ДИНАМИЧЕСКИЕ И СТАТИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ КАРБИДЕ ТИТАНА $TiC_{0.88}$

И.ХИДИРОВ, А.С.ПАРПИЕВ

Биринчи маротаба $TiC_{0.88}$ титан карбюидининг нейтронограммасини хона ҳароратида ва суюқ азот ҳароратида ўлчаш орқали кристалл панжара атомларининг иссиқлик тебраниши амплитудаси фойдаланилган иккита ҳароратда алоҳида-алоҳида аниқланди. Карбид титан $TiC_{0.88}$ таркиби стехиометриядан камайганда панжаранинг динамик силжиши сезилали ортиши кўрсатилди.

For the first time by measurement of the neutron diffraction of the titanium carbide $TiC_{0.88}$ at room temperature and at temperature of liquid nitrogen were measured the amplitude of the thermal vibrations of atoms at given two temperatures. It is shown that at a deviation from stoichiometric content of titanium carbide ($TiC_{0.88}$) there is an essential change of dynamic distortions of a lattice.

Для прогнозирования прочностных свойств материалов большое значение имеют среднеквадратичные смещения (СКС) атомов ($\overline{u^2}$) в решетке. Полные смещения атомов в сплавах состоят из суммы амплитуды тепловых колебаний (динамических) и статических смещений, раздельное определение которых весьма затруднительно. В то же время раздельное определение динамических и статических искажений атомов в решетке представляет как научный, так и практический интерес для конструкционного материала - карбида титана TiC_x переменного состава. Предполагают, что из-за тугоплавкости TiC_x динамические искажения решетки при уменьшении содержания углерода меняются незначительно. Однако экспериментального подтверждения этого предположения отсутствует. Целью настоящей работы является раздельное определение амплитуды тепловых колебаний и статических смещений атомного комплекса в нестехиометрическом карбиде титана $TiC_{0.88}$ методом дифракции нейтронов.

Нейтронограмму образца снимали в криостате сначала при температуре T_1 = 300 К, а затем при температуре жидкого азота (T_2= 80 К) на нейтронном дифрактометре, установленном на тепловой колонне ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУз (λ = 1,085 Å). Нейтронограммы снимали как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота по три раза для исключения случайных ошибок и проводили количественное сравнение интенсивностей дифракционных максимумов нейтронограмм, полученных до и после измерения при температуре жидкого азота. Согласно нейтронограмме, образец $TiC_{0.88}$ имел структуру типа NaCl (пространственная группа Fm3m), в которой атомы углерода статистически распределены по октаэдрическим междоузлиям атомов матрицы. Образец имел параметр решетки *a* = 4.322 Å (Δa = 0.002 Å). Измерения в криостате проводили через 7 часов после установления температуры жидкого азота в рабочем объеме и образце. Анализ нейтронограммы образца, снятой при температуре жидкого азота показал, что при этой температуре структурных изменений или каких-либо фазовых превращений не происходят. Наблюдается лишь увеличение интенсивностей дифракционных максимумов из-за уменьшения теплового фактора за счет уменьшения амплитуды тепловых колебаний атомов в решетке. Для поликристаллического образца цилиндрической формы экспериментально наблюдаемая интенсивность нейтронодифракционного отражения для кубического карбида титана определяется следующим выражением:

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

где I_0 - расчетная интенсивность дифракционного максимума без учета теплового фактора B = ($8\pi^2\overline{u^2}$ / 3)$\sin^2\theta/\lambda^2$, k – коэффициент, зависящий от геометрии прибора и образца; $\overline{u^2}$ - полные (динамические плюс статические) СКС атомного комплекса карбида титана:

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

где $\overline{u_d^2}$ - динамические смещения, вызываемые тепловыми колебаниями атомов, $\overline{u_s^2}$ - статические смещения атомов, возникшие из-за различия в размерах атомов и отклонения состава соединения от стехиометрии. Из выражения(1)видно, что $\ln\left(\frac{I_{эксп}}{I_o}\right)$ есть линейная функция от $\sin^2\theta/\lambda^2$

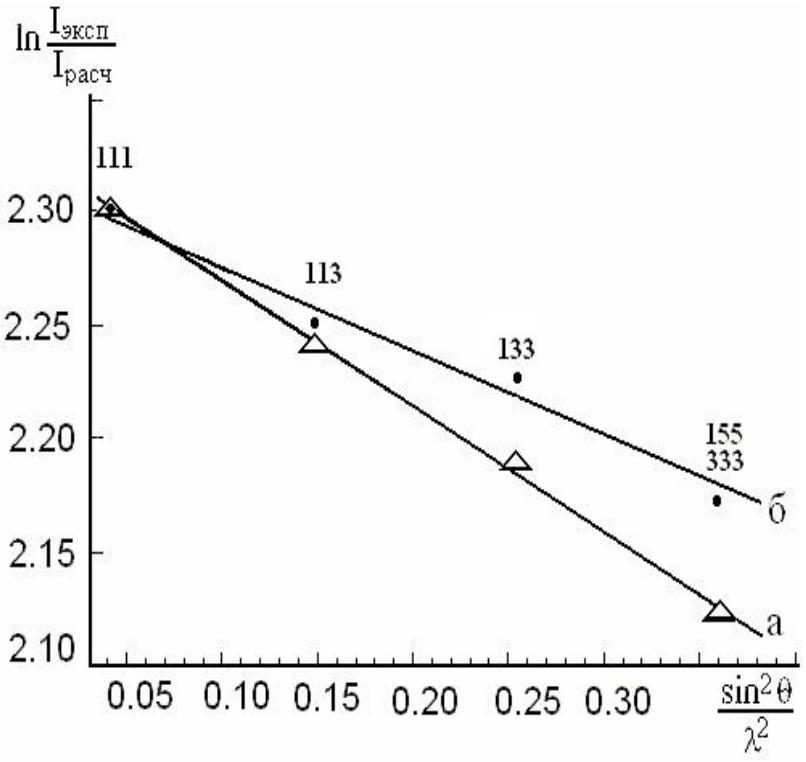

Рис. 1. Зависимость $\ln\left(\frac{I_{эксп}}{I_o}\right)$ от $\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$ для карбида $TiC_{0,88}$ при температурах T_1 =300 К (а) и T_2 =80 К (б). Над точка проставлены индексы Миллера khl

