

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УПОРЯДОЧЕНИЯ УГЛЕРОДА НА КОНЦЕНТРАЦИОННУЮ ЗАВИСИМОСТЬ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОГО СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В КУБИЧЕСКОМ КАРБИДЕ ТИТАНА TiC_x

*Чирчиқ ОТҚМБЮ
Табиий-илмий фанлар кафедраси
катта ўқитувчиси Э.Х. Ҳалимов
катта ўқитувчиси М.Г.Талипова
ўқитувчиси С.Ж.Рахманов*

I. ВВЕДЕНИЕ

В работе было установлена концентрационная зависимость среднеквадратичного смещения (СКС) атомов в широкой области гомогенности гранцентрированного кубического (гцк) неупорядоченного карбида титана TiC_x ($x=0,33-1,00$). [1] Концентрационная зависимость СКС атомов в карбиде титана TiC_x коррелирует с концентрационной зависимостью удельного электросопротивления и фазовыми превращениями, протекающими при понижении температуры. [2] Однако не изучено влияние упорядочения атомов углерода на концентрационную зависимость СКС атомов. Цель данной работы – нейтронографическое изучение влияния упорядочения углерода на концентрационную зависимость СКС атомного комплекса в гцк карбиде титана TiC_x . [3]

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы TiC_x в широкой области гомогенности ($x=0.33\div 0.97$) приготовили методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали порошок Ti марки ПТЭМ с чистотой 99,76 мас. % и сажа марки «очень чистый». Для гомогенизации образцы отжигали в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле при температуре 1470 К в течение 24 ч с последующей закалкой в воде для зафиксирования гцк неупорядоченной фазы образцов, тем самым предотвращая возможные фазовые превращения при медленном понижении температуры. Термообработку образцов проводили в

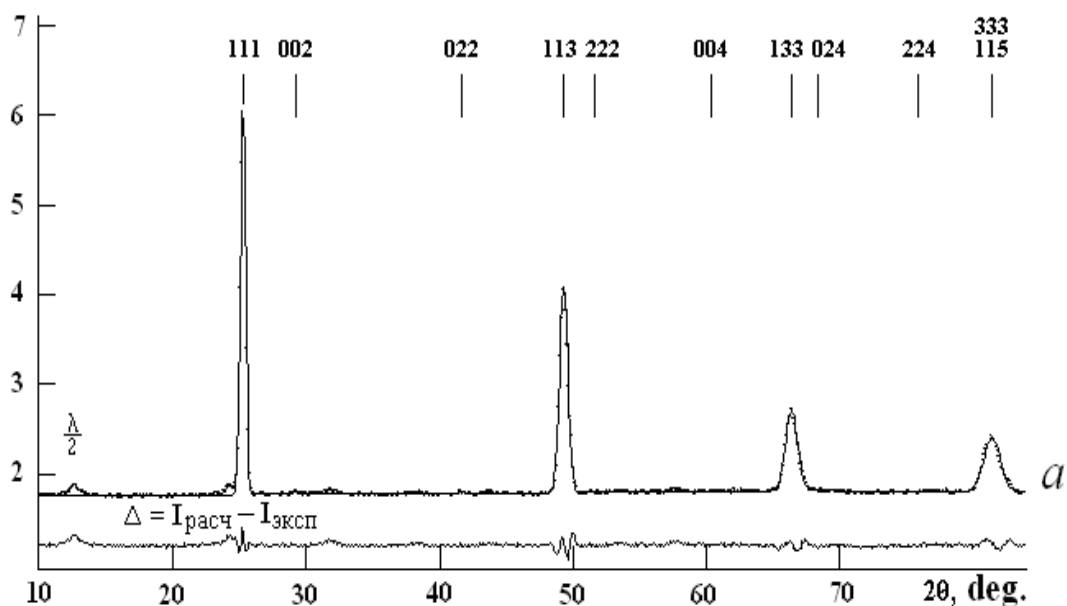
печи типа SNOL. Содержание углерода в конечном продукте определяли методом химического анализа, а также контролировали по минимизации факторов недостоверности определения структуры по нейтронограмме. Согласно рентгенофазовому анализу, после гомогенизирующего отжига все образцы однофазны, однородны по составу и имеют гцк структуру (пространственная группа – пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметрами решетки в интервале $a = 0.4330 \div 0.4322$ нм ($\Delta a = 0.0002$ нм). Нейтронограммы образцов снимали при комнатной температуре на нейтронном дифрактометре, установленном на тепловой колонне ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУ ($\lambda = 0.1085$ нм). Измерения проводились так, чтобы статистическая ошибка в определении интегральной интенсивности дифракционных максимумов не превышала 3 %. Нейтронограмма каждого образца снималась по три раза, с тем, чтобы исключить случайную ошибку. [2]

