

Влияние металлоида на структуры упорядочения карбида титана

© М.Ю. Ташметов, В.Т. Эм, Б.Н. Савенко*

Институт ядерной физики Академии наук Узбекистана,
702132 Ташкент, Узбекистан

* Объединенный институт ядерных исследований,
141980 Дубна, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 1 апреля 1997 г.)

Методами рентгенографии и нейтронографии исследовано влияние атомов кислорода, азота на образование промежуточной δ' -кубической (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) и δ'' -тригональной (пр.гр. $P\bar{3}121$) структур упорядочения карбида титана. В исследованных образцах $\text{TiC}_{0.545}\text{O}_{0.08}$, $\text{TiC}_{0.545}\text{N}_{0.09}$ атомы металла смещены из идеальных положений в направлении от вакансий к атомам металлоида. В промежуточной кубической фазе (δ') значения свободного параметра атомов титана в обоих образцах одинаковы, но отличаются от аналогичной величины в карбиде титана.

В нестехиометрических карбидах титана TiC_x ($x = 0.6-0.63$) наряду с разупорядоченной δ -фазой (структурный тип NaCl) существуют кубическая (δ' -фаза, пространственная группа $Fd\bar{3}m$) и тригональная (δ'' -фаза, пространственная группа $P\bar{3}121$) структуры упорядочения [1]. Особенностью фазовых превращений в карбиде титана является то, что после отжига в течение нескольких часов в области существования δ'' -фазы образуется более высокотемпературная δ' -фаза. Это связано с различием в роде фазовых переходов $\delta \rightarrow \delta'$ и $\delta \rightarrow \delta''$, которые являются фазовыми переходами второго и первого рода соответственно. Переход $\delta' \rightarrow \delta''$, соответствующий переходу в стабильное состояние, кинетически сильно заторможен. В монокарбиде титана тригональная δ'' -фаза была обнаружена после длительного охлаждения (1700 h) от 1870 до 770 K [2]. В [3] переход $\delta' \rightarrow \delta''$ экспериментально наблюдался после отжига при температуре 1023 K (120 h). В [4] показано, что примесь второго элемента внедрения (азот, водород) приводит к изменению температуры фазового перехода порядок–беспорядок $\delta' \rightarrow \delta$, что означает изменение свободной энергии δ' -фазы и, по-видимому, высоты барьера для перехода $\delta' \rightarrow \delta''$. В связи с этим представлялось интересным выяснить, как повлияет второй элемент внедрения из разных групп периодической системы (с атомными радиусами, отличными от атомных радиусов углерода) на образование δ' - (промежуточной) и δ'' -фазы.

В качестве второго элемента выбраны азот и кислород. Атомные радиусы азота, кислорода и углерода составляют 0.74, 0.66 и 0.77 Å соответственно.

Цель данной работы исследовать вышеуказанный вопрос на примере оксикарбида $\text{TiC}_{0.545}\text{O}_{0.08}$ и карбонитрида титана $\text{TiC}_{0.545}\text{N}_{0.09}$.

1. Методика измерений

Рентгенографические исследования проводились на установке ДРОН-3М ($\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$), нейтронографические — на нейтронном дифрактометре DN-500

($\lambda = 1.085 \text{ \AA}$), установленном на горизонтальном канале реактора ВВР-СМ ИЯФ АН Республики Узбекистан, с десятидетекторной системой регистрации нейтронов с шагом 0.1 и 0.2° . Вклад нейтронов, имеющих длину волны $\lambda/2$, составляет $\sim 1.5\%$ от потока нейтронов с длиной волны λ . Состав образцов определялся с помощью химического, нейтронно-активационного анализа, а также контролировался по соотношению нейтронно-фракционных отражений [5]. Расшифровка нейтронограмм проводилась методом Ритвельда [6]. Отжиг образцов осуществлялся в откачанных и запаянных кварцевых ампулах с последующей закалкой в воду.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследованные образцы $\text{TiC}_{0.545}\text{O}_{0.08}$, $\text{TiC}_{0.545}\text{N}_{0.09}$ были однофазными и на рентгенограммах присутствовали лишь дифракционные отражения, соответствующие структуре типа NaCl. Отжиг образцов (аналогично [1] при 873 K, 96 h) привел к появлению дополнительных рефлексов на нейтронограммах (рис. 1), в то время как на рентгенограммах присутствовали лишь исходные структурные отражения. Расчеты нейтронограмм показали, что образовалась упорядоченная кубическая структура (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) с удвоенным параметром элементарной ячейки по отношению к исходной. В пространственной группе $Fd\bar{3}m$ 32 атома металла (Ti) находятся в позициях $32(e)$, атомы углерода и кислорода (азота) занимают октаэдрические позиции внедрения $16(c)$ и $16(d)$. Атомы титана смещены в гранецентрированной кубической решетке металла от вакансий к атомам металлоидов (величина смещения $x/a = 0.246$).