Построив график зависимости $\ln\left(\frac{I_{эксп}}{I_o}\right)$ в функции $\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$, по наклону прямой можно определить тепловой фактор В, а затем $\overline{u^2}$. Графики зависимости $\ln\left(\frac{I_{эксп}}{I_o}\right)$ от $\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$ для $TiC_{0,88}$ при комнатной температуре и температуре жидкого азота приведены на рис. 1. Найденные значения полных СКС при температурах T_1 = 300 К и T_2 =80 К в зависимости от концентрации карбидов представлены в таблице. Ошибка определения СКС не превышает 5 %. Дифракционный метод раздельного определения динамических и статических искажений в решетке основан на том обстоятельстве, что первый фактор зависит от температуры, а второй - не зависит [1]. Согласно работе [1], для раздельного определения $\overline{u_{дин}^2}$ и $\overline{u^2_{стат}}$ строится график следующего уравнения:

$$\overline{u^2} - \frac{\hbar^2}{4m\kappa T} = \frac{A\kappa T}{m} + \overline{u^2_{стат}}, \qquad (3)$$ где

m – средняя масса атомного комплекса, $\hbar$ -, k - универсальные постоянные, А – коэффициент, не зависящий от температуры. График является прямой линией, наклон которой к оси абсцисс определяет величину Ak/m, по отрезку, отсекаемому ею прямой линией от оси ординат, определяют величину $\overline{u^2_{стат}}$. Согласно уравнению (3), построили график зависимости $\overline{u^2} - \frac{\hbar^2}{4m\kappa T}$ = f(T) (рис. 2). Согласно этому графику, для $TiC_{0,88}$ определили $\overline{u^2_{стат}}$, которые приведены в таблице. Зная значения $\overline{u^2_{стат}}$ и $\overline{u^2}$, по формуле (2) можно определить $\overline{u_{дин}^2}$ как при комнатной температуре Т = 300 К, так и при температуре Т =80 К, которые также приведены в таблице.

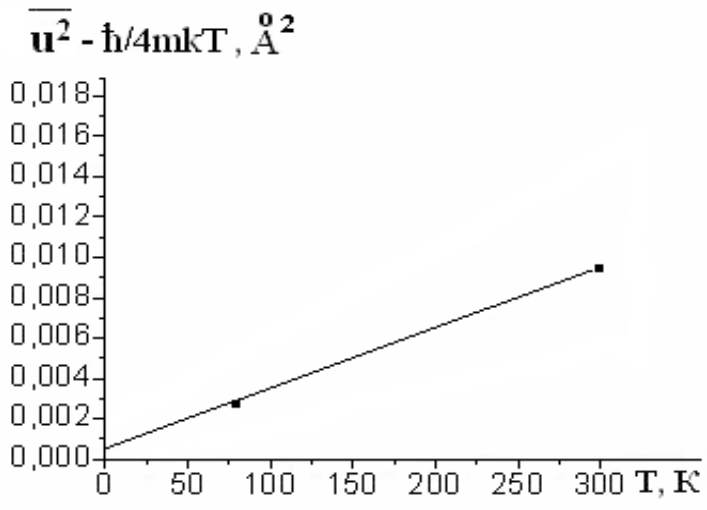

Рис. 2.

Зависимость $\overline{u^2} - \frac{\hbar^2}{4m\kappa T}$ *от* $\frac{A\kappa T}{m} + \overline{u^2_{стат}}$

для карбида $TiC_{0,88}$

Таблица

Полные, динамические СКС атомного комплекса при двух температурах и статические СКС атомов (в Å) в $TiC_{0,88}$

Образец	$\sqrt{\overline{u^2}}$		$\sqrt{\overline{u^2_{дин}}}$		$\sqrt{\overline{u^2_{стат}}}$
	T=300 K	T=80 K	T=300 K	T=80 K	
$TiC_{0,88}$	0.104	0.087	0.102	0.084	0.022

Таким образом, методом дифракции нейтронов нам впервые удалось раздельно определить $\overline{u_{дин}^2}$ и $\overline{u^2_{стат}}$ атомного комплекса в нестехиометрическом карбиде титана $TiC_{0.88}$. Вопреки устоявшимся представлениям показано, что в сильно нестехиометрическом карбиде титана $TiC_{0.88}$ происходит существенное увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов $\sqrt{\overline{u^2_{дин}}}$ по сравнению с карбидом титана стехиометрического состава $TiC_{1.0}$ (для которого $\sqrt{\overline{u^2_{дин}}}$ = 0.084 Å при T =300 K [2]). Это свидетельствует о значительном уменьшении сил межатомных взаимодействий в карбиде титана TiC_x при отклонении его состава от стехиометрии TiC.

Работа выполнена в рамках проекта ФИ АН РУ № ФА-Ф2-Ф065.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Семеновская С.В., Уманский Я.С. ДАН СССР. 1962. Т. 145. С. 312.

2. Гусев А.И., Рempель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях.- М.: Наука, 1988.- 312 с.

ЎзФА Ядро физикаси институти,
2010 йил 15 февралда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. С.З.Зайнобидинов)