

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. И. Алямовский, Б. В. Митрофанов, Ю. Г. Зайнулин, Г. П. Швейкин, Коэффициенты термического расширения карбонитридов титана, *ТВТ*, 1973, том 11, выпуск 3, 680–682

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 44.210.149.218

3 ноября 2024 г., 16:05:44



6. В. И. Федоров. Тр. МЭИ, вып. 63, 193, 1965.
7. A. G. Turnbull. Australian J. Appl. Sci., 12, 324, 1169.
8. А. А. Айвазов, А. С. Охотин, А. Ф. Гудев. Изв. вузов, Физика, 4, 128, 1971.
9. E. A. Densy, G. J. Derge. Trans. AIME, 227, 1034, 1963.
10. В. И. Федоров Тр. МЭИ, вып. 115, 41, 1972.
11. В. И. Федоров, В. И. Мачуев. Теплофизика высоких температур, 8, 912, 1970.
12. Б. М. Могилевский, А. Ф. Чудновский. Инж.-физ. ж., 7, 12, 23, 1964.
13. A. Sugawara. J. Appl. Phys., 36, 2375, 1965.
14. В. И. Федоров, В. И. Мачуев. Физика и техника полупроводников, 6, 173, 1972.
15. Оптические материалы для инфракрасной техники. «Наука», 1965.

УДК 546.829 21 171.1+546.824.21 261

## КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ КАРБОНИТРИДОВ ТИТАНА

*С. И. Алямовский, Б. В. Митрофанов, Ю. Г. Зайнуллин,  
Г. П. Швейкин*

Приводятся данные о коэффициентах линейного термического расширения  $\alpha_{cp}$  для ряда образцов кубического (типа NaCl) карбонитрида титана ( $TiC_xN_z$ ), сведения о которых в литературе отсутствуют. Величины  $\alpha_{cp}$  рассчитывались на основании температурных зависимостей периодов решетчатых периодов решетки. Методика измерения  $\alpha_{cp}$  ( $\Delta\alpha_{cp} = \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ ) приведена в [1]. Способы получения и аттестации образцов аналогичны [2]. Результаты исследований обобщены в табл. 1 и 2 и частично на рис. 1 и 2.

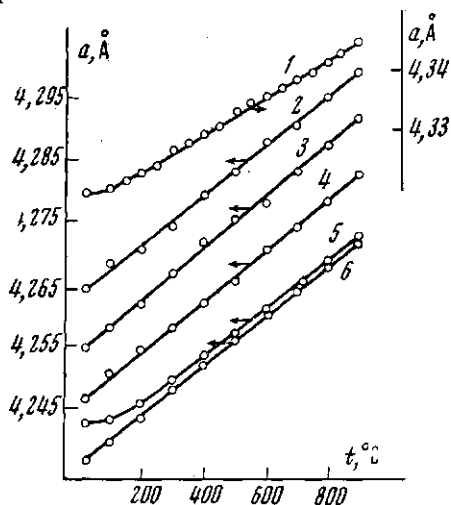


Рис. 1

Рис. 1. Температурные (25—900° С) зависимости периодов решетки некоторых образцов карбонитридов титана:

1 —  $TiC_{0,80}N_{0,12}$ ; 2 —  $TiC_{0,24}N_{0,65}$ ; 3 —  $TiC_{0,18}N_{0,26}$ ; 4 —  $TiC_{0,51}N_{0,45}$ ; 5 —  $TiC_{0,33}N_{0,24}$ ; 6 —  $TiN_{0,28}$

Рис. 2. Концентрационная зависимость  $\alpha_{cp}$  карбонитридов  $TiC_xN_z$  с

$$x + z = 0,95 - 0,97;$$

1 — x; 2 — z

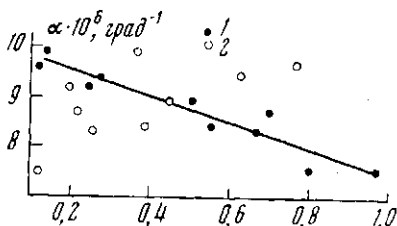


Рис. 2

В интервале 23—900° С изменения кристаллической структуры образцов карбонитридов титана не наблюдалось, а температурный ход периодов их решетки  $a$  в основном удовлетворительно описывался прямыми линиями.

В отличие от кубических (типа NaCl) оксикарбидов и оксинитридов элементарная ячейка  $TiC_xN_z$  при  $x + z < 1$  характеризовалась лишь незаполненными узлами в подрешетке неметаллов [2, 3]. Как видно из табл. 1, для образцов карбонитрида  $TiC_xN_z$  вне зависимости от значения суммы  $x + z$ , а следовательно, и изменения числа вакансий в подрешетке неметаллов величина  $\alpha_{cp}$  с увеличением содержания углерода убывает. Из сопоставления же некоторых препаратов  $TiC_xN_z$  и образцов  $TiC_xO_y$  с небольшим содержанием кислорода видно (см. табл. 2), что их величины  $\alpha_{cp}$  (при условии  $x + z \approx x + y$ ) мало отличаются друг от друга. Иная картина наблюдается при рассмотрении  $\alpha_{cp}$  препаратов  $TiC_xN_z$  и образцов  $TiC_xO_y$  с большим содержанием кислорода. Здесь также при ( $x + z \approx x + y \approx z + y$ )  $\alpha_{cp}$  карбонитрида заметно меньше  $\alpha_{cp}$  оксикарида и оксинитрида титана. Все это, очевидно, обусловлено «разрыхле-

Таблица 1

Некоторые характеристики образцов карбонитрида  $TiC_xN_z$ 

Состав	$x + z$	$\alpha, \text{ \AA}$ (23—25° С)	$\alpha_{\text{ср}} \cdot 10^4$ , град <sup>-1</sup>	Темпера- турный интервал, °С	$T_{\text{пл}}$ , °К	$E$ , гн/м <sup>2</sup>	$\theta$ , °К	$\sqrt{\bar{u}_{\text{дин}}^2}$	$\gamma/\beta^2$ , дин <sup>-1</sup>
$TiN_{0,98}$	0,96	4,2380	9,2	25—900	2810	400	720	0,065	2820
$TiC_{0,12}N_{0,77}$	0,89	4,2464	9,6	23—900	2960	390	690	0,068	2950
$TiC_{0,14}N_{0,37}$	0,51	4,2545	9,9	23—900	2610	380	585	0,083	3050
$TiC_{0,25}N_{0,20}$	0,45	4,2763	9,2	25—900	2810	400	595	0,083	2850
$TiC_{0,28}N_{0,63}$	0,91	4,2641	9,4	25—900	2750	395	695	0,067	2900
$TiC_{0,51}N_{0,45}$	0,96	4,2822	8,9	200—900	2900	410	730	0,064	2760
$TiC_{0,56}N_{0,39}$	0,95	4,2899	8,4	300—900	3070	440	750	0,062	2610
$TiC_{0,67}N_{0,28}$	0,93	4,3051	8,3	150—900	3110	440	745	0,063	2590
$TiC_{0,70}N_{0,22}$	0,92	4,3044	8,7	150—900	2970	420	730	0,064	2710
$TiC_{0,80}N_{0,12}$	0,92	4,3194	7,5	150—900	3440	495	785	0,061	2350
$TiO_{0,97}$	0,97	4,3250	7,5	25—900	3440	495	795	0,059	2370

Таблица 2

Сопоставление значений коэффициента термического линейного расширения ( $\alpha$ ) и числа частиц на элементарную ячейку ( $n_i$ )  $TiC_xN_z$ ,  $TiC_xO_y$  и  $TiN_zO_y$ -фаз

Состав	$x + y, x + z,$ $y + z$	$\alpha \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup>	$n_i$			
			$n_{Ti}$	$n_C$	$n_N$	$n_O$
$TiC_{0,56}N_{0,39}$	0,95	8,4	3,98	2,23	1,55	—
$TiC_{0,67}N_{0,28}$	0,93	8,3	3,99	2,67	1,04	—
$TiC_{0,89}O_{0,05}$	0,93	8,4	3,98	3,51	—	0,20
$TiC_{0,91}O_{0,05}$	0,96	8,2	3,96	3,61	—	0,20
$TiC_{0,55}O_{0,43}$	0,98	10,4	3,89	2,14	—	1,67
$TiN_{0,21}O_{0,75}$	0,96	10,6	3,65	—	2,74	0,77

нием» решетки  $TiC_xO_y$ - и  $TiN_zO_y$ -фаз (по сравнению с  $TiC_xN_z$ ) и увеличением ангармонизма колебаний ее составляющих в основном за счет появления крупных вакантных узлов в подрешетке металла [4]. Кроме того, немаловажную роль играет уменьшение межатомных взаимодействий в ряду  $TiC_x - TiN_z - TiO_y$  [5]. В случае карбонитридов титана преобладающее влияние на значения  $\alpha_{\text{ср}}$ , очевидно, оказывают  $Ti - C$ -взаимодействия. Наблюдается линейная зависимость  $\alpha_{\text{ср}} = f(x)$  даже при  $x + z \neq \text{const}$ . В то же время определенной закономерности между величинами  $\alpha_{\text{ср}}$  и  $z$  в  $TiC_xN_z$  проследить не удается (рис. 2).

Известно, что для изоструктурных соединений величина  $\alpha$  коррелирует с некоторыми физическими параметрами [6, 7]. В работах [1, 8] для кубических (типа NaCl) окислов, карбидов и нитридов металлов IVa — Va подгрупп были установлены соотношения, связывающие  $\alpha_{\text{ср}}$  с температурой плавления ( $T_{\text{пл}}$ , °К), модулем нормальной упругости ( $E$ , гн/м<sup>2</sup>) и характеристической температурой ( $\theta_D$ , °К)

$$\alpha \cdot T_{\text{пл}} = 2,58 \cdot 10^{-2}, \quad (1)$$

$$E = [4,62 \cdot 10^{-3} - (1,95 \cdot 10^{-8} / \alpha)]^{-1}, \quad (2)$$

$$\theta = 22,00 (\bar{A} \cdot V^{2/3} \alpha)^{-1/2}, \quad (3)$$

$\bar{A}$  — средневзвешенный атомный вес;  $V$  — атомный объем. Выражения (1) — (3) позволили оценить примерные величины  $T$ ,  $E$  и  $\theta$  для изученных образцов  $TiC_xN_z$  (табл. 1). Действительно, карбид и нитрид можно рассматривать как базовые составляющие, характер межатомного взаимодействия в которых в значительной степени находит свое отражение в образующихся карбонитридах. В табл. 1 приведены величины среднеквадратичных динамических смещений ( $\sqrt{\bar{u}_{\text{дин}}^2}$ ) структурных составляющих при 25° С и отношения  $\gamma/\beta^2$ , оцененные по формулам (4) [9] и (5) [10]

$$\bar{u}_{\text{дин}}^2 = 9h^2T/4\pi^2km\theta^2, \quad (4)$$

$$\gamma/\beta^2 = a \cdot \alpha / k, \quad (5)$$

где  $h$  и  $k$  — постоянные Планка и Больцмана;  $\gamma$  и  $\beta$  — коэффициенты ангармонической и гармонической составляющих сил межатомного взаимодействия. Как видно из табл. 1, величины  $\sqrt{\bar{u}_{\text{дин}}^2}$  и  $\gamma/\beta^2$  с увеличением содержания углерода в  $\text{TiC}_x\text{N}_z$  уменьшаются. Исключение составляют препараты  $\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  и  $\text{TiC}_{0,25}\text{N}_{0,20}$ , отличающиеся заметно большими значениями  $A_{\text{ср}}$  по сравнению с другими образцами карбонитридов.

Институт химии Уральского  
научного центра АН СССР

Поступило в редакцию  
5 VIII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Зайнулин, С. И. Алямовский, Г. П. Швейкин, П. В. Гельд. Теплофизика высоких температур, 9, 546, 1971.
2. Г. Д. Богомолов, Г. П. Швейкин, С. А. Алямовский, Ю. Г. Зайнулин, В. Д. Любимов. Неорган. матер., 7, 67, 1971.
3. В. С. Нешпор, Г. М. Климашич, В. П. Никитин. В сб. Тугоплавкие карбиды. «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 169.
4. С. И. Алямовский, Е. Н. Шетников, Г. П. Швейкин, П. В. Гельд. Изв. АН СССР, Неорган. матер., 5, 1210, 1969.
5. S. P. Denker. Nuclear Metal., 10, 57, 1964.
6. Н. Н. Сирота. В сб. Физика и физико-химический анализ, Изд. Моск. ин-та цвет. мет. и золота, № 30, вып. 1, 1957, стр. 138.
7. Ф. Новотный, И. Лаубе. В сб. Физико-химические исследования по металлургии редких металлов. Изд. иностр. лит., 1963, стр. 138.
8. С. И. Алямовский, Ю. Г. Зайнулин, В. А. Цхай, Г. П. Швейкин, П. В. Гельд. Неорган. матер., 1971.
9. Рентгенография в физическом металловедении (под ред. Ю. А. Багарецкого). Институт научн. и техн. инф. черп. и цветн. металлургии, Москва, 1961.
10. Г. С. Жданов. Физика твердого тела. Изд. МГУ, 1961, стр. 11.

УДК 536.71

#### МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОГО АРГОНА И ГРАНИЦА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

*В. П. Скрипов, В. Г. Байдаков, С. П. Проценко,  
В. В. Мальцев*

Пребывание молекулярной системы в метастабильном состоянии возможно благодаря существованию конечного потенциального барьера свободной энергии  $\Delta G = w$ , который обусловлен появлением в однородной системе неустойчиво равновесного зародыша новой фазы. В «чистых» условиях этот барьер преодолевается термофлуктуационным путем. Среднее время жизни метастабильного состояния  $\bar{\tau}$  или стационарную частоту образования зародышей  $I_1$  можно оценить по теории Фольмера — Зельдовича — Френкеля [1]. Однако эта теория нуждается в экспериментальной проверке.

При рассмотрении метастабильных состояний возникает вопрос о границе термодинамической устойчивости фазы относительно малых механических и термических возмущений. Для однокомпонентной системы эта граница (спинодаль) определяется условиями  $(\partial P / \partial v)_T = 0$ ,  $(\partial T / \partial s)_P = 0$  и может быть найдена из экспериментальных данных в стабильной и метастабильной областях [2].

В предлагаемой работе впервые приводятся экспериментальные данные по достижимому перегреву жидкого аргона, а также результаты исследования метастабильных состояний методом Монте-Карло. Опыты проводились со спектрально чистым аргоном. Вскипание наблюдалось в запаянном стеклянном капилляре диаметром  $\sim 1$  и длиной  $\sim 120$  мм, закрепленном по оси двух алюминиевых блоков. Верхний термостатирующий блок обеспечивал поддержание нужного давления в капилляре (давления насыщения). Для регистрации момента вскипания аргона блок имел продольную щель. Капилляр заполнялся таким количеством аргона, чтобы граница раздела жидкость — пар находилась в средней части верхнего блока. Перегрев осуществлялся в нижнем участке капилляра ( $V \sim 8$  мм<sup>3</sup>), помещенном в малый нагревательный блок. В переходной зоне между блоками капилляр имел перетяжку для предотвращения конвекционного переноса жидкости. Блоки термоизолировались друг от друга несколькими слоями слюды и помещались в пирексовую ампулу, которая уплотня-