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, *a* представлена нейтронограмма исходного карбида титана состава $TiC_{0.60}$ после гомогенизирующего отжига. Нейтронограммы других исходных образцов аналогичны с представленной нейтронограммой на рис. 1, *a*. Дифракционные картины хорошо объясняются в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ в предположении статистического расположения атомов углерода в октаэдрических междуузлиях 4 (*b*) матрицы титана с идеальными координатами узлов $x_{уд.} = y_{уд.} = z_{уд.} = 1/4$ и т. д., что согласуется с литературными данными. Простые формы структурных факторов кристаллической решетки со структурой типа $NaCl$ позволяют очень легко определить из нейтронограммы усредненное значение СКС атомов карбида титана. Для поликристаллического образца цилиндрической формы экспериментально наблюдаемая интенсивность нейтронодифракционного отражения для кубического карбида титана определяется следующим выражением: [2].

$$I_{экт} = kI_0 \exp\left(-\frac{16\pi^2 u^2 \overline{\sin^2 \theta}}{3 \lambda^2}\right) \quad (1)$$

где I_0 - расчетная интенсивность дифракционного максимума без учета теплового фактора (СКС атомов), k – коэффициент, зависящий от геометрии прибора и образца; $\overline{u^2} = \frac{\overline{u_{Ti}^2} + \overline{u_C^2}}{2}$ - среднеквадратичное смещение атомного комплекса (в дальнейшем атома), который состоит из амплитуды тепловых колебаний атомов (динамических) и статических искажений решетки: $\overline{u^2} = \overline{u_{дин.}^2} + \overline{u_{ст.}^2}$. Из выражения (1) видно, что $\ln(I_{экс.}/I_{расч.})$ есть линейная функция от $\sin^2\theta/\lambda^2$. Построив график зависимости $\ln(I_{экс.}/I_{расч.})$ в функции $\sin^2\theta/\lambda^2$, по наклону экспериментальной прямой можно определить тепловой фактор $2B = \left(-\frac{16\pi^2\overline{u^2}}{3}\right)$, а затем $\overline{u^2}$. Для построения данной зависимости использовали только дифракционные максимумы с нечетными индексами Миллера, так как интенсивности дифракционных максимумов с четными индексами были очень малы (рис. 1, а), которые могут вносить большие ошибки в результаты расчета дифракционных максимумов. Для определения наклона прямых $\ln(I_{экс.}/I_{расч.})$ в функции $\sin^2\theta/\lambda^2$ использовали метод наименьших квадратов. Нами полученные таким способом результаты представлены на рис. 2. Ошибка в определении СКС атомов составляет не более 3 %. [1].



