

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 539.27, 669.292/296.018

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМПЛИТУДЫ ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ
И СТАТИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ АТОМОВ В КАРБИДАХ ТИТАНА
МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

© 2011 г. И. Хидиров, А. С. Парпиев

Институт ядерной физики АН Узбекистана, Ташкент

E-mail: khidirov@inp.uz

Поступила в редакцию 13.04.2010 г.

Путем измерения нейтронограмм карбидов титана TiC_x ($x = 0.97; 0.88; 0.70$) при двух температурах ($T_1 = 300$ К и $T_2 = 80$ К) отдельно определены амплитуда тепловых колебаний (динамические) и среднеквадратичные статические смещения атомов в кристаллической решетке. Экспериментально установлено, что статические искажения решетки в стехиометрическом карбиде титана пренебрежимо малы. В области гомогенности TiC_x наблюдается существенное увеличение амплитуды

тепловых колебаний атомов $\sqrt{u_{дин}^2}$ с уменьшением концентрации углерода. Впервые определена температура Дебая в области гомогенности карбида титана TiC_x как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота.

ВВЕДЕНИЕ

Для прогнозирования прочностных свойств материалов большое значение имеют среднеквадратичные смещения (СКС) атомов (u^2) в решетке. Полные СКС атомов в сплавах состоят из суммы амплитуды тепловых колебаний (динамических) и среднеквадратичных статических смещений атомов решетки. Раздельное определение среднеквадратичных динамических и статических смещений атомов в кристаллической решетке представляет как научный, так и практический интерес для конструкционного материала – карбида титана TiC_x переменного состава. Если удастся раздельно определить статические смещения и амплитуду тепловых колебаний атомов, то через последнюю можно определить и температуру Дебая. Величину СКС можно определить из анализа экспериментальных интенсивностей дифракционных максимумов на рентгенограммах [1] и нейтронограммах кристаллов с кубической структурой [2]. Методика определения СКС по фактору ослабления интенсивностей нейтронодифракционных отражений на нейтронограммах соединений с кубической структурой привлекательна как своей простотой, так и тем, что величина СКС определяется непосредственно из эксперимента. Использование дифракции нейтронов упрощает определение СКС и повышает точность по сравнению с рентгеновским методом. Преимущество дифракции нейтронов связано с тем, что амплитуда рассеяния нейтронов не зависит от угла отражения, а также влияние экстинкции, преимущественной ориентации и поглощения во много раз

меньше, чем для рентгеновских лучей, и их влияниями можно пренебречь [3].

Цель настоящей работы – раздельное определение амплитуды тепловых колебаний и среднеквадратичных статических смещений атомного комплекса (эффективные СКС) в карбиде титана TiC_x методом дифракции нейтронов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы TiC_x ($x = 0.97, 0.88, 0.70$) готовились методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4] в Институте структурной макрокинетики РАН. В качестве исходных реагентов использовали порошки титана и углерода марок ПТЭМ с чистотой 99.76 мас. % и “очень чистый” соответственно. Содержание углерода в конечном продукте определяли методом химического анализа. Для гомогенизации образцы отжигали в интервале температур 1570–1370 К в течение 24 ч с последующим охлаждением образцов вместе с печью. Термообработку образцов проводили в вакуумной печи типа СШВЛ-0.6.2 при вакууме не хуже 6.67×10^{-3} Па. Согласно рентгенофазовому анализу, после гомогенизирующего отжига все образцы однофазны, однородны по составу и имеют структуру типа NaCl (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметрами решетки $a = 4.330\text{--}4.322$ Å ($\Delta a = 0.002$ Å). Нейтронограммы образцов снимали в криостате сначала при комнатной температуре ($T = 300$ К), а затем при температуре жидкого азота ($T = 80$ К) на нейтронном дифрактометре, установленном на тепловой колонне ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУ

($\lambda = 1.085 \text{ \AA}$) [5]. Как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, нейтронограммы карбидов снимали по 3 раза для исключения случайных ошибок и проводили количественное сравнение интенсивностей дифракционных максимумов нейтронограмм каждого образца, полученных до и после измерения при температуре жидкого азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно нейтронограммам, при комнатной температуре образцы карбидов имели структуру типа NaCl (рис. 1). Согласно результатам обработки нейтронограмм методом Ритвельда [6], концентрация углерода в образцах с точностью в пределах 2–3% соответствует данным химического анализа и его атомы статистически распределены по октаэдрическим междуузлиям атомов матрицы. Отметим, что структурные характеристики образцов соответствуют известным данным для этих составов [7]. Далее проводили измерения в криостате через 7 ч после установления температуры жидкого азота в рабочем объеме и образце. Анализ нейтронограмм карбидов, снятых при температуре жидкого азота, показал, что при этой температуре структурных изменений не происходит. Наблюдается лишь увеличение интенсивностей дифракционных максимумов из-за уменьшения теплового фактора Дебая–Валлера. Для TiC_x со структурой типа NaCl структурные факторы определяются выражением $F = (b_{\text{Ti}} \pm xb_{\text{C}})$, где b_{Ti} , b_{C} – амплитуды когерентного рассеяния нейтронов на ядрах Ti и C соответственно ($b_{\text{Ti}} = -0.34 \times 10^{-3}$ и $b_{\text{C}} = 0.665 \times 10^{-3}$ нм [3]), знаки “+” и “–” относятся соответственно к отражениям от плоскостей с четными и нечетными индексами Миллера hkl . Как следует из данного выражения, значение структурного фактора для отражений с четными индексами hkl будет весьма мало. Относительные интенсивности большинства дифракционных максимумов с четными hkl в зависимости от концентрации углерода лежат в интервале 0.42–3% (рис. 1). Поэтому обработку нейтронограмм лучше проводить по сильным отражениям с нечетными индексами hkl . Обработка по методу Ритвельда проводится по полной нейтронограмме, при этом также учитываются весьма маленькие пики, что приводит к резкому возрастанию ошибки определения маленьких величин. По этой причине для определения среднеквадратичных смещений использовался графический метод, описанный в [2]. При этом для расчета использовались только сильные дифракционные максимумы с нечетными индексами hkl (111, 113, 133, 115 и 333). Простые формы структурных факторов кристаллической решетки со

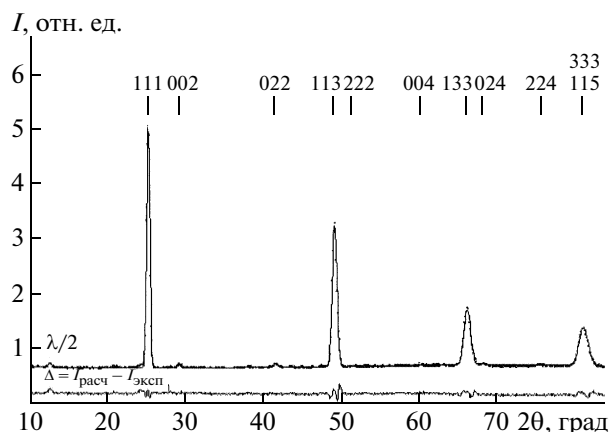


Рис. 1. Нейтронограммы карбида титана $\text{TiC}_{0.70}$: точки – эксперимент, сплошная линия – расчет, Δ – разность экспериментальных и расчетных значений интенсивностей.

структурой типа NaCl позволяют очень легко определить из нейтронограммы значение СКС атомов [2]. Для поликристаллического образца цилиндрической формы экспериментально наблюдаемая интенсивность нейтронодифракционного максимума для кубического карбида титана определяется следующим выражением:

$$I_{\text{эксп}} = KI_0 \exp\left(-\frac{16\pi^2 \overline{u^2}}{3} \times \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right), \quad (1)$$

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; $\overline{u^2}$ – усредненные полные (динамические плюс статические) СКС атомного комплекса карбида титана:

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

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 твердого раствора от стехиометрии. Из выражения (1)

видно, что $\ln\left(\frac{I_{\text{эксп}}}{I_0}\right)$ есть линейная функция от $\sin^2 \theta / \lambda^2$, так что построив график зависимости $\ln\left(\frac{I_{\text{эксп}}}{I_0}\right)$ в функции $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$, по наклону прямой можно определить тепловой фактор B , а затем $\overline{u^2}$. Графики зависимости $\ln\left(\frac{I_{\text{эксп}}}{I_0}\right)$ от $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ для изучаемых карбидов титана при комнатной температуре и температуре жидкого азота представ-