Дальнейшее повышение температуры (от 920 K) с шагом 10 K с последующей съемкой рентгенограмм и нейтронограмм образцов показало, что при температуре $T = 983 \text{ K}$ (96 h) на рентгенограмме (рис. 2) карбонитрида титана появились расщепленные структурные пики, тогда как на нейтронограмме расщепления рефлексов не наблюдалось, но были видны, кроме структурных еще и

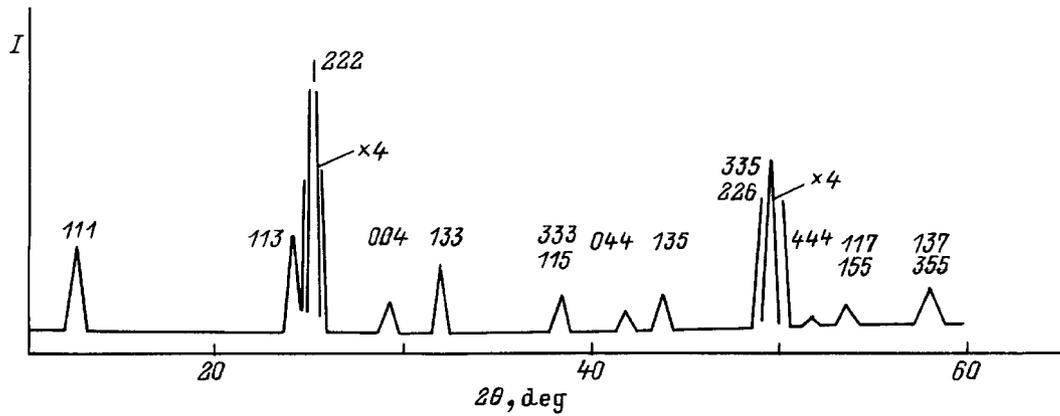


Рис. 1. Нейтронограмма карбонитрида титана $\text{TiC}_{0.545}\text{N}_{0.09}$, отожженного при 873 К (96 h) (кубическая структура упорядочения, пространственная группа $Fd\bar{3}m$).

сверхструктурные отражения. В оксикариде титана расщепление структурных рефлексов было обнаружено при 990 К (96 h) (рис. 3), а на нейтронограмме, так же как и в карбонитриде титана, присутствовали сверхструктурные отражения (рис. 4).

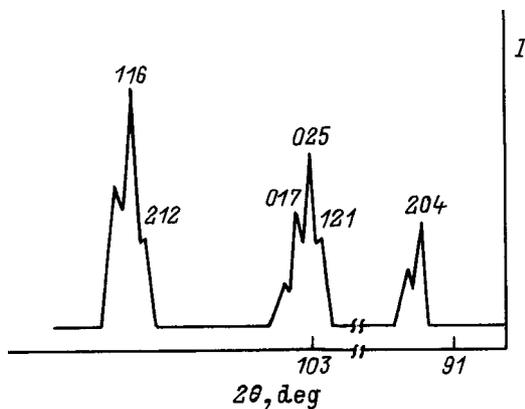


Рис. 2. Участок рентгенограммы карбонитрида титана $\text{TiC}_{0.545}\text{N}_{0.09}$ (тригональная структура упорядочения, пространственная группа $P\bar{3}_121$).

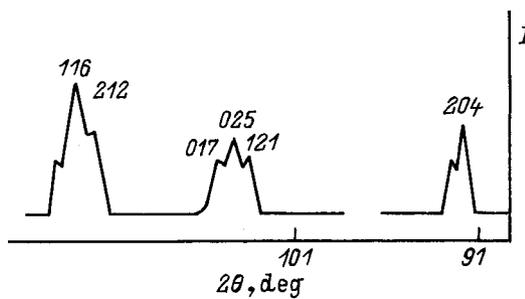


Рис. 3. Участок рентгенограммы оксикарида титана $\text{TiC}_{0.545}\text{O}_{0.08}$, отожженного при 990 К (96 h) (тригональная структура упорядочения, пространственная группа $P\bar{3}_121$).

