

**РЕНТГЕН ТУЯА БА НЕЙТРОНЫ ДИФРАКЦЫН
АРГААР ТИТАНЫ КАРБОНИТРИД (TiC_xN_y) ДАХЬ
ЭРЭМБЭЛЭГДСЭН БҮТЦИЙГ СУДАЛСАН НЬ**

© М.Ю.Ташметов ¹, Д.Сангаа ², Ш.Чадраабал ³, Г.Батдэмбэрэл ³

¹- Узбекистан, ШУА, Цөмийн Физикийн Институт

²- МУИС, Физик-Электроникийн Сургууль

³- ШУА, Физик-Технологийн Хүрээлэн

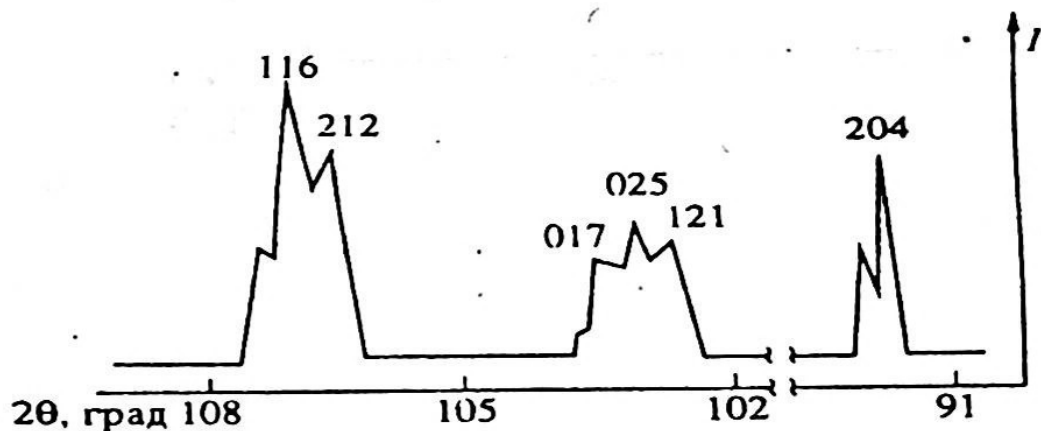
Хатуу биеийн бүтэц, физик шинж чанарыг судалдаг олон аргуудын дотор рентген – ба нейтронографийн арга нь нилээд гол суурь эзэлдэг. Хатуу биеийн нэг төрөл болох металлуудын хатуу уусмалын бүтцийн ба фазын шилжилтийн хамгийн сонирхол татаж буй асуудал нь нилээд төвөгтэй нарийн бүтэц бүхий эрэмбэлэгдсэн фазуудын үүсэл, түүний онцлогууд юм. Эрэмбэлэгдсэн ба эрэмбэлэгдээгүй бүтцийн фазын шилжилтийн судалгаанд "шигдэц" маягийн стехиометр бус нэгдлүүд (карбид, нитрид, шилжилтийн металлын оксидууд) болон тэдгээрийн хатуу уусмалууд онцгой тохиромжтой юм. Эдгээр нэгдэлд "шигдэц" маягийн атомуудын эрэмбэлэлт, бүтцийн эвдрэл нь харьцангуй бага судлагдсан байдаг. Иймд бид судалгааны объект болгож стехиометр бус нэгдэл болох титаны карбонитридыг сонгон авсан юм.

Титаны карбонитрид ($TiC_{0.38}N_{0.34}$)-ыг нейтронографийн аргаар судлахад NaCl маягийн бүтцийн рефлексийн хажуугаар хэт-бүтцийн ойлтууд ажиглагджээ [1]. Энэ хэт бүтцэнд металлын биш атомуудын байршил октаэдр маягаар эрэмбэлэгдсэн гэсэн дүгнэлт өгчээ. Үүнтэй адилаар [2] ажилд эрэмбэлэгдсэн титаны карбидад нүүрстөрөгчийн атомын байршил куб эгэл торын үндсэн дээр тодорхойлогдож байв. Куб эгэл торын огторгуйн групп нь $Fd\bar{3}m$ ба шигдэц маягийн атомууд болох нүүрстөрөгч, азотын атомууд октаэдр байршлуудыг (16(c), 16(d)) янз бүрийн магадлалтайгаар дүүргэж байв. Харин титаны атом 32(e) гэсэн байршил дээр суурьшиж, бага зэрэг гажсан тал төвөлсөн куб (ТТК) торыг үүсгэж байлаа. Мөн [2] ажилд өндөр температурын нейтронографийн аргаар титаны карбонитрид дэхь эрэмбэгүй-эрэмбэ гэсэн фазын шилжилтийн онцлогыг судалсан юм.