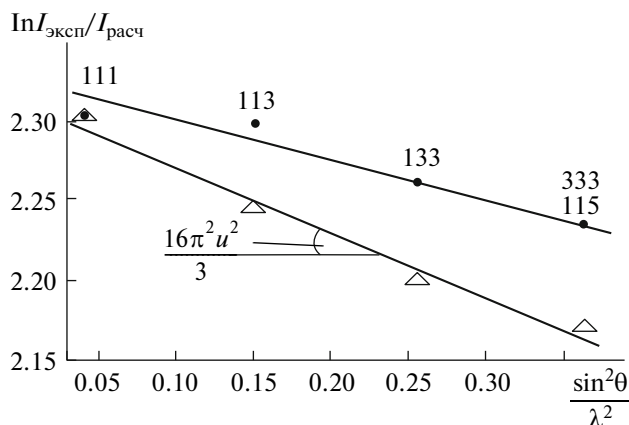


Рис. 2. Зависимость $\ln\left(\frac{I_{\text{эксп}}}{I_0}\right)$ от $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ для карбида

$\text{TiC}_{0.97}$: Δ – при комнатной температуре; \bullet – при температуре жидкого азота. Над точками указаны индексы Миллера отражающих плоскостей hkl (пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

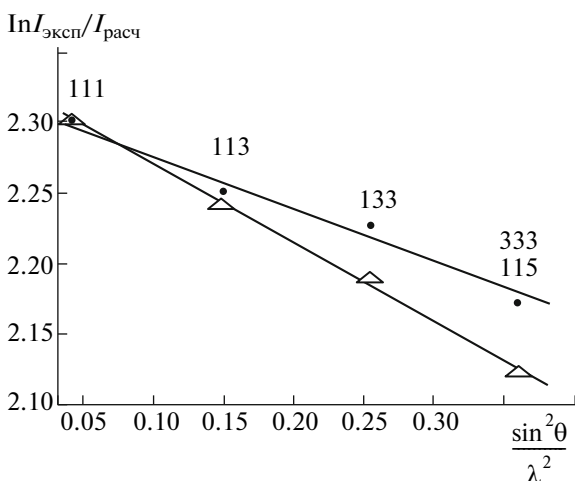


Рис. 3. Зависимость $\ln\left(\frac{I_{\text{эксп}}}{I_0}\right)$ от $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ для карбида

$\text{TiC}_{0.88}$. Обозначения те же, что и на рис. 2.

лены на рис. 2–4. Расчеты теплового фактора B по графикам проводили методом наименьших квадратов по структурным отражениям с нечетными индексами Миллера hkl . Измерения проводились так, чтобы статистическая ошибка $\delta = \frac{\sqrt{I_n + 2I_\phi}}{I_n}$

(I_n и I_ϕ – интенсивности дифракционного максимума и фона соответственно) для этих пиков не превышала 2%. Найденные значения полных СКС при температурах $T_1 = 300$ К и $T_2 = 80$ К приведены в таблице. Ошибки определения СКС не превышают 5%. Отметим, что для карбидов тита-

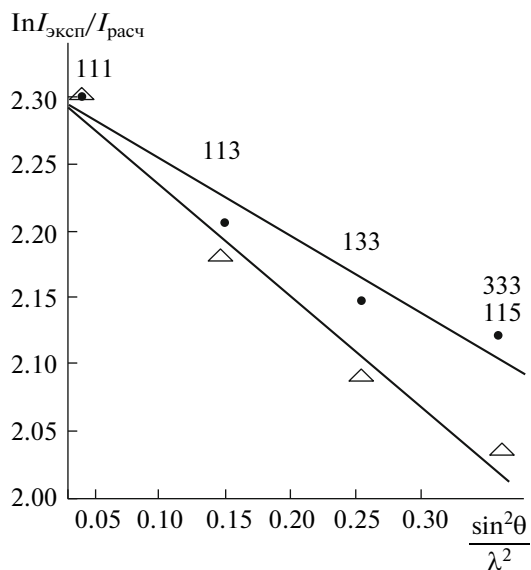


Рис. 4. Зависимость $\ln\left(\frac{I_{\text{эксп}}}{I_0}\right)$ от $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ для карбида

$\text{TiC}_{0.70}$. Обозначения те же, что и на рис. 2.