Отсутствие расщепления рефлекса (004) (индексация в пр.гр. $Fm\bar{3}m$) свидетельствует о том, что образцы не распались, так как при распаде образца на несколько фаз, по проведенным расчетам наряду с отражением (004) должны были присутствовать отражения от другой фазы.

Аналогичную картину можно наблюдать и при искажении металлической решетки, что подтверждают проведенные расчеты рентгенограмм. В результате проведенных отжигов образовалась тригональная структура упорядочения: пр.гр. $P\bar{3}_121$ (условия погасания $1 \neq 3n$ для рефлексов типа 001). Так же как в [1,2], результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. В тригональной структуре упорядочения ($a = a_0/\sqrt{2}$, $c \cong 2\sqrt{3}a_0$), a_0 — параметр исходной кубической элементарной ячейки, пр.гр. $Fm\bar{3}m$) атомы металла занимают позиции 6(c), а атомы углерода и кислорода (азота) — позиции 3(b) и 3(a). Если описывать структуры в гексагональной ячейке как последовательность плотно упакованных слоев из атомов металла, между которыми находятся слои из атомов металлоида, то в тригональной структуре упорядочения (пр.гр. $P\bar{3}_121$) чередуются металлоидные слои с разной степенью заселенности. И так же как в кубической структуре упорядочения (пр.гр. $Fd\bar{3}m$), атомы металла смещены от вакансий к атомам металлоида (идеальная величина $z_i/c = 0.0833$).

Расчеты, выполненные в предположении о том, что атомы углерода находятся в 3(b)-позиции, а атомы азота (кислорода) с оставшимися атомами углерода находятся в 3(a)-позиции, показали, что из анализа нейтронограмм исследованных образцов в отличие от [7,8] представляется трудным однозначно определить разделение металлоидной решетки на углеродную и азотную (кислородную) подрешетки. Для однозначного определения разделения металлоидной подрешетки требуются дополнительные исследования образцов разных составов. Ранее нейтронографическим методом в карбонитриде титана $\text{TiC}_{0.38}\text{N}_{0.34}$ [7] были обнаружены сверхструктурные отражения, свидетельствующие о кубической структуре

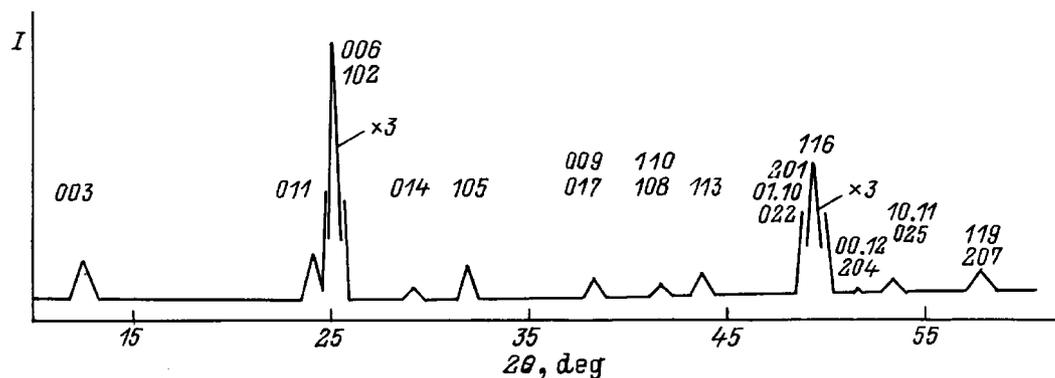


Рис. 4. Нейтронограмма оксикарбида титана $TiC_{0.545}O_{0.08}$ (тригональная структура упорядочения, пространственная группа $P3_121$).

упорядочения (пр.гр. $Fd3m$). Как в упорядоченном, так и в разупорядоченном карбонитриде титана [7] разделения на углеродную и азотную подрешетки не происходит.

