

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК В $\text{TiC}_{0.55}$

© А.В.Карпов, В.П.Кобяков

Институт структурной микрокинетики Российской академии наук,  
142432 Черниголовка, Московская обл., Россия  
(Поступило в Редакцию 6 октября 1995 г.  
В окончательной редакции 14 декабря 1995 г.)

1. Исследование фазового перехода порядок–беспорядок (П–Б) в нестехиометрическом карбиде титана проводилось неоднократно методом структурной нейтронографии [1,2], а также путем измерения электросопротивления [3], температуропроводности [4] и дилатации [5] при температурном сканировании образца. Однако до сих пор остаются недостаточно ясными вопросы, связанные с характером П–Б-перехода, с пониманием причин «размытости» этого перехода.

2. В данной работе использовался кварцевый dilatометр с механотронным датчиком, описанный в [5]. Чувствительность прибора —  $10^{-2} \mu\text{m}$ , относительная погрешность измерений — менее 3%. Методика проведения эксперимента была в основном такой же, как в [5], с некоторыми изменениями, описанными далее. Исследовался образец  $\text{TiC}_{0.55}$ , полученный по технологии [6]. Порядок его подготовки к измерениям был вполне аналогичен описанному в [4], а его размеры были  $5 \times 5 \times 8 \text{ mm}$ , как у образцов в работе [5]. Аттестационные характеристики образца практически полностью соответствовали таковым для образцов работы [4]. Предварительно образец проходил упорядочивающую термообработку *in situ*: нагрев до 1100 К с последующим охлаждением до 700 К со скоростью 1 К/min.

3. Упорядоченный образец подвергался температурному сканированию со скоростью 10 К/min. При этом регистрировался дилатационный эндоэффект, соответствующий П–Б-переходу (рис. 1). Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с данными [5] и, судя по этим данным, дают величину дилатационного эффекта, близкую к максимальной для данного состава карбида.

Можно видеть, что переход осуществляется в некотором интервале температур. На рис. 1 выделены три области. В области 1 устойчива упорядоченная фаза (УФ), в области 2 устойчива разупорядоченная фаза (РФ). Между этими областями имеется переходная область 3, которая ограничена по абсциссе двумя критическими точками:  $T_x$  и  $T_{O-D}$ . В данном случае  $T_x = 850 \text{ K}$ ,  $T_{O-D} = 1045 \text{ K}$ . В переходной области присутствуют обе фазы  $\text{TiC}_{0.55}$ : УФ и РФ.

Представляло интерес исследование соотношения скорости подвода в систему тепла и скорости диффузионных переходов индивидуальных углеродных атомов и вакансий из положения упорядочения в хаотическое и обратно в пределах переходной области. Для этой цели dilatометрический эксперимент в тех же условиях, что на рис. 1, был выполнен с температурными задержками (рис. 2). Одна задержка была сделана при температуре 963 К, т.е. до достижения минимума на

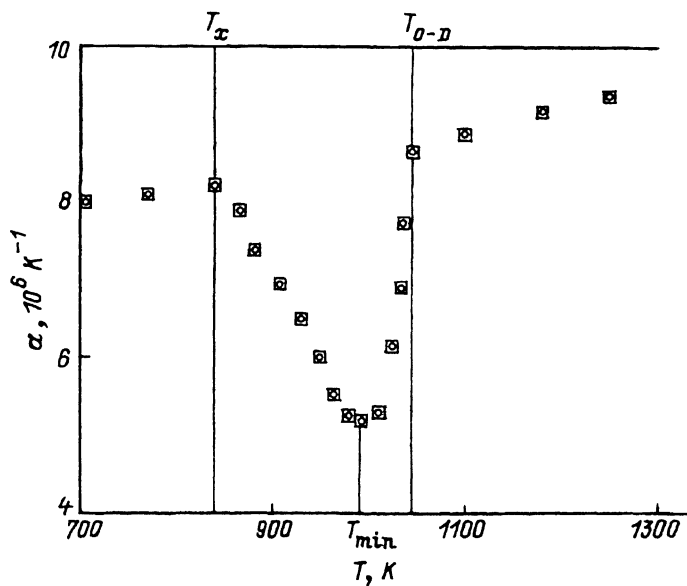


Рис. 1. Дилатограмма упорядоченной фазы  $\text{TiC}_{0.55}$ .

1 — область устойчивости упорядоченной фазы, 2 — область устойчивости разупорядоченной фазы, 3 — переходная область,  $T_x$  — первая критическая точка,  $T_{O-D}$  — вторая критическая точка (температура П-Б-перехода).

