36]:

по Брэгговским максимумам:
$$R_{Br} = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}},$$
 (2.7)

по структурным факторам:

$$R_F = \frac{\sum \left| F_{obs} - F_{calc} \right|}{\sum F_{obs}}, \qquad (2.8)$$

по полному профилю:
$$R_{p} = \frac{\sum_{i} |\mathcal{Y}_{io} - \mathcal{Y}_{ic}|}{\sum_{i} \mathcal{Y}_{io}},$$
 (2.9)

. .

по весу каждой точки:
$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_{i} (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_{i} w_i y_{io}^2}\right]^{\frac{1}{2}},$$
 (2.10)

I_{obs} –, I_{calc} –, у_{io} –, у_{ic} – экспериментальная, расчетная интенсивности дифрак– ционных максимумов и экспериментальная, расчетная интенсивности точек дифрактограмм.

Ожидаемый взвешенный профильный фактор R_{exp} описывается по выражению [66; с.17-36]:

$$R_{\rm exp} = \left[\frac{N-P+C}{\Sigma_i w_i y_i^2}\right]^{\frac{1}{2}},$$
(2.11)

N – число точек на дифрактограмме и Р – число уточняемых параметров, С – число связанных уточняемых параметров, а также критерий

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 \tag{2.12}$$

где χ^2 – качество подгонки, R_{exp} – ожидаемый взвешенный профильный фактор, R_{wp} – по весу каждой точки.

Среднеквадратичное смещение атомов в сплаве определяли по ослаблению интенсивностей нейтронодифракционных максимумов из-за тепловых колебаний атомов, по данным нейтронограмм как методом полнопрофилного анализа Ритвельда, так и методом наименьших квадратов [58; с.122-130, 68; с.50-53].

§ 2.4. Методика определения микротвердости

Микротвердость определили методом Виккерса на установке твердомера с цифровым дисплеем HVS-1000 китайского производства. Точность измерения размеров опечаток составляет ±0.2 мкм. Это устройство было разработано с использованием последних достижений в области механики, оптики, электроники и компьютерных технологий для проверки твердости металлических и неметаллических материалов, особенно мелких деталей и компонентов или тонких закаленных слоев, и получения стабильных и надежных высокоточных результатов. [69; с.1-2]. Его также можно использовать для изучения структуры металлических материалов и для проведения экспериментов по определению распределения цементита на поверхности и определению твердости по методу Кнупа (Кпоор). Прибор можно использовать для измерения зернистости материалов, которые невоз– можно испытать при больших нагрузках, таких как ювелирные изделия, керамика и стекло и т.д. Твердость автоматически отображается на рассчитываемом экране и распечатывается, а также переводится в другие едини– цы измерения твердости. Его также можно использовать в качестве микрос– копа для наблюдения за структурой материала. Таким образом, твердомер является идеальным инструментом для проверки твердости.

Принцип работы этого прибора такой же, как у твердомера по методу Виккерса. Испытания проводят путем прижатия алмазного индентора пирамидальной формы к поверхности образца с определенным испытатель– ным усилием для его испытания. Через определенное время индентор подни– мается под нагрузкой, величина жесткости рассчитывается в зависимости от длины напечатанной диагонали или рассчитывается по формуле. Так как ин– денторы твердомеров могут иметь разную форму, то и расчеты ведутся соответственно по разным формулам. Жесткость по методу Виккерса опре– деляют индентором пирамидальной формы с противолежащим углом 136⁰, полная формула приведена ниже [69; с.1-2]:

$$H = 2Fsin(a/2)/d^2 = 1.8544(F/d^2), \ \kappa c/mm^2$$
(2.13)

где H-твердость по методу Виккерса (кгс/мм²),

а - наклон алмазного индентора пирамидальной формы,

- *F* испытательное усилие (кгс),
- *d* средняя длина диагонали отпечатка (мм).

Во время проведения испытания значения параметров отпечаток, зависящие от твердости испытываемого материала будут отображаться на индикаторе без расчета по формуле приведенной выше.

§ 2.5. Выводы по Главе II

1. В данной главе обоснована необходимость исследования кристаллической структуры и фазовых превращений изучаемых материалов методом дифракции нейтронов. Нейтроноструктурный метод исследования кристаллической структуры кристаллов имеет ряд преимуществ по сравне– нию с другими дифракционными методами, такими, как широко распрост– раненные рентгенографические и электронографические методы.

Исследуемые материалы состоят из атомов металлов Ті, Мо и легких атомов неметаллов С, N и C. Они представляют собой либо порошок (TiC_xH_y, TiC_xN_y), либо спеченный сплав (Ti_{1-x}Mo_xC). Методом рентгенографии локализация атомов водорода в решетке поликристаллов практически невозможна из-за того, что рентгеновские лучи отражаются от электронных оболочек ядра. Локализация атомов неметаллов С, N на фоне тяжелых атомов металлов весьма затруднительна из-за той же причины, о которой только что говорили.

2. Для оценки однофазности и однородности образцов использован рентгенографический метод на CuK_α- излучении.

3. Для обработки нейтронограмм (для нейтроноструктурного анализа) исследуемых образцов использован современный метод полнопрофильного анализа дифрактограмм, который рекомендован Международным Обществом Кристаллографов.

4. Термообработка образцов проведена в откаченной и запаянной кварцевой ампуле для предотвращения окисления образцов.

5. Микротвердость образцов определена методом Виккерса на установке твердомера с цифровым дисплеем HVS-1000 японского произ– водства. Точность измерения размеров опечаток составляет ±0.2 мкм.

47

ГЛАВА III. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ФАЗАХ ВНЕДРЕНИЯ С ДВОЙНЫМИ ПОДРЕШЕТКАМИ НЕМЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА TiC_xH_y

§ 3.1. Нейтронографическое исследование высокотемпературного карбогидрида титана TiC_{0.50}H_{0.50}

Для водородной энергетики представляет интерес вопрос 0 наибольшем содержании водорода в порошковых сильно нестехиометрических сплавах внедрения с точки зрения высокотемпературного водородного резервуара [70; с.24-28]. В частности, в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке TiC_x в одной элементарной ячейке (пространственная группа - пр. гр. $Fm\overline{3}m$) на один атом металла, находящийся в позиции 4 b, приходятся 2 тетраэдрических и 1 октаэдрическое междоузлия [2; с.260-261, 7; с.8-14]. Если водород занимает в карбиде TiC_x только оставшиеся свободными от углерода октаэдрические междоузлия 4 *а* в рамках той же пр. гр. *Fm 3 m*, то структурная формула будет следующей: TiC_xH_{1-x} . В этом случае количество водорода в элементарной ячейке будет меньше, чем 1, а в случае стехиометрии по углероду Ti₂C имеет формульный вид Ti₂C₁H₁. Если водород займет также и тетраэдрические позиции 8 c в рамках пр. гр. $Fm\overline{3}m$, то структурная формула приобретает следующий вид: TiC_xH_{1-x}H₂, где 1-х – свободные от атомов углерода октаэдрические междоузлия. При этом, если концентрация углерода стремится к стехиометрии Ti_2C (TiC_{0.5}), то концентрация водорода стремится к формульной единице Ti₂CH₁H₂ или TiC_{0.50}H_{2.5}. Таким образом, во втором случае концентрация водорода в порошке будет в 2.5/0.5 = 5 раз больше. Ранее было показано, что при высоких температурах атомы водорода могут находиться как В октаэдрических, так и в тетраэдрических междоузлиях решетки [36; с.1648кристаллической 1651]. Однако все исследования структуры ГШК карбогидрида титана TiC_xH_v, проведенные до настоящего времени, выполнены в образцах с низким содержанием водорода у ≤ 0.21 . Поскольку ранние исследования были проведены в образцах с низким содержанием водорода, возникают трудности в достоверности определения расположения атомов водорода в каких-либо междоузлиях из-за маленького значения амплитуды когерентного рассеяния на ядрах водорода ($b_H = -0.374 \times 10^{-4}$ Å; $b_{Ti} = -0.34 \times 10^{-4}$ Å) [71; pp. 471-528]. Поэтому мы изучали карбогидрид титана TiC_xH_y большим содержанием водорода у ≥ 0.31 .

Образец ТіС_{0.50}Н_{0.50}, полученный методом высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) титанового углеводорода [55; с.471], подвергали гомогенизирующему отжигу в печи типа SNOL в вакуумированной и припаянной кварцевой ампуле в течение 24 часов при температуре 1500 К, затем для получения высокотемпературного состояния [70; с.24-28] закаливали в воде. По данным рентгенофазового анализа (РФА) синтезированные образцы однофазны и гомогенны, имеют ГЦК структуру. Рентгенограмма данного образца приведена на рис. 3.1. Как видно из рис. 3.1, исследуемый образец однофазный и однородный, о последном свидетельствует расщепление $K_{\alpha l}$ и $K_{\alpha 2}$ дублета рентгеновского излучения при углах Брэгга $2\theta > 60^{\circ}$. Параметр решетки образца $a = 4.315 \pm 0.002$ нм. Согласно нейтронограмме (рис.3.2) образец TiC_{0.50}H_{0.50} однофазный и его нейтронограмма индицируется в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Следовательно карбогидрид титана TiC_{0.50}H_{0.50} так же, как и другие карбогидриды титана с низким содержанием водорода [33; с.128-129], имеет ГЦК структуру. Для количественного объяснения экспериментально наблюдаемой нейтронодифракционной предполагали, картины что все атомы водорода расположеные в октаэдрических междоузлиях 4 b ГЦК решетки матрицы в рамках пр. гр. *Fm* $\overline{3}$ *m*.

49



Рис. 3.1. Рентгенограмма исходного карбогидрида титана $TiC_{0.50}H_{0.50}$ со структурой типа NaCl (пр. гр. *Fm* $\overline{3}$ *m*)

Однако это предположение не имело удовлетворительного соответствия интенсивностей экспериментально наблюдаемых И рассчитанных нейтронографических максимумов. В таком случае особенно плохое наблюдается экспериментально согласие между наблюдаемыми И рассчитанными интенсивностями нейтронодифракционных максимумов с четными индексами Миллера h=2n, k=2n и l=2n (рис. 3.2 а). По данной модели получили фактор недостоверности по Брэгговским максимумам $R_{Бр.}$ ≈ 12 %. Это неудовлетворительное значение фактора недостоверности определения кристаллической структуры. Теперь мы предположили, что все атомы водорода расположеные в тетраэдрических междоузлиях 8 с ГЦК решетки. При этом наблюдается хорошее согласие между экспериментально наблюдаемыми рассчитанными И интенсивностями дифракционных максимумов (рис. 3.2. б, таблицы 3.1 и 3.2). В рамках данной модели получили фактор недостоверности по Брэгговским максимумам $R_{Ep} = 5.6$ %. Следует считать, что в карбогидридах титана с большим содержанием водорода TiC_{0.50}H_{0.50}, так же как в карбогидридах титана с гораздо меньшим





Рис.3.2. Экспериментально наблюдаемая и расчетная нейтронограммы исходного карбогидрида титана TiC_{0.50}H_{0.50}: а – расчетная нейтронограмма в предположении расположения атомов водорода в октаэдрических междоузлиях 1 *b* в рамках пр. гр. *Fm* 3 *m* и б – в предположении расположения атомов водорода в тетраэдрических междоузлиях 8 *c* в рамках пр. гр. *Fm* 3 *m*

Структурные характеристики карбогидрида титана TiC_{0.50}H_{0.50} в предположении расположения атомов водорода в тетраэдрических

		Коор,	Кол-во				
Атом	Позиция	X	x y z		атомов, п		
Ti	4 <i>b</i>	1/2	1/2	1/2	4		
С	4 <i>a</i>	0	0	0	2		
Н	8 c	1⁄4	1⁄4	1⁄4	2		
$R_p = 1.27, R_{wp} = 1.76, R_{Br} = 5.04 \%. B = 0.31 \pm 0.05 Å^2.$							

междоузлиях в рамках пр. гр. *Fm* 3 *m*

Примечание: R_p - , R_{wp} - , R_{Br} - факторы недостоверности определения кристаллической структуры [66; с.17-36, 67; 224 р] по полному профилю, по статическому весу каждой точки, по Брэгговским максимумам, соответственно. В – тепловой фактор.

