

**$Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ QOTISHMALARIDA ATOMLARNING O‘RTACHA
KVADRATIK SILJISHLARINI NEYTRONLAR DIFRAKTSIYASI
METODI BILAN ANIQLASH**

¹Irisali Xidirov, ²Ibrayim Jumabayevich Jaksimuratov, ³Vyacheslav Vasilevich
Getmanskiy

¹O‘zR FA Yadro fizikasi instituti professori

²O‘zR FA Yadro fizikasi instituti 3-bosqich tayanch doktoranti

³O‘zR FA Yadro fizikasi instituti kichik ilmiy xodimi

¹E-mail: khidirovi@yandex.ru

²E-mail: i.jaksimuratov@mail.ru

³E-mail: getman-vv@yandex.com

Annotatsiya: Ushbu ishda biz neytronlar difraktsiyasi metodidan foydalangan holda tarkibiy elementlarning kontsentratsiyasining nisbati har xil bo‘lgan $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ qotishmalarining kristal tuzilishi va mikroqattiqligi o‘rganildi. Komponentlar tarkibining keng o‘zgaruvchan nisbatlarida neytronlar difraktsiyasi metodidan foydalangan holda qotishmalar $Fm\bar{3}m$ fazoviy guruhda tavsiflangan tamonlari markazlashgan kub kristalli tuzilishga ega ekanligi ko‘rsatildi, bu yerda Ti va Mo atomlari o‘zaro almashinib statistik 4b pozitsiyalarda, C va N atomlari bo‘lsa o‘zaro almashinib statistik holda 4a pozitsiyalarda joylashgan. $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ qotishmalarining kristal panjarasidagi atomlarning o‘rtacha kvadratik siljishlari neytronlar difraktsiyasi metodi bilan va ularning mikroqattiqligi aniqlandi.

Kalit so‘zlar: $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ suqilma qotishmalari, neytronogramma, o‘rtacha kvadratik siljishi, mikroqattiqlik.

DETERMINATION OF THE ROOT-MEAN-SQUARE DISPLACEMENT OF ATOMS IN $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_z$ ALLOYS BY NEUTRON DIFFRACTION

¹Irisali Khidirov, ²Ibrayim Jumabayevich Jaksimuratov, ³Vyacheslav Vasilevich
Getmanskiy

¹Professor Institute of Nuclear Physics AS RUz

²PhD student 3rd-year Institute of Nuclear Physics AS RUz

³Junior Researcher Institute of Nuclear Physics AS RUz

¹E-mail: khidirovi@yandex.ru

²E-mail: i.jaksimuratov@mail.ru

³E-mail: getman-vv@yandex.com

Abstract: *In this work, we studied the crystal structure and microhardness of $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_z$ interstitial alloys in massive samples with different concentration ratios of constituent elements using neutron diffraction. It has been shown that alloys with widely varying ratios of component contents have a face-centered cubic crystal structure, described within the space group $Fm\bar{3}m$, where the Ti and Mo atoms are mutually substituted and statistically located in the 4b positions, and the C and N atoms are mutually substituted and statistically located in the octahedral positions 4a. The root-mean-square displacement of atoms in the crystal lattice of $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_z$ alloys and their microhardness were determined using the neutron diffraction method.*

Key words: *Interstitial alloys $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_z$, neutron diffraction pattern, root-mean-square displacement, microhardness.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОГО СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В СПЛАВАХ $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_z$ МЕТОДОМ НЕЙТРОНОГРАФИИ

¹Ирисали Хидиров, ²Ибрайим Жумабайевич Жаксимуратов, ³Вячеслав
Васильевич Гетманский

¹Профессор Института ядерной физики АН РУз

²Базовый докторант 3-курса Института ядерной физики АН РУз

³Младший научный сотрудник Института ядерной физики АН РУз

¹E-mail: khidirovi@yandex.ru

²E-mail: i.jaksimuratov@mail.ru

³E-mail: getman-vv@yandex.com

Аннотация: В настоящей работе изучали методом нейтронографии кристаллическую структуру и микротвердость сплавов внедрения $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ в массивных образцах с различным соотношением концентрации составляющих элементов. Показано, что сплавы при широких различных соотношениях содержаний компонентов имеют гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру, описываемую в рамках пространственной группе $Fm\bar{3}m$, где атомы Ti и Mo взаимозамещены и статистически расположены в позициях 4b, а атомы C и N взаимозамещены и расположены в октаэдрических позициях 4a. Методом нейтронографии определили среднеквадратичное смещение атомов в кристаллической решетке сплавов $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ и их микротвердость.