на $\text{TiC}_{0.97}$ и $\text{TiC}_{0.88}$ при комнатной температуре получили такие же полные среднеквадратичные смещения атомного комплекса, какие были приведены в [2].

Далее отдельно определили динамические и статические смещения атомов. Дифракционный метод отдельного определения динамических и статических искажений в решетке основан на том обстоятельстве, что величина $\overline{u_{\text{дин}}^2}$ зависит от температуры, а $\overline{u_{\text{стат}}^2}$ – не зависит [8]. Согласно [8], для отдельного определения $\overline{u_{\text{дин}}^2}$ и $\overline{u_{\text{стат}}^2}$ при произвольном виде фононного спектра строится график следующего уравнения, проводя опыт при комнатной температуре и температуре жидкого азота:

$$\overline{u^2} - \frac{\hbar^2}{4mkT} = \frac{AkT}{m} + \overline{u_{\text{стат}}^2}, \quad (3)$$

где m – эффективная масса атомов твердого раствора (средняя масса атомного комплекса для сплава внедрения), \hbar и k – универсальные постоянные, A – коэффициент, не зависящий от температуры. График является прямой линией, наклон которой к оси абсцисс определяет величину Ak/m . По отрезку, отсекаемому прямой линией от оси ординат, определяют величину $\overline{u_{\text{стат}}^2}$.

Как показано в [8] на примере Ni, данная методика с хорошей точностью дает возможность работать, проводя опыт при двух температурах: $T_{\text{комн}}$ и $T_{\text{азот}}$. Разумеется, что в случае тугоплавкого материала методика будет работать еще лучше.

Полные динамические СКС атомов (Å), температура Дебая (К) при температурах $T_1 = 300$ К и $T_2 = 80$ К и статические смещения атомов (Å) в карбидах титана

Образец	$\sqrt{\overline{u^2}}$		$\sqrt{\overline{u_{\text{стат}}^2}}$	$\sqrt{\overline{u_{\text{дин}}^2}}$		$\sqrt{\overline{\Delta u^2}} \approx \sqrt{\overline{\Delta u_{\text{дин}}^2}}$	Θ	
	T_1	T_2		T_1	T_2		T_1	T_2
TiC _{0.97}	0.084	0.075	0	0.084	0.075	0.038	860	520
TiC _{0.88}	0.104	0.086	0.022	0.101	0.083	0.057	700	480
TiC _{0.70}	0.126	0.102	0.042	0.119	0.093	0.074	590	440

Согласно (3), построили графики зависимости $\overline{u^2} - \frac{\hbar^2}{4mkT}$ от $\frac{AkT}{m} + \overline{u_{\text{стат}}^2}$ (рис. 5), иллюстрирующие, что для карбида Ti почти стехиометрического состава TiC_{0.97} в пределах ошибок определения значение $\overline{u_{\text{стат}}^2}$ оказалось равным нулю. Зная значения статических искажений $\overline{u_{\text{стат}}^2}$ и $\overline{u^2}$, по формуле (2) можно определить значения динамических искажений (амплитуды тепловых колебаний атомов) как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Динамические смещения $\sqrt{\overline{u_{\text{дин}}^2}}$ при обеих температурах также приведены в таблице. Вопреки предположению о незначительности изменения динамических искажений в области гомогенности карбида титана, они существенно увеличиваются как при комнатной температуре, так и при температуре 80 К с уменьшением концентрации углерода, что свидетельствует об уменьшении межатомных взаимодействий при увеличении концентрации структурных вакансий.

Поскольку $\overline{u_{\text{стат}}^2}$ не зависят от температуры, то из уравнения (2) для комнатной температуры и $T_2 = 80$ К вытекает равенство разностей полных СКС и динамических искажений при двух температурах:

$$\begin{aligned} \Delta \overline{u^2} &= \overline{u^2}(300 \text{ К}) - \overline{u^2}(80 \text{ К}) = \\ &= \overline{u_{\text{дин}}^2}(300 \text{ К}) - \overline{u_{\text{дин}}^2}(80 \text{ К}). \end{aligned} \quad (4)$$

Интересно отметить, что в эксперименте это равенство действительно выполняется для карбидов титана всех концентраций (таблица).