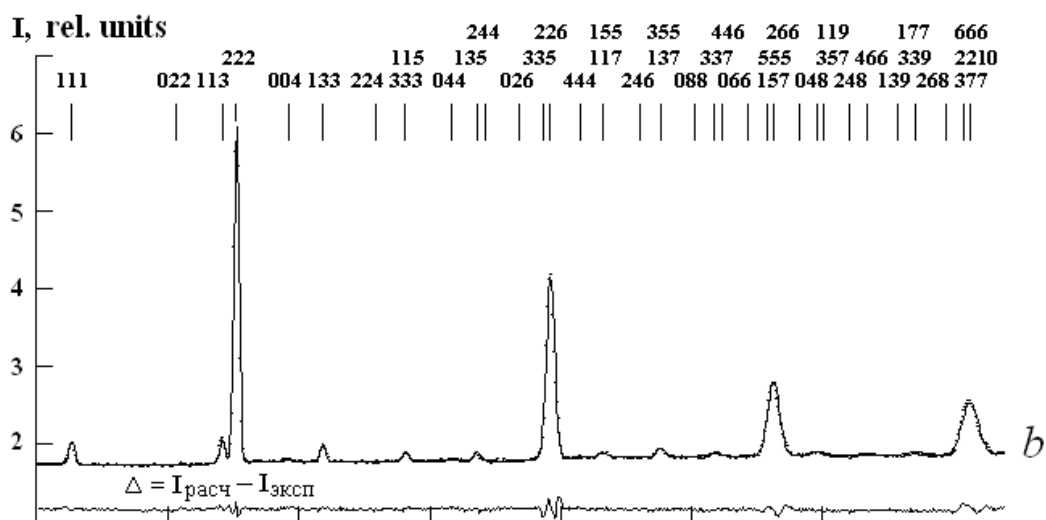


Рис. 1. Нейтронограмма: *a*-исходного гцк неупорядоченного карбида титана $TiC_{0.60}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), *b*- гцк упорядоченного карбида титана $TiC_{0.60}$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$). Точки - эксперимент, сплошная линия – расчет в рамках соответствующих пр. гр., Δ – разность экспериментальных и расчетных значений интенсивностей. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера отражающих плоскостей в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (*a*) и $Fd\bar{3}m$ (*b*), соответственно.

Для получения упорядоченных фаз карбида титана образцы отжигали при температурах 970 К + 920 К по 24 ч. Согласно, такой режим термообработки достаточен для получения упорядоченной δ' -фазы (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) карбида титана $TiC_{0.60}$. [2] При этом в интервале концентрации углерода $0.33 \leq x \leq 0.47$ наблюдался распад карбида титана на кубическую упорядоченную δ' -фазу карбида титана состава $TiC_{0.49}$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и α -Ti, а при концентрациях $TiC_{0.55}$ и $TiC_{0.60}$ - образование упорядоченной фазы δ' - Ti_2C_{2x} со структурой, описываемой в рамках пр. гр. $Fd\bar{3}m$ с координатами титана $x = y = z = 0.247$ и т. д. в позициях 32 (*e*). В карбидах титана с большими концентрациями углерода фазовых изменений не наблюдались. Эти результаты согласуются с равновесной фазовой диаграммой системы Ti-C На рис. 1, *b* представлена нейтронограмма упорядоченного карбида титана. Для упорядоченных фаз наблюдается уменьшение наклона прямой линии

$\ln(I_{\text{экс.}}/I_{\text{расч.}})$ в функции $\sin^2\theta/\lambda^2$ (рис. 2), что свидетельствовало об уменьшении теплового фактора при упорядочении. Определение полное СКС атомов по наклонам показывает его уменьшение не менее 10 % (рис. 3). [3].