Ключевые слова: Сплавы внедрения $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$, нейтронограмма, среднеквадратичное смещение, микротвердость.

Введение

Сплавы карбонитридов переходных металлов хорошо известны своими превосходными свойствами, такими как высокая твердость и износостойкость, высокая температура плавления и хорошая химическая инертность. Известно, что гранецентрированный кубический карбид титана TiC и нитрид титана TiN переменного состава благодаря таким свойствам, как высокие твердость, температура плавления, коррозионная стойкость в агрессивной среде широко применяются в современной технике,

промышленности и медицине [1-5]. В последнее время стало известно, что на тонких пленках замена части атомов Ti нитрида титана TiN на атомы Mo существенно повышает его механические свойства, коррозионную стойкость в агрессивной среде [6, 7]. Цель данной работы является определение кристаллической структуры и среднеквадратичного смещения атомного комплекса методом дифракции нейтронов в сплавах $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$.

Литературный обзор

В работе [8] показано, что используя *ab initio* расчеты методом функционала плотности с увеличением концентрации валентных электронов за счет Mo в покрытии сплавов $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ существенно повышаются механические свойства и коррозионную стойкость в агрессивной среде. Для прогнозирования прочностных свойств материалов большое значение имеет среднеквадратичное смещение (СКС) атомов ($\overline{u^2}^{\frac{1}{2}}$) в решетке. Полные СКС атомов в сплавах состоят из суммы амплитуды тепловых колебаний (динамических) и среднеквадратичных статических смещений атомов в решетке [9]. Определение среднеквадратичного смещения атомов в кристаллической решетке представляет, как научный, так и практический интерес для конструкционного материала $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ переменного состава. Величину СКС можно определить из анализа экспериментальных интенсивностей дифракционных максимумов на рентгенограмме [10] и нейтронограмме кристаллов с кубической структурой [11]. Методика определения СКС по тепловому 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 поглощение во много раз меньше, чем для рентгеновских лучей и их влияниями можно пренебречь [9].

Методология исследования

Образец составов $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ приготовили методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [12] сжигая брикет состава $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ в бомбе постоянного давления в атмосфере азота, аналогично работе [13]. Смесь порошков Ti, Mo и C тщательно перемешивали на агатовой ступке не менее 4 ч. Средний размер частиц порошков $\bar{r}=40$ мкм. После тщательного перемешивания порошков на агатовой ступке приготовили цилиндрический брикет под ручным прессом. Затем брикет сжигали в атмосфере азота. Далее образцы подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 2600 К в течение 8 ч. и охлаждали вместе с печью. После гомогенизирующего отжига все образцы однофазны, однородны по составу и имеют структуру типа NaCl (пространственная группа - пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Полученные образцы представляли собой спеченными сплавами. Химический состав синтезированных образцов определили методом химического анализа. Точность химического анализа составляет 0.3%. Микротвердость по Виккерсу измеряли на полированных образцах при комнатной температуре на приборе Microhardness HVS-1000A с нагрузкой на индентор 1000 Н и выдержкой 10 с. Для каждого образца было проведено 20 испытаний на микротвердость и получены среднее значение. Нейтронограмму каждого полученного образца (помещенного в тонкий ванадиевый цилиндр размером 6×80 мм) получена в результате сканирования с шагом 6' при комнатной температуре на нейтронном дифрактометре ДН-500, установленном на тепловой колонне ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУз ($\lambda = 1.085$ Å) [14]. При комнатной температуре нейтронограммы $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ снимали по

три раза для исключения случайных ошибок проводили количественное сравнение интенсивностей дифракционных максимумов нейтронограмм каждого образца. Нейтронограммы обрабатывали методом полнопрофильного анализа Ритвельда [15], предложенным Международным Союзом Кристаллографов с использованием программы FullProf 2019 [16]. СКС атомов в сплаве определили, как линейным, так и нелинейным методами наименьших квадратов.

Анализ и результаты

Согласно нейтронограммам, при комнатной температуре образцы $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_z$ имели структуру типа NaCl (рис. 1), где атомы азота и углерода статистически распределены по октаэдрическим междоузлиям атомов матрицы. Анализ нейтронограмм карбонитридов, снятых при изменении концентраций атомов показал, что при этом структурных изменений не происходят. Результаты расчетов представлены в табл. 1. Наблюдается лишь увеличение интенсивностей дифракционных максимумов из-за уменьшения значения теплового фактора Дебая-Валлера.