Титаны карбидад ажиглагдсан эрэмбэлэгдсэн куб (огт.гр. $Fd\bar{3}m$) ба нам температурын тригональ (огт.гр. $R\bar{3}_1$, 21) фазуудтай [3-5] холбогдон титаны карбидтай адилаар бүх төрлийн

шигдэц маягийн нэгдэлд ийм эрэмблэгдсэн модификац орших уу гэсэн асуудал оршиж байгаа юм.

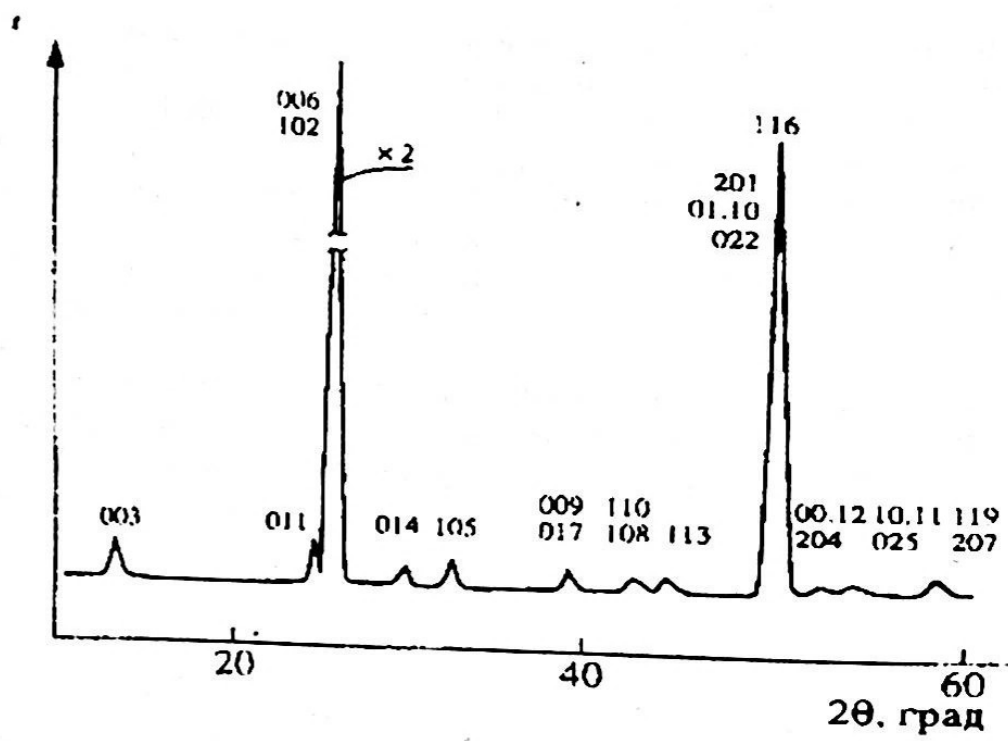
Нейтроннографийн судалгааг Узбекистаны цөмийн физикийн институт дэхь стационар реакторт байрласан нейтроны дифрактометр DN-500 дээр явуулав. Уг реактораас гарч байгаа нейтроны долгионы урт $\lambda=1.085\text{E}$. Рентгенографийн судалгааг дифрактометр ДРОН-3М ($\lambda=1.5418\text{E}$) гүйцэтгэсэн. Дээжийг цэвэр азотын хийд карбид ба нитридүүдыг хольж спекан аргаар гаргаж авсан. Дээжийн найрлагыг нейтроны дифракцын ойлтоор буюу химийн анализын аргаар тодорхойлж, нейтронограммыг Ритвельдын [6] аргаар боловсруулав. Дээжүүдийг кварцан хуруун шилэнд хийж доторхи агаарыг нь сайн соруулж гагнаад дэс дараалан усанд хурдан хөргөх маягаар дулаан боловсруулалт хийсэн. Анхны дээжүүд ($\text{TiC}_{0.51}\text{N}_{0.12}$, $\text{TiC}_{0.45}\text{N}_{0.09}$) зөвхөн нэг фазаас тогтож байв. Рентгенограмм дээр зөвхөн NaCl маягийн бүтцийг илэрхийлсэн дифракцын ойлтууд ажиглагдсан. $T = 870\text{ K}$ температурт 100 цагийн туршид дулаан боловсруулалт хийсэн дээжүүдийн рентгенограмм ба нейтронограммын дараалсан хэмжилтээр [1] ажилд гаргасан үр дүнг баталж байв. Титаны карбонитридад эрэмблэгдсэн тригональ фаз орших тухай асуудлыг нухацтай батлахын тулд анхны дээжүүдийг 920 – 1070 K температурын хооронд 140 цагийн туршид дулаан боловсруулалт хийсэн. Энэ дулаан боловсруулалтын дүнд рентгенограмм дээр хэд хэдэн ойлтыг салбарлахад хүргэв (1-р зураг.).