Проведенные исследования показали существование в оксикариде и карбонитриде титана кубической (пр.гр. $Fd3m$) и тригональной (пр.гр. $P3_121$) структур упорядочения. Величина смещения атомов металла в тригональной структуре упорядочения составляет в оксикариде $z/c = 0.0861$, карбонитриде $z/c = 0.0868$ и в карбиде титана $z/c = 0.0869$ [2]. Однако следует отметить, что в [2] проведено рентгеноструктурное исследование кристаллитов упорядоченной модификации монокарбида титана $TiC_{0.625}$. По данным нейтронодифракционных исследований порошкового образца $TiC_{0.62}$, в кубической структуре упорядочения величина смещений атомов металла составляет $x = 0.248$ [8]. Это свидетельствует о том, что при замещении части атомов углерода атомами кислорода (азота) величина смещений атомов металла растет. Тригональная структура упорядочения в карбиде и в сложных карбидах титана [1,3,9,10] обнаружена при температуре 1023 К (120 h), а в оксикариде и карбонитриде титана — при 990 К (96 h) и 983 К (96 h) соответственно. Это свидетельствует о том, что в искажении металлической решетки определенную роль сыграет $Me-C(O,N)$ -взаимодействие, а также атомные радиусы элемента внедрения.

Таким образом, при замещении части атомов углерода в нестехиометрическом карбиде титана азотом, имеющим атомный радиус, близкий к атомному радиусу углерода, существуют кубическая (пр.гр. $Fd3m$) и тригональная (пр.гр. $P3_121$) структуры упорядочения.

В нестехиометрическом оксикариде титана в зависимости от температуры существуют кубическая (пр.гр. $Fd3m$) и тригональная (пр.гр. $P3_121$) структуры упорядочения. В исследованных образцах в обоих структурах упорядочения, так же как в карбиде титана, атомы металла (Ti) смещены от вакансий к атомам металлоидов. В оксикариде и карбонитриде титана в кубической (пр.гр. $Fd3m$) и тригональной (пр.гр. $P3_121$) структурах упорядочения металлоидные подрешетки (16(c) в кубической и 3(b) в тригональной структурах упорядоче-

ния) заполнены частично. Установлено, что замещение внедренного атома — углерода — атомами азота (кислорода) приводит к понижению температуры образования тригональной фазы. В оксикариде и карбонитриде титана в кубической структуре упорядочения величина смещения атомов металла ($x = 0.246$) отличается от аналогичной величины в карбиде титана ($x = 0.248$).

Таким образом, азот и кислород одинаково влияют на промежуточную кубическую δ' -фазу и на образование тригональной структуры упорядочения (δ'' -фазу) в карбиде титана. Данный факт связан с тем, что атомы углерода, азота, кислорода, внедренные в металл, имеют большое сходство, что проявляется и в близости многих физических свойств карбидов, нитридов, оксидов [11].

Список литературы

- [1] М.Ю. Ташметов, В.Т. Эм, М.У. Каланов, В.М. Шкиро. *Металлофизика* **13**, 5, 100 (1991).
- [2] Б.В. Хаенко, В.В. Куколь. *Кристаллография* **34**, 6, 1513 (1989).
- [3] N. Lorenzelli, R. Caudron, J.P. Landesman, C.H. de Novion. *Solid State Commun.* **59**, 11, 765 (1986).
- [4] И.С. Латергаус. Автореф. канд. дис. Институт ядерной физики АН УзССР, Ташкент (1986).
- [5] В.Т. Эм, И. Каримов, В.Ф. Петрунин, И. Хидиров, В.А. Соменков. *Порошковая металлургия*, 5, 28 (1976).
- [6] H.M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* **2**, 1, 65 (1969).
- [7] И. Каримов, В.Т. Эм, В.Ф. Петрунин, И.С. Латергаус, В.С. Полищук. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **12**, 8, 1492 (1976).
- [8] В.Т. Эм, И. Каримов, В.Ф. Петрунин, И. Хидиров, И.С. Латергаус, А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.К. Прокудина. *Кристаллография* **20**, 2, 320 (1975).
- [9] В.Т. Эм, М.Ю. Ташметов. *ФММ*, 3, 112 (1992).
- [10] М.Ю. Ташметов, В.Т. Эм, Н.Н. Мухтарова. *Металлофизика и новейшие технологии* **17**, 8, 51 (1995).
- [11] Л. Тот. *Карбиды и нитриды переходных металлов*. Мир, М. (1974). 294 с.