

---

**РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА  
КРИСТАЛЛОВ**


---

УДК 539.27

## НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ АНТИФАЗНЫХ ДОМЕНОВ В КУБИЧЕСКОМ КАРБИДЕ ТИТАНА $TiC_{0.60}$

© 2013 г. И. Хидиров, А. С. Парпиев

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан, Улугбек, Ташкент

E-mail: khidirov@inp.uz

Поступила в редакцию 14.05.2012 г.

На порошковой нейтронограмме карбида титана  $TiC_{0.60}$ , отожженного при температуре  $600^\circ C$ , обнаружено расщепление ряда сверхструктурных отражений, описываемых пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ , на три симметричные части. На нейтронограмме карбида  $TiC_{0.60}$ , отожженного при относительно высоких температурах ( $780^\circ C$ ), расщепления сверхструктурных отражений не наблюдается. Обнаруженное явление объясняется тем, что при упорядочении атомов углерода при относительно высоких температурах ( $780^\circ C$ ) образуются случайно ориентированные относительно крупные антифазные домены ( $450 \text{ \AA}$ ). При относительно низких температурах ( $600^\circ C$ ) возникают ошибки упаковок в расположении частично упорядоченных атомов углерода. При этом наряду с неупорядоченными антифазными доменами возникают относительно мелкие упорядоченные антифазные домены ( $290 \text{ \AA}$ ).

DOI: 10.7868/S0023476113030089

### ВВЕДЕНИЕ

Образование упорядоченных антифазных доменов (АФД) широко распространенное и общеизвестное явление в твердых растворах замещения [1]. Образование упорядоченных АФД в сплавах внедрения впервые установлено в [2, 3] на примере карбогидридов титана  $TiC_xH_y$ . Возникает вопрос, имеет ли место такое явление в других представителях сплавов внедрения? Поскольку более логичен поиск данного явления в карбиде титана, широко используемом в технике и изоструктурном карбогидриде титана, в настоящей работе проведено исследование карбида титана состава  $TiC_{0.60}$  методом порошковой нейтронографии с целью обнаружения упорядочения АФД. Выбор данного состава обусловлен тем, что его исследовали и обнаружили в нем ряд фазовых переходов [4, 5]. Однако до настоящего времени в нем не наблюдали образования упорядоченных АФД.

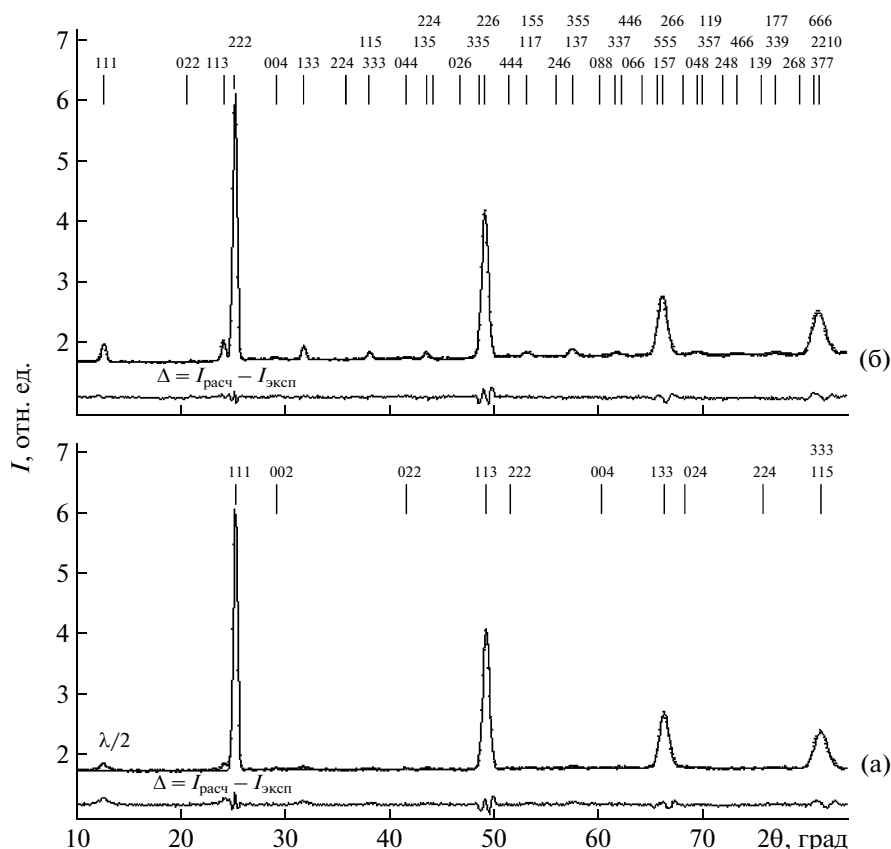
### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец  $TiC_{0.60}$  приготовили методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [6] из порошка Ti марки ПТЭМ с чистотой 99.76 мас. % и сажи марки “ос.ч.”. Содержание углерода в конечном продукте определили методом химического анализа. Для гомогенизации образец отжигали в интервале температур  $1100\text{--}1200^\circ C$  в течение 24 ч с последующим охлаждением образца вместе с печью. Гомогенизирующий отжиг образца провели в вакуумной печи типа