1-р зур. Дээж $\text{TiC}_{0.51}\text{N}_{0.12}$ – ын рентгенограммын хэсэг (эрэмбэлэгдсэн тригональ бүтэц, огт.гр.РЗ, 21).

Энэ салбарлалт нь металлын дэд торын гажилтаар үүсээгүй, харин судалж байгаа дээж маань хоёр куб фазаар (Ti_2C ба TiN_x) задрал явагдаж байна гэж санааг бид дэвшүүлсэн юм. Учир нь нүүрстөрөгчийн атомын өнцөг байршил тооцоотой тохирохгүй байсан. Үүнээс гадна (004) ойлт салбарлаагүй. Рентгенограмм

дээр ойлтуудын өнцөг байршил эрэмбэлэгдсэн тригональ (огт.гр.Р3, 21) бүтцийн загвартай болон [5-7] ажлуудтай тохирч байв. Нейтронограмм дээр (2-зураг) бүтцийн ойлтын (00l) төрлийн рефлексын хувьд унтрах нөхцөл $l \neq 3n$ хажуугаар хэт бүтцийн ойлтууд ажиглагдсан. Дээжийн нейтронограммын тооцоо ёсоор: титаны атом 6(с), харин нүүрстөрөгч ба азотын атомууд статистик маягаар октаэдр байршилууд 3(b), 3(a)-дээр суурьшиж байлаа (хүснэгт).



2-р зур. $TiC_{0.51}N_{0.12}$ -ын нейтронограмм (огт.гр.Р3,21).

Хүснэгт. Дээж $TiC_{0.5}N_{0.12}$ -ын эрэмбэлэгдсэн тригональ (огт.гр.РЗ,21) бүтцэнд харгалзах атомуудын координат ба координатын дүүргэлтийн зэрэг.

Атом	Байршил	Дүүргэлтийн зэрэг	Атомуудын координатууд		
			X	Y	Z
Ti	6c	1	0.66676	0	0.08681
C	3b	0.72490	0.66676	0	0.83333
N	3b	0.16800	0.66676	0	0.83333
C	3a	0.30510	0.66676	0	0.33333
N	3a	0.07200	0.66676	0	0.33333

Титаны атом идеал байршлаасаа ($z_0=1/12= 0.0833$) вакансаас металлоидын атомын чиглэлд шилжсэн байв (хүснэгт). Бүх загварт нүүрстөрөгчийн атомын байршил 3b, азотын атом зөвхөн 3a байршил дээр оршино гэж тооцоог гүйцэтгэхэд эсрэг байдлаар туршлагын өгөгдөлтэй муу тохирч байсан ($\chi^2 = 30.25\%$). Иймд [1] ажил шиг тригональ эрэмбэлэгдсэн бүтцэнд нүүрстөрөгч ба азотын атомуудын дэд тороор хуваагдал явагдаагүй. Энэхүү бүтцийн загварт хамгийн ихээр эрэмбэлэгдсэн атомын байршил нь 3b байв.

Ашигласан хэвлэл

1. Каримов И.А., Эм В.Т., Петрунин В.Ф., и др. Нейтронографическое исследование карбонитридов титана // Изв. АН СССР, Неорганические Материалы. 1976. Т.12. №8. С. 1492 – 1494.
2. Эм В.Т., Каримов И.А., Латергаус И.С., Влияние азота на характеристики фазового перехода порядок – беспорядок в TiC_x // Металлофизика. 1987. Т. 9. №4. С.113 – 114.
3. Хаенко Б.В., Куколь В.В., Реальная структура упорядочения карбида титана // Кристаллография. 1989. Т.34. №6. С.1513 – 1517.
4. Lorenzelli N., Caudron R., Landesman J.P., de Novion C.H., Influence of the Ordering of Carbon Vacancies on the Electronic Properties of $TiC_{0.625}$ // Solid State Commun. 1986. V. 59.№11. p. 100 – 106.
5. Ташметов М.Ю., Эм В.Т., Каланов М.У., Шкиро В.М., Структура упорядочения и фазовые превращения в карбиде титана // Металлофизика. 1991. Т.13. №5. С.100 – 106.
6. Rietveld H.M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // Appl. Crystallogr. 1969. V.2. №1. P.65 – 71.
7. Em V.T., Tashmetov M.Yu., Order – Disorder Transitions in the $Ti_y Ta_y C_{0.63}$ and $Ti_{1-z} Nb_z C_{0.6}$ Carbides // Phys. Metals and Metallography. 1992. V.73. №3. P.294 – 296.

Аннотация

С использованием рентгенографической и нейтронографической методик исследованы структуры упорядочения карбонитридов титана. Показано, что в карбонитриде титана помимо кубической структуры упорядочения существует тригональная структура упорядочения, в которой не происходит разделения на азотную и углеродную подрешетки.