Таблица 3.2

Сравнение экспериментально наблюдаемых и расчетных интен– сивностей дифракционных максимумов в рамках пр. гр. *Fm*³*m* на нейт– ронограмме карбогидрида титана TiC_{0.50}H_{0.50}, после закалки при 1500 К

N⁰	h k l	2 Ө, град.	$I_{выч}$	І _{эксп.}
1	2	3	4	5
1	1 1 1	25.07	10721.8	10862.3
2	0 0 2	29.03	493.2	297.1
3	0 2 2	41.5	467.1	328.3
4	1 1 3	49.1	8777.4	8710
5	2 2 2	51.4	219.6	110.3
6	0 0 4	60.1	117.7	0.00
7	1 3 3	66.2	5149.8	4879.1
8	0 2 4	68.1	401.3	0.00
9	2 2 4	75.7	321.3	458.2
10	1 1 5	81.2	3728.2	3841.3
11	3 3 3	81.2	1242.7	1280.4

С точки зрения использования $TiC_{0.50}H_{0.50}$ в качестве многократного водородного резервуара представляло интерес исследовать его обезводородожи-

вание в относительно невысоком вакууме при относительно невысокой температуре. Как показали эксперименты, TiC_{0.50}H_{0.50} полностью обезводородоживается при температуре 670 К в непрерывно откачиваемом вакууме не хуже 5.33×10^{-3} Па и образец становится карбидом титана TiC_{0.50} с исходной ГЦК решеткой (пр. гр. Fm 3 m). Об этом свидетелствует отсутствие некогерентного фона на нейтронограмме после дегидрирования (рис. 3.3) в нейтронограммы $TiC_{0.50}H_{0.50}$, которой отличие от на наблюдается некогерентный фон от атомов водорода, спадающий с увеличением угла Брэгга (сравните фоны до и после обезводородоживания). Естественно карбид титана TiC_{0.50} можно опять гидрировать. Это свойство крабогидрида позволяет использовать его в качестве водородного резервуара.



Рис.3.3. Нейтронограмма карбогидрида TiC_{0.50}H_{0.50} до дегидрирования (а) и после дегидрирования (б)

§ 3.2. Концентрационный фазовый переход в сплаве TiC_{0.50}H_у

Как отмечено во введении, одной из проблем водородной энергетики является получение порошка сплава, содержащего в элементарной ячейке большое количество водорода, легко отдаваемого обратно при низких температурах. Как показано нами [70; с.24-28], можно синтезировать гранецентрированный кубический карбогидрид титана эквиатомного состава Анализируя кристаллохимию данного высказано $TiC_{0.50}H_{0.50}$. сплава, предположение о возможности получения данного сплава с большей концентрацией атомов водорода [72; с.82-83], поскольку такой вопрос представляет интерес для водородной энергетики. Нашей целью было получение кубического карбогидрида титана с большей концентрацией водорода, чем в эквиатомном составе. Ранее было установлено [34; с.1254-1258, 37; с.706-713], что все высокотемпературные карбиды и карбогидриды титана состава TiC_{0.50}, TiC_{0.50}H_{v≤0.50} имеют ГЦК решетку, которую можно описать в рамках пр. гр. $Fm\overline{3}m$ (рис. 3.4, нейтронограмма a, b и c). Теперь нами нейтронографически исследованы карбогидриды титана составов ТіС_{0.50}Н_{0.70}. Согласно нейтронографическому $TiC_{0.50}H_{0.55}$, ТіС_{0.50}Н_{0.60} и образцов кристаллические структуры данных оказались анализу, гексагональными, описываемыми в рамках пр. гр. $P \overline{3} ml$. На рис. 3.4, d представлена нейтронограмма образца ТіС_{0.50}H_{0.55}.

Результаты согласуются с некогерентным фоном на нейтронограммах, обусловленным рассеянием нейтронов ядрами водорода в решетке. Он тем сильнее, чем больше водорода в образце. В образце $TiC_{0.50}$ некогерентный фон отсутствует. На нейтронограмме этого образца обращает на себе внимание постепенное повышение фона на нейтронограмме, что обусловлено статическими искажениями кристаллической решетки из-за отклонения состава от стехиометрии [21; с.233-235].

Таким образом, мы наблюдаем концентрационный фазовый переход ГЦК \rightarrow

ГПУ в сплаве TiC_{0.50}H_у при концентрации у>0.50. Нейтронограммы



Рис. 3.4. Нейтронограммы TiC_{0.50} (*a*), TiC_{0.50}H_{0.21} (*b*), TiC_{0.50}H_{0.50} (*c*), TiC_{0.50}H_{0.55} (д). Над рефлексами на нейтронограммах проставлены индексы Миллера, соответствующие пространственным группам *Fm* $\overline{3}$ *m* (нейтронограммы а, б и с) и пр.гр. *P* $\overline{3}$ *m1* (нейтронограмма д)

 $TiC_{0.50}H_{0.50}$ и $TiC_{0.50}H_{0.55}$ индицируются в рамках пр. гр. Р $\overline{3}m1$. Аналогичный результат был получен для твердого раствора TiC_xH_y в работе [73; с. 78-80] и

он имеет почти стехиометрическое содержание по углероду и водороду. В предлагаемой модели атомы могут занимать следующие позиции:

2 атома Ті в позициях 2(*d*) с координатами 1/3, 2/3, z_{Me} ; 2/3, 1/3, $\overline{z_{Me}}$; m₁ атомов С в октаэдрических позициях 1(*a*) с координатами 0,0,0; m₂ атомов С в октаэдрических позициях 1(*b*) с координатами 0,0,1/2; n₁ атомов Н в тетраэдрических позициях 2(*d*) с координатами 1/3, 2/3, z_1 ; 2/3, 1/3, $\overline{z_1}$;

 n_2 атомов H в тетраэдрических позициях 2(d) с координатами 1/3,2/3, z_2 ; 2/3,1/3, $\overline{z_2}$;

где z_{Me}, z_1, z_2 -переменные координаты, где $m_1+m_2=x; n_1+n_2=y$

Кроме того, некоторые атомы водорода могут также находиться в октаэдрических позициях 1 (*a*) и 1 (*b*) данной пространственной группы. При изменении содержания водорода от n_1 до n_2 и от m_1 до m_2 от нуля до максимальных значений соответствующая формула соединения учитывает все возможные варианты размещения атомов углерода и водорода. Значения z_{Me} , z_1 , z_2 также варировались с помощью полнопрофильного анализа Ритвельда до тех пор, пока экспериментальные и расчетные интенсивности дифракционных максимумов и минимальные значения факторов недостоверности определения кристаллической структуры не были хорошо согласованы.

В табл.3.3 сравниваются экспериментальные и расчетные интенсивности дифракционных максимумов, рассчитанные в рамках пр. гр. $P\bar{3}ml$. Результаты расчетов показывают, что в однофазных гексагональных образцах все атомы углерода находятся только в октаэдрических позициях 1(a), а атомы водорода только в одном типе из двух 2 (*d*) с различными z. Структурная формула этой фазы соответствует формуле Ti₂C_{1-x'}H_{2-y'}, где 1-x'=2x и 2-y'=2y.

56

Таблица 3.3

N⁰	h k l	2 <i>θ</i> ,град.	$I_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{}_{{$	Іэксп
1	111	12.48	10.3	21.6
2	113	24.02	8.3	11.7
3	222	25.11	100	100
4	0 0 4	29.07	1.5	0
5	133	31.75	4.8	9.1
6	155	38.06	3.3	3.6
7	333	38.06	1.1	1.2
8	0 0 4	41.59	1.5	0.6
9	1 3 5	43.59	5.2	6.2
10	335	48.60	2.1	4.4
11	226	49.20	80.6	84.2
12	444	51.54	0.7	1.0
13	117	53.25	1.8	1.6
14	115	53.25	1.8	1.6
15	137	57.64	3.0	1.8
16	355	57.64	1.5	1.0
17	0 0 8	60.27	0.4	0
18	337	61.8	1.3	3.3
19	157	65.85	2.4	2.6
20	555	65.85	0.4	0.4
21	266	66.34	46.5	47.6
22	048	68.30	1.2	0
23	119	69.75	1.1	0.7
24	357	69.75	2.2	1.4
25	1 3 9	73.55	2.0	0.7
26	448	75.89	1.0	1.1
27	177	77.28	0.9	1.2
28	339	77.28	0.9	1.2
29	557	77.28	0.9	1.2
30	159	80.96	1.7	1.6
31	377	80.96	0.8	0.8
32	2 2 10	81.42	33.2	33.0
33	666	81.42	11.1	11.0
34	3 5 9	84.60	1.6	0.3

Экспериментальная и расчетная интенсивности сутруктурных рефлексов на нейтронограмме TiC_{0.50}H_{0.60}

В табл. 3.4 приведены параметры кристаллической структуры твердого раствора TiC_{0.50}H_{0.55} в рамках пр. гр. *Р* $\overline{3}$ *m1*. Однако позиция 1 (*b*) с

координатами 0; 0; 1/2 и тетраэдрические междоузлия с параметром z₂≈7/8 остаются незаполненными.

Таблица 3.4

Структурные особенности и факторы недостоверности определения структуры твердых растворов TiC_{0.50}H_{0.60} в рамках пр. гр. *Р*³*m*1

Атом	Позиция	Координаты атомов			B. $Å^2$:	$\pm \Delta B. Å^2$	n±∆n		
		Х	У	$z \pm \lambda$	Δz				
Ti	2(d)	1/3	2/3	$0.234\pm$	0.001	1.79	0.75	2	0
С	1(a)	0	0	0		0.20	0.07	1	0.05
Н	2(d)	1/3	2/3	$0.632\pm$	0.004	2.90	0.30	1.20	0.05
R	$R_p = 1.34;$ $R_{wp} = 1.6;$ $R_{bp} = 5.1\%$								

Примечание: Индивидуальный тепловой фактор атомов В; расположение n-позиций.

Характерной особенностью кристаллической структуры этих фаз является то, что ГПУ представляет собой чередующийся слой октаэдров и тетраэдров пустых и занятых перпендикулярно оси z кристаллической структуры. На рис. 3.5 представлены элементарные ячейки TiC_{0.50}H_{x<0.50} и химического соединения TiC_{0.50}H_{x>0.50} (Ti₂CH_{2-x}).



Рис. 3.5. Элементарные ячейки сплавов внедрения TiC_{0.50}, TiC_{0.50}H_{x≤0.50} и химического соединения TiC_{0.50}H_{x>0.50} (Ti₂CH_{2-x})

Отжиг данной фазы в вакуумированной кварцевой ампуле при температурах 1700 - 300 К с шагом 100 К по 24 ч при каждой температуре не привел к изменению кристаллической структуры данной фазы. Следовательно, ее кристаллическая структура в закрытом объеме, предотвращающем выход водорода, стабильна.

Естественно представляет интерес изучение ее термостабильности в вакууме. Для изучения термической стабильности в вакууме данную ГПУ фазу отжигали в непрерывно откачиваемом вакууме не хуже 5.3×10^{-3} Па. Вакуумную термообработку твердых растворов начинали с комнатной температуры с шагом 300 К при каждой температуре, сначала в течение 24 ч, а затем в течение 48 ч. Количество водорода в образцах после вакуумного отжига приводило к уменьшению некогерентного фона на нейтронограмме из-за уменьшения содержания атомов водорода в образце [63; c.256]. Согласно нейтронострукному анализу в изучаемых твердых растворах до температуры 525 К термоэмиссия Н практически не обнаруживается. Начиная с температуры 550 К обнаруживается выделение чистого титана и гранецентрированной кубической фазы, по всей видимости, кубического карбогидрида TiC_xH_y (рис. 3.6).