СШВЛ-0.6.2 при вакууме не хуже  $1.33 \times 10^{-3}$  Па. Согласно рентгенофазовому анализу, после гомогенизирующего отжига образец – однофазный, однородный по составу и имеет структуру типа NaCl (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) с параметром решетки  $a_0 = 4.322 \pm 0.002 \text{ \AA}$ . Дальнейшая термообработка образца проводилась в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле в печи типа SNOL. Ошибка определения температуры составляла  $\pm 3^\circ C$ . Состояние образца после каждого отжига фиксировалось закалкой в воде. Порошковый образец засыпали в тонкий ванадиевый цилиндр размером  $6 \times 80 \text{ мм}^2$  и снимали его нейтронограмму с шагом сканирования  $b'$  при комнатной температуре на нейтронном дифрактометре ДН-500, установленном на тепловой колонне ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУ ( $\lambda = 1.085 \text{ \AA}$ ). Отношение интенсивностей самого сильного дифракционного максимума от плоскости (111) и фона эталонного образца Ni при полной кассете равно 22.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нейтронограмма исходного образца представлена на рис. 1а. Обработка нейтронограммы методом Ритвельда показывает, что кристаллическая структура исходного  $TiC_{0.60}$  (закаленного от  $1200^\circ C$ ) описывается пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , где атомы углерода статистически распределены в октаэдрических междуузлиях  $4b$  ГЦК-решетки матрицы. После отжига неупорядоченного карбида титана



**Рис. 1.** Нейтронограмма исходного  $\text{TiC}_{0.60}$ , индуцируемая в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  (а), и отожженного  $\text{TiC}_{0.60}$  при температуре  $780^\circ\text{C}$ , индуцируемая в рамках пр. гр.  $Fd\bar{3}m$  (б) (точки – эксперимент, сплошная линия – расчет,  $\Delta$  – разность экспериментальных и расчетных значений интенсивностей).

при температуре  $780^\circ\text{C}$  в течение 240 ч на нейтронограмме наблюдаются сверхструктурные отражения (рис. 1б), свидетельствующие об упорядочении атомов углерода. Такая продолжительность отжига выбрана для получения наибольшей степени дальнего порядка. После отжига признаков упорядочения АФД (расщепление сверхструктурных отражений) не обнаружено. Дифракционная картина индексируется в пр. гр.  $Fd\bar{3}m$  с параметром решетки  $a \approx 2a_0 = 8.649 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $a_0$  – параметр решетки неупорядоченной исходной ГЦК-фазы. Эти результаты подтверждают данные [5]. Согласно приведенной модели, 32 атома Тi расположены в позициях  $32e$ , атомы углерода преимущественно заполняют октаэдрические междоузлия  $16c$ , а их оставшаяся часть статистически распределена в октаэдрических междоузлиях  $16d$ . Степень дальнего порядка [7] оказалась равной  $\eta = 0.52$ . Согласно формуле Селякова–Шеррера [1], оценили размер АФД по полуширине сверхструктурного пика (111), который оказался равным  $D = 450 \text{ \AA}$ . В [2, 3] упорядочение АФД в карбониде наблюдалось при температуре  $450^\circ\text{C}$ . В связи с этим в дальнейшем для обнаружения упорядочения АФД неупорядоченный образец