Между амплитудой тепловых колебаний атомов и температурой Дебая имеется следующая связь [1]:

$$\theta = \frac{9\hbar^2}{4\pi^2 km \overline{u_{\text{дин}}^2}} \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right], \quad (5)$$

где \hbar – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; m – средняя масса атомного комплекса для сплавов внедрения, θ – характеристическая температура, $\Phi(x)$ – табулированная функция; $x = \theta/T$ – отношение температуры Дебая к измеряемой температуре; T – температура в Кельвинах, при которой проводятся измерения. В таблице также приведены температуры Дебая карбидов титана для двух температур ($T_1 = 300$ К и $T_2 = 80$ К), рассчитанные по формуле (5) на основе полученных значений $\overline{u_{\text{дин}}^2}$. Температура Дебая для TiC_{0.97} при комнатной температуре такая же, как и полученная методом дифракции нейтронов в [9]. Для других составов при комнатной температуре и для всех составов при температуре жидкого азота температура Дебая определена впервые.

ВЫВОДЫ

Путем измерения нейтронограмм карбидов титана ряда составов при комнатной температуре и температуре жидкого азота отдельно определены амплитуда тепловых колебаний атомов $\overline{u_{\text{дин}}^2}$ при использованных двух температурах, а также статические искажения $\overline{u_{\text{стат}}^2}$ кристаллической решетки. Экспериментально установлено, что статические искажения решетки в почти стехиометрической

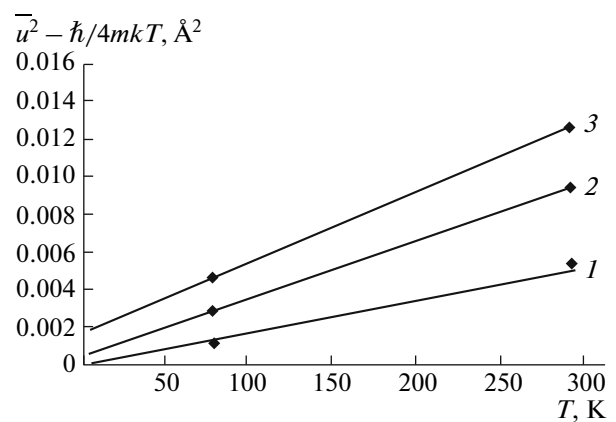


Рис. 5. Зависимость $\overline{u_{\text{полн}}^2} - \frac{\hbar^2}{4mkT}$ от $\frac{AkT}{m} + \overline{u_{\text{стат}}^2}$ для карбидов TiC_{0.97} (1), TiC_{0.88} (2) и TiC_{0.70} (3).

рическом карбиде титана пренебрежимо малы. В области гомогенности TiC_x наблюдается существенное увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов $\overline{u_{\text{дин}}^2}$ с уменьшением концентрации углерода. Это свидетельствует об уменьшении сил межатомных взаимодействий в карбиде титана TiC_x с увеличением концентрации структурных вакансий.

Определена температура Дебая в карбиде титана в области гомогенности как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота.

Экспериментально показано, что для значенний полных среднеквадратичных смещений и амплитуды тепловых колебаний атомов при двух температурах хорошо выполняется равенство:

$$\overline{u^2}(300 \text{ K}) - \overline{u^2}(80 \text{ K}) \approx \overline{u_{\text{дин}}^2}(300 \text{ K}) - \overline{u_{\text{дин}}^2}(80 \text{ K}).$$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Фундаментальных исследований АН РУ № ФА-Ф2-Ф065.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978. 279 с.
2. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 312 с.
3. *Нозик Ю.З., Озеров К.П., Хенниг К.* Нейтроны и твердое тело. Структурная нейтронография. Т. 1. М.: Атомиздат, 1979. 344 с.
4. *Манухин А.В., Купреева Г.А., Дворецкий П.В.* // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 2004. № 1. С. 372.
5. *Шоюсупов Ш., Гетманский В.В., Хидиров И. и др.* // Узб. журн. Проблемы энергетики и информатики. 2002. № 2. С. 11.
6. *Yang R.A., Wiles D.B.* // J. Appl. Cryst. 1982. V. 15. P. 430.
7. *Гусев А. И.* // УФН. 2000. Т. 170. № 1. С. 3.
8. *Семеновская С.В., Уманский Я.С.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. № 2. С. 312.
9. *Хидиров И., Каримов И., Эм В.Т., Файзуллаев Ф.* // Физика металлов и металловедение. 1977. Т. 44. № 11. С. 184.