



ВОДОРОДНАЯ ЭКОНОМИКА  
HYDROGEN ECONOMY

КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

STRUCTURAL MATERIALS

Статья поступила в редакцию 15.08.20 Ред. Рег. №11-05

The article has entered in publishing office 15.08.20 Ed. Reg. No. 11-05

УДК 539.27

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА  
 $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$**

***И. Хидиров, С. Дж. Рахманов, А. С. Парпиев, Ш. А. Махмудов,  
В. В. Гетманский, Н. Б. Исмаев***

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан,  
Улугбек, 100214, Ташкент, e-mail: khidirovi@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2020.09.011

Заключение совета рецензентов: 23.08.20

Заключение совета экспертов: 23.08.20

Принято к публикации: 29.08.20

В работе показано, что методом высокотемпературного синтеза можно получить сплав  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ , не уступающий вольфрамсодержащим сплавам по своим механическим и коррозионноустойчивым свойствам. Изучена кристаллическая структура данного сплава методом дифракции нейтронов. Кристаллическая структура данного сплава гранцентрированная кубическая, описывается в рамках пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ , в которой атомы титана и молибдена взаимозамещены и статистически занимают позиции 4 b, а атомы углерода статистически занимают октаэдрические позиции 4 a.

Определено усредненное полное среднеквадратичное смещение атомов в сплаве  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$  по данным дифракции нейтронов методами наименьших квадратов и польнопрофильного анализа дифрактограмм. Показано, что в карбиде титана  $TiC$  замена части атомов металла (Ti) или атомов неметалла (C) одного сорта с другим, отличающимся с внешней валентной электронной конфигурацией, приводит к возникновению больших статических искажений в подрешетках трехкомпонентных сплавов  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ ,  $TiC_{0.30}N_{0.70}$  и  $TiC_{0.30}N_{0.70}$  по сравнению со сплавом  $TiC$ . Таким образом, показано, что замена в карбиде титана  $TiC$  части атомов титана Ti с атомами Mo из-за их отличающихся с внешней валентной электронной конфигурацией приводит к возникновению статических искажений в решетках трехкомпонентных сплавов  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ .

Показано, что микротвердость сплава  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$  на 19 % больше, чем микротвердость двухкомпонентного сплава карбида титана  $TiC$ . Это можно объяснить тем, что возникающие статические искажения в подрешетках трехкомпонентных сплавов  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$  приводит к увеличению его микротвердости по сравнению с двухкомпонентным сплавом карбида титана  $TiC$ . Появление больших статических искажений, по-видимому, приводит к торможению движений дислокаций в трехкомпонентном сплаве. Следовательно, замена части атомов Ti на Mo, а также части атомов C на N в решетке карбида титана  $TiC$  может быть способом изменения динамических характеристик его кристаллической решетки.

Результаты могут быть использованы в области конструкционного материаловедения.

**Ключевые слова:** сплав  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$ , нейтронограмма, кристаллическая структура, параметр решетки, среднеквадратичное смещение атома, индексы Миллера, статическое смещение, динамическое смещение, микротвердость.

**CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE  
 $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$  ALLOY**

***I. Khidirov, S. J. Rakhmanov, A. S. Parpiev, Sh. A. Makhmudov,  
V. V. Getmanskiy, N. B. Ismatov***



It is shown in the work that the Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C alloy can be obtained by the high-temperature synthesis method, which is not inferior to tungsten containing alloys in its mechanical and corrosion-resistant properties. The crystal structure of this alloy has been studied by neutron diffraction. The crystal structure of this alloy is face-centered cubic and is described within the space group Fm3m, in which titanium and molybdenum atoms are substituted and statistically occupy 4 b positions, while carbon atoms statistically occupy octahedral 4 a positions.

The averaged total root-mean-square displacement of atoms in the Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C alloy was determined from neutron diffraction data by least squares and full-profile analysis of diffraction patterns. It is shown that, in titanium carbide TiC, the replacement of a part of metal atoms (Ti) or nonmetal atoms (C) of one sort with another, which differs from the external valence electron configuration, leads to the appearance of large static distortions in the sublattices of the Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C ternary alloys. TiC<sub>0.30</sub>N<sub>0.70</sub> and TiC<sub>0.30</sub>N<sub>0.70</sub> compared to TiC alloy. Thus, it has been shown that the replacement of a part of titanium atoms Ti with Mo atoms in titanium carbide TiC due to their different external valence electron configurations leads to the appearance of static distortions in the lattices of the Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C ternary alloys.

It is shown that the microhardness of the Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C alloy is 19% higher than the microhardness of the two-component titanium carbide alloy TiC. This can be explained by the fact that the arising static distortions in the sublattices of the three-component Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C alloys lead to an increase in its microhardness compared to the two-component titanium carbide TiC alloy. The appearance of large static distortions, apparently, leads to deceleration of dislocation motions in the three-component alloy. Consequently, replacing a part of Ti atoms with Mo, as well as a part of C atoms for N in the lattice of titanium carbide TiC, can be a way of changing the dynamic characteristics of its crystal lattice. The results can be used in the field of structural materials science.

**Keywords :** alloy Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C, neutron diffraction pattern, lattice parameter, root-mean-square displacements of the atom, Miller indices, statistic displacements, dynamic displacements, microhardness.



Хидиров И.  
Khidirov I.

**Сведения об авторе:** доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией структурных превращений в твердых телах Института ядерной физики АН РУз, Институт ядерной физики АН РУз.

**Образование:** Ташкентский Государственный педагогический университет им. Низами (1969).

**Область научных интересов:** водородное материаловедение и водородная энергетика, аккумуляция водорода в порошковых кристаллах, структурные фазовые превращения в сплавах внедрения (в карбидах, нитридах и гидридах металлов).

**Публикации:** более 200 статей, 3 монографии, 4 патента.

**Information about the author** doctor of science in physics and mathematics (1998), professor (2007), head of the laboratory of the of structural transformations in solids states of the Institute of nuclear physics of Uzbekistan Academy sciences, Institute of nuclear physics of Uzbekistan AS.

**Education:** Tashkent State Pedagogical university (1969)

**Research area:** hydrogen materials science and hydrogen energy, storage of hydrogen in powder crystals, structural phase transitions in interstitial alloys (carbides, nitrides, hydrides of metals).

**Publications:** more 200 articles, 3 monograph, 4 patents.



Рахманов С.Дж.  
Rakhmanov S.J.

**Сведения об авторе:** базовый докторант Института ядерной физики АН РУз.

**Образование:** Национальный Университет Узбекистана, (2012)

**Область научных интересов:** водородное материаловедение и водородная энергетика, аккумуляция водорода в кристаллах автоматизация экспериментов.

**Публикации:** более 15 статей.

**Индекс Хирша по Scopus-index:** 1

**Information about the author:** basic doctoral student, Institute of nuclear physics of Uzbekistan AS.

**Education:** The national University of Uzbekistan, (2012)

**Research area:** hydrogen materials science and hydrogen energy, storage of hydrogen in crystals, automation of experiments.

**Publications:** more 15 articles.



Парпиев А.С.  
Parpiev A.S.

**Сведения об авторе:** Младший научный сотрудник, Институт ядерной физики АН РУ.

**Образование:** Национальный Университет Узбекистана, (2008)

**Область научных интересов:** Порошковая нейтронная дифракция, структура и свойства нестехиометрических соединений.

**Публикации:** более 20 статей.

**Индекс Хирша по Scopus h-index:** 1

**Индекс Хирша по Research Gate h-index:** 1

**Information about the author:** The junior researcher, Institute of nuclear physics of Uzbekistan AS.

**Education:** The national University of Uzbekistan, (2008)

**Research interests:** Neutron powder diffraction, the structure and properties of nonstoichiometric compounds.

**Publications:** more 20 articles.



Махмудов Ш.А.  
Mahmudov Sh.A.

**Сведения об авторе:** Старший научный сотрудник, Институт ядерной физики АН РУ.

**Образование:** Национальный Университет Узбекистана, (2001)

**Область научных интересов:** микроэлектроника, свойства твердых тел и наноструктуры.

**Публикации:** более 25 статей.

**Индекс Хирша по Scopus h-index:** 1

**Information about the author:** The senior researcher, Institute of nuclear physics of Uzbekistan AS.

**Education:** The national University of Uzbekistan, (2001)

**Research interests:** microelectronics, properties of solids and nanostructures.

**Publications:** more 25 articles.



Гетманский В.В.  
Getmanskiy V.V.

**Сведения об авторе:** Старший научный сотрудник, Институт ядерной физики АН РУ.

**Образование:** Ташкентский электротехнический институт связи (1982).

**Область научных интересов:** разработка электронных узлов нейтронного дифрактометра, автоматизация и программное обеспечение работы дифрактометра, фазовые превращения в сплавах внедрения.

**Публикации:** более 20 статей.

**Information about the author:** The senior researcher, Institute of nuclear physics of Uzbekistan AS.

**Education:** Tashkent Electrotechnical Institute of Communication. (1982).

**Research interests:** development of electronic nodes neutron diffractometer, Automation and software work diffractometer, phase transformations in alloys of introduction

**Publications:** more 20 articles.



Исмаатов Н.Б.  
Ismatov N.B.

**Сведения об авторе:** доктор философии (PhD) по техническим наукам (2018), старший научный сотрудник лаборатории радиационной физики и техники твердотельной электроники Института ядерной физики АН РУ.

**Образование:** Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека (2010).

**Область научных интересов:** радиационная физика твердого тела, радиационная обработка (стерилизация) материалов и изделий, рентгеноструктурный анализ.

**Публикации:** более 10 статей, 1 монографии, 3 патента.

**Information about the author:** Doctor of Philosophy (PhD) on technical sciences (2018), Senior Researcher of the Laboratory of Radiation physics and solid-state electronics engineering of the Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.

**Education:** National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek (2010).

**Research area:** radiation physics of solids, radiation processing (sterilization) of materials and products, X-ray structural analysis.

**Publications:** more 10 articles, 1 monograph, 3 patents.

## Введение

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  $Ti_{1-x}Mo_xC$  [1-5]. В работах [1, 2] показано что, система (Ti, Mo)C до концентрации 15 мас. % Mo ( $Ti_{0.90}Mo_{0.10}C$ ) однофазна, а кристаллическая структура изоморфна с кубической структурой

карбида титана TiC типа NaCl. В связи с перспективностью сплавов системы Ti-Mo-C в области конструкционного материаловедения представляет интерес получение сплавов  $Ti_{1-x}Mo_xC$  с большим содержанием молибдена, замещающего титан в карбиде титана TiC, что приводит к повышению прочностных характеристик карбида титана. Цель настоящей работы - получить двойной карбид с составом  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$  и изучение его кристаллической структуры и некоторых свойств.

Список обозначений	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
$\lambda$	Длина волны нейтронов, Å
Å	Ангстрем
$\theta$	Угол Вульфа – Брэгга, градус
$\Sigma$	Усредненное (общее среднее) значение
$\Delta$	дельта
$\rho$	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
$\pi$	(Пи) Постоянное число 3.141593
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
Ti	Титан
Mo	Молибден
C	Углерод
N	Азот
TiC	Карбид титана
MoC	Карбид молибдена
TiCN	Карбонитрид титана
TiN	Нитрид титана
NaCl	Натрий хлор
Ni	Никел
<i>I</i>	Интенсивность дифракционного максимума
<i>K</i>	Коэффициент, зависящий от геометрии образца и прибора
<i>F</i>	Обозначение сингонии кристалла
<i>m</i>	Плоскость симметрии
<i>hkl</i>	Индексы Миллера отражающих плоскостей
$\bar{r}$	Средний размер частиц порошка
<i>a</i>	Параметры решетки, Å
CuK <sub><math>\alpha</math></sub>	Монохроматизированное излучение
<i>Буквы русского алфавита</i>	
<i>B</i>	Тепловой фактор, Å <sup>2</sup>
П	Пористость
Н	Микротвердость, ГПа

<i>Индексы нижние</i>	
Ti	титан
C	Углерод
Mo	Молибден
TiC	Карбид титана
эксп	экспериментальная
$\Sigma$	Усредненное значение
1-x	Концентрация металлов титана
x	Концентрация металлов молибдена
<i>дин.</i>	Динамическое
<i>ст.</i>	Статическое
<i>i</i>	Индивидуальное
<i>Индексы верхние</i>	
2	Степень
<i>Аббревиатуры</i>	
СКС	Среднеквадратичное смещение
Fm $\bar{3}m$	Тип пространственной группы
4a	Тип позиции в пространственной группе Fm $\bar{3}m$
4b	Тип позиции в пространственной группе Fm $\bar{3}m$
Exp	Экспонента
<i>I</i> <sub>0</sub>	Расчетная интенсивность дифракционного максимума без учета теплового фактора
<i>I</i> <sub>эксп</sub>	Экспериментально наблюдаемая интенсивность дифракционного максимума
$\overline{u_{Ti}^2}$	Среднеквадратичное смещение атома титана, Å <sup>2</sup>
$\overline{u_{Mo}^2}$	Среднеквадратичное смещение атома молибдена, Å <sup>2</sup>
$\overline{u_C^2}$	Среднеквадратичное смещение атома углерода, Å <sup>2</sup>
$\overline{u_{\Sigma}^2}$	Усредненное среднеквадратичное смещение атомов, Å <sup>2</sup>
$\overline{u_{дин.}^2}$	Среднеквадратичное динамическое (тепловое) смещение атома, Å <sup>2</sup>
$\overline{u_{ст.}^2}$	Среднеквадратичное статическое смещение атома, Å <sup>2</sup>

### 1. Теоретический анализ

Карбид титана TiC и молибдена MoC изоструктурны, имеют гранцентрированную кубическую решетку типа NaCl, имеют близкие значения параметров решетки ( $a = 4.3278 \text{ Å}$  для TiC [6, 7] и  $a = 4.3210 \text{ Å}$  для MoC [8]). Атомные радиусы Ti и Mo близки (1.47 Å и 1.40 Å для Ti и Mo, соответственно, что выполняется условие образования непрерывного твердого раствора замещения. Все это позволяет предположить, что можно получить однофазный твердый раствор системы (Ti, Mo)C большего состава по Mo, что представляет практический интерес. Обычно для получения сплавов, особенно, тугоплавких сплавов внедрения используют метод порошковой металлургии [1-5]. Успех в этом методе зависит от исходных параметров компонентов, таких как взаимоотношение атомных радиусов, параметры решетки компонентов, от размерности и однородно-

сти, исходных шихт, насыпной плотности перемешиваемых порошков и естественно, от температуры отжига и продолжительности отжига. Как отметили исходные параметры Ti, Mo и их карбидов близки, то можно предположить, что подбирая режим и условия порошковой металлургии можно получить сплав Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>C с большим содержанием Mo.

### 2. Методика эксперимента

Образец Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C получили методом спекания перемешанных порошков кубических карбидов TiC и MoC в соответствующих пропорциях. Смесь порошков тщательно перемешивались на агатовой ступке в течение не менее 4. Средний размер частиц порошков  $\bar{r} = 40 \text{ мкм}$ . После тщательного перемешивания порошков на агатовой ступке пригнали цилиндрический брикет под давлением  $3 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$ . Приготовленный брикет отжигали в



высокотемпературной вакуумной печи типа СШВ – 1.2.5/25 И1 при температуре 2500 К в графитовом стаканчике в течение 6 ч, затем охлаждали вместе с печью. Фазовый состав и однородность по составу контролировали рентгенографическим методом на установке ДРОН-3М (CuK $\alpha$  - излучение).

Химический состав синтезированных образцов определили методом химического анализа, а также минимизацией факторов расходимости экспериментальных и расчетных интенсивностей дифракционных отражений на нейтронограмме образца. Точность химического анализа составляет 0.3%. Нейтронограмму образца снимали при комнатной температуре на нейтронном дифрактометре DN-500, установленном на тепловой колонне ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУ ( $\lambda=0.1085$  нм) [9]. Порошковый образец засыпали в тонкий ванадиевый цилиндр размером 6x80 мм<sup>2</sup> и снимали его нейтронограмму с шагом 6'. Отношение интенсивностей самого сильного дифракционного максимума от плоскости с индексами Миллера (111) и фона эталонного образца Ni (пространственная группа - пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) при полной кассете равно 22. Обработку нейтронограмм проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда по программы DBW 3.2 и FullProf предложенных в работе [10-12]. В данном методе параметры функций, включающие структурные, приборные и другие характеристики, уточняются с помощью нелинейного метода наименьших квадратов [13].

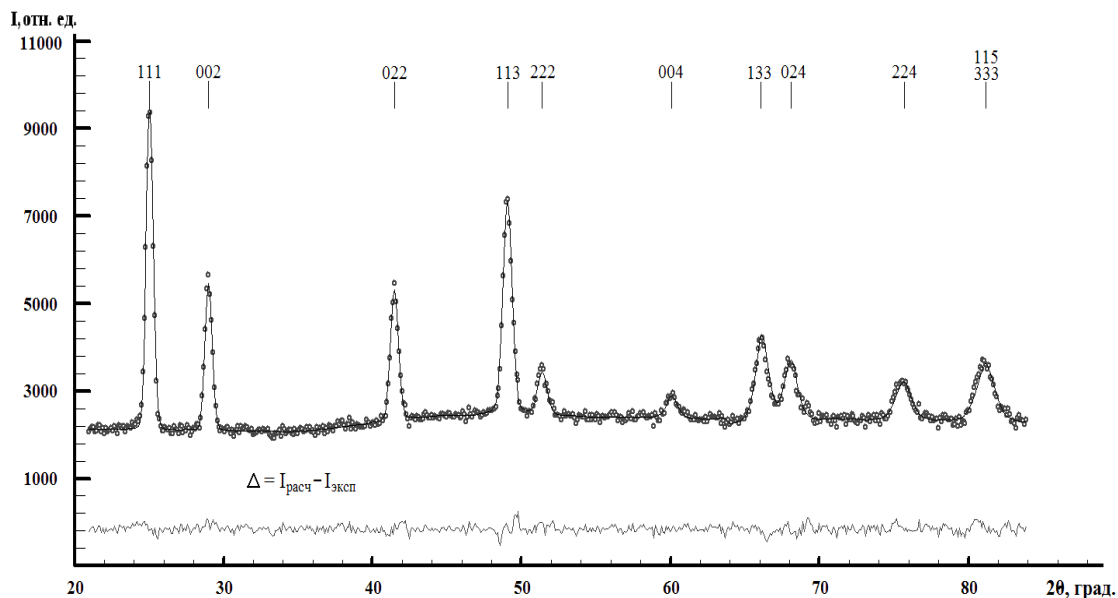
Среднеквадратичное смещение атомов в сплаве определили по ослаблению интенсивностей нейтрондифракционных максимумов из-за тепловых колебаний атомов, по данным нейтронограмм как методом полнопрофильного анализа Ритвелда, так и методом наименьших квадратов [14, 15].

Микротвердость определили методом Виккерса на установке твердомера с цифровым дисплеем HVS-1000. Точность измерения размеров опечаток составляет  $\pm 0.2$  мкм

### 3. Результаты и обсуждение

#### 1. Кристаллическая структура

Согласно рентгенофазовому анализу полученный образец однофазный и однородный со структурой типа NaCl (пространственная группа - пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Нейтронограмма образца индицируется в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  [16, 17], что подтверждает данные рентгенофазового анализа. На рис. 1 представлены экспериментально наблюдаемая и рассчитанная по предложенной нами структурной модели нейтронограммы полученного сплава. Дифракционная картина хорошо объясняется в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ . В данной модели 2.8 часть позиций 4 *b* заполнены атомами Ti, а остальная 1.2 часть заполнены Mo и они статистически взаимозамещены, а 4 атома углерода статистически расположены в октаэдрических междоузлиях (в позициях) 4 *a*.



**Рис. 1.** Нейтронограммы сплава Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C: точки - эксперимент, сплошная линия – расчет в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $\Delta$  - разность экспериментальных и расчетных значений интенсивностей дифрактограммы. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера *hkl* отражающих плоскостей в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ .

**Fig. 1.** Neutron diffraction patterns of the Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C alloy: (sp. gr.  $Fm\bar{3}m$ : the solid line – calculated; dots – experimental;  $\Delta$  - difference curve (experimental subtracted calculated results). Above diffraction maxima indicated are the Miller *hkl* indices of reflecting planes in the frame of  $Fm\bar{3}m$  space group.

В рамках этой модели получен фактор недостоверности определения структуры по Брэгговским максимумам  $R_{бр} = 5.7\%$ , что считается удовлетворительным. Результаты нейтроноструктурного анализа согласуются с данными работы [2]. Структурные характеристики сплава  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$  приведены в табл. 1.

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

Таблица 1

Структурные характеристики сплава  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$  в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ .

Table 1

Structure characteristics of the  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$  alloy in the frame of  $Fm\bar{3}m$  space group.

Атом	Позиция	Координаты x, y, z	Количества атомов в позициях, n	$\Delta n$
Ti	4 b	1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2.	3.20	0.04
Mo	4 b		1.80	
	4 a	0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0.	4.00	
$B = 0.32 \pm 0.03 \text{ \AA}^2$ , $u^2 = 0.012 \pm 0.001 \text{ \AA}^2$ , $a = 4.338 \pm 0.002 \text{ \AA}$ , $\rho_{рент.} = 6046 \text{ кг/м}^3$ , $\rho_{эксп.} = 4144 \text{ кг/м}^3$ , пористость $\Pi = 31,5\%$ .				

Примечание.  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{br}$  – факторы недостоверности определения кристаллической структуры по полному профилю, по весам каждой точки, по интенсивностям Брэгговских максимумов, соответственно [13].  $B$  – тепловой фактор,  $u^2$  – среднеквадратичное смещение атомного комплекса.

Note.  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{br}$  are factors unreliability of the determination of the crystal structure by the full profile, by the weights of each point, by the intensities of the Bragg maxima, respectively [13].  $B$  is thermal factor,  $u^2$  is the root-mean-square displacement of the atomic complex.

**2. Среднеквадратичное смещение атомов и микротвердость сплава  $Ti_{0.70}Mo_{0.30}C$**

Одним из фундаментальных свойств твердого тела является среднеквадратичное смещение (СКС) его атомов из равновесного положения из-за тепловых колебаний. 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. 1). Это позволило бы определить среднеквадратичное смещение атомов в данном сплаве с большой надежностью методом дифракции нейтронов.

Измерения нейтронограммы для определения СКС атомов в данном сплаве проводились так, чтобы статистическая ошибка в определении интегральной интенсивности дифракционных максимумов составляла, по наклону которой можно определить тепловой фактор :

ляла 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 нейтрографических данных.

Для поликристаллического образца цилиндрической формы экспериментально наблюдаемая интенсивность нейтронодифракционного отражения для кубической структуры, как вытекает из [18] определяется следующим выражением:

$$I_{эксп} = kI_0 \exp\left(-\frac{16\pi^2 u_{\Sigma}^2 \sin^2 \theta}{3 \lambda^2}\right); \quad (1)$$

где  $I_0$  – расчетная интенсивность дифракционного максимума без учета теплового фактора (СКС атомов),  $k$  – коэффициент, зависящий от геометрии при-

бора и образца;  $u_{\Sigma}^2 = \frac{u_{Ti}^2 + u_{Mo}^2 + u_C^2}{3}$  – усредненное

среднеквадратичное смещение атомного комплекса (в дальнейшем атома), причем каждый  $u_i^2$  состоит из амплитуды тепловых колебаний атомов (динамических) и статических искажений решетки:  $u_i^2 = u_{дин.}^2 + u_{ст.}^2$ . Согласно выражению (1), график зависимости  $\ln(I_{экс.}/I_{расч.})$  от  $\sin^2 \theta / \lambda^2$  является прямой

$$2B = \left(-\frac{16\pi^2 u_{\Sigma}^2}{3}\right); \quad (2)$$



а затем  $\overline{u_{\Sigma}^2}$  по формуле (2). Для построения данной зависимости использовали наиболее сильных дифракционных максимумов. Зависимость прямой линии  $\ln\left(\frac{I_{\text{эксн}}}{I_0}\right)$  от  $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$  приведены на рис. 2.

Наклон прямой линии  $\ln(I_{\text{эксн}}/I_{\text{расч.}})$  в функции  $\sin^2 \theta/\lambda^2$  определили методом наименьших квадратов. В табл.

2 приведено полученное значение  $\overline{u_{\Sigma}^2}$  для данного сплава.

Для теплового фактора  $B$  в сплаве  $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$  методом полнопрофильного анализа получено значение  $B = 0.32 \pm 0.03 \text{ \AA}^2$  (табл. 2), из которого согласно формуле (2) вытекает, что для данного сплава  $\sqrt{u_{\Sigma}^2} = 0.110 \pm 0.001 \text{ \AA}$ .

Как видно из табл. 2, оно практически точно совпадает со значением  $\sqrt{u_{\Sigma}^2}$ , нами полученным методом наименьших квадратов.

В табл. 2 также приведены, значения среднеквадратичных смещений атома в ряде изоструктурных родственных сплавов со сплавом  $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ . Как видно из табл. 2,  $\sqrt{u_{\Sigma}^2}$  атомов в

сплаве  $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$  не сильно отличается от  $\sqrt{u_{\Sigma}^2}$  атомов стехиометрических карбонитрида титана  $\text{TiC}_{0.50}\text{N}_{0.50}$  и  $\text{TiC}_{0.30}\text{N}_{0.70}$ .

Разница между этими величинами не более 5 %, то есть лежит в пределах ошибок определения этих величин. В то же время разница этих величин по сравнению со среднеквадратичным смещением  $\text{TiC}_{0.97}$  и  $\text{TiN}_{0.97}$  больше, на 31 % и 24 %, соответственно. Увеличение усредненного полного СКС не может быть объяснено увеличением амплитуды тепловых колебаний,  $\overline{u_{\text{дин.}}^2}$ , так как она обратно пропорциональна массе элемента, а в данном случае значительная часть относительно с легкой массой атомов Ti заменена с тяжелыми атомами Mo. Наблюдаемую закономерность можно объяснить с возникновением статических искажений в решетке систем Ti-Mo-C и Ti-C-N.

Согласно работе [19] в стехиометрическом бинарном кубическом сплаве TiC статическое смещение практически  $\overline{u_{\text{cm}}^2}$  отсутствует. Можно предположить, что статическое смещение  $\sqrt{u_{\text{cm}}^2}$  отсутствует и в изоструктурном с карбидом титана TiC стехиометрическом кубическом нитриде титана TiN. Однако в рассматриваемых тройных соединениях хотя они являются стехиометрическими и атомные радиусы Ti и Mo близки (у Ti 1.47, а у Mo 1.40 \AA) в металлической подрешетке  $4b$ ,  $a$  также и у C (0.77 \AA) и N (0.71 \AA) в неметаллической подрешетке  $4a$  (менее 10 %, т. е. удовлетворяет условие Вегарда образования непрерывного твердого раствора замещения), по-видимому, в трехкомпонентных сплавах

появляются статические искажения из-за различия во внешних электронных конфигурациях составляющих элементов, для Ti и Mo существенно различаются; они имеют вид  $3d^5 4s^2$  для Ti и  $4d^5 5s^1$  для Mo. Они также различны также для C ( $2s^2 2p^2$ ) и N ( $2s^2 2p^3$ ). Поскольку стехиометрические сплавы TiC и TiN имеют весьма близкие значение СКС (табл. 2) и отсутствуют статические искажения, то в стехиометрических трехкомпонентных сплавах различие в конфигурациях валентных внешних электронов приводит к появлению статических искажений в решетке. Из-за этих различий возникают неоднородные силы притяжения, приводящие к искажению кристаллической решетки. Об этом также свидетельствует значительное завышенное значение параметра решетки сплава  $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$  по сравнению с другими сплавами.

Мы также определили микротвердость сплава  $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ . Образец цилиндрической формы был размером  $15 \times 10 \text{ мм}^2$ . Размер опечаток замеряли в 20 раз, и каждый раз определили микротвердость, далее получили среднее значение. После введения поправок на пористость микротвердость сплава  $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$  составляла  $H = 38 \pm 1.4 \text{ ГПа}$ . Для сравнения отметим, что согласно данным [8], микротвердость чистого карбида титана TiC составляет  $H_{\text{TiC}} = 32 \pm 1.7 \text{ ГПа}$ . По-видимому, возникающие большие статические искажения в сплаве  $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$  по сравнению с TiC приводит к повышению микротвердости.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

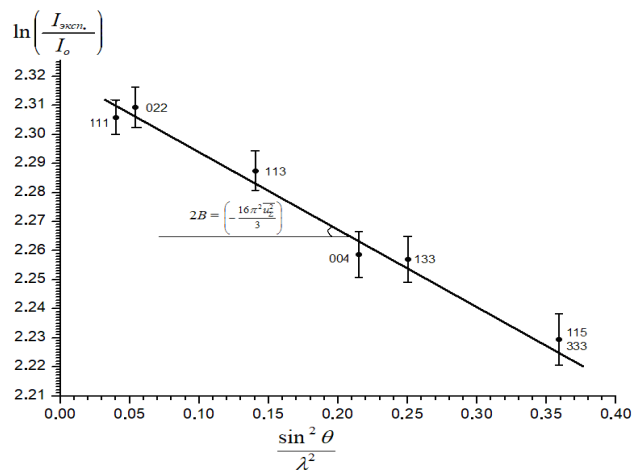


Рис. 2. Зависимость  $\ln\left(\frac{I_{\text{эксн}}}{I_0}\right)$  от  $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$  для сплава  $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ . Над точками указаны индексы Миллера отражающих плоскостей  $hkl$  в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ .

Fig. 2. Dependence  $\ln\left(\frac{I_{\text{эксн}}}{I_0}\right)$  on  $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$  function for  $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$  alloy. Above the points are the Miller indices of the reflecting planes  $hkl$  planes in the frame of  $Fm\bar{3}m$  space group.



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

Root-mean-square displacement of atoms in the lattice and lattice parameters of a number of cubic refractory alloys.

№	Образец	$\sqrt{u_{\Sigma}^2}$ , Å	Параметр решетки $a$ , Å
1	Ti <sub>0.70</sub> Mo <sub>0.30</sub> C	0.110± 0,003	4.338±0.001
2	TiC <sub>0.97</sub> [19]	0.084± 0.003	4.326±0.001
3	TiN <sub>0.97</sub> [20]	0.089± 0.002	4.226±0.003
4	TiC <sub>0.50</sub> N <sub>0.50</sub> [20]	0.105± 0.001	4.302±0.002
5	TiC <sub>0.50</sub> N <sub>0.50</sub> [20]	0.105± 0.001	4.302±0.002

### Заклучение

1. Показана возможность получения сплава Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C из хорошо перемешанных механических мелких порошков соответствующих карбидов методом высокотемпературного спекания. Кристаллическая структура данного сплава описывается в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , в которой атомы титана и молибдена взаимозамещены и статистически занимают позиции  $4b$ , а атомы углерода статистически занимают октаэдрические позиции  $4a$ . Замена большей части атомов титана с молибденом в карбиде титана TiC до 30 % не приводит к изменению его кристаллической структуры. Это обстоятельство позволит получить новый сплав на основе карбида титана с новыми свойствами.

2. Определено усредненное полное среднеквадратичное смещение атомов в сплаве Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C 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 с другим, отличающимся внешней валентной электронной конфигурацией приводит к возникновению статических искажений в подрешетках трехкомпонентных сплавов Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C, TiC<sub>0.30</sub>N<sub>0.70</sub> и TiC<sub>0.30</sub>N<sub>0.70</sub>. По-видимому, статических искажений в подрешетках трехкомпонентных сплавов Ti<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>C приводит к увеличению его микротвердости на 19 % по сравнению с двухкомпонентным сплавом карбида титана TiC. Следовательно, замена части атомов Ti на Mo, а также части атомов C на N в решетке карбида титана TiC может быть способом изменения динамических характеристик его кристаллической решетки.

### Список литературы

1. Бурков, П.В. Структурообразование, фазовый состав и свойства композиционных материалов на основе карбида титана: учеб. пособие / П. В. Бурков. –Томск.: изд., ТПУ, 2011. – 190 с.

2. Бурков, П.В. Влияние содержания молибдена на структурные характеристики двойного карбида (Ti, Mo)C [Текст] / П.В. Бурков, С.Н. Кульков // Ползуновский вестник. – 2005. – № 2. (ч. 2). – С. 55-61.

3. Bandyopadhyay, D. The Ti-Mo-C (Titanium-Molybdenum-Carbon) System / D. Bandyopadhyay [et al.] // Journal of Phase Equilibria. –1999. –Vol. 20. – No. 3. – P. 332-336.

4. Shim, J.H. A thermodynamic evaluation of the Ti-Mo-C system / J.H. Shim, C.S. Oh, D.N. Lee // Metallurgical and Materials Transactions B. –1996. –Vol. 27. – No. 6. –P. 955-966.

5. Wang, Z. Evolution of (Ti, Mo)C particles in austenite of a Ti-Mo-bearing steel / Z. Wang [et al.] // Materials and Design. – 2016. –Vol. 109. –P. 361-366.

6. Зуева, А.В. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана [Текст] / А.В. Зуева, А.И. Гусев // ФТТ. –1999. –Т. 41. –вып. 7. – С. 1134-1141.

7. Гусев, А.И. Обзоры актуальных проблем. Превращения порядок-беспорядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях / А.И. Гусев // Успехи физ. наук. – 2000. – Т. 170. – № 1. – С. 3-40.

8. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. – М.: Металлургия, 1976. – 580 с.

9. Шоюсупов, Ш. Нейтронный дифрактометр, сопряженный с компьютером IBM-PC / Ш. Шоюсупов [и др.] // Журнал проблемы энергетики и информатики. – 2002. – № 2. – С. 11-16.

10. Young, R.A. Profile Scope Functions in Rietveld Refinements / R.A. Young, D.B. Wilas // J. Appl. Cryst. –1982. –Vol. 15. – P. 430 - 438.

11. Rodríguez-Carvajal, J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) / J. Rodríguez-Carvajal // Newsletter. –2001. – Vol. 26. – P. 12-19.

12. Will, G. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method of Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data / G. Will. – New York: Springer, 2005. – 224 p.





13. Кржижановская, М.Г. Применение метода Ритвелда для решения задач порошковой дифрактометрии / М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р.С. Бубнова. Учебное пособие. Санкт-Петербургский университет, 2016. – 67 с.

14. Гусев, А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле / А. И. Гусев. – Москва.: Физматлит, 2007. – 856 с.

15. Ремпель, А. А. Нестехиометрия в твердом теле / А.А. Ремпель, А.И. Гусев. – Москва.: Физматлит, 2018. – 636 с.

16. International Tables for Crystallography. Vol. A: Space-Group Symmetry / Ed. Theo Hahn. – Dordrecht (The Netherlands): Springer, 2005. – 911 p.

17. International Tables for Crystallography. Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables / Ed. Prince E. – Dordrecht (The Netherlands): 2004.- 1000 p.

18. Хидиров, И. Нейтронографическое исследование систем Ti-C, Ti-N, Ti-C-N и Ti-N-H / И. Хидиров.-Saarbrücken (Deutschland): LAP LAMBERT Academic publishing, 2014.-286 p.

19. Хидиров, И. Раздельное определение динамических и статических среднеквадратичных смещений атомов карбида титана методом дифракции нейтронов [Текст] / И. Хидиров, А.С. Парпиев // Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – № 3. – С. 504-508.

20. Хидиров, И. Концентрационная зависимость среднеквадратичного смещения атомов в карбонитриде титана  $TiC_xN_y$  [Текст] / И. Хидиров, С.Дж. Рахманов // Международный научный журнал. Альтернативная энергетика и экология. – 2017. – № 13-15. – С. 68-76.

### References

1. Burkov, P.V. Strukuroobrazovanie, fazovyi sostav i svoystva kompozitsionnykh materialov na osnove karbida titana: ucheb. posobie / P. V. Burkov. –Tomsk.: izd., TPU, 2011. – 190 s.

2. Burkov, P.V. Vliyaniye sodержaniya molibdena na strukturnye kharakteristiki dvoynogo karbida (Ti, Mo)C [Tekst] / P.V. Burkov, S.N. Kul'kov // Pol-zunovskii vestnik. – 2005. – № 2. (ch. 2). – S. 55-61.

3. Bandyopadhyay, D. The Ti-Mo-C (Titanium-Molybdenum-Carbon) System / D. Bandyopadhyay [et al.] // Journal of Phase Equilibria. –1999. –Vol. 20. – No. 3. – P. 332-336.

4. Shim, J.H. A thermodynamic evaluation of the Ti-Mo-C system / J.H. Shim, C.S. Oh, D.N. Lee // Metallurgical and Materials Transactions B. –1996. –Vol. 27. – No. 6. –P. 955-966.

5. Wang, Z. Evolution of (Ti, Mo)C particles in austenite of a Ti–Mo-bearing steel / Z. Wang [et al.] // Materials and Design. – 2016. –Vol. 109. –P. 361-366.

6. Zueva, A.V. Vliyaniye nestekhiometrii i uporyadocheniya na period bazisnoi struktury kubicheskogo karbida titana [Tekst] / A.V. Zueva, A.I. Gusev // FTT. – 1999. –Т. 41. –vyp. 7. – S. 1134-1141.

7. Gusev, A.I. Obzory aktual'nykh problem. Prevrashcheniya poryadok-besporyadok i fazovye ravnovesiya v sil'no nestekhiometricheskikh soedineniyakh / A.I. Gusev // Uspekhi fiz. nauk. – 2000. – Т. 170. – № 1. – S. 3-40.

8. Samsonov, G.V. Tugoplavkie soedineniya / G.V. Samsonov, I.M. Vinitskii.- M.: Metallurgiya, 1976.- 580 s.

9. Shoyusupov, SH. Neitronnyi difraktometr, so-pryazhenniye s komp'yuterom IBM-PS / SH. Shoyusupov [i dr.] // Zhurnal problemy ehnergetiki i informa-tiki. – 2002. – № 2. – S. 11-16.

10. Young, R.A. Profile Scope Functions in Rietveld Refinements / R.A. Young, D.B. Wilas // J. Appl. Cryst. –1982. –Vol. 15. – P. 430 - 438.

11. Rodríguez-Carvajal, J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) / J. Rodríguez-Carvajal // Newsletter. –2001. – Vol. 26. – P. 12-19.

12. Will, G. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method of Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data / G. Will. – New York: Springer, 2005. – 224 p.

13. Krzhizhanovskaya, M.G. Primenenie metoda Ritvel'da dlya resheniya zadach poroshkovoi difrakto-metrii / M.G. Krzhizhanovskaya, V.A. Firsova, R.S. Bubnova. Uchebnoe posobie. Sankt-Peterburgskii uni-versitet, 2016. – 67 s.

14. Gusev, A.I. Nestekhiometriya, bes-poryadok, blizhnii i dal'nii poryadok v tverdom tele / A. I. Gusev. – Moskva.: Fizmatlit, 2007. – 856 с.

15. Rempel', A. A. Nestekhiometriya v tverdom tele / A.A. Rempel', A.I. Gusev. – Moskva.: Fizmatlit, 2018. – 636 s.

16. International Tables for Crystallography. Vol. A: Space-Group Symmetry / Ed. Theo Hahn. – Dordrecht (The Netherlands): Springer, 2005. – 911 p.

17. International Tables for Crystallography. Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables / Ed. Prince E. – Dordrecht (The Netherlands): 2004.- 1000 p.

18. Khidirov, I. Neitronograficheskoe issledovanie sistem Ti-C, Ti-N, Ti-C-H i Ti-N-H / I. Khidirov.-Saarbrücken (Deutschland): LAP LAMBERT Academic publishing, 2014.-286 p.

19. Khidirov, I. Razdel'noe opredelenie dinami-cheskikh i staticheskikh srednekvadraticnykh smeshchenii atomov karbida titana metodom difraktsii nei-tronov [Tekst] / I. Khidirov, A.S. Parpiev // Kristallografiya. – 2011. – Т. 56. – № 3. – S. 504-508.

20. Khidirov, I. Kotsentratsionnaya zavisimost' srednekvadratichnogo smeshcheniya atomov v karbonitride titana  $TiC_xN_y$  [Tekst] / I. Khidirov, S.Dzh. Rakhmanov // Mezhdunarodnyi nauchnyi zhurnal. Al'ternativnaya ehnergetika i ehkologiya. – 2017. – № 13-15. – S. 68-76.

Транслитерация по BSI