Рис. 3.6. Нейтронограмма образца TiC_{0.50}H_{0.55} после отжига в течение 48 ч при температуре 550 К в непрерывно откачиваемом вакууме

При дальнейшем повышении температуры количество выделившихся фаз увеличивается. Следовательно, твердые растворы с высоким содержанием

углерода и водорода $TiC_{0.50}H_{0.55}$ и $TiC_{0.50}H_{0.60}$ с ГПУ структурой в непрерывно откачиваемом вакууме термоустойчивы лишь при температурах T < 550 K.

Известно, что в ГПУ решетке α -*Ti* растворимость углерода очень низкая (до 8 мас. %) [5; с.308, 6; с.240], а также растворимость углерода и водорода вместо тоже не большая [32; с.49-55]. Тем не менее при концентрации углерода C/Ti= 0.50 образуется однофазная ГЦК TiC_{0.50} фаза [4; с.3-40]. Как вытекает из данных в работе [72; с.82-83], в кристаллической решетке данной фазы водород растворяется до эквиатомного состава. При этом с повышением содержания водорода параметр решетки ГЦК фазы плавно увеличивается (рис. 3.7).



Рис. 3.7. Параметры решетки *α-Ті* и зависимость параметров решетки от концентрации водорода в карбогидриде титана TiC_{0.50}: I – двухфазная область при любых концентрациях углерода; II - однофазная область

ГЦК фазы TiC_{0.50}H_y, где y = 0 ÷ 0.50; III – однофазная область ГПУ Ti₂CH_{2-y} – фазы, где y = 0.90 ÷0.08. • - экспериментальные данные [53; c.1381-1384], о -данные [73; c.78-80], ■ - данные [5; c.308]

При содержании водорода больше, чем H/Ti =0.50 сингония изменяется из кубической в гексагональную и резко претерпевает изменение параметра

решетки *a*, расшепляясь на *a* и *c* (рис. 3.7). Следовательно, наблюдаемый нами концентрационный фазовый переход является фазовым переходом первого рода, так как происходит с резким скачком изменения параметра решетки, то есть объема элементарной ячейки.

§ 3.3. Влияние водорода на кристаллическую структуру и фазовые превращения в карбогидриде титана TiC_{0.50}H_y

Как отмечалось в первой главе, водород является наиболее трудно устраняемой примесю в ГЦК-фазе карбида титана, которая сильно влияет на его структуру [74; с.407-411, 75; с.1147-1152] и свойства [76; с.115-121]. Для целенаправленного использования карбида титана TiC_x с требуемыми служебными характеристиками необходимы знания о влиянии содержания примеси водорода на его структурные особенности при различных температурах, а также о строении водородсодержащего продукта карбогидрида титана TiC_xH_v. В [32; с.49-55, 34; с.1254-1258] показано, что карбогидрид титана TiC_xH_v ($y \le 0.22$) переменного состава с широкой областью гомогенности по углероду x = 0.47 - 1.00 при $T \ge 1170$ К имеет высокотемпературную неупорядоченную ГЦК-фазу (пр. гр. $Fm\overline{3}m$). В тех же работах показано, что при температурах $T \le 870$ К он имеет низкотемпературную упорядоченную ГЦКфазу, описываемую пр. гр. $Fd \ \bar{3}m$ с антифазными доменами (АФД), упорядоченными по различным кристаллографическим направлениям (*hkl*) (где *h*. *k*. *l* = 2n + 1). Период доменов в среднем равен $P_{cp} = 11$. Период АФД измеряется средним числом элементарных ячеек исходной кристаллической структуры в одном периоде антифазности доменной структуры. В неупорядоченной ГЦКфазе атомы водорода статистически (неупорядоченно) заселяют межузельные позиции в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, атомы углерода статистически заселяют октаэдрические межузельные позиции. В упорядоченной ГЦК-фазе атомы углерода и водорода упорядоченно занимают часть межузельных позиций в октаэдрических пустотах. В работе [7; с.8-14] также показано, что период упорядоченных АФД в TiC_xH_v практически не зависит

от концентрации углерода x в интервале x = 0.47-0.70 при концентрациях водорода, близких к значениям $y \le 0.21$. Представляет интерес изучить влияние на структуру концентрации примеси водорода, растворенной в междоузлиях решетки на нижней границе области однородности ГЦК-фазы нестехиометрического состава TiC_{0.50} при концентрации 0.22<H/Ti<0.50. Здесь целью является нейтронографическое изучение фазовых превращений в карбогидридах титана TiC_{0.50}H_v.

Согласно полученной рентгенограмме, соответствующей ГЦК-решетке типа NaCl, синтезированный образец однофазный и однородный, о чем сви– детельствует четкое разделение дублета Cu $K_{\alpha 1}$ - Cu $K_{\alpha 2}$ - излучения при углах Брэгга $2\theta > 60^{\circ}$. Рентгенограмма аналогична рентгенограмме образца TiC_{0.50}H_{0.50} (рис. 3.1). Параметр решетки образца $a_0 = 4.315(2)$ Å. Однако нейтронограмма TiC_{0.50}H_{0.31} имеет ряд сильных сверхструктурных отражений (рис. 3.8) в отличие от нейтронограммы образца с низкой концентрацией водорода TiC_{0.50}H_{y ≤0.22}, полученного в аналогичных условиях методом CBC [70; c.24-28]. Сверхструктурные отражения соответствуют индексам Миллера, удовлетворяющим условию h + k + l = 2n + 1. Наличие сверх– структурных рефлексов на нейтронограмме указывает на дальный порядок атомов внедрения [74; c. 407-411].

Нейтронная дифракция этой фазы характеризуется упорядоченным расположением межузельных атомов внедрения в междоузлиях решетки ГЦК-ячейки с a = 8.643(2) Å $\approx 2a_0, a_0$ - постанный неупорядоченной решетки. 3.8) Согласно нейтронограмме (рис. кристаллическая структура упорядоченной фазы $TiC_{0.50}H_{0.31}$ описывается в рамках пр. гр. *Fd3m* также, как структура карбогидрида титана состава $TiC_{0.50}H_{0.22}$, упорядоченная после низкотемпературного отжига при температуре 870 К -775 К [74; с.407-411]. Согласно модели, представленной в работе [74; с.407-411], атомы углерода занимают, в основном, 16с октаэдрические междоузлия, а оставшееся небольшое количество атомов углерода и атомов водорода занимают другой тип междоузлия 16*d* в рамках пр. гр. $Fd\overline{3}m$.



Рис. 3.8. Нейтронограмма исходного карбогидрида титана TiC_{0.50}H_{0.31}, полученного методом CBC (пр. гр. *Fd*³*m*) [74; с.407-411]

Однако в рамках этой модели не удалось получить приемлемый фактор недостоверности методом нейтроноструктурного анализа. В таблице 3.5 приведены значения экспериментально наблюдаемых и расчетных интенсивностей карбогидрида титана состава TiC_{0.50}H_{0.31}. Согласно этим данным фактор недостоверности по структурным и сверхструктурным брэгтовским отражениям составил $R_{\rm ofmt} = 10.0\%$, а только по структурным (стр) максимумам - $R_{\rm crp} = \frac{\sum \left|I_{\rm crp}^{\rm secn} - I_{\rm crp}^{\rm pacч}\right|}{\sum \left|I_{\rm crp}^{\rm secn}\right|} = 5.2\%$, только по сверхструктурным (сс) максимумам – $R_{\rm cc} = \frac{\sum \left|I_{\rm ce}^{\rm secn} - I_{\rm ce}^{\rm pacч}\right|}{\sum \left|I_{\rm ce}^{\rm secn}\right|} = 59.0\%$.

Плохое соответствие экспериментальных и расчетных интенсивностей сверхструктурных дифракционных отражений в представленной модели поясняется формированием упорядоченных АФД в исследуемом образце. Действительно, как видно из рис. 3.8, наблюдается расщепление (искажение)

Экспериментальные ($I_{_{3ксп}}^{np}$) и расчетные ($I_{_{расч}}^{np}$) интенсивности

дифракционных максимумов для исходного (полученного методом СВС)

hkl	<i>20</i> . град	$I_{_{\mathrm{pacy}}}^{^{\mathrm{np}}}$	$I^{\mathrm{np}}_{_{\mathfrak{K}\mathfrak{C}\Pi}}$
cc 111	12.46	3.0	10.6
022	20.42	2.3	0.4
cc 113	23.99	2.9	7.7
222	25.08	102	100
004	29.04	1.6	4.4
cc 133	31.71	0.0	0.2
224	35.76	1.3	0.0
cc 115	38.01	0.0	0.0
cc 333	38.01	1.4	2.1
044	41.53	0.02	2.7
cc 135	43.53	1.5	0.0
244	44.18	0.0	0.0
026	46.71	0.7	0.0
cc 335	48.54	0.7	0.4
226	49.13	82.0	80.7
444	51.47	0.8	0.5
cc 117	53.18	0.0	0.0
cc 155	53.18	1.9	1.2
246	55.94	1.5	0.0
cc 137	57.56	3.8	3.9
cc 355	57.56	0.0	0.0
008	60.19	0.0	0.0
cc 337	61.73	0.3	0.0
446	62.24	0.0	0.0
066	64.26	0.4	0.1
228	64.26	0.5	0.1
cc 157	65.75	0.9	0.8
cc 555	65.75	0.1	0.1
266	66.24	47.3	44.3
048	68.19	1.8	0.0
cc 119	69.64	1.2	0.0
cc 357	69.64	0.0	0.0
248	70.12	0.7	0.0
466	72.02	0.2	0.0
cc 139	73.44	0.0	0.0
448	75.77	0.0	0.0

карбогидрида титана TiC_{0.50}H_{0.31} (пр. гр. *Fd*³*m*)

cc 177	77.16	0.2	1.2
cc 339	77.16	0.3	1.8
cc 557	77.16	0.2	1.4
0210	79.46	0.5	0.6
268	79.46	0.6	0.7
cc 159	80.83	0.3	0.3
cc 377	80.83	2.3	2.3
2210	81.29	33.6	33.2
666	81.29	11.2	11.3

Продолжение Таблицы 3.5

Примечание: сс – сверхструктурные отражения.

сверхструктурных отражений (отражений с нечетными индексами Миллера), и их профили отличаются от расчетных профилей. На рис. 3.9 представлены профили сверхструктурных отражений 111 и 133 в увеличенном масштабе.



Рис. 3.9. Сверхструктурные отражения 111 и 133 на нейтронограмме карбогидрида титана TiC_{0.50}H_{0.31} [74; с.407-411]

Расщепление сверхструктурных отражений свидетельствует о том, что в образце образуется периодическая упорядоченная АФД-структура [74; 407-411, 75; с.1147-1152]. Искажение формы сверхструктурных отражений в отличие от структурных вызвано немного различными системами атомных плоскостей, соответствующих разным АФД. Отметим что, для упорядочения АФД в TiC_{0.50}H_y с концентрацией водорода H/Ti ≤ 0.22 требует длительного

отжига при температуре T \leq 870 К [74; с.407-411]. По расстоянию между сателлитами максимумами с индексами 133 определяли *P* для упорядоченной структуры АФД по следующей формуле [77; с. 85-90]:

$$P = \lambda^2 / a_0^2 \left(\sin^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_1 \right). \tag{3.1}$$

где λ – длина волны нейтронов, a_0 – параметр решетки, установленный рентгенографически в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$; θ_2 и θ_l – углы Брэгга сателлитов, возникающих вследствие удлинения периода АФД-структуры. *Р*-период структуры АФД оказался равным 16, что больше периода упорядоченных АФД в сплаве с концентрацией H/Ti ≤ 0.22 ($P_{cp} = 11$) [74; с.407-411]. Повидимому это связано с высокой температурой перехода типа порядок-беспорядок в карбогидриде титана состава TiC_{0.50}H_{0.31} по сравнению с карбогидридом титана с низким содержанием водорода TiC_{0.50}H_{0.22}.

