

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 539.27

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА НИЖНЕЙ ГРАНИЦЕ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ТИТАНА TiC_x

© 2022 г. И. Хидиров^а, *, А. С. Парпиев^а, В. В. Гетманский^а, Ш. А. Махмудов^а

^аИнститут ядерной физики АН Республики Узбекистан, ул. Хуросон, 10А, Улугбек, Ташкент, 100214 Узбекистан

*e-mail: khidirovi@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2021 г.

После доработки 15.09.2021 г.

Принята к публикации 22.09.2021 г.

Проведено нейтронографическое исследование фазовых превращений в кубическом карбиде титана TiC_x на нижней границе области гомогенности $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$. Установлено, что нижняя граница области гомогенности неупорядоченной гранецентрированной кубической δ -фазы карбида титана при температуре 1475 К лежит при составе $TiC_{0.33}$. Высокотемпературная метастабильная δ -фаза в интервале составов $TiC_{0.33}$ – $TiC_{0.47}$ сохраняет структурную стабильность при температурах $T \leq 800$ К. Показано, что нижняя граница области гомогенности стабильной однофазной упорядоченной кубической δ' -фазы лежит при составе $Ti_2C_{0.98}$. Ниже этого состава стабильная δ' -фаза в интервале составов $Ti_2C_{0.66}$ – $Ti_2C_{0.94}$ наблюдается в равновесии с α -Ti, что позволяет сделать вывод о том, что нижняя граница области гомогенности стабильной δ' -фазы лежит при составе $Ti_2C_{0.66}$. В равновесном состоянии степень дальнего порядка и размер антифазных доменов в δ' -фазе растут с уменьшением содержания углерода.

Ключевые слова: нестехиометрия, нейтронограмма, нижняя граница, степень дальнего порядка, антифазные домены

DOI: 10.31857/S0044457X22040109

ВВЕДЕНИЕ

Гранецентрированный кубический (ГЦК) карбид титана TiC_x со структурой типа NaCl (δ -фаза) имеет широкую область гомогенности, большую твердость, температуру плавления, коррозионную стойкость в агрессивных средах. Благодаря уникальным свойствам карбид титана TiC_x широко применяется в различных областях техники, промышленности и медицине как самостоятельное, так и в качестве добавки в различные конструкционные сплавы уже более ста лет [1–6]. В последнее время сильно нестехиометрический ГЦК карбид титана TiC_x (δ -фаза) на нижней границе области гомогенности нашел широкое применение в медицине из-за устойчивости к воздействию биологической среды, отсутствия токсичности и канцерогенности, стойкости к усталостным разрушениям, возможности получения модуля упругости, близкого к модулю упругости костной ткани, невысокой себестоимости [7]. Нестехиометрический ГЦК карбид титана TiC_x способен длительно “существовать” совместно с живым организмом — биосовместаться, поэтому он используется в медицине для изготовления имплантатов для лечения различного вида травм [7].

В последнее время ведутся интенсивные исследования кристаллической структуры, фазовых превращений и физико-химических свойств карбида титана TiC_x при различных внешних воздействиях [4, 8–13]. Однако некоторые вопросы остаются открытыми. Так, данные о нижней границе области гомогенности ГЦК δ -фазы карбида титана TiC_x сильно расходятся и лежат в интервале содержания углерода от $x = 0.33$ до 0.52 [14–18]. Не установлено влияние структурных вакансий на особенности структурных фазовых превращений на нижней границе области гомогенности δ -фазы TiC_x .

Для решения этих вопросов целесообразно проводить исследования на нижней границе области гомогенности карбида титана методом нейтронографии. Благодаря хорошему разрешению и высокой интенсивности дифракционных максимумов рентгенография часто используется для фазового анализа и определения параметров решетки кристалла [12, 13, 19]. Помимо рентгенографии для исследования мы также применяли дифракцию нейтронов из-за ряда преимуществ при локализации легких элементов (неметаллов)

на фоне тяжелых элементов (металлов) в кристаллических решетках порошковых образцов [20].

Цель настоящей работы — определение нижней границы области гомогенности и установление влияния структурных вакансий на особенности структурных фазовых превращений на нижней границе области гомогенности ГЦК δ -фазы TiC_x методом нейтронографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы карбида титана на нижней границе области гомогенности TiC_x готовили методом порошковой металлургии (спекания) [21] из порошка Ti марки ПТЭМ с чистотой 99.76 мас. % и мелкодисперсного порошка углерода марки “ос. ч.”. Для получения конкретного состава образцов порошки компонентов брали в соответствующих пропорциях, взвешивая их на аналитических весах. Смесь тщательно перемешивали в агатовой ступке в течение 4 ч. Средний размер зерна порошка Ti составлял 30 мкм. Из тщательно перемешанной смеси порошков титана и углерода готовили брикет цилиндрической формы под давлением 10 МПа. Далее образцы отжигали в вакуумной высокотемпературной печи СШВЛ-0.6.2 в интервале температур 1375–1475 К в вакууме не менее 1.33×10^{-3} Па в течение 24 ч с резким отключением нагрева и последующим охлаждением образцов вместе с печью. Общее содержание углерода в конечном продукте определяли методом химического анализа в Институте общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан. Для определения содержания углерода навески образца сжигали в токе кислорода с последующим взвешиванием образовавшегося при сжигании CO_2 . Точность химического анализа составляет 0.3%. На нейтронограммах всех образцов не обнаружено даже очень слабого рефлекса дифракции от кристалла свободного углерода несмотря на большее абсолютное значение амплитуды когерентного рассеяния нейтронов на ядрах углерода ($b_c = 6.65 \times 10^{-12}$ см [20]).

Термообработку образцов проводили в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле в печи типа SNOL с дальнейшей закалкой в воду для замораживания фазового состава, соответствующего определенной температуре. Ошибка определения температуры составляла $\pm 3^\circ\text{C}$. Нейтронограммы образцов снимали при комнатной температуре на нейтронном дифрактометре, установленном на тепловой колонне ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУ ($\lambda = 1.085$ Å) [22]. Исследуемый образец помещали во вращающуюся цилиндрическую ванадиевую кассету с толщиной стенок 0.1 мм, диаметром 6 мм и высотой 60 мм. Ванадий для кассеты был выбран из-за малой величины амплитуды когерентного рассея-

ния нейтронов ($b_v = -0.38 \times 10^{-12}$ см [20]), поэтому на нейтронограмме практически отсутствуют дифракционные максимумы от кассеты. Обработку нейтронограмм проводили методом Ритвельда с помощью программных пакетов FullProf-2013 с использованием профильной функции псевдо-Войта [23]. При обработке нейтронограммы уточняли следующие параметры: параметр решетки, позицию заселения атомов, координаты атомов, содержание атомов углерода, эффективный тепловой фактор и R_f -факторы недостоверности определения кристаллической структуры. Рентгенограмму снимали на дифрактометре ДРОН-М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}110^\circ$, скорость вращения детектора 1 град/мин (Ni-фильтр, $\lambda_{\text{ср}} = 1.5418$ Å). Для определения параметров решетки съемку проводили в узком интервале углов $2\theta > 101^\circ$ вблизи дифракционного максимума при скорости вращения детектора 0.25 град/мин.

Однородность фаз по составу оценивали по расщеплению α_1 - и α_2 -дублета $\text{CuK}\alpha$ -излучения при больших углах ($2\theta > 70^\circ$). На рис. 1 приведена рентгенограмма образца $\text{TiC}_{0.47}$. Рентгенограмма индицируется в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (δ -фаза). Расщепление α_1 - и α_2 -дублета при $2\theta > 60^\circ$ свидетельствует об однородности δ -фазы по составу [24].

Химический и фазовый состав полученных образцов после закалки от 1475 К приведен в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгено- и нейтронограммам, образцы карбиды титана, полученные путем закалки от 1475 К, кроме образца $\text{TiC}_{0.28}$, являются однофазными с ГЦК-структурой (δ -фазы). Образец $\text{TiC}_{0.28}$ является двухфазным и состоит из δ -фазы и α -Ti. Таким образом, после закалки получены δ -фазы карбида титана TiC_x в однофазном виде при $x \geq 0.33$ и в двухфазном состоянии (α -Ti + δ -фаза) при $x < 0.33$. На рис. 2 представлены нейтронограммы образцов $\text{TiC}_{0.47}$ и $\text{TiC}_{0.28}$. Однофазные образцы состава $\text{TiC}_{0.42}$ и $\text{TiC}_{0.33}$ имеют нейтронограммы, аналогичные нейтронограмме образца $\text{TiC}_{0.47}$ (рис. 2, кривая а). Обработка нейтронограмм всех однофазных образцов $\text{TiC}_{0.47}\text{--TiC}_{0.33}$ методом полнопрофильного анализа показывает, что их кристаллическая структура описывается в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$, в которой атомы титана расположены в позициях $4b$, а атомы углерода статистически — в октаэдрических междоузлиях $4a$. На рис. 3 представлены экспериментальная, расчетная и разностная нейтронограммы карбида титана состава $\text{TiC}_{0.42}$, закаленного от температуры 1475 К. В табл. 2 приведены экспериментально наблюдаемые и расчетные интегральные интен-

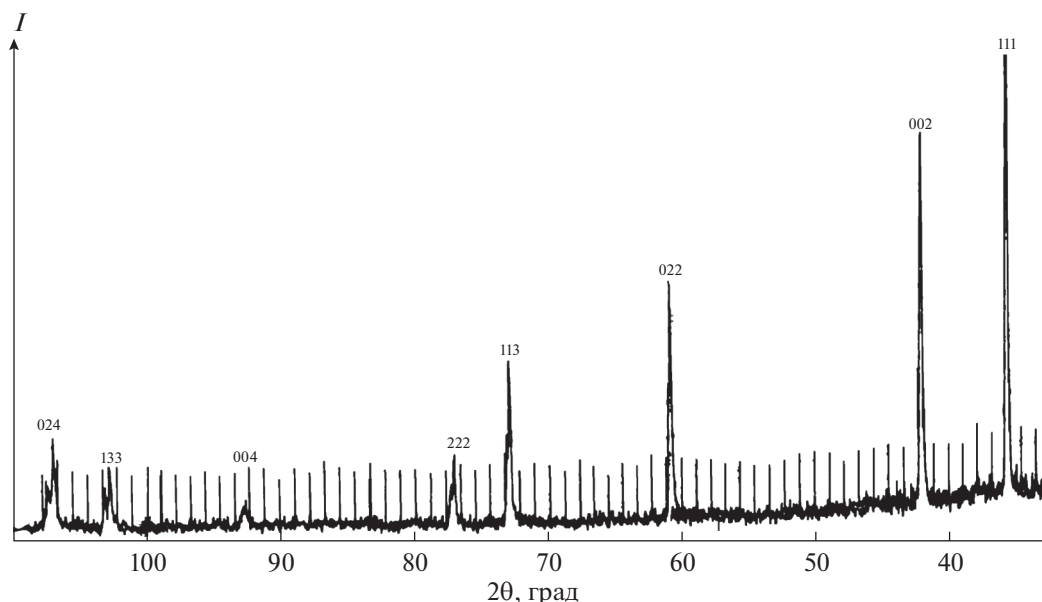


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{TiC}_{0.47}$ после закалки от температуры 1475 К. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

сивности дифракционных максимумов данного образца в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Абсолютная интенсивность пиков дифракции от плоскостей с четными индексами Миллера по сравнению с интенсивностью пиков от плоскостей с нечетными индексами Миллера настолько мала (например, $I(002)/I(111) = 0.000$), что они практически не видны на нейтронограмме. Эти результаты соответствуют данным работы [18], где после закалки от 1475 К карбид титана состава $\text{TiC}_{0.33}$ является δ -фазой с аналогичным распределением атомов Ti и C в решетке. Отметим, что фазовый состав образца $\text{TiC}_{0.28}$ после закалки не соответствует температуре 1475 К, так как, согласно равновесной фазовой диаграмме системы Ti–C, приведенной в работах [1–3, 17], при данной температуре

$\text{TiC}_{0.28}$ должен иметь фазовый состав $\beta\text{-Ti} + \delta$ -фаза. Такое несоответствие объясняется аллотропным превращением титана $\beta\text{-Ti} \xrightarrow{1160\text{ K}} \alpha\text{-Ti}$ [25] в ходе охлаждения образца от температуры 1470 К.

Представляло интерес оценить минимальное количество титана, обнаруживаемое на нейтронограмме. Для этой цели в цилиндрическую ванадиевую кассету размером $6 \times 60 \text{ мм}^2$ засыпали 6 г порошка однофазного карбида титана δ -фазы состава $\text{TiC}_{0.33}$, добавляя в него последовательно по 0.25 до 3 мас. % порошка чистого $\alpha\text{-Ti}$ марки ПТЭМ и каждый раз снимая нейтронограмму. При этом начиная с 2 мас. % Ti на нейтронограмме при угле Брэгга $2\theta = 27^\circ 52'$ появляется намек на дифракционный максимум с индексами Мил-

Таблица 1. Химический и фазовый состав исследуемых образцов после резкого охлаждения от 1475 К и ступенчатого отжига

№	Химический состав, x	После закалки от 1475 К		После ступенчатого отжига			
		фазовый состав	параметр решетки, a , Å; $\Delta a = \pm 0.002$	фазовый состав	состав образовавшейся δ' -фазы, x'	структурная формула δ' -фазы	параметр решетки δ' -фазы
1	$\text{TiC}_{0.47}$	δ	4.316	$\alpha\text{-Ti} + \delta'$	0.49 ± 0.02	$\text{Ti}_2\text{C}_{0.98}$	8.632
2	$\text{TiC}_{0.42}$	δ	4.320	$\alpha\text{-Ti} + \delta'$	0.44 ± 0.03	$\text{Ti}_2\text{C}_{0.88}$	8.646
3	$\text{TiC}_{0.33}$	δ	4.325	$\alpha\text{-Ti} + \delta'$	0.38 ± 0.03	$\text{Ti}_2\text{C}_{0.76}$	8.648
4	$\text{TiC}_{0.28}$	$\delta + \alpha\text{-Ti}$	4.328 $a = 2.950$, $c = 4.679$ [25]	$\alpha\text{-Ti} + \delta'$	0.33 ± 0.03	$\text{Ti}_2\text{C}_{0.66}$	8.654

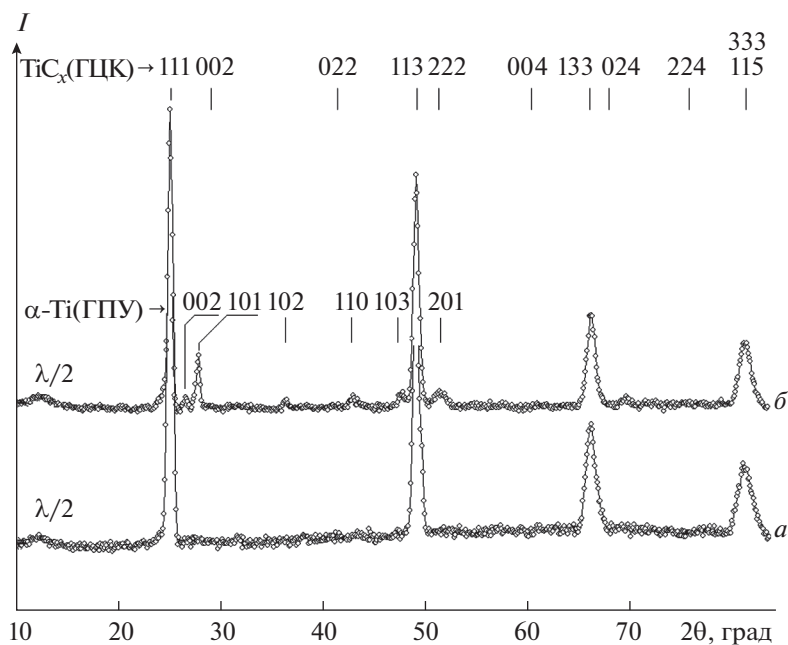


Рис. 2. Нейтронограммы образцов $\text{TiC}_{0.47}$ (а) и $\text{TiC}_{0.28}$ (б) после закалки от температуры 1475 К. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера отражающих плоскостей, соответствующих δ -фазе и α -Ti. $\lambda/2$ — отражение второго порядка от плоскости (111), которое составляет 1.5% от интенсивности основного максимума.

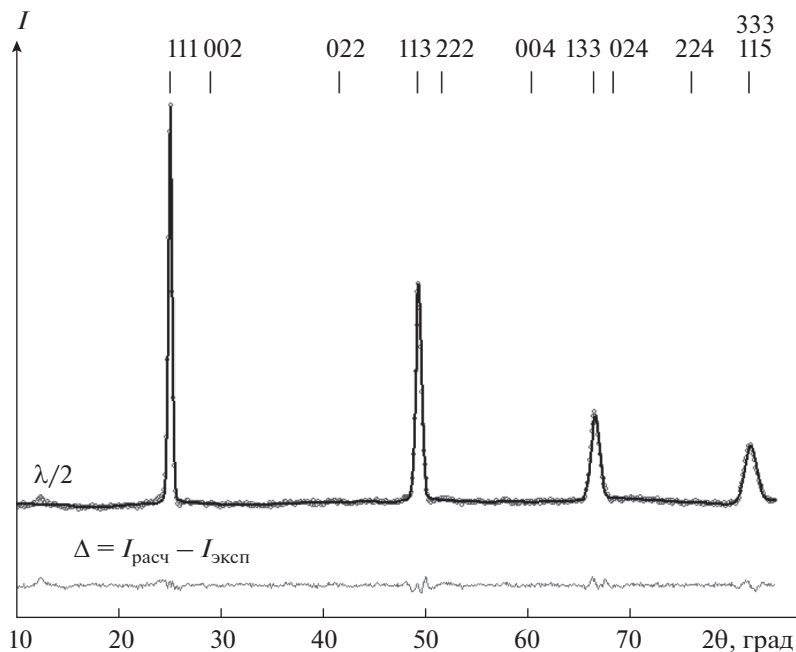


Рис. 3. Нейтронограммы карбида титана $\text{TiC}_{0.42}$, закаленного от температуры 1470 К: точки — экспериментальная, сплошная линия — расчетная в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера hkl в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

лера (101) от гексагональной решетки α -Ti, который при содержании 3 мас. % приобретает вид явного дифракционного максимума. Можно сделать

вывод о том, что нижний предел обнаружения α -Ti составляет менее 3 мас. %. Следовательно, нижняя граница области гомогенности ГЦК δ -фазы TiC_x ,

закаленного от температуры 1475 К, лежит при составе $x = 0.33$ с ошибкой обнаружения чистого α -Ti менее 3 мас. %.

Полученный результат и его сравнение с данными работы [1] позволяют сделать вывод о том, что если для получения ГЦК карбида титана TiC_x стехиометрического или вблизи стехиометрического состава методом спекания необходима температура $T \geq 1775$ К, то для получения ГЦК δ -фазы TiC_x на нижней границе области гомогенности достаточно температуры 1475 К.

Возникает вопрос стабильна ли высокотемпературная ГЦК δ -фаза TiC_x на нижней границе области гомогенности в термодинамически равновесном состоянии? Для ответа на данный вопрос образцы $\text{TiC}_{0.33}$ – $\text{TiC}_{0.47}$ подвергали гомогенизирующему ступенчатому отжигу при температурах 1270 + 1170 + 1070 + 970 + 870 + 770 К в течение 144 по 24 ч при каждой температуре. Индексирование нейтронограмм показывает, что после такого равновесного отжига δ -фаза образцов $\text{TiC}_{0.33}$ – $\text{TiC}_{0.47}$ распадается на чистый α -Ti (пр. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами решетки $a = 2.950$, $c = 4.679$ Å [25] и упорядоченную кубическую фазу δ' - Ti_2C_{2x} , описываемую в рамках пр. гр. $Fd\bar{3}m$, с параметром решетки $a \approx 2a_0$, где a_0 – параметр решетки исходной δ -фазы, $x' > x$ (рис. 4, табл. 1). Следовательно, однофазная кубическая неупорядоченная δ -фаза (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбида титана составов $\text{TiC}_{0.33}$ – $\text{TiC}_{0.47}$ является высокотемпературной, а при комнатной температуре после закалки от температуры 1475 К находится в метастабильном состоянии. В то же время следует отметить, что отжиг метастабильных δ -фаз составов $\text{TiC}_{0.33}$ – $\text{TiC}_{0.47}$ при температурах 875 $\rightarrow$ 725 $\rightarrow$ 675 $\rightarrow$ 625 К в течение 60 ч (по 15 ч при каждой температуре) не приводит к их распаду. Следовательно, метастабильная δ -фаза в интервале составов $\text{TiC}_{0.33}$ – $\text{TiC}_{0.47}$ устойчива при температурах $T \leq 800$ К и может быть использована для практических целей при этих температурах. Фазовый состав образцов после равновесного отжига также приведен в табл. 1. Как показывает нейтроно структурный анализ нейтронограммы образца $\text{TiC}_{0.33}$, после равновесного отжига с вычетом дифракционных отражений от α -Ti (рис. 5) кристаллической структуре упорядоченной ГЦК фазы (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) соответствует структурная формула δ' - $\text{Ti}_2\text{C}_{0.76}$ (химический состав $\text{TiC}_{0.38}$). В табл. 3 представлены структурные характеристики фазы δ' - $\text{Ti}_2\text{C}_{0.76}$. Согласно нейтронограммам, после равновесного отжига с уменьшением валового содержания углерода в исходной δ -фазе TiC_x количество выделившейся фазы α -Ti увеличивается (рис. 3). Судя по результатам обработки нейтронограмм образцов после равновесного отжига, содержание углерода в об-

Таблица 2. Экспериментально наблюдаемые и расчетные интегральные абсолютные интенсивности (в имп.) дифракционных максимумов в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ на нейтронограмме карбида титана $\text{TiC}_{0.42}$, закаленного от температуры 1475 К

№	hkl	2θ , град	$I_{\text{выч}}$	$I_{\text{эксп}}$
1	111	25.1	19221	19402
2	002	29.09	19	0.0
3	022	41.6	19	0.0
4	113	49.2	15634	15394
5	222	51.5	9	156
6	004	60.3	5	22
7	133	66.3	9130	9249
8	024	68.3	16	92
9	224	75.9	13	10
10	115	81.47	2174	2173
11	333	81.47	6523	6520

разовавшейся упорядоченной δ' -фазе уменьшается с уменьшением валового содержания углерода в исходной δ -фазе TiC_x (табл. 1). Согласно равновесной фазовой диаграмме системы Ti–C [17], это соответствует тому, что с понижением температуры и увеличением валового содержания углерода в образце также увеличивается содержание углерода в δ' -фазе и уменьшается количество α -Ti. Данный факт свидетельствует о том, что при понижении (изменении) температуры в режиме отжига 1270 + 1170 + 1070 + 970 + 870 + 770 К в течение 144 по 24 ч при каждой температуре равновесное массовое соотношение α -Ti и δ' -фазы устанавливается при различных температурах. Как показывает нейтроноструктурный анализ нейтронограмм образцов $\text{TiC}_{0.33}$ – $\text{TiC}_{0.47}$, после равновесного отжига с вычетом дифракционных отражений от α -Ti (рис. 5) кристаллической структуре упорядоченной ГЦК δ' -фазы (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) соответствует структурная формула δ' - $\text{Ti}_2\text{C}_{2x'}$ ($x' > x$), так как выделение α -Ti приводит к увеличению содержания углерода в карбидной фазе. На нейтронограммах δ' -фаз образцов (рис. 4) обращает на себя внимание увеличение интенсивности и уменьшение полуширины сверхструктурного отражения (111) от δ' -фазы с уменьшением содержания углерода в образцах. Это свидетельствует о том, что δ' -фазы, находящиеся в равновесии с α -Ti, имеют различный состав, разную степень дальнего порядка и различный размер антифазных доменов. Степень дальнего порядка в δ' -фазах определяли по формуле [26]:

$$\eta = \frac{p - x'}{1 - v}, \quad (1)$$

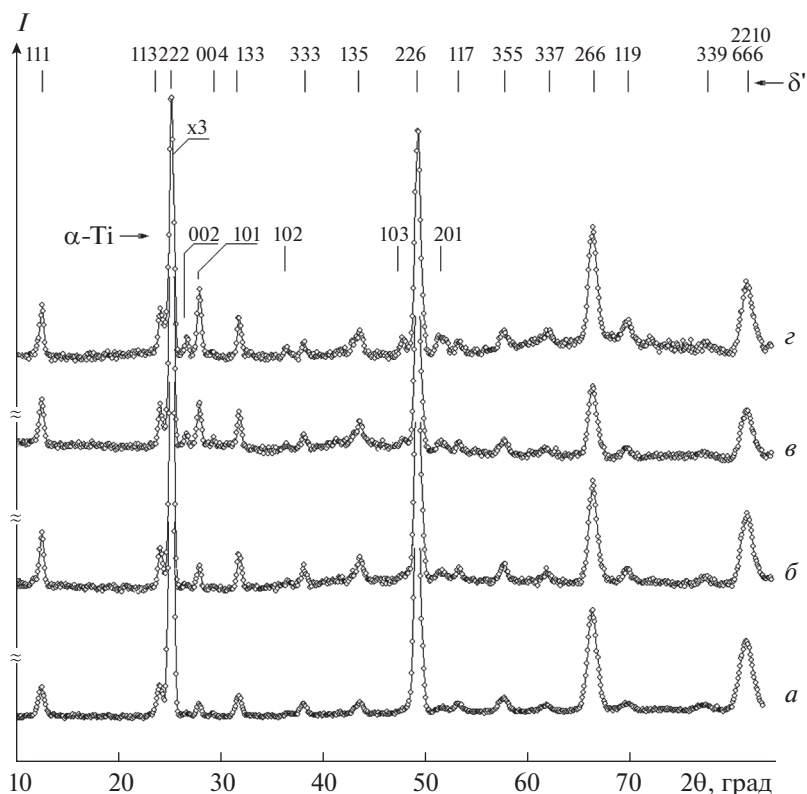


Рис. 4. Нейтронограммы после ступенчатого равновесного отжига при температурах 1375 + 1275 + 1175 + 975 + 875 + 775 К (по 24 ч при каждой температуре): а – $\text{TiC}_{0.47}$; б – $\text{TiC}_{0.42}$; в – $\text{TiC}_{0.33}$; г – $\text{TiC}_{0.28}$.

где x' – содержание углерода в атомном отношении в δ' -фазе, v – относительная доля узлов подрешетки 16с: $v = N_1/(N_1 + N_2)$, N_1 и N_2 – число (кратность) узлов подрешеток 16с и 16d соответственно; $p = n/N_1$ – степень заполнения октаэдрических междоузлий 16с с количеством атомов n в данных октаэдрических междоузлиях. Степени дальнего порядка δ' -фаз, наблюдаемые после равновесного отжига, и ожидаемые максимально возможные значения представлены на рис. 6. Как видно из рис. 6, при большом содержании углерода в стабильной δ' -фазе экспериментально наблюдаемая степень дальнего порядка значительно меньше, чем ожидаемая максимальная. Это расхождение, уменьшаясь с понижением содержания углерода в δ' -фазе, при $x = 0.33$ исчезает. По-видимому, чем больше углеродных вакансий в октаэдрических междоузлиях карбида титана TiC_x , тем больше диффузионная подвижность атомов углерода. Это приводит к тому, что чем меньше содержание углерода (больше углеродных вакансий) в TiC_x , тем быстрее наступает упорядоченное состояние с максимальной степенью дальнего порядка при отжиге.

По полуширине на половине сверхструктурного максимума (111) определили также размеры

антифазных доменов (АФД) в δ' -фазах по формуле Шеррера [27]:

$$D = 0.94\lambda/b\cos\theta, \quad (2)$$

где λ – длина волны нейтронов, β – полуширина на половине сверхструктурного максимума (111) с учетом аппаратного уширения в радианах, θ – угол Брэгга.

Величину β определяли согласно [27] по формуле:

$$\beta = \frac{1}{2}(B - b + \sqrt{B(B - b)}), \quad (3)$$

где B – полуширина на половине сверхструктурного максимума, b – инструментальное уширение, которое находят экстраполяцией к угловому положению сверхструктурного максимума (111) полуширин структурных отражений отожженных образцов. Инструментальное уширение $b = 8.5 \times 10^{-3}$ рад. Результаты определения размеров АФД в зависимости от содержания углерода в δ' -фазе представлены на рис. 7, из которого видно, что с уменьшением содержания углерода в δ' -фазе размер АФД нелинейно увеличивается. Это, по-видимому, связано с увеличением степени дальнего порядка с уменьшением содержания углерода в δ' -фазе. Установленная температурная зависимость нижней границы области гомогенности

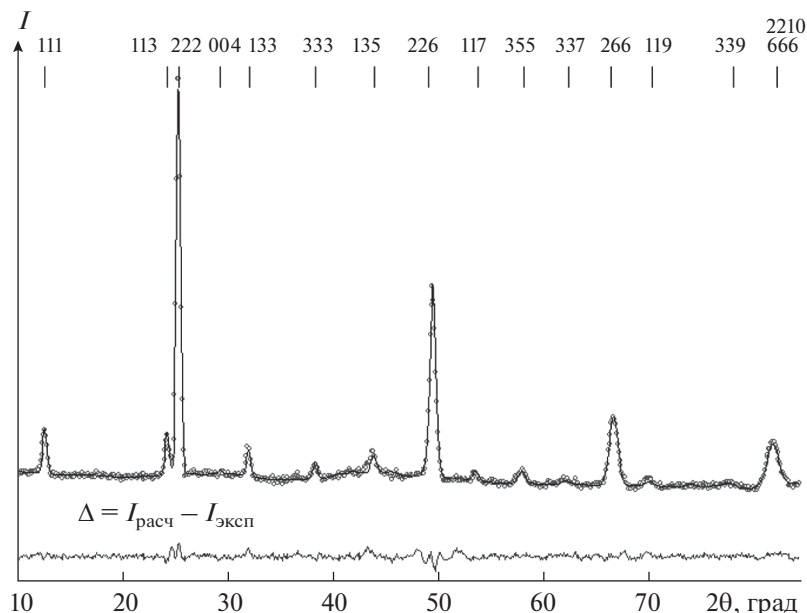
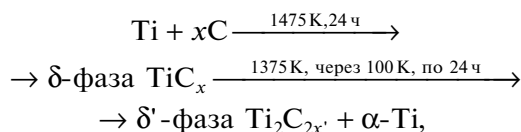


Рис. 5. Нейтронограмма карбида титана состава $\text{TiC}_{0.38}$ после вычета дифракционных отражений от чистого $\alpha\text{-Ti}$ ($\delta'\text{-Ti}_2\text{C}_{0.76}$ фазы) после ступенчатого отжига при температурах 1070 + 970 + 870 + 770 К (по 24 ч при каждой температуре).

равновесной упорядоченной ГЦК фазы $\delta'\text{-Ti}_2\text{C}_{2x}$ близка к данным о температурной зависимости состава нижней границы δ' -фазы на равновесной фазовой диаграмме системы Ti-C , построенной на основе расчетов методом функционала параметров порядка [17].

Следует отметить, что в исследованном интервале концентраций нестехиометрической ГЦК фазы $\delta\text{-TiC}_x$ ($x = 0.33\text{--}0.42$) при ступенчатом равновесном отжиге наблюдается ее распад на упорядоченную фазу $\delta'\text{-Ti}_2\text{C}_{2x}$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и $\alpha\text{-Ti}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$), который сопровождается расслоением фаз в образце цилиндрической формы. При этом наблюдается образование чистой тонкой пленки $\alpha\text{-Ti}$ с металлическим блеском на поверхности образца цилиндрической формы. На

торцах образцов не наблюдалось образования чистого титана. Образование δ -фазы TiC_x с содержанием углерода $x = 0.33\text{--}0.47$ и распад после ступенчатого отжига можно представить следующей схемой:



где $x' > x$. Толщина слоя Ti на поверхности цилиндрического образца зависит от общего количества образца, и при количестве образца $\text{TiC}_{0.33}$ 10 г она составляет 200 мкм. Наблюдаемый эффект разделения фаз хорошо известен в металлургии под названием “зональная ликвация” [28].

Таблица 3. Структурные характеристики кубической упорядоченной $\delta'\text{-Ti}_2\text{C}_{0.76}$ фазы карбида титана $\text{TiC}_{0.38}$ в рамках пр. гр. $Fd\bar{3}m$

Атом	Позиция	Координаты			Заселенная атомами часть позиций, n	Δn
		x	y	z		
Ti	32e	0.248	0.248	0.248	32	
C	16c	0	0	0	11.4	0.06
C	16d	1/2	1/2	1/2	1.1	0.06

$$B_{\text{эф}} = 0.88 \pm 0.06 \text{ \AA}^2; R_p = 3.2; R_{wp} = 4.1; R_{Br} = 4.9\%; \chi^2 = 5.5$$

Примечание. B – тепловой фактор, обусловленный тепловыми колебаниями атомов. R_p , R_{wp} , R_{Br} , χ^2 – факторы недовольности определения кристаллической структуры по полному профилю, по весам каждой точки, по интенсивностям брэгговских максимумов, качество подгонки соответственно.

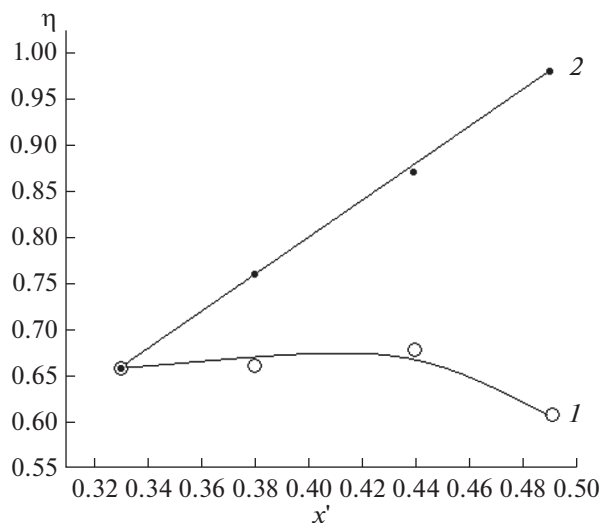


Рис. 6. Зависимости степени дальнего порядка от содержания углерода в δ' -фазе: 1 – степень дальнего порядка, определенного по нейтронограмме, 2 – ожидаемая максимальная степень дальнего порядка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен ряд составов карбида титана TiC_x на нижней границе области гомогенности ($\text{TiC}_{0.33}$ – $\text{TiC}_{0.47}$) методом порошковой металлургии при температуре 1475 К, которая гораздо ниже температуры образования стехиометрического ГЦК карбида титана (1775 К).

Проведено нейтронографическое исследование фазовых превращений на нижней границе области гомогенности кубического карбида титана TiC_x . Показано, что путем закалки от температуры 1475 К можно получить метастабильную неупорядоченную ГЦК δ -фазу карбида титана в интервале составов $\text{TiC}_{0.33}$ – $\text{TiC}_{0.47}$. Установлено, что кристаллическая структура высокотемпературной метастабильной δ -фазы в интервале составов $\text{TiC}_{0.33}$ – $\text{TiC}_{0.47}$ стабильна при температурах $T \leq 800$ К, что позволяет использовать ее на практике при этих температурах. Нижняя граница области гомогенности стабильной однофазной упорядоченной кубической δ' -фазы лежит при составе $\text{TiC}_{0.49 \pm 0.02}$ (структурная формула δ' - $\text{Ti}_2\text{C}_{0.98}$). Ниже этого состава стабильная упорядоченная δ' -фаза составов $\text{Ti}_2\text{C}_{0.88}$, $\text{Ti}_2\text{C}_{0.76}$ и $\text{Ti}_2\text{C}_{0.66}$ наблюдается в равновесии с чистым α -Ti. Следовательно, нижняя граница области гомогенности упорядоченной стабильной δ' -фазы лежит при составе $\text{Ti}_2\text{C}_{0.66}$.

Обнаружено, что ступенчатый равновесный отжиг на нижней границе области гомогенности неупорядоченной ГЦК δ -фазы карбида титана TiC_x в интервале составов $x = 0.28$ – 0.47 при температурах 1270 + 1170 + 1070 + 970 + 870 + 770 К (по 24 ч при каждой температуре) приводит к рас-

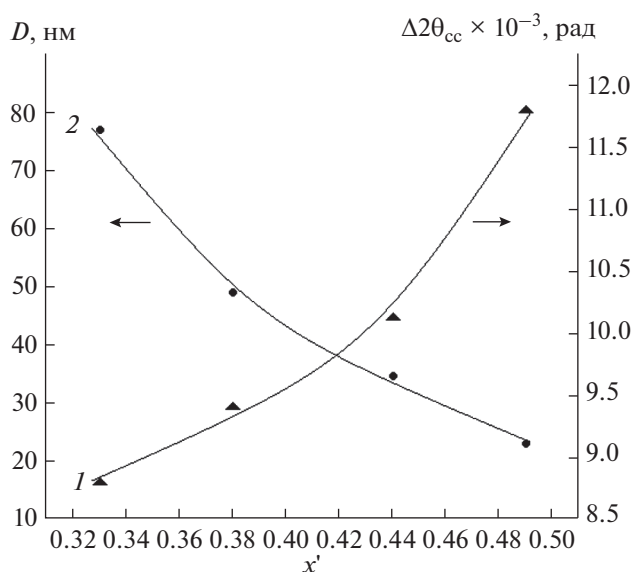


Рис. 7. Зависимости полуширины сверхструктурного отражения (111) на нейтронограмме δ' -фазы (1) и размера АФД от содержания углерода в δ' -фазе (2).

паду с образованием упорядоченной ГЦК δ' -фазы со структурной формулой δ' - $\text{Ti}_2\text{C}_{2x'}$, где $x' > x$, и чистого α -Ti. При этом на боковой поверхности образцов цилиндрической формы образуется чистая пленка α -Ti.

Впервые структурные характеристики упорядоченной δ' -фазы наблюдали и изучали при составах δ' - $\text{Ti}_2\text{C}_{0.98}$, δ' - $\text{Ti}_2\text{C}_{0.88}$, δ' - $\text{Ti}_2\text{C}_{0.76}$ и δ' - $\text{Ti}_2\text{C}_{0.66}$. В данной фазе степень дальнего порядка и размер АФД в равновесном состоянии увеличиваются с отклонением состава от стехиометрии Ti_2C .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта № Ф2-ФА-Ф119 фундаментальных исследований Академии наук Республики Узбекистан.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Том Л. Карбиды и нитриды переходных металлов / Пер. с англ. под ред. Гельда П.В. М.: Мир, 1974. 296 с.
2. Купарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.В. Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 216 с.
3. Peterson H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, processing and Applications. Noyes publications Westwood. New Jersey, 1996. 360 p.

4. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Ярусова С.В. Формирование износостойких композитных покрытий при электродуговой обработке в водных электролитах. М.: РИОР ИНФРА, 2018. 156 с.
5. Xiaoge G., Yong Zh., Guotao Zh. et al. // Int. J. Refrac. Met. Hard Mat. 2020. V. 93. P. 105342. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105342>
6. Yansheng G., Rong Tu., Takashi G. // Mater. Res. Bull. 2013. № 48. P. 2766. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.03.039>
7. Байриков И.М., Амосов А.П., Тюмина О.В. и др. // Вопросы челюстно-лицевой, пластической хирургии, имплантологии и клинической стоматологии. 2011. № 1–2. С. 23.
8. Björn W., Erick A.J.-A., Alexandra F. et al. // J. Alloys Compd. 2009. V. 479. P. 392.
9. Yu X.X., Weinberger C.R., Thompson G.B. // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 112. P. 318. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.10.038>
10. Fu Z., Koc R. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 17233. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.050>
11. Andrievski R.A. // Phys. Usp. 2017. V. 60. № 3. P. 276. [Андреевский Р.А. // Успехи физ. наук. 2017. Т. 187. № 3. С. 296.] <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.09.037972>
12. Li H., Ma Sh., Yu Zh. // Front. Phys. 2020. V. 8. P. 364. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.00364>
13. Kvashina T., Uvarov N., Ukhina A. // Ceramics. 2020. № 3. P. 306. <https://doi.org/10.3390/ceramics3030028>
14. Lipatnikov V.N., Gusev A.I. // Phys. Status Solidi B. 1999. V. 212. P. R11. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199903\)212:1<R11::AID-PSSB999911>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199903)212:1<R11::AID-PSSB999911>3.0.CO;2-T)
15. Zueva L.V., Gusev A.I. // Phys. Status Solidi. 1999. V. 41. № 7. P. 1032. [Зуева Л.В., Гусев А.И. // Физика тв. тела. 1999. Т. 41. Вып. 7. С. 1134.] <https://doi.org/10.1134/1.1130931>
16. Victor M. das Ch., Matheus P.P., Renan da S. G. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 791. P. 438.
17. Gusev A.I. // Phys. Usp. 2000. V. 43. № 1. P. 1. [Гусев А.И. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 1. С. 3.] <https://doi.org/10.1070/PU2000v043n01ABEH000647>
18. Хидиров И., Парниев А.С., Гетманский В.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 2/2. С. 42.
19. Serebrennikova P.C., Komarov V.Yu., Sukhikh A.S. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 682. [Серебренникова П.С., Комаров В.Ю., Сухих А.С. и др. // Журн. структур. химии. 2021. V. 62. № 5. С. 734.] <https://doi.org/10.1134/S0022476621050048>
20. Dawidowski J., Granada J.R., Santisteban J.R. et al. // Experimental Methods in the Physical Sciences. 2013. V. 44. P. 471. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398374-9.09989-7>
21. Цукерман С.А. Порошковые и композиционные материалы. М.: Наука, 1975. 128 с.
22. Шоюсупов Ш., Гетманский В.В., Хидиров И. и др. // Проблем энергетика и информатики. 2002. № 2. С. 11.
23. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. СПб.: СПбГУ, 2016. 67 с.
24. Липсон Г., Стил Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972. 384 с.
25. Корнилов И.И. Титан. М.: Наука, 1975. 308 с.
26. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 312 с.
27. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронооптический анализ. М.: МИСИС, 1994. 358 с.
28. Сапунов С.В. Основы материаловедения. СПб.: СПбГИЭУ, 2010. 155 с.