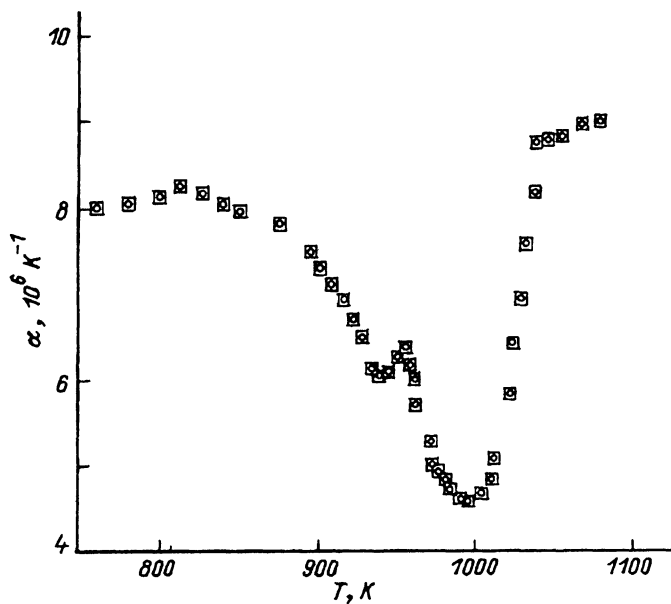


Рис. 2. Дилатограмма упорядоченной фазы  $\text{TiC}_{0.55}$  при сканировании со скоростью  $V = 10 \text{ K/min}$  с температурными задержками при  $T_1 = 963 \text{ K}$  и  $T_2 = 1023 \text{ K}$ .

Время задержки 2 h при каждой температуре.

дилатационной кривой, другая — при 1023 К, т. е. после минимума. Время задержек составляло 2 h. В течение времени задержки температура образца оставалась постоянной с точностью  $\pm 0.1$  К. Предварительно был выполнен повторный эксперимент без задержек, который показал хорошую воспроизводимость: полученная кривая практически совпала с кривой на рис. 1. Из данных рис. 2 видно, что задержка при 963 К вызывает искажение гладкой нисходящей ветви на кривой в переходной области. На этой ветви появляется небольшой пик. Можно полагать, что в обычных условиях дилатационного эксперимента (рис. 1) последовательный рост температуры предварительно упорядоченного образца (температурное сканирование) сдвигает равновесие УФ–РФ в сторону накопления РФ. Температурная задержка при  $T < T_{\min}$  на кривых рис. 2, когда значительная часть УФ еще сохраняется, приводит к частичному восстановлению равновесного состояния, характерного для области 1 (рис. 1). Этот релаксационный процесс, как уже отмечалось, характеризуется появлением дополнительного пика на нисходящей ветви кривой (рис. 2). Температурная задержка при  $T > T_{\min}$ , когда значительная часть УФ уже распалась, не приводит к каким-либо изменениям хода восходящей ветви кривой (рис. 2), так как по температурным условиям система близка к новому равновесному состоянию, характерному для области 2, в которой стабильна РФ. Сделанные наблюдения свидетельствуют о том, что в переходной области энергетическое состояние системы таково, что становится легко осуществимым перераспределение углеродных атомов и вакансий от состояния порядка к беспорядку и обратно. Следует также отметить, что по крайней мере для нестехиометрического карбида титана энергетические затраты на диффузионные перемещения в углеродной подрешетке, по-видимому, значительно ниже рассчитанных на основе модели связей [7].

#### Список литературы

- [1] Каримов И., Эм В.Т., Хидиров И., Латергаус И.С. Изв. АН УзССР. Сер физ.-мат. наук, 4, 81 (1979).
- [2] Moisy-Maurice V., Lorenzelli N., de Novion С.Н., Convert P. Acta Met. 30, 1769 (1982).
- [3] Власов В.А., Каримов Ю.С., Кустова Л.В. Изв. АН СССР. Неорганические материалы 22, 3, 231 (1986).
- [4] Емельянов А.Н. Теплофизика высоких температур 28, 2, 269 (1990).
- [5] Карпов А.В., Кобяков В.П., Черноморская Е.А. Неорганические материалы 31, 5, 655 (1995).
- [6] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. ДАН СССР 204, 2, 366 (1972).
- [7] Коваленко М.С., Огородников В.В., Роговой Ю.И., Крайний А.Г. Радиационное повреждение тугоплавких соединений. М (1979). 160 с.