Представляет интерес изучение влияния низкотемпературного отжига на фазовый состав карбогидрида TiC_{0.50}H_{0.31}, т.е. условий получения равновесного фазового состава. Поэтому образец отжигали в течение 5 ч при 1173 К в предварительно вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле.

Согласно нейтронограмме (рис. 3.10.а), после такого отжига выделяется упорядоченный твердый раствор углерода и водорода в решетке α -*Ti* (пр. гр. $P\bar{3}ml$) из основной кубической фазы карбогидрида титана:

$$\operatorname{TiC}_{0.50}\operatorname{H}_{0.31}(Fd\overline{3}\,m) \xrightarrow{1170\,K, 5 \, \text{s}} \operatorname{TiC}_{x}\operatorname{H}_{y}(Fd\overline{3}\,m) + \operatorname{Ti}_{2}\operatorname{C}_{v}\operatorname{H}_{z}(P\overline{3}\,ml). \quad (3.2)$$

Аналогичная схема распада наблюдается и после отжига в течение 24 часов при 820 К и 725 К. Увеличение времени отжига до 100 ч при этой температуре не привело к изменению фазового состава.

Следовательно, температурный интервал распада для карбогидрида титана $TiC_{0.50}H_{0.31}$ значительно шире (1170 – 725 K) со стороны высокой температуры, чем для карбогидридов титана $TiC_{0.50}H_y$ с меньшей концентрацией водорода (для концентрация H/Ti \leq 0.22 $T_{pacn} \approx 1070$ –725 K [74; c.407-411]).



Рис. 3.10. Нейтронограмма TiC_{0.50}H_{0.31}: а-после закалки от 1475 К, б-после отжига при температуре 1170 К в течение 5 ч, сверху обозначены индексы Миллера рефлексов, соответствующих неупорядоченной ГЦК-фазе (пр. гр. *Fm* 3 *m*), снизу –тригональной упорядоченной фазе (пр. гр. *P* 3 *m* 1); с – после отжига при температуре 1170 –970 К в течение 72 ч, сверху обозначены индексы Миллера рефлексов, соответствующих упорядоченной ГЦК-фазе (пр. гр. *Fd* 3 *m*), снизу – тригональной упорядоченной ГЦК-фазе (пр. гр. *Fd* 3 *m*), снизу – тригональной упорядоченной ГЦК-фазе (пр. гр. *Fd* 3 *m*), снизу – тригональной упорядоченной ГЦК-фазе (пр. гр. *Fd* 3 *m*), снизу – тригональной упорядоченной базе (пр. гр. *Fd* 3 *m*), снизу – тригональной упорядоченной базе (пр. гр. *P* 3 *m* 1) [75; с.1147-1152]

Далее для получения равновесного фазового состава исходный карбогидрид титана TiC_{0.50}H_{0.31} отжигали при температуре 1070 – 870 К с шагом 375 К в течение 72 ч. Нейтронограмма образца после такого отжига приведена на рис. 3.10.6. На нейтронограмме наблюдаются дифракционные максимумы от упорядоченной гексагональной фазы. Гексагональная упорядоченная фаза в системе Ti-C отсутствует [4; с.3-40]. Она существует в системе Ті-С-Н [32; с.49-55]. Согласно работе [32; с.49-55], гексагональной упорядоченной фазе в системе Ті-С-Н следует приписать химическую формулу Ti₂C_vH_z. Что касается кубической неупорядоченной фазы, индицируемой в рамках пр. гр. $Fm \overline{3}m$, то после отжига при температурах 1070-775 К такая неупорядоченная нестехиометрическая фаза в системе Ті-С-Н не образуется, а наблюдается упорядоченная кубическая фаза со структурой, описываемой пр. гр. $Fd\bar{3}m$ [74; с. 407-411]. Неупорядоченной ГЦК-фазой (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) при отмеченных температурах может быть карбид титана с более высоким содержанием углерода х ≥ 0.70 [4; с.3-40]. Следовательно, есть полное основание считать, что после отжига при температурах 1070-870 К наблюдается дальнейшее фазовое превращение. Согласно нейтронодифракционной картине (рис. 3.10.б), упорядоченная ГЦК-фаза карбогидрида титана TiC_{0.50}H_{0.31} (пр. гр. $Fd\bar{3}m$), наблюдаемая при температурах Т > 1170 К, распадается на неупорядоченную ГЦК-фазу карбида титана TiC_x (x ≥ 0.70) (пр. гр. *Fm* $\overline{3}$ *m*) и тригональную упорядоченную фазу (пр. гр. $P\overline{3}ml$) Ti₂C_v·H_z:

$$\operatorname{TiC}_{0.50} \operatorname{H}_{0.31}(Fd\overline{3}\,m) \xrightarrow{1170\mathrm{K}, 5\,\mathfrak{q}} \operatorname{TiC}_{x} \operatorname{H}_{y}(Fd\overline{3}\,m) + \operatorname{Ti}_{2} \operatorname{C}_{v} \operatorname{H}_{z}(P\overline{3}\,m1) \xrightarrow{1070-870\mathrm{K}, 72\,\mathfrak{q}} \operatorname{TiC}_{x}(x \ge 0.70) (Fm\overline{3}\,m) + \operatorname{Ti}_{2} \operatorname{C}_{v'} \operatorname{H}_{z'}(P\overline{3}\,m1).$$
(3.3)

Согласно результатам экспериментов, процесс распада карбогидрида титана состава $TiC_{0.50}H_{0.31}$ начинается при 1170 К и ниже (775-725 К). Однако в первом случае выбранное время (5 ч), а во втором случае температура (775–725 К) были недостаточны для полного перехода системы в двухфазное (*Fm* $\overline{3}$ *m* + *P* $\overline{3}$ *m*1) равновесное состояние. Оптимальная температура для

завершения перехода в равновесное состояние за приемлемое время лежит в интервале 1070 – 870 К.

Таким образом, карбогидрид титана состава TiC_{0.50}H_{0.31} имеет более высокие температуры упорядочения и распада, чем карбогидрид титана на нижней границе области гомогенности значительно co меньшим атомов водорода (H/Ti≤0.22). В высокотемпературном содержанием карбогидрид TiC_{0.50}H_{0.31} состоянии титана имеет упорядоченную кристаллическую структуру (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и упорядоченную АФД-структуру (период АФД P = 16). Высокотемпературная упорядоченная кубическая фаза карбогидрида титана TiC_{0.50}H_{0.31} при температурах 1170 –970 К в равновесном состоянии состоит из кубической неупорядоченной фазы TiC (пр. гр. $Fm\overline{3}m$) и тригональной (пр. гр. $P\overline{3}ml$) упорядоченной фазы Ti₂C_xH_z. Система в равновесное состояние переходит через двухфазную область упорядоченную ГЦК-фазу (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональную упорядоченную фазу (пр. гр. $P\bar{3}ml$) карбогидрида титана. В то же время при составе TiC_{0.50}H_y (у ≤ 0.22) в интервале температур 1020–870 К в течение 24 ч наблюдается распад с выделением чистого титана с гексагональной структурой [74; с.407-411]. Этот распад можно описать по следующей схеме:

$$\text{TiC}_{0.50}\text{H}_{y} (y \le 0.22) (1270 \text{ K. } Fm \,\overline{3}\,m) \xrightarrow{1020-870 \text{ K}} \text{TiC}_{x}\text{H}_{y} (Fd \,\overline{3}\,m) + \alpha \text{-}Ti (P6_{3}/mmc) (3.4)$$

По-видимому, концентрация водорода в фазе $TiC_{0.50}H_y$ (y ≤ 0.22) недостаточна для образования упорядоченной тригональной фазы $Ti_2C_vH_z$. Обобщая схемы (3.2) – (3.4), можно предложить следующую схему протека– ния распада (фазового превращения) в карбогидриде титана $TiC_{0.50}H_y$, зависящую от концентрации водорода [75; с.1147-1152] (рис.3.11):

Известно, что нижняя граница области однородности ГЦК-фазы TiC_x соответствует концентрации углерода x = 0.50 [4; с.3-40]. Из результатов работы вытекает, что внедренный водород в решетку ГЦК-фазы карбида титана на нижней границе области гомогенности TiC_x при равновесном состоянии

(при низких температурах T ≤ 1170 K) приводит к уменьшению ее области гомогенности и распаду на несколько фаз и уменьшению ее области гомогенности.

При этом в зависимости от температуры и при не которой концентрации водорода наблюдается эволюция фазовых переходов. (рис. 3.11).

 $\begin{array}{c} \xrightarrow{y \leq 0.22; \ 1070-870 \text{ K}} & \operatorname{TiC}_{x} \text{H}_{y'}(Fd\,\overline{3}\,m) + \alpha \text{-}\operatorname{Ti}\left(P6_{3}/mmc\right) [36; \text{ c.}1648\text{-}1651];\\ \xrightarrow{y = 0.31, \ 0.50; \ 1170 \text{ K}} & \operatorname{TiC}_{x} \text{H}_{y}(Fd\,\overline{3}\,m) + \operatorname{Ti}_{2} \text{C}_{y} \text{H}_{z}\left(P\,\overline{3}\,ml\right) \xrightarrow{y = 0.31, \ 0.50; \ 1070-870 \text{ K}} \\ & \operatorname{TiC}_{x}(x \geq 0.70)(Fm\,\overline{3}\,m) + \operatorname{Ti}_{2} \text{C}_{y'} \text{H}_{z'}(P\,\overline{3}\,ml);\\ \xrightarrow{y = 0.31, \ 0.50; \ 775-725 \text{ K}} & \operatorname{TiC}_{x} \text{H}_{y}(Fd\,\overline{3}\,m) + \operatorname{Ti}_{2} \text{C}_{2x'} \text{H}_{2y'}(P\,\overline{3}\,ml);\\ & \xrightarrow{y > x = 0.50; \ 1475-570 \text{ K}} & \operatorname{Ti}_{2} \text{CH}_{2y > x}(P\,\overline{3}\,ml); \end{array}$

Рис. 3.11. Схема распада или эволюции фазовых превращений в карбогидриде титана TiC_{0.50}H_y в зависимости от концентрации водорода у и от температуры

§ 3.4. Выводы по Главе III

1. Карбогидриды титана с высоким содержанием водорода можно использовать в качестве водородного аккумлятора, так как можно осуществить при температуре 650 К в вакууме полное дегидрирование и вновь можно гидрировать до высокого содержания водорода TiC_{0.50}H_{0.50}.

2. Карбогидрид титана TiC_{0.50}H_{0.31} имеет более высокие температуры упорядочения и распада, чем карбогидриды титана на нижней границе области гомогенности со значительно меньшей концентрацией атомов водорода (H/Ti \leq 0.22). В высокотемпературном состоянии TiC_{0.50}H_{0.31} имеет упорядоченную кристаллическую структуру (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и упорядоченную АФД-структуру (период АФД P=16). Высокотемпературная упорядоченная кубическая фаза TiC_{0.50}H_{0.31} при температурах 1170 – 970 К в равновесном состоянии состоит из двух фаз: кубической неупорядоченной фазы TiC (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и тригональной (пр. гр. $P\bar{3}m1$) упорядоченной фазы Ti₂C_xH_z или из упорядоченной ГЦК-фазы (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональной упорядоченной

фазы (пр. гр. $P \bar{3} ml$) карбогидрида титана. Фазовый состав зависит от температуры равновесного отжига.

