

ТИТАНЫ ОКСИКАРБИД ($TiC_{0.54}O_{0.08}$) –ЫН
ЭРЭМБЛЭГДСЭН БҮТЭЦ

М.Ю.Ташметов¹, Д.Сангаа², Ш.Чадраабал³, Г.Батдэмбэрэл³
1- Узбекистан, ШУА, Цөмийн Физикийн Институт
2- МУИС, Физик-Электроникийн Сургууль
3- ШУА, Физик-Технологийн Хүрээлэн

Түлхүүр үг: Кристалл бүтэц, фазын шилжилт, атомын эрэмблэлт

Хүчилтөрөгч карбидтай хамтдаа $Me(C,O)$ маягийн хатуу уусмалуудыг үүсгэдэг. Хүчилтөрөгч нь карбидын шилжилтийн температур T_c –д нөлөө үзүүлдэг үндсэн хольцуудын нэг юм. Ялангуяа 4-р бүлгийн шилжилтийн нэгдлүүдээс хүчилтөрөгчийг зайлуулах нь бэрхшээлтэй байдаг. Карбидын кристалл бүтцэнд “шигдэц” маягийн атомууд эрэмбэлэгдэж байх үед хольцын нөлөөг тооцох нь бараг судлагдаагүй ажил юм. Иймд эрэмбэлэлт нь хатуу уусмалын фазуудад нилээд ерөнхий үзэгдэл болох нь илэрхий бөгөөд цаашдаа физик шинж чанаруудад түүний үзүүлэх нөлөөг судлах хэрэгтэй юм.

Титаны карбид $TiC_{0.63}$ –д эрэмбэлэгдээгүй δ -фазын ($NaCl$ маягийн бүтэц) зэрэгцээ эрэмбэлэгдсэн хоёр модификац [1] оршдог: 1. эрэмбэлэгдсэн куб δ' - фаз (огт.гр.Fd3m), 2. эрэмбэлэгдсэн тригональ δ'' - фаз (огт.гр.P3, 21). Нилээд хэдэн цагийн туршид дулаан боловсруулалт хийсний дараа δ'' -фазын орших мужид өндөр температурын δ' - фаз үүсдэг. $\delta' \rightarrow \delta''$ шилжих фазын шилжилтийг туршлагаар илрүүлэх бэрхшээлтэй. Иймд титаны карбидад δ'' -фаз орших асуудал нилээд удаан хугацааны туршид яригдаж байсан юм. [2] ажилд $T = 1020$ K температурт удаан хугацаагаар (120 цаг) дулаан боловсруулалт хийсний дараа туршлагаар $\delta' \rightarrow \delta''$ шилжилтийг ажигласан. Иймэрхүү дулаан боловсруулалтын дараа $Ti_{1-y}M_yC_{0.63}$ ($M - Ta, Nb$) [3] нэгдэлд δ'' -фазын үүслийг бас ажигласан. [4] ажилд устөрөгч ба азотын атомын хольц эрэмбэ – эрэмбэгүй $\delta' \rightarrow \delta$ гэсэн фазын шилжилтийн температурыг, δ' - фазын чөлөөт энергийг өөрчлөхөд хүргэж байсан ба $\delta' \rightarrow \delta''$ шилжилтийн хувьд потенциал саад өндөр байж болох талтай. Эдгээр асуудалтай холбогдон δ'' - фазын үүсэл дээр хоёрдогч металлын биш атом хэрхэн нөлөөлөх нь сонирхолтой юм. Иймд энэ бүлэгт титаны оксикарбидыг судалж (TiC_xO_y , $x + y = 0.60 \div 0.63$) үр дүнг нь, “эрэмбэгүй – эрэмбэ” фазын шилжилтийн температур [1], фазын хувирлын схем,

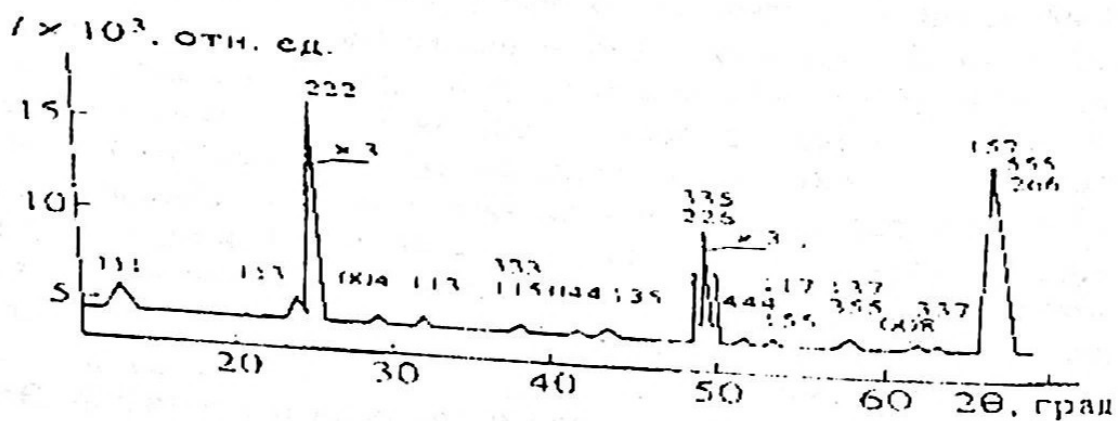
эрэмбэлэгдсэн бүтэц зэргийг нь нарийн судлагдсан TiC_z ($z = 0.60 - 0.63$)-тай харьцуулах зорилт тавьсан юм [4, 5].