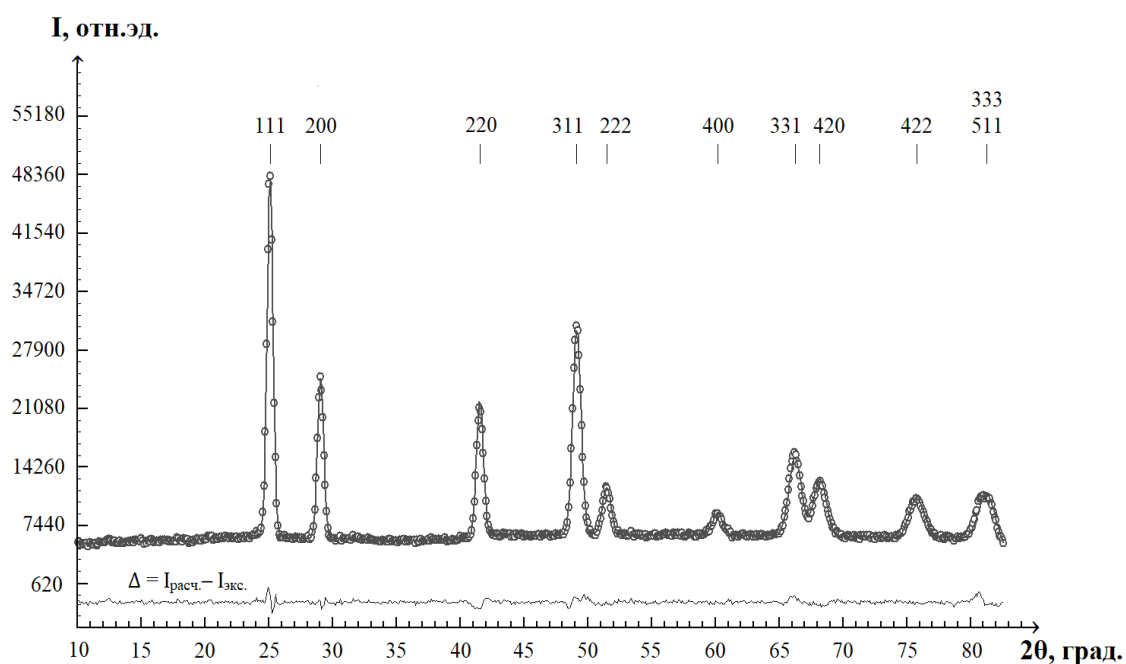


Рис. 1. Нейтронограмма $\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ сплав (точки - эксперимент, сплошная линия – расчет, Δ -разность экспериментальных

и расчетных значений интенсивностей). Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера отражающих плоскостей.

Таблица 1

Структурные характеристики сплава $\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3}$, в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

№	Атом	Позиция	Координаты			Степень занятости позиции, n	Δn
			x	y	z		
1	Ti	4 (b)	0	0	0	2.8	0.07
2	Mo	4 (b)	0	0	0	1.2	0.05
3	C	4 (a)	0.5	0.5	0.5	2.8	0.03
4	N	4 (a)	0.5	0.5	0.5	1.2	0.03
$R_B = 1.88\%$; $R_F = 1.10\%$; $a = 4.320 \pm 0.001 \text{ \AA}$							

Простые формы структурных факторов кристаллической решетки со структурой типа NaCl позволяют очень легко определить из нейтронограммы значение СКС атомов [9]. Результаты обработки нейтронограмма приведены в табл. 2.

Таблица 2

Факторы недостоверности определения кристаллической структуры, постоянная решетки (a), нейтронографическая плотность (ρ) образцов $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_z$

№	Образец	Параметры Ритвельда			
		Нейтронографические исследование, $\lambda = 1.085 \text{ (\AA)}$			
		$R_B (\%)$	$R_F (\%)$	$a \text{ (\AA)}$	$\rho \text{ (г/см}^3\text{)}$
1	$\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}_{0.70}\text{N}_{0.30}$	1.88	1.10	4.32	6.138
2	$\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}_{0.84}\text{N}_{0.16}$	1.34	0.69	4.33	6.074
3	$\text{Ti}_{0.90}\text{Mo}_{0.10}\text{C}_{0.90}\text{N}_{0.10} + \text{C}$ (3 масс. %)	4.76	3.56	4.32	5.344

Примечание. Факторы недостоверности определения структуры: R_B –, R_F – по Брэгговский пикам, по линии нейтронограммы, соответственно [15, 16].