3. Обнаружен в сплаве $TiC_{0.50}H_y$ концентрационный фазовый переход при y > 0.50: сплав внедрения с ГЦК структурой \rightarrow химическое соединение с ГПУ структурой. Установлена концентрационная зависимость параметра решетки в интервале составов $TiC_{0.50}H_y \div TiC_{0.50}H_{0.96}$. Параметр решетки при концентрационном фазовом переходе претерпевает резкий скачок из-за резкого изменения элементов симметрии с кубической в гексагональную. Поскольку при фазовом переходе ГЦК \rightarrow ГПУ элементы симметрии и параметр решетки претерпевают резкий скачок, данный фазовый переход является фазовым переходом первого рода.

4. В метастабильном карбогидриде титана TiC_{0.50}H_x в зависимости от содержания водорода и температуры обнаружен ряд различных схем фазовых превращений, приводящих к фазовому равновесию системы при относительно низких температурах. Этот результат демонстрирует, что фазовые превращения в сплавах внедрения являются очень сложными и богатыми и не подчиняются известным схемам фазовых превращений. Это объясняется тем, что атомы данных систем образуют несколько подрешеток, в них протекает множество процессов, приводящих к равновесию системы. Это внедрения H) упорядочение атомов (C И ПО октаэдрическим И междоузлиям тетраэдрическим В зависимости OT температуры, ИХ перераспределение по междоузлиям, образование АФД и их упорядочение, влияние этих факторов на дислокационную структуру, различная кинетика распределения разных атомов на границах упорядоченных и непорядоченных АФД и наконец, взаимодействие всех этих процессов.

5. Наблюдение явления термоэмиссии (испарения) водорода в ГПУ фазе Ti₂C_xH_z затруднительно, что объясняется большой прочностью связи водорода в кристаллической решетке данной фазы.

71

ГЛАВА IV. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА Ті_{1-х} Мо_уС

Как было отмечено в Главе I (обзор литературы), в работах [46; с.55-61, 51; с.190] показано, что система (Ті, Мо)С до концентрации 15 мас. % Мо (Ті_{0.90}Мо_{0.10}С) однофазна, а кристаллическая структура изоморфна с кубичес–кой структурой ТіС типа NaCl. В связи с перспективностью использования сплавов системы Ті-Мо-С в области конструкционного материаловедения представляет интерес получение сплавов Ti_{1-х} Mo_xC с большим содержанием молибдена, замещающего титан в карбиде титана ТіС, что приводит к повышению прочностных характеристик карбида титана. Поэтому была поставлена задача - получить карбид с двойными подрешетками металлов Ti_{1-x}Mo_xC с составом больше, чем известный состав в литературе Ti_{0.90}Mo_{0.10}C [46; с.55-61, 51; с.190] и изучить его кристаллическую структуру и некоторые свойства.

§ 4.1. Теоретический анализ

Карбид титана ТіС и молибдена МоС изоструктурные, имеют гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl, близкие значения параметров решетки (a = 4.3278 Å для ТіС и a = 4.3210 Å для MoC [78; c.137-141]). Атомные радиусы Ті и Мо близки (1.47 Å и 1.40 Å для Ті и Мо, соответственно), поэтому выполняется условие образования непрерывного твердого раствора замещения. Все это позволяет предположить, что можно получить однофазный твердый раствор системы (Ті. Мо)С с большим содержанием Мо, что представляет практический интерес [51; c.190]. Обычно для получения сплавов, особенно тугоплавких сплавов внедрения используют метод порошковой металлургии [54; c.128]. Успех в этом методе зависит от исходных параметров компонентов, таких как взаимоотношение атомных радиусов, параметры решетки компонентов, размерность и однородность перемешиваемых исходных шихт, насыпная плотность перемешиваемых порошков и естественно, температура и продолжительность отжига [54; c.128]. Так
как исходные параметры Ti, Mo и их карбидов близки, то можно предположить, что, подбирая режим и условия порошковой металлургии, можно получить сплав Ti_{1-x} Mo_xC с большим содержанием Mo.

§ 4.2. Кристаллическая структура сплава Ті_{1-х} Мо_хС

По данным рентгенофазового анализа полученный образец $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ однороден с однофазной структурой типа NaCl (пр. гр. $Fm\overline{3}m$). Нейтроно– грамма образца индицируется в рамках пр. гр. $Fm\overline{3}m$ [4; с.3-40, 64; с.13-36]. На рис. 4.1 представлены экспериментально наблюдаемая и рассчитанная по предложенной нами структурной модели нейтронограммы полученного сплава.



Рис. 4.1. Нейтронограммы сплава Ті_{0.70}Мо_{0.30}С: точка – эксперимент, сплошная линия - расчет в пр. гр. *Fm* 3 *m*, ∆ – разница между экспериментальным и расчетным значениями интенсивности дифракционной картины; индексы Миллера hkl отражающих плоскостей расположены над дифракционными пиками в пр. гр. *Fm* 3 *m*

Картина дифракции хорошо пояснена в рамках пр. гр. Fm3m. В этой модели 2.8-часть позиций, 4 *b* заполнена атомами Ti, а оставшаяся 1.2-часть

заполнена Мо, и они статистически взаимозамещены, а 4 атома углерода статистически расположены в октаэдрических междоузлиях, позиции 4 *а*.

В таблицах 4.1 и 4.2 сравниваются экспериментально наблюдаемые и рассчитанные интенсивности дифракционных отражений на нейтронограммах сплавов Ti_{0.70}Mo_{0.30}C и в пр. гр. *Fm* 3*m*.

Таблица 4.1

Экспериментальнно наблюдаемая интенсивность дифракционных максимумов на нейтронограмме Ti_{0.70}Mo_{0.30}C и рассчитанные интенсив– ности дифракционных максимумов от отражающих плоскостей h k l в рамках пространственной группы *Fm* $\overline{3}$ *m*

N⁰	h	k	l	20. град.	I _{выч.}	I _{эксп.}	I _{выч.прив.}	I _{эксп.прив.}
1	1	1	1	25.0	6939.90	7000.60	100.00	100
2	0	0	2	28.9	3165.72	3219.65	45.62	45.99
3	0	2	2	41.4	3163.30	3554.98	45.58	50.79
4	1	1	3	49.0	5679.19	5707.28	81.83	81.53
5	2	2	2	51.3	1410.03	1222.93	20.32	17.47
6	0	0	4	60.0	797.83	762.35	11.49	10.89
7	1	3	3	66.1	3332.87	3243.16	48.02	46.33
8	0	2	4	68.0	2577.15	2355.52	36.85	33.65
9	2	2	4	75.6	2176.91	1556.71	31.37	22.23
10	1	1	5	81.0	2415.95	2269.46	34.81	32.42
11	3	3	3	81.0	805.32	756.49	11.60	10.80
	$R_{Ep.} = 5.7$ %. $R_{wr} = 3.9$ 3%							

При сравнении экспериментальных и расчетных интенсивностей отражений на дифрактограмме сплава $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ наблюдается удивительная особенность в их различии. Наблюдается очень хорошая корреляция между экспериментальной и расчетной интенсивностями рефлексов от плоскостей с индексами Миллера, для которых выполняется условие h, k, 1 = 2n + 1.

Для интенсивности максимумов в этих плоскостях разница не больше, чем /∆I/ = /I_{эксп.}- I_{выч.}/ ≤ 2.69 %. В то же время эта разница для интенсивностей дифракционных максимумов с индексами Миллера с нечетными цифрами h. k. 1=2n значительно больше, чем для плоскостей с четными индексами Миллера. Коэффициент неопределенности, полученный для определения структуры в рамках этой модели всех Брэгговских максимумов R_{Бр.}= 5.7 %, что считается удовлетворительным [57; с.111-114. 58; с.122-130. 78; с.137-141].

Таблица 4.2

TI	,	J	I	
N⁰	h k l	2 Ө. град.	$I_{{\scriptscriptstyle {\cal B}}{\scriptscriptstyle {\cal B}}{\scriptscriptstyle {\cal H}}{\scriptscriptstyle {\cal H}}}$	І _{эксп.}
1	1 1 1	25.0	4299	4370
2	0 0 2	29.0	1496	1502
3	0 2 2	41.4	1495	1518
4	1 1 3	49.0	3518	3543
5	2 2 2	51.4	666	709
6	0 0 4	60.1	377	380
7	1 3 3	66.1	2065	2004
8	0 2 4	68.1	1218	1280
9	2 2 4	75.6	1027	1081
10	1 1 5	81.2	481	480
11	3 3 3	81.2	1443	1440
$B = 0.29 \pm 0.03 \text{ Å}^2, \ u^2 = 0.012 \pm 0.001 \text{ Å}, \ a = 4.332 \pm 0.001 \text{ Å},$				
$\rho_{3KGII} = 6235 \text{ K}\Gamma/\text{M}^3, \text{H}=33.3 \pm 1.4 \Gamma\Pi \text{a.}$				

Экспериментально наблюдаемые и расчетные интенсивности дифракционных максимумов на нейтронограмме сплава Тi_{0.75}Мо_{0.25}С

Резултаты нейтроноструктурного анализа согласуются с качественными данными работы [47; pp.322-336]. Структурные характеристики сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C приведены в табл. 4.3. Кристаллическая структура данных сплавах представлена на рис. 4.2. Сплав состава Ti_{0.75}Mo_{0.25}C имеет аналогичные структурные характеристики.

Таким образом, можно говорить о сплаве внедрения углерода в матрице неупорядоченного твердого раствора замещения Ті и Мо, где в формульной единице TiC 30 % атомов титана заменены на атомы Мо.

Одним из фундамендаменталых свойств твердого тела является среднеквадратичное смещение (СКС) его атомов из равновесного положения из-за тепловых колебаний [59; с.358]. Как мы видели выше, кристаллическая структура Ti_{0.90}Mo_{0.10}C является кубической с четко выраженными и

сильными интенсивностями дифракционных максимумов на нейтронограмме (рис. 4.2). Это позволило бы определить среднеквадратичное смещение атомов в данном сплаве с большой надежностью методом дифракции нейтронов.



Рис. 4.2. Элементарные ячейки сплавов ТіС (а) и Ті_{0.70}Мо_{0.30}С(б)

Таблица 4.3

Структурные характеристики сплава Ті0.70Мо0.30С в рамках пр. гр.

Атом	Позиция	Координты	Количество атомов в	Δn		
		x. y. z	позициях, n			
Ti	4 b	1/2. 1/2. 1/2; 1/2. 0.0;	2.80			
Mo	4 b	0.1/2.0; 0. 0.1/2.	1.20	0.04		
С	4 a	0.0.0; 0.1/2.1/2; 1/2.0. 1/2;	4.00			
		1/2. 1/2.0.	4.00			
$B = 0.32 \pm 0.03 \text{ Å}^2, \overline{u^2} = 0.012 \pm 0.001 \text{ Å}, a = 4.338 \pm 0.002 \text{ Å},$						
$ ho_{\text{рент.}} = 6046 \text{ кг/м}^3, ho_{\text{эксп.}} = 4144 \text{ кг/м}^3,$ пористость $\Pi = 31.5 \%$.						
$R_p = 2.60; \ R_{wp} = 3.29; \ R_{Br} = 5.9 \%.$						

 $Fm\overline{3}m.$

Примечание: R_p -. R_{wp} -. R_{Br} – факторы недостоверности определения кристаллической структуры по полному профилю, по весам каждой точки, по интенсивностям Брэгговских максимумов, соответственно [66; с.17-36]; B – тепловой фактор, $\overline{u^2}$ - среднеквадратичное смещение атомного комплекса.