Титаны оксикарбидын (TiC_xO_y , $x + y = 0.60 - 0.63$) сонголт нь удаан хугацаагаар өндөр температурын хэмжилтийг гүйцэтгэх, температурын өргөн мужид нэг фазын дээжүүдийг гарган авах боломжийг өгдөг.

Нейтроннографийн судалгааг Узбекистаны цөмийн физикийн институт дэхь стационар реакторт байрласан нейтроны дифрактометр DN-500 дээр явуулсан. Сарнисан нейтроныг бүртгэж байгаа детекторын систем 0.1° ба 0.2° өнцөг алхамаар шилжинэ. Уг реакторын нейтроны долгионы урт $\lambda = 1.085$ Е. Дээжийн элементийн орцыг нейтроны дифракцын ойлтын эрчмээр хянаж, химийн анализын тусламжтайгаар дээжийн найрлагыг тодорхойлсон [6]. Дифракцын спектруудыг Ритвельдын аргаар боловсруулсан [7]. Рентгенографийн судалгааг дифрактометр ДРОН-3М ($\lambda = 1.5418$ Е) гүйцэтгэв.

Дээжүүдийг кварцан хуруун шилэнд хийж доторхи агаарыг нь сайн соруулж гагнаад дэс дараалан усанд хөргөх маягаар дулаан боловсруулалт хийсэн.

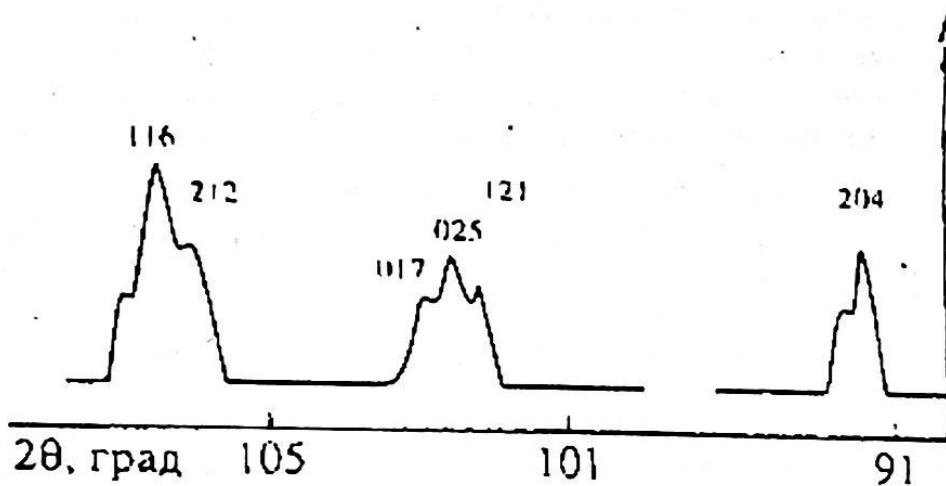
Судалгааны дээжүүд ($TiC_{0.52}O_{0.08}$, $TiC_{0.545}O_{0.08}$) нэг фазын байсан бөгөөд рентгенограмм дээр зөвхөн NaCl төрлийн бүтцийг илэрхийлсэн дифракцын ойлтууд харгалзаж байсан. Дээжүүдийн дулаан боловсруулалтыг $T = 870$ К -нд 96 цагийн туршид хийхэд [1] -тай адилаар нейтронограмм (1-р зураг) дээр нэмэлт рефлексүүд бий болсон байв.



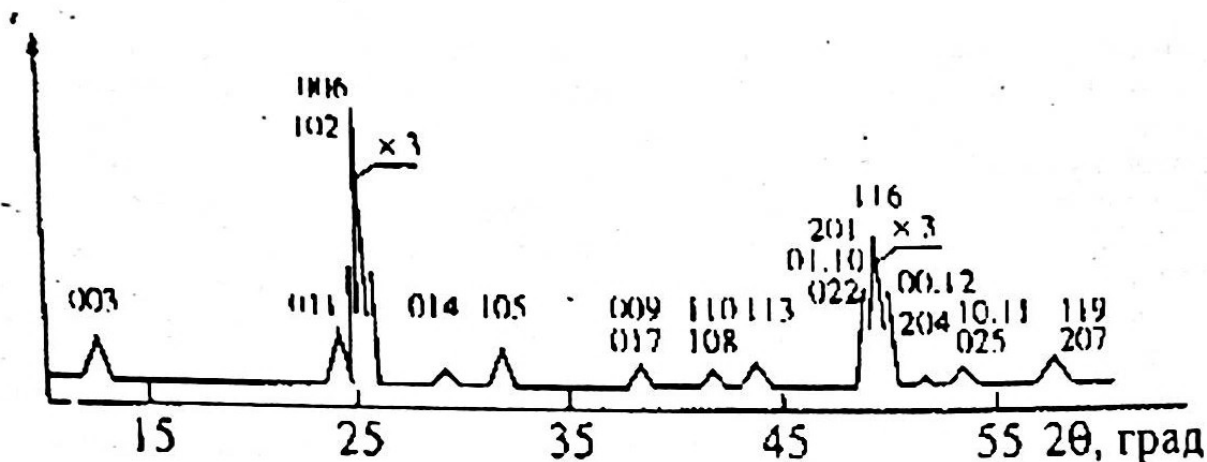
1-р зур. $T = 870$ К температурт (96 цаг) дулаан боловсруулалт хийсэн дээж $TiC_{0.545}O_{0.08}$ -ийн нейтронограмм (эрэмбэлэгдсэн куб бүтэц, огт.гр. Fd3m).

Энэ үед рентгенограмм дээр зөвхөн дээжийн анханы бүтцийн ойлтууд илэрсэн нь нейтронограммын тооцоо нь эгэл торын

хэмжигдхүүнээрээ дундаж бүхий ($a_{\text{улоор}} = 2a_0$) эрэмбэлэгдсэн куб бүтэц үүсэж байгааг харуулж байна. Энэхүү эрэмбэлэгдсэн загварт титаны атом 32(e), нүүрстөрөгч ба хүчилтөрөгчийн атомууд 16(c) ба 16(d) байршлууд дээр тус тус оршиж байв. (16(c) байршил давуу дүүргэгдсэн). Тал төвөлсөн торийн хувьд титаны атомын байршил идеал байршлаас ($x = 0.250$) вакансаас металлоидын атомын чиглэлд шилжсэн ($x = 0.246$) байсан. Цааш нь температурыг 920 К –ээс 10 К алхамтайгаар 990 К хүртэл (96 цаг) ихэсгэхэд рентгенограмм дээр (2-р зур.) бүтцийн пикүүд салбарласан ба энэ үед нейтронограмм дээр (3-р зур.) бүтцийн пикүүдийн салбарлалт ажиглагдаагүй ба харин хэт бүтцийн ойлтууд илэрсэн. Туршлагын эдгээр үр дүнг үндэс болгон дараах хоёр дүгнэлтийг хийж болно. Үүнд: 1. Дээж эгэл торын хэмжигдхүүнээрээ ойролцоо бүхий хоёр фазаар (титаны карбид ба титаны оксид) хуваагдсан. 2. Рентгенограмм дээрхи пикийн салбарлалт нь металлын торын гажилтаар үүсч байна (өөр эрэмбэлэгдсэн бүтэц үүсэх).



2-р зур. $T = 990$ К температурт (96 цаг) дулаан боловсруулалт хийсэн дээж $\text{TiC}_{0.545}\text{O}_{0.08}$ –ийн рентгенограммын хэсэг (тригональ фаз, огт.гр.Р3,21).



3-р зур. $T = 990$ К температурт (96 цаг) дулаан боловсруулалт хийсэн дээж

$TiC_{0.545}O_{0.08}$ -ийн нейтронограмм (эрэмбэлэгдсэн тригональ фаз, огт.гр. $R\bar{3}m$).

Гүйцэтгэсэн тооцоо ёсоор эхний дэвшүүлсэн санааг нотлоогүй ба дифрактограмм дээр 004 (огт.гр. $Fm\bar{3}m$ дэхь индекс) рефлексийн салбарлалт ажиглагдаагүй. Тооцоо эрэмбэлэгдсэн тригональ бүтэц үүсч байгааг харуулсан ба энэ нь эрэмбэлэгдсэн тригональ бүтцэнд ($a = a_0/\sqrt{2}$, $c = 2\sqrt{3} a_0$) металлын атом 6(c), нүүрстөрөгч ба хүчилтөрөгчийн атом 3(b) ба 3(c) байршлууд дээр оршиж байгааг баталж байна (1-р хүснэгт).

1-р хүснэгт. Дээж $TiC_{0.545}O_{0.08}$ -ийн эрэмбэлэгдсэн тригональ бүтэц дахь атомын координатууд

Атом	Байршил	X	Y	Z
Ti	6c	2/3	0	0.0861
C	3b	2/3	0	0.8333
C	3a	2/3	0	0.3333
O	3b	2/3	0	0.8333
O	3a	2/3	0	0.3333

Эрэмбэлэгдсэн бүтэц янз бүрийн дүүргэлтийн зэрэгтэй металлын биш атомуудын дараалсан үеүүдээр тодорхойлогдоно (3b байршил давуу дүүргэгдсэн). Эрэмбэлэгдсэн бүтцэнд титаны атом (Ti) вакансаас нүүрстөрөгч ба хүчилтөрөгчийн атомуудын чиглэлд ($Z_{идеал} = 0.0833$) шилжсэн ($z = 0.0861$) байв.

Нейтронограммын тооцоо ёсоор нүүрстөрөгч ба хүчилтөрөгчийн атомуудын дэд торуудаар салбарлалт явагдаагүйг

харуулав. [8]-д нейтронографийн аргаар титаны оксикарбид $TiC_{0.44}O_{0.57}$ -ын эрэмбэлэгдсэн бүтцийг судлаад C ба O -ийн атомууд металлын биш атомуудын дэд торд эрэмбэлэгдэн байршина гэж тогтоосон бол [9] -д электроны микроскоп ба металлографын аргуудаар $TiC_{0.14}O_{0.80}$ -ээс хүчилтөрөгчийн орц бага үед (дээж нь гетерофаз байсан) системд эрэмбэлэгдсэн куб бүтэц байгааг илрүүлсэн юм. Иймд $TiC_{0.52}O_{0.08}$, $TiC_{0.545}O_{0.08}$ гэсэн дээжүүдэд явуулсан судалгаа эрэмбэлэгдсэн куб (огт.гр.Fd3m) ба тригональ (огт.гр.P3, 21) бүтцүүд оршин байгааг харуулж байна. Титаны оксикарбидын тригональ бүтцэнд металлын атомын шилжилт ($z = 0.0861$), металлын биш атомын 3b байршлын дүүргэлтийн зэрэг ($n = 0.94$) титаны карбид дахь тооцооноос ($z = 0.0869$, $n = 1$) ялгагдаж байна.

Титаны оксикарбидад эрэмбэлэгдсэн тригональ бүтэц илрэх температур $T = 990$ К байсан нь $TiC_{0.63}$ - аас ($T = 1020$ К) бага байв.

Ашигласан хэвлэл

1. 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. V.10-106.
2. Хаенко Б.В., Куколь В.В., Реальная структура упорядочения карбида титана // Кристаллография. 1989. Т.34. №6. С.1513 – 1517.
3. Em V.T., Tashmetov M.Yu., Order-Disorder Transitions in the $Ti_{1-y}Ta_yC_{0.63}$ and $Ti_{1-y}Nb_yC_{0.6}$ Carbides // Phys. Metals and Metallography. 1992.v.73. №3. P.112- 116.
4. Латергаус И.С. Исследование структуры и фазовые превращений соединений системы Ti-C-N: Автореф. дис...канд.физ-мат.наук. Ташкент: Институт ядерной физики АН УзССР, 1986.
5. Moisy-Maurice V., Lorenzelli N., Convert P., High Temperature Neutron Diffraction Study of the Order-Disorder in TiC_{1-x} // Acta Metall. 1982. V.30. №9. P.1769 – 1779.
6. Эм В.Т., Каримов И., Петрунин В.Ф., Хидиров В.А., Соменков В.А., Порошковая металлургия, 5, 28, 1976.
7. Rietveld H.M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V.2.№1. p.65-71.
8. Зубков В.Г., Матвеев И.И., Дубровская Л.Б., и др., Нейтронографическое исследование структуры оксикарбидов титана // ДАН СССР. 1970. Т.191. №2. С. 323-325.
9. Vicens J., Chermant J.L., Precipitation du titane dans le systeme titane-carbone-oxygene // Phys. Status Solidi A. 1971. V.7. №1. P. 217-225.

Abstract

Ordered structures of $TiC_{0.52}O_{0.08}$ and $TiC_{0.545}O_{0.08}$ were studied by x-ray and neutron diffraction techniques. The oxycarbides were found to have a cubic (sp.gr.Fd3m) or trigonal (sp.gr. P3,21) ordered structure. In both structures, as TiC_x ($x = 0.6 - 0.63$), positions 16c and 6b are partially occupied by nonmetal atoms.