Для поликристаллического образца цилиндрической формы экспериментально наблюдаемая интенсивность нейтронодифракционного максимума для кубического $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ карбонитридов определяется следующим выражением:

$$I_{\text{эксн.}} = KI_0 \exp \left(- \frac{16 \pi^2 \overline{u_{\Sigma^2}}}{3} \times \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (1)$$

где I_0 – расчетная интенсивность дифракционного максимума без учета теплового фактора $B = (8\pi^2 \overline{u_{\Sigma^2}}/3) \sin^2 \theta / \lambda^2$, K – коэффициент, зависящий от геометрии прибора и образца; $\overline{u_{\Sigma^2}}$ – усредненные полные (динамические плюс статические) СКС атомного комплекса $Ti_xMo_{1-x}C_yN_z$ карбонитридов:

$$\overline{u_{\Sigma^2}} = \overline{u_{d^2}} + \overline{u_{s^2}} \quad (2)$$

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 $\ln(I_{\text{эксн.}}/I_0)$ есть линейная функция от $\sin^2 \theta / \lambda^2$, так что построив график зависимости $\ln(I_{\text{эксн.}}/I_0)$ в функции $\sin^2 \theta / \lambda^2$, по наклону прямой можно определить тепловой фактор B , а затем $\overline{u_{\Sigma^2}}$. Графики

зависимости $\ln(I_{\text{эксн}}/I_0)$ от $\sin^2 \theta/\lambda^2$ для изучаемых $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_z$ карбонитридов при комнатной температуре представлены на рис. 2. Расчеты теплового фактора B по графикам проводили методом наименьших квадратов по наисильнейшим структурным отражениям с нечетными индексами Миллера hkl . Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Нами также определена микротвердость данных сплавов, результаты которой приведена в таблице 3. Из таблицы 3 видно, что чем меньше атомов СКС, тем больше микротвердость сплавов смещается в сторону увеличения содержания углерода. По видимому, это можно объяснить, тем в углеросодержащих сплавах больше ковалентная составляющая части сил межатомных взаимодействий [20].

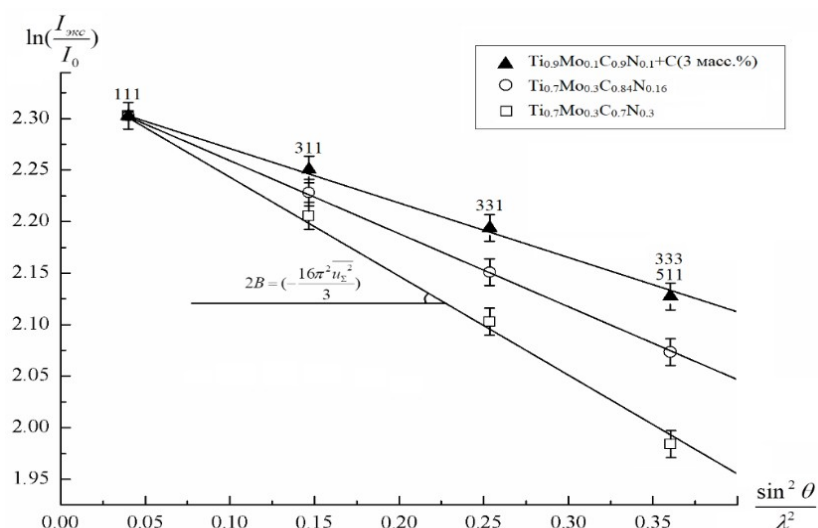


Рис. 2. Зависимость $\ln(I_{\text{эксн}}/I_0)$ от $\sin^2 \theta/\lambda$ для сплавов. Над точками проставлены индексы Миллера отражающих плоскостей hkl в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

Таблица 3

**СКС (в Å), параметр решетки (в Å) и микротвердости (в ГПа)
атомов тугоплавких сплавов**

№	Образец	Параметр решетки, a	$\sqrt{u_{\Sigma}^2}$	Микротвердость, H_V
---	---------	--------------------------	-----------------------	--------------------------

1	$\text{Ti}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{C}_{0.9}\text{N}_{0.1}+\text{C}$ (3 масс. %)	4.320 ± 002	0.094	46
2	$\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ [17]	4.330 ± 002	0.110	38
3	$\text{Ti}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{C}$ [17]	4.320 ± 003	0.101	33
4	$\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}_{0.84}\text{N}_{0.16}$	4.330 ± 002	0.119	23
5	$\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}_{0.70}\text{N}_{0.30}$	4.320 ± 001	0.141	21
6	$\text{TiC}_{0.50}\text{N}_{0.50}$ [18, 19]	4.302 ± 001	0.105	21
7	$\text{TiC}_{0.97}$ [9]	4.326 ± 002	0.084	31
8	$\text{TiN}_{0.96}$ [18]	4.226 ± 002	0.089	20

Выводы

Впервые проведено нейтронографическое исследование кристаллической структуры сплава $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_z$ с различными соотношениями компонентов в массивных образцах. Изучение кристаллической структуры и свойства этих сплавов с различными содержаниями компонентов позволяет получить новые материалы с улучшенными свойствами. Показано, что при разном соотношении содержаний атомов компонентов кристаллическая структура описывается в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$, в которых атомы металлов Ti и Mo взаимозамещены и статистически размещены в позициях $4b$, атома C и N взаимозамещены и расположены в октаэдрических окружениях атомов металлов в позициях $4a$. Путем измерения нейтронограмм $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_z$ карбонитридов при комнатной температуре определялись СКС атомов в кристаллической решетке. Установлено, что с изменением соотношения компонентов в $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_z$ по мере роста концентрации атомов C микротвердость сплава увеличивается существенно. Соответственно, эти сплавы могут быть использованы в инструментальной и высокотемпературной технике.

Работа выполнена при поддержке программы ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан № PP-4526.

Литература

1. Toth L. E. Transition Metal Carbides and Nitrides / Academic Press, New York.
– 1971. – P. 279.
2. Pierson H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications / Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA. – 1996. – P. 360.
3. Toyoda T., Sutou Y., Komiyama Sh. et al. Hardness and Wear Properties of Ti-Mo-C-N Film // Materials Transactions. – 2016. – Vol. 57. No. 3. – P. 362–367.
4. Xua J. L., Taoa S.C., Baoa L. Z. et al. Effects of Mo contents on the microstructure, properties and cytocompatibility of the microwave sintered porous Ti-Mo alloys // Mater. Sci. Eng. C. – 2019. – Vol. 97. – P. 156–165.
5. Yi B., Zhou Sh., Qiu Z. et al. The influences of pulsed bias duty cycle on tribological properties of solid lubricating TiMoCN coatings // Vacuum. – 2020. – Vol. 180. – P. 109552.
6. Komiyama Sh., Sutou Y. and Koike J. Effect of Nitrogen Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Mo-N Coating Films // Metal. Mater. Trans. A. – 2011. – Vol. 42a. – P. 3310-3315.
7. Jeon J. W., Hong S. G., Kim K. R. and Kim K. H. Synthesis and characteristics of new quaternary Ti–Mo–Si–N coatings by a hybrid coating system // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2008. – Vol. 26. – P. 140.
8. Sangiovanni D. G., Hultman L., Chirita V. Supertoughening in B1 transition metal nitride alloys by increased valence electron concentration // Acta Mater. – 2011. – Vol. 59. – P. 2121-2134.
9. Khidirov I. and Parpiev A. S. Separate determination of the amplitude of thermal vibrations and static atomic displacements in titanium carbide by neutron diffraction // Cryst. Reports. – 2011. – Vol. 56. – P. 470-474.
10. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей / М.: МГУ. – 1978. – С. 279.

11. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях / М.: Наука. – 1988. – С. 312.
12. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials / Moscow. Mashinostroenie-1. – 2007. – P. 567.
13. Gabbasov R. M., Salamatov V. G. Features of the thermal structure of reaction waves in the Ti - Mo – N₂ system // J. Phys.: Conf. Ser. – 2020. – Vol. 1459. – P. 012012.
14. Шоюсупов Ш. Гетманский В. В., Хидиров И. и др. Нейтронный дифрактометр, сопряженный с компьютером IBM-PC // Узбекский журнал проблемы энергетики и информатики. – 2002. – № 2. – С. 11.
15. Will G. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method of Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data / Springer Berlin, Heidelberg. – 2006. – P. 224.
16. Rietveld H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement // Acta Crystallographica. – 1967. – Vol. 22. – P. 151–152.
17. Khidirov I., Rakhmanov S. J., Parpiev A. S. Neutron diffraction study of the Ti_{1-x}Mo_xC alloy // J. Phys.: Conf. Ser. – 2022. – Vol. 2155. – P. 012010.
18. Хидиров И., Рахманов С. Дж. Концентрационная зависимость среднеквадратичного смещения атомов в карбонитриде титана TiC_xN_y // Альтер. энерг. и экол. – 2017. – № 13-15. – С. 68-76.
19. Cardinal S., Malchère A., Garnier V. et al. Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN based cermets for tools application // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2009. – Vol. 27. – P. 521–527.
20. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях / М. Наука. – 1988. – С. 310.