§ 4.3. Среднеквадратичное смещение атомов и микротвердость сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C

Измерения нейтронограммы для определения СКС атомов в данном сплаве проводились так, чтобы статистическая ошибка в определении интегральной интенсивности дифракционных максимумов составляла от 3 до 5 % в зависимости от положения максимумов по оси угла Брэгга. Нейтронограмма образца снималась по три раза, с тем, чтобы исключить случайную ошибку. Кроме того до и после измерения нейтронограммы образца мерили нейтронограмму эталонного образца Ni для проверки достоверности нейтронографических данных [79; с.86-88, 80; с.108-115].

Для поликристаллического образца цилиндрической формы экспериментально наблюдаемая интенсивность нейтронодифракционного отражения для кубической структуры, как вытекает из [3; с.310], определяется следующим выражением:

$$I_{_{\mathcal{I}\mathcal{K}\mathcal{C}n}} = kI_0 \exp\left(-\frac{16\pi^2 \overline{u_{\Sigma}^2}}{3} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$
(4.1)

где I_0 - расчетная интенсивность дифракционного максимума без учета теплового фактора (СКС атомов), k – коэффициент, зависящий от геометрии прибора и образца; $\overline{u_{\Sigma}^2} = \frac{\overline{u_{Ti}^2} + \overline{u_{Mo}^2} + \overline{u_C^2}}{3}$ - усредненное среднеквадратичное смещение атомного комплекса (в дальнейшем атома), причем каждый $\overline{u_i^2}$ состоит из амплитуды тепловых колебаний атомов (динамических) и статических искажений решетки: $\overline{u_i^2} = \overline{u_{ouu}^2} + \overline{u_{cm}^2}$.

Согласно выражению (4.1), график зависимости $\ln(I_{3\kappa c}/I_{pacy.})$ от $\sin^2\theta/\lambda^2$ является прямой линией, по наклону которой можно определить тепловой фактор, а затем $\overline{u_{\Sigma}^2}$ по формуле (4.2).

$$2B = \left(-\frac{16\pi^2 \overline{u_{\Sigma}^2}}{3}\right). \tag{4.2}$$

77

Для построения данной зависимости использовали наиболее сильные дифракционные максимумы. Зависимость прямой линии $\ln \left(\frac{I_{ЭКСП}}{I_{O}}\right)$ от $\frac{\sin^{2} \theta}{r^{2}}$ приведена на рис. 4.3.



Рис. 4.3. Зависимость $\ln\left(\frac{I_{\mathcal{IKCN}}}{I_o}\right)$ от $\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$ для сплавов Ti_{0.70}Mo_{0.30}C (а) и

Ті_{0.75}Мо_{0.25}С (б); над точками указаны индексы Миллера отражающих плоскостей *hkl* в рамках пр. гр. *Fm* $\overline{3}$ *m*. (a) [58; c.122-130]

Наклон прямой линии $\ln(I_{3\kappac}/I_{pacy.})$ в функции $\sin^2\theta/\lambda^2$ определяли методом наименьших квадратов. В табл. 4.4 приведено полученное значение для $\overline{u_{\Sigma}^2}$ данного сплава. Для теплового фактора *B* в сплаве $\operatorname{Ti}_{0.70}\operatorname{Mo}_{0.30}\operatorname{C}$ методом полнопрофильного анализа получено значение $B = 0.32\pm0.03$ Å² (табл. 4.3), из которого согласно формуле (4.2) вытекает, что для данного сплава $\sqrt{u_{\Sigma}^2} = 0.110\pm0.001$ Å. Как видно из табл. 4.4, это значение практически точно совпадает со значением $\sqrt{u_{\Sigma}^2}$, полученным нами методом наименьших квадратов. В табл. 4.4 также приведены значения среднеквадратичных смещений атома в ряде изоструктурных родственных сплавов со сплавом $\operatorname{Ti}_{0.70}\operatorname{Mo}_{0.30}\operatorname{C}$. Как видно из табл. 4.4, $\sqrt{u_{\Sigma}^2}$ атомов в сплаве $\operatorname{Ti}_{0.70}\operatorname{Mo}_{0.30}\operatorname{C}$ не

сильно отличается от $\sqrt{u_{\Sigma}^2}$ атомов стехиометрических карбонитридов титана TiC_{0.50}N_{0.50} и TiC_{0.30}N_{0.70}. Разница между этими величинами не более 5 %, то есть лежит в переделах ошибок определения этих величин.

Таблица 4.4

Среднеквадратичное смещение атомов в решетке, параметры решетки и микротвердость ряда кубических тугоплавких сплавов

N⁰	Образец	$\sqrt{u_{\Sigma}^2}$. Å	Параметр	Нv, ГПа
			решетки а. Å	
1	Ti _{0.70} Mo _{0.30} C [56; c.122-130]	0.110 ± 0.003	4.338±0.001	38±1.7
2	Ti _{0.75} Mo _{0.25} C [56; c.122-130]	0.101 ± 0.003	4.330±0.001	33.3±1.5
3	$Ti_{0.85}Mo_{0.15}C$ [46; c.55-61]	0.082 ± 0.002	4.314±0.002	
4	TiC _{0.96} [81; c.504-508]	0.084 ± 0.003	4.326±0.001	31.7±1.7
5	TiN _{0.97} [82; c.68-76]	0.089 ± 0.002	4.226±0.003	20.5
6	TiC _{0.50} N _{0.50} [82; c.68-76]	0.105 ± 0.001	4.302±0.002	
7	TiC _{0.30} N _{0.70} [82; c.68-76]	0.105 ± 0.001	4.302±0.002	
8	WC [83; c.300-305]	0.058 ± 0.003	4.215±0.001	17.2

В то же время разница этих величин по сравнению со среднеквадратичным смещением TiC_{0.97} и TiN_{0.97} больше на 31% и 24%, соответственно. Увеличение усредненного полного СКС не может быть объяснено увеличением амплитуды тепловых колебаний $\overline{u_{dunt}^2}$, так как она, как правило, обратно пропорциональна массе элемента, а в данном случае значительная часть относительно с легкой массой атомов Ti заменена тяжелыми атомами Mo [19; с.1804-1808, 72; с.78-81, 74; с.407-411]. Наблюдаемую закономерность можно объяснить возникновением статических искажений в решетке систем Ti-Mo-C и Ti-C-N. Согласно работе [19; с.1804-1808] в стехиометрическом бинарном кубическом сплаве TiC статическое смещение практически $\overline{u_{cm}^2}$ отсутствует. Можно предположить, что статическое

смещение $\sqrt{u_{cm}^{2}}$ отсутствует и в изоструктурном с карбидом титана TiC кубическом TiN. стехиометрическом нитриде титана Однако в тройных рассматриваемых соединениях, хотя они являются стехиометрическими, и атомные радиусы Ті и Мо близки (у Ті-1.47, а у Мо -1.40 Å) в металлической подрешетке 4 b, а также и у С (0.77 Å) и N (0.71 Å) в неметаллической подрешетке 4 а (менее 10 %, т. е. удовлетворяет условие Вегарда образования непрерывного твердого раствора замещения). Повидимому, статические искажения в трехкомпонентных сплавах возникают из-за различий во внешних электронных конфигурациях составляющих элементов, которые существенно различаются для Ті и Мо; они имеют вид $3d^24s^2$ для Ті и $4d^55s^1$ для Мо. Они также различаются для С $(2s^22p^2)$ и N $(2s^22p^3)$. Согласно работе [40; с.438-442], стехиометрические сплавы TiC и TiN не имеют статических искажений. Поэтому следует предположить, что различие конфигураций валентных внешних электронов в стехиометрических трехкомпонентных сплавах приводит к возникновению статических искажений в решетке. Из-за этих различий возникают неоднородные силы притяжения между атомами, приводящие к статическим искажениям кристаллической решетки. Кроме того, показано, что параметр решетки сплава Ті_{0.70}Мо_{0.30}С значительно выше, чем у других сплавов.

Мы также определяли микротвердость сплава $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$. Образец цилиндрической формы был размером $15 \times 10 \text{ мм}^2$. Размер опечаток замеряли 20 раз, и каждый раз определяли микротвердость, далее получили среднее значение. После введения поправок на пористость микротвердость сплава $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ составляла $H = 38 \pm 1.4$ ГПа. Для сравнения отметим, что соглас– но данным [58; с.122-130], микротвердость чистого карбида титана TiC сос– тавляет $H_{TiC}=32\pm1.7$ ГПа. По-видимому, возникающие большие статические искажения в сплаве $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ по сравнению с TiC приводят к повышению микротвердости.

§ 4.4. Выводы по Главе IV

1. Показана возможность получения сплава $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ из хорошо перемешанных механических мелких порошков соответствующих карбидов методом высокотемпературного спекания. Кристаллическая структура сплавов $Ti_{0.75}Mo_{0.25}C$ с $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ имеет пр. гр. $Fm\bar{3}m$, в которой атомы Ti и Mo замещены и статистически занимают позиции 4 *b*, а атомы углерода статистически занимают октаэдрические позиции 4 *a*. Замена части атомов титана молибденом в карбиде титана TiC до 30 % не приводит к изменению его кристаллической структуры. Это обстоятельство позволило получить новый сплав на основе TiC с новыми свойствами. Показано, что кристаллическая структура $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ достаточно стабильна при эксплуатации при температурах T≤870 K, так как данный сплав сохраняет свою кристаллическую структуру при этих температурах достаточно долго.

2. Установлено, что микротвердость полученного сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C на 19 % больше по сравнению с микротвердостью двухкомпонентного сплава кубического карбида титана TiC. По-видимому, статические искажения в подрешетках трехкомпонентного сплава приводят к увеличению его микротвердости.

3. Обнаружено, что в элементарной ячейке сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C по кристаллографическим направлениям с четными и нечетными индексами среднеквадратичное смещение атомов из идеальных положений в различной степени влияет на интенсивность дифракционных максимумов.

Обнаруженный эффект объясняется анизотропией величины сил взаимодействия атомов по ортогональным и диагональным осям.

4. Определено усредненное полное среднеквадратичное смещение атомов в сплавах $Ti_{0.75}Mo_{0.25}C$, $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$, $TiC_{0.50}N_{0.50}$ и $TiC_{0.30}N_{0.70}$ по данным дифракции нейтронов методами наименьших квадратов и полнопрофильного анализа дифрактограмм. Показано, что замена в кубическом карбиде титана TiC части атомов металла (Ti) или части атомов

81

неметалла (С) одного сорта другим, отличающимся внешней валентной электронной конфигурацией, приводит к возникновению статических искажений в подрешетках кубических трехкомпонентных сплавов $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$, $TiC_{0.50}N_{0.50}$ и $TiC_{0.30}N_{0.70}$. Это приводит к увеличению полного среднеквадратичного смещения атомов сплава по сравнению с кубическими бинарными сплавами TiC и TiN. Следовательно, замена части атомов Ti на Мо или же части атомов C на N в решетке карбида титана TiC может быть способом изменения динамических характеристик его кристаллической решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по диссертации на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам на тему «Кристаллическая структура и фазовые превращения сплавов с двойными подрешетками металлов и неметаллов на основе карбида титана» можно сделать следующие выводы:

1. На примере кубического карбогидрида титана эквиатомного состава TiC_{0.50}H_{0.50}, содержащего в большом количестве водород, показано, что в высокотемпературном состоянии карбогидрида титана атомы водорода статистически расположены в тетраэдрических междоузлиях.

2. Показано, что кристаллическая структура высокотемпературного карбогидрида титана состава TiC_{0.50}H_{0.31}, синтезированного методом CBC, отличается от неупорядоченной структуры (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) высокотемперакарбогидрида титана $TiC_{0.50}H_{v<0.22}$, турного состава полученного В одинаковых условиях тем же методом. Карбогидрид титана TiC_{0.50}H_{0.31} имеет упорядоченную структуру, описываемую в рамках пр. гр. $Fd\bar{3}m$ и имеет упорядоченные антифазные домены с периодом Р = 16. Обнаруженное отличие объясняется тем, что карбогидрид титана с более высоким содержанием водорода характеризуется более высокой температурой упорядочения.

3.Установлено, что ГЦК-фазы высокотемпературного карбогидрида титана $TiC_{0.50}H_y$ является метастабильной, которая в равновесном состоянии при низких температурах ($T \leq 1170$ K) распадает на несколько фаз с сужением области гомогенности ГЦК фазы карбида $TiC_{0.50}$. Фазовый состав распавшегося сплава зависит от содержания водорода и температуры.

Обнаружено, что изменение фазового состава высокотемпературного карбогидрида титана $TiC_{0.50}H_y$ с содержанием у = 0.31-0.50 до равновесного состояния при понижении температуры имеет ступенчатый характер, сопровождающийся рядом фазовых превращений (эволюцией превращений).

83

4. Впервые в карбогидриде титана TiC_{0.50}H_y при содержании водорода y>0.50 обнаружен концентрационный фазовый переход I рода ГЦК→ГПУ с резким уменьшением объема на 40 % без измениния октаэдрического окружения атомов углерода и тетраэдрического окружения атомов водорода.

5. Показана возможность замены атомов титана в карбиде титана TiC до 30 ат. % на атомы Мо и получения сплава $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ из хорошо перемешанных механических мелких порошков соответствующих карбидов методом высокотемпературного спекания. Кристаллическая структура этого сплава описывается в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$, где атомы титана и молибдена взаимозамещены и занимают статистически 4 *b* позици, а атомы углерода занимают статистические позиции. Замена большой части атомов титана на атомы молибдена в карбиде титана TiC до 30 % не приводит к изменению его кристаллической структуры. Это обстоятельство позволит получить новый сплав на основе TiC с новыми свойствами.

6. Определено усредненное полное среднеквадратичное смещение атомов в сплаве Ti_{1-x}Mo_xC по данным дифракции нейтронов методами наименьших квадратов и полнопрофильного анализа дифрактограмм. Показано, что замена в карбиде титана TiC части атомов металла (Ti) или части атомов неметалла (C) одного сорта на атомы другого сорта, отличающегося внешней валентной электронной конфигурацией приводит к

возникновению статических искажений в решетке трехкомпонентных

сплавов Ti_{0.75}Mo_{0.25}C и Ti_{0.70}Mo_{0.30}C, TiC_{0.50}N_{0.50} и TiC_{0.30}N_{0.70}.

7. Установлено, что микротвердость полученного сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C на 19 % больше по сравнению с микротвердостью двухкомпонентного сплава карбида титана TiC. Сделан вывод о том, что статические искажения в решетке трехкомпонентного сплава приводят К увеличению его микротвердости. Следовательно, замена части атомов Ті на атомы Мо, а также замена части атомов С на атомы N в решетке карбида титана TiC может быть способом изменения динамических характеристик его кристаллической решетки.

84

8. Резюмируя результаты исследования можно утверждать, что кубический карбид титана ТіС может содержать в своей неметаллической подрешетке второй неметалл - атомы водорода различного содержания. Это приводит к структурной нестабильности и стимулирует различные фазовые превращения в зависимости от содержания водорода и температуры, что приводит к негодности практического использования карбида титана в технике. Однако при некоторых содержаниях водорода (TiC_{0.50}H_{y≤0.50}) может быть использован в водородной энергетике и водородном материаловедении как высокотемпературный резервуар водорода. Замена части атомов Ті в металлической подрешетке ГЦК ТіС на атомы Мо не приводит к структурной нестабильности, а приводит к существенному повышению микротвердости на 20 %.

БЛАГОДАРНОСТИ

заключении я выражаю глубокую признательность научному В руководителю д.ф-м.н., проф. И. Хидирову за предложение темы и постоянную помощь при выполнении диссертационной работы, а также за постоянное внимание к работе, заведующему лабораторией структурных превращений в твердых телах ИЯФ АН РУз, к.ф.-м.н., с.н.с. Махмудову Ш. А., за помощь в организации экспериментов и нейтронографических измерений, и за постоянное внимание к выполнению работы, за совместную работу и помошь старшему научному сотруднику PhD Парпиеву А. С., младшему научному сотруднику Гетманскому В. В., за неоценимую помощь технической части проведения экспериментов на нейтронном В дифрактометре ДН-500, установленном на тепловой колонне ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУ сотрудникам службы ядерного реактора ВВР-СМ и за любезную помощь в технической части проведения экспериментов Исматову Н. Б. и Турсунову Б., а также благодарен З.Ф. Фазыловой за помощь при оформлении диссертации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Khidirov I. Qattiq jism fiz. Oʻquv qoʻllanma.Toshkent. «MUMTOZ SO'Z» -2019. – 387 c. http://library.ziyonet.uz/uz/book/122655
- Баррет Ч.С., Массальский Т.Б. Структура металлов/ Пер.с англ. Бернштейна А. М., Добаткина С. В.; Под ред. М. Л. Бернштейна. Ч. І. Москва: Металлургия. - 1984. - 352 с.
- Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М. Наука. - 1988. - 310 с.
- 4. Гусев А. И. Обзоры актуальных проблем. Превращения порядокбеспорядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях// Успехи физ. наук. - 2000.- № 170.- № 1. - с. 3-40.
- 5. Корнилов И. И. Титан. М.: Москва. 1975. 308 с.
- Андриевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука. 1977. 240 с.
- Хидиров И., Султанова С. Х., Мирзаев Б. Б. и др. Фазовые превращения и упорядочение антифазных доменов в кубических карбогидридах титана на нижней границе области гомогенности// Международный журнал Альтернативной энергетики и экологии. - 2004. - № 11. - с. 8-14.
- Хидиров И., Мирзаев Б. Б., Мухтарова Н. Н. Нейтронографическое исследование карбогидрида титана на нижней границе области гомогенности// Узбекский физический журнал. - 2004. Т.6. № 2. - с. 106-109.
- 9. Khidirov I. Ordering and Demixing Processes in a Solid Solution of Nitrogen and Hydrogen in α-Titanium// Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2001.
 V. 46. № 3. pp. 432-438.
- Khidirov I., Mirzaev B. B., Mukhtarova N. N., Kholmedov KH. M. et al. Neutron Diffraction Investigation of Hexagonal and Cubic Phases of System Ti-C-H//Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO security through Science Series – C: Environmental Security. Dordrecht. The

Nitherlands: Springer and NATO Public Diplomacy Division. - 2008. - pp. 663-678.

- Гусев А. И. 1. Нестехиометрия и сверхструктуры // Успехи физических наук. – Москва. - 2014. – Т. 184. – № 9. – с. 905–945.
- 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.
- 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.
- Гусев А. И. Фазовые равновесия. Фазы и соединения в системе Ti-C// Успехи химии. - Москва. - 2002 - Т. 71. - № 6. - с. 507-532.
- Иверенова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах металлов. М.: Наука. - 1977. - 192 с.
- Жданов Г.С., Хунджуа А. Г. Лекции по физике твердого тела. М.: МГУ. -1988 - 232 с.
- 17. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука. 1988. с.98-100.
- Гусев А. И. Нестехиометрия и сверхструктуры // Успехи физических наук. – Москва. - 2014. – Т. 184. – № 9. – с. 905–945.
- Гусев А. И. Упорядочение нестехиометрических соединений МХ_у с образованием сверхструктур М₂Х // Физика твердого тела. Санкт-Петербург. 2010. Т. 52. № 9. с. 1804–1808.
- 20. Хидиров И., Мирзаев Б.Б., Мухтарова Н.Н. и др. Определение области гомогенности твердого раствора Ti₂C_{1-x}H_{2-y} методом дифракции нейтронов// Междунар. журн. Альтернативной энергетики и экологии. 2007. № 5. с. 49-55.

- Нозик Ю., Озеров К. П., Хенниг К. Нейтроны и твердое тело. Структурная нейтронография. (М.: Атомиздат. - 1979). - Т. 1. - 344 с.
- 22. Khidirov I., Sultanova S. Kh., Mirzaev B. B., Mukhtarova N. N., Getmanskiy V. V. Phase transformations and Neutron Diffraction Study of Antiphase Domains Ordering in Cubic titanium Carbohydride at the Lower Limit of Homogeneity Range// Letters in International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. 2005. №1. c. 8-9.
- 23. Гусев А. И. Нестехиометрия. беспорядок. ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматгиз. 2007. 856 с.
- Эм В. Т. Структура и фазовый превращения сплавов внедрения на основе переходных металлов IV-V-групп. Автореферат. дисс. Ташкент. - 1989. с. 36.
- Латергаус И. С., Каримов И., Пресман В.С., Эм В. Т. Фазовый переход порядок-беспорядок в карбогидридах титана// Неорг. Матер. –Москва. Россия. - 1987. - Т. 23. - № 9. - с. 1471-1474.
- 26. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия. 1987. 216 с.
- 27. Жевтун И., Гордиенко П., Ярусова С. Формирование износостойких композитных покрытий на титановых сплавах при электродуговой обработке в водных электролитах. М.: РИОР ИНФРА. - 2018. - 156 с.
- 28. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука. 1971. 400 с.
- 29. Богдан Т. В. Описание кристаллических структур металлов в терминах шаровых упаковок и кладок. М.: МГУ. 2015.- 29 с.
- Андриевский Р. А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения// Успехи химии. - 1997. - Т. 66. - № 1. - с. 57-77.
- 31. 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. - 2011. - № 1-2. - с. 23-27.

- 32. Мирзаев Б.Б., Хидиров И., Мухтарова Н.Н. и др. Определение области гомогенности твердого раствора Ti₂C_{1-x}H_{2-y} методом дифракции нейтронов// Междунар. журн. Альтернативной энергетики и экологии. 2007. № 5. с. 49-55.
- 33. Хидиров И. Нейтронографическое исследование систем Ti-C, Ti-N, Ti-C-Н и Ti-N-H// Saarbrucken (Германия): LAP LAMBERT Academic Publishing. - 2014. - 184 с.
- 34. Хидиров И., Султанова. С. Х., Мирзаев Б. Б. и др. Длиннопериодная структура в карбогидриде титана TiC_xH_y// Журн. неорг. химии. -Москва. Россия. - 2005. - Т. 50.- № 8. - с. 1254-1258.
- 35. Khidirov I., Mirzaev B. B., Mukhtarova N. N. et al. Determination of homogeneity range of Ti₂C_{1-x}H_{2-x} solid solution by neutron diffraction// Int. Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE). - 2007. - № 5. - pp. 47 - 53.
- 36. Латергаус И. С., Эм В. Т., Каримов И. А., Хватинская Д. Я., Долуханян С. К. Нейтронографическое исследование кубических карбогидридов титана с дефектной подрешеткой неметалла// Изв.АН СССР. Неорг. Матер. 1984. Т. 20. № 10. с. 1648-1651.
- 37. Khidirov I. Neutron diffraction study of the formation kinetics of ordered antiphase domains in titanium carbohydride TiC_xH_y// Crystallography Reports.-M. - 2015. - V. 60. no 5. - pp. 706-713.
- Баррет Ч. С., Массальский Т. Б. Структура металлов// Пер. с англ. Бернштейна А. М., Добаткина С. В.; Под ред. М. Л. Бернштейна. Ч. II. Москва: Металлургия. - 1984. - с.355-685.
- 39. Хидиров И. Нейтронографическое исследование кинетики образования упорядоченных антифазных доменов в карбогидриде Ті// Кристаллография. М.. - 2015.- Т.- 60. - № 5.- с. 770-778.

- 40. Хидиров И., Парпиев А. С. Нейтронографическое исследование образования упорядоченных антифазных доменов в кубическом карбиде титана TiC_{0.60}// Кристаллография. 2013. Том 58. № 3. с. 438-442.
- Липатников В. Н., Коттар А., Зуева Л. В., Гусев А. И. Фазовые превращения беспорядок-порядок и электросопротивление нестехиометрического какрбида титана// ФТТ. - 1998. - Т. 40.- № 7. - с. 1332-1340.
- 42. Зуева Л.В., Липатников В.Н. Влияние упорядочения на микроструктуру и микротвердость нестехиометрического карбида TiC_x// Heopr. Mat. 2000. Т. 36. № 7. с. 836-840.
- 43. Хидиров И. Нейтронографическое исследование дегидрирования карбогидрида титана TiC_xH_y//Журнал неорганической химии. 2017. Т.
 62. № 4. с. 498–503.
- 44. Veziroglu T. N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet//Int. J. of Hydrogen Energy. 2005. V. 30.
 № 5. pp. 795-802.
- 45. Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В. Водород для производства энергии: Проблемы и перспективы//Междунар. Ж. Алтернативная энергетика и экология. 2006. № 8. с. 72-90.
- 46. Бурков П. В., Кульков С. Н. Влияние содержания молибдена на структурные характеристики двойного карбида (Ti, Mo)C// Ползуновский вестник. - 2005. №2 (ч. 2). - с. 55-61.
- 47. Bandyopadhyay D., Haldar B., Sharma R. C. et al. The Ti-Mo-C (Titanium-Molybdenum-Carbon) System // Journal of Phase Equilibria. 1999. V. 20. No. 3. pp. 332- 336.
- 48. Cheng L. et al. Coarsening of nanoscale (Ti, Mo)C precipitates in different ferritic matrixes // Materials Characterization. 2018. V. 142. pp. 195-202.
- Wang Z., Zhang H., Guo C. et al. Evolution of (Ti, Mo) C particles in austenite of a Ti-Mo-bearing steel // Materials and Design. - 2016. - V. 109. - pp. 361-366.
- 50. Koutzaki S. H. et al. Phase formation and microstructure in sputter-deposited

Ti-Mo - C and Ti-W-C thin films // Metall. Mater. Trans. A. - 2002. - V. 33. - pp. 1579-1588.

- Бурков П. В. Структурообразование, фазовый состав и свойства композиционных материалов на основе карбида титана. Томск: изд. ТПУ. - 2011. - 190 с.
- 52. Патиев М., Каримов И., Эмиралиев А., Файзуллаев Ф. Новая фаза в системе Ti-V-C// (Препринт) P-8-191. Ташкент. 1985. 12 с.
- 53. Хидиров И. Нейтронографическое исследование карбида титана TiC_x. синтезированного на основе порошка титана содержащего примесь водорода// Журнал неорг. химии. -Москва. Россия. - 2015. - Т. 60.- № 10.с. 1381-1384.
- 54. Цукерман С.А. Порошковые и композиционные материалы. М.: Наука. -1976. - 128 с.
- 55. Хидиров И., Рахманов С. Дж., Махмудов Ш. А., Гетманский В.В. Кристаллическая структура сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C// Узбекский физический журнал. Ташкент. 2019. Т. 21. -№ 2. с. 111 114.
- 56. Хидиров И., Рахманов С. Дж., Парпиев А. С., Махмудов Ш. А., Гетманский В. В., Исматов Н. Б. «Кристаллическая структура и свойства сплава Тi_{0.70}Mo_{0.30}C//Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. Саров. - 2020. – № 25-27. – с. 122-130.
- 57. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология СВС материала. М.: Машиностроение-1. 2007. 471 с.
- 58. Антонова М.М., Морозова Р.А. Препаративная химия гидридов. Киев: «Наук. думка». 1976. 99 с.
- 59. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронооптический анализ. М.: МИСИС. 1994. 358 с.
- Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир. - 1972. - 384 с.
- 61. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: МГУ. 1991. 256 с.

- 62. Шоюсупов Ш., Гетманский В. В., Хидиров И. и др. Нейтронный дифрактометр, сопряженный с компьютером IBM-PC// Узбекский журнал проблемы энергетики и информатики. 2002. № 2. с. 11-16.
- 63. Бэкон Дж. Дифракция нейтронов. М.: ИЛ. 1964. 256 с.
- 64. Neutron diffraction. Editor I. Khidirov. Rijeka: InTech Open Access Publisher (Croatia–Хорватия). - 2012. - 286 p. <u>http:// www. intechopen. com/</u> <u>books/ neutron diffraction.</u>
- 65. International Tables for Crystallography. Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables / Ed. Prince E. (Dordrecht (The Netherlands): 2004). 1000 p.
- 66. 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.
- 67. 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.
- 68. Хидиров И., Рахманов С. Дж., Махмудов Ш. А., Гетманский В. В. Определение среднеквадратичного смещения атомов в сплаве Ti_{0.70}Mo_{0.30}C методом дифракции нейтронов// Узбекский физический журнал. – Ташкент. - 2020. – Т. 18. № 4. – с. 50-53.
- Инструкция по использованию твердомера HVS -1000A. Lazohou huayin testing instruments Co. LTD ". KHP. Laizhou. Shandong. P.R. China. 2012.-32 с.
- Хидиров И., Рахманов С. Дж., Махмудов Ш. А., Гетманский В.В. Нейтронографическое исследование высокотемпературного карбогидрида титана TiC_{0.50}H_{0.50}//Доклады Академии наук РУз. Ташкент. 2019. № 1. с. 24–28.
- 71. Dawidowski J., Granada J. R., Santisteban J. R., et al. Neutron Scattering Lengths and Cross Sections//Experimental Methods in the Physical Sciences. -

2013. - V. 44. - pp. 471-528. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398374-</u> 9.09989-7

- 72. Рахманов С. Дж., Махмудов Ш. А., Парпиев А. С., ГетманскийВ. В., Жаксимуратов И.Ж. Нейтронодифракционное исследование концентрационного фазового перехода в сплаве TiC_{0.50}H_y// "Иқтисодиёт тармоқлари ва ижтимоий соҳанинг энергия самарадорлигини оширишга қаратилган автоматлаштириш ва энергетика муаммоларни ечишда илғор инновацион технологиялар ва таълимнинг ўрни" Халқаро илмий анжумани. Наманган муҳандислик-технология институти - 2021 йил 24-25 июнь. - б. 82 - 83.
- Латергаус И. С., Каримов И., Эм В.Т. и др. Нейтронографическое исследование гексагонального карбогидрида титана//Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. - 1985. - № 5. - с. 78-80.
- 74. Хидиров И., Рахманов С. Дж. Влияние концентрации водорода на процессы образования антифазных доменов в карбогидриде титана TiC_xH_y// Узбекский физический журнал. – Ташкент. - 2016. – Т. 18. № 6. – с. 407 - 411.
- 75. Хидиров И., Рахманов С. Дж. Нейтронографическое исследование влияния концентрации водорода на фазовые превращения в карбогидриде титана TiC_{0.50}H_x// Кристаллография. - 2018. -T. 63. -№ 7. - с. 1147-1152.
- 76. Хидиров И., Сотволдиев Д.И. Осциллирующая временная зависимость внутреннего трения в γ-облученном нестехиометрическом карбиде титана и влияние на нее водорода// Междунар. журн. альтернативной энергетики и экологии. - 2008. - № 3. - с. 115-121.
- 77. Бояршинова Т.С., Шашков О.Д., Суханов В.Д. Фазовое превращение L1₂↔L1₀ в системе золото-медь// ФММ. - 1994. – Т. 78. № 5. – с. 85-90.
- 78. Хидиров И., Рахманов С. Дж., Парпиев А. С., Махмудов Ш. А., Гетманский В.В. Кристаллическая структура сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C// V

Республиканской конференции молодых физиков Узбекистана «Ядерная физика и ядерные технологии» Ташкент. 4-5 декабря - 2018. - с.137-141.

- 79. Рахманов С. Дж., Хидиров И., Махмудов Ш. А., Парпиев А. С., Гетманский В. В., Жаксимуратов И. Ж., Рафиков А. К. Кристаллическая структура и микротвердость сплава Ti_{0.70}Mo_{0.30}C// "Физиканинг ривожида фундаментал - инновацион тадкикотлар ва унинг истикболлари" мавзусида Республика илмий-амалий конфренцияси - 2021 йил 14октябрь. б. 86 - 88.
- 80. Рахманов С. Дж., Парпиев А. С., Махмудов Ш. А., Хидиров И. Нейтронографическое определение среднеквадратичного смещения атомов в сплаве Ti_{0.70}Mo_{0.30}C// VI Респуб. Науч. Конферен. молодых физиков «ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА И ЯДЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» ИЯФ АН РУ Ташкент. - 1-2 декабря 2020 года. с. 108- 115.
- 81. Хидиров И., Парпиев А. С. Раздельное определение динамических и статических среднеквадратичных смещений атомов карбида титана методом дифракции нейтронов// Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. с. 504-508.
- 82. Хидиров. И., Рахманов С.Дж. Концентрационная зависимость среднеквадратичного смещения атомов в карбонитриде титана TiC_xN_y// Международный научный журнал. Альтернативная энергетика и экология. 2017. № 13-15. –с. 68-76.
- 83. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справочник.М.: Металлургия, 1976. 580 с.

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Буквы греческого алфавита				
λ	Длина волны нейтронов, Å			
Å	Ангстрем			
θ	Угол Вульфа – Брэгга, градус			
Σ	Усредненное (общее среднее) значение			
Δ	дельта			
ρ	Плотность, кг/м ³			
π	(Пи) Постоянное число 3.141593			
<u>Буквы л</u>	атинского алфавита			
Ti	Титан			
Мо	Молибден			
С	Углерод			
Ν	Азот			
TiC	Карбид титана			
MoC	Карбид молибдена			
TiCN	Карбонитрид титана			
TiN	Нитрид титана			
NaCl	Натрий хлор			
Ni	Никел			
Ι	Интенсивность дифракционного максимума			
K	Коэффициент, зависящий от геометрии образца и прибора			
F	Обозначение сингонии кристалла			
m	Плоскость симметрии			
hkl	Индексы Миллера отражающих плоскостей			
$\frac{1}{r}$	Средний размер частиц порошка			
a	Параметры решетки, Å			
CuKα	Монохроматизированное излучение			

Буквы русского алфавита					
В	Тепловой фактор, Å ²				
Π	Пористость				
Н	Микротвердость, ГПа				
Индекс	ынижние				
Ti	титан				
С	Углерод				
Мо	Молибден				
TiC	Карбид титана				
эксп	экспериментальная				
Σ	Усредненное значение				
1-x	Концентрация металлов титана				
Х	Концентрация металлов молибдена				
дин.	Динамическое				
ст.	Статическое				
i	Индивидуальное				
Индекси	ы верхние				
2	Степень				
Аббрев	иатуры				
СКС	Среднеквадратичное смещение				
$Fm\overline{3}m$	Тип пространственной группы				
4a	Тип позиции в пространственной группе <i>Fm</i> 3 <i>m</i>				
4b	Тип позиции в пространственной группе <i>Fm</i> 3 <i>m</i>				
Exp	Экспонента				
I_0	Расчетная интенсивность дифракционного максимума без				
	учета теплового фактора				
І _{эксп}	Экспериментально наблюдаемая интенсивность				
	дифракционного максимума				
$\overline{u_{Ti}^2}$	Среднеквадратичное смещение атома титана, Å ²				

$\overline{u_{Mo}^2}$	Среднеквадратичное смещение атома молибдена, Å ²
$\overline{u_{C}^{2}}$	Среднеквадратичное смещение атома углерода, Å ²
$\overline{u_{\Sigma}^2}$	Усредненное среднеквадратичное смещение атомов, Å ²
$\overline{u_{\partial u n.}^2}$	Среднеквадратичное динамическое (тепловое) смещение
	aloma, A
$\overline{u_{cm.}^2}$	Среднеквадратичное статическое смещение атома, Å ²