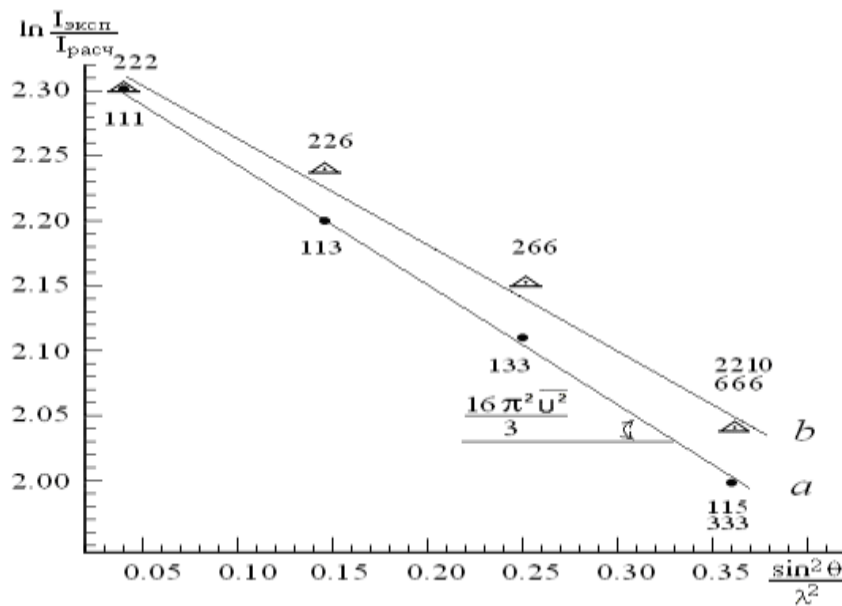


Рис. 2. Зависимость $\ln\left(\frac{I_{\text{эксн}}}{I_o}\right)$ от $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ для неупорядоченного (*a*) и упорядоченного (*b*) карбида титана $\text{TiC}_{0.47}$. Над точками указаны индексы Миллера отражающих плоскостей hkl в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (*a*) и пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (*b*), соответственно.

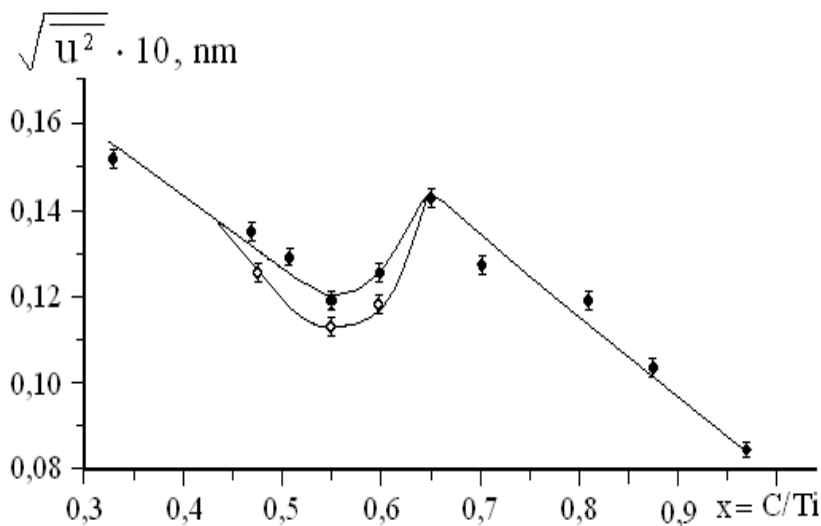


Рис. 3. Зависимость среднеквадратичных смещений атомов от содержания углерода в неупорядоченном (\bullet) [1] и упорядоченном (\circ) карбиде титана TiC_x .

Таким образом, при упорядочении атомов углерода в нестехиометрическом карбиде титана уменьшается СКС атомов. Это можно объяснить тем, что атомы металла, образующие октаэдрические междуузлия, занятые атомами углерода смещены из своих идеальных положений в гцк решетке. В неупорядоченном сплаве эти статические смещения статистически распределены по всем направлениям. Поэтому на дифракционной картине они проявляются также как и тепловые колебания, и при этом наблюдается завышенное значение полного СКС атомов. При упорядочении подрешетки неметалла будут упорядочиваться также и эти статические смещения. Теперь они, в соответствии с симметрией упорядочения, будут давать вклад в интенсивность когерентного рассеяния нейтронов. В результате в упорядоченной фазе δ' -Ti₂C_{2x} наблюдается смещение координаты атомов титана из идеального положения узлов гцк решетки $x_{уд.} = y_{уд.} = z_{уд.} = 1/4$ и становятся равными $x = y = z = 0.247$. Следовательно, значение полного СКС атомов в упорядоченном сплаве уменьшится. Отметим, что резкое уменьшение удельного электросопротивления карбида титана при упорядочении также наблюдали в концентрационной зависимости удельного электро-сопротивления карбида титана в интервале концентрации $0.50 \leq x \leq 0.63$

Таким образом, показано, что упорядочение атомов углерода в карбиде титана TiC_x в интервале концентраций углерода $0.47 < x < 0.65$ приводит к уменьшению значения полного СКС атомов не менее 10 %. [4].

Литература

1. И. Хидиров, А. С. Парпиев. Атомная энергия 114, 2, 105 (2013).
2. А. И. Гусев. Успехи физических наук 170, 1, 3 (2000).
3. А. И. Гусев, А. А. Ремпель Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Наука, М. (1988). 312 с.
4. Р. Липатников, А. Коттар, Л. В. Зуева, А. И. Гусев. ФТТ 40, 7, 1332 (1998).