отжигался при относительно низких температурах  $450, 500, 550^\circ\text{C}$  по 240 ч. Однако эти отжижки не привели к структурным изменениям. Следовательно, при этих температурах процесс упорядочения атомов углерода заторможен. Поэтому далее неупорядоченный образец отжигали при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 240 ч. После отжига на нейтронограмме появились сверхструктурные отражения, соответствующие пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ . Однако обращает на себя внимание расщепление сверхструктурных отражений при больших углах Вульфа–Брэгга ( $2\theta > 39^\circ$ ) на три симметрично расположенные отражения (рис. 2б). Эксперименты повторялись многократно, и каждый раз наблюдалось расщепление сверхструктурных отражений при температуре  $600^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об образовании упорядоченных АФД [1]. Отсутствие сателлитов возле структурных максимумов на нейтронограммах образца, отожженного при  $600$  и  $780^\circ\text{C}$ , говорит о том, что в карбиде титана при этих условиях не происходит модуляции концентрации углерода по кристаллу. Следовательно, образование упорядоченных АФД в карбиде титана наблюдается при относительно низкой температуре ( $600^\circ\text{C}$ ). Сверхструктурный пик (111) на

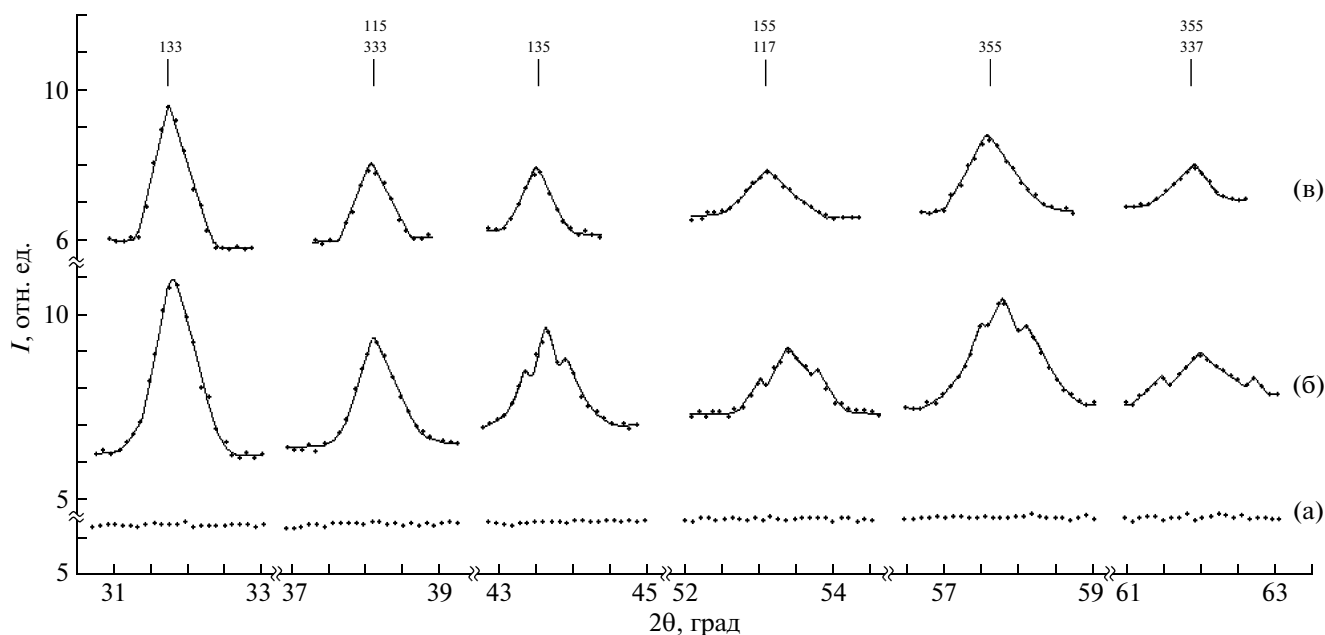


Рис. 2. Характерные участки нейтронограммы карбида титана  $\text{TiC}_{0.60}$ : а – исходного; б – после отжига при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 240 ч; в – после отжига при температуре  $780^\circ\text{C}$  в течение 240 ч.

нейтронограмме при угле  $2\theta = 12.6^\circ$  не расщеплен, что позволяет определять степень дальнего порядка и по его полуширине средний размер АФД. При  $600^\circ\text{C}$  они оказались равными  $D = 290 \text{ \AA}$  и  $\eta = 0.62$  соответственно. Так, при относительно высоких температурах ( $780^\circ\text{C}$ ) образуются АФД больших размеров ( $450 \text{ \AA}$ ) случайной ориентации. При относительно низкой температуре ( $600^\circ\text{C}$ ) образуются одновременно упорядоченные АФД маленьких размеров ( $290 \text{ \AA}$ ) и случайно ориентированные АФД больших размеров, в результате чего наблюдается не только центральная часть сверхструктуры, но и раздвоение [8] и разбиение сверхструктуры при больших углах Брэгга на три части. По расстоянию между спутниками сверхструктурных отражений определили период упорядоченных АФД  $P$  для каждой группы индексов Миллера по формуле [9]:

$$P = 2M = \lambda^2/a^2(\sin^2\theta_+ - \sin^2\theta_-),$$

Периоды упорядоченных АФД по различным кристаллографическим направлениям  $[hkl]$  в карбиде титана  $\text{TiC}_{0.60}$ , отожженного при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 240 ч

$[hkl]$	$P$
[135]	20
[117], [155]	12
[355]	16
[337], [355]	8

где  $\lambda$  – длина волны нейтронов;  $a$  – параметр первичной ГЦК-решетки;  $\theta_+$  и  $\theta_-$  – углы Вульфа–Брэгга спутников, возникающих от упорядоченной АФД;  $\theta_+$  и  $\theta_-$  определили, разложив расщепленные сверхструктуры на гауссианы. Значения периода АФД – структуры  $P$ , определенные по четырем группам сверхструктурных отражений, приведены в таблице. Периоды АФД по различным кристаллографическим направлениям имеют различные значения. Это не противоречит данным по упорядоченным АФД [1]. Отметим, что периоды упорядоченных АФД по различным направлениям приблизительно кратны параметру решетки исходной ГЦК-решетки: 5; 3; 4; 2.

В твердых растворах замещения упорядочение АФД привело бы к изменению элементов симметрии кристалла из-за периодичности АФД [1]. В рассматриваемом случае симметрия матрицы сохраняется, поскольку размещение матрицы в своей подрешетке по всему кристаллу остается неизменным, упорядочиваются только атомы внедрения в междоузлиях фиксированных узлов матрицы, результатом является то, что структурные пики в нейтронограмме остаются без искажения. Однако при упорядочении из-за различной степени заполнения октаэдрических междоузлий  $16c$  с координатами  $0, 0, 0$  и так далее и  $16d$  с координатами  $1/2, 1/2, 1/2$  и так далее (рис. 3б) параметр решетки упорядоченной фазы удваивается по сравнению с неупорядоченной фазой (рис. 3а). Точечные группы симметрии октаэдрических междоузлий  $16c$  и  $16d$  одинаковы:  $\bar{3}m$  [10]. При

максимально упорядоченном состоянии сплава 16 атомов углерода полностью занимают одно из этих междуузлий, а остающиеся атомы углерода – второй тип междуузлий. Поскольку эти позиции кристаллографически равноценны, полностью заполненные позиции могут быть либо 16*c* или 16*d* и соответственно частично заполненные междуузлия также могут быть либо 16*c* или 16*d*. Это означает, что в АФД сплава могут образоваться ошибки упаковки по двум типам междуузлий внедрения. Когда в упорядочивающемся сплаве АФД неупорядочены (при 780°С), то ошибки упаковки в междуузлиях по всему кристаллу хаотично разбросаны и их влияние на дифракционную картину поликристалла не проявляется. Это может сказаться только на полуширине пиков сверхструктурных отражений. В случае упорядочения АФД в одном из них атомами углерода преимущественно заполнены позиции 16*c*, а в другом АФД – 16*d* (рис. 3б). В результате упорядочение АФД с ошибкой упаковки атомов углерода в октаэдрических междуузлиях внедрения приводит к раздваиванию сверхструктурных отражений, удовлетворяющих условию  $h + k + l = 2n \pm 1$  ( $n = 2, 3, 4$ ) в ГЦК-решетке, согласно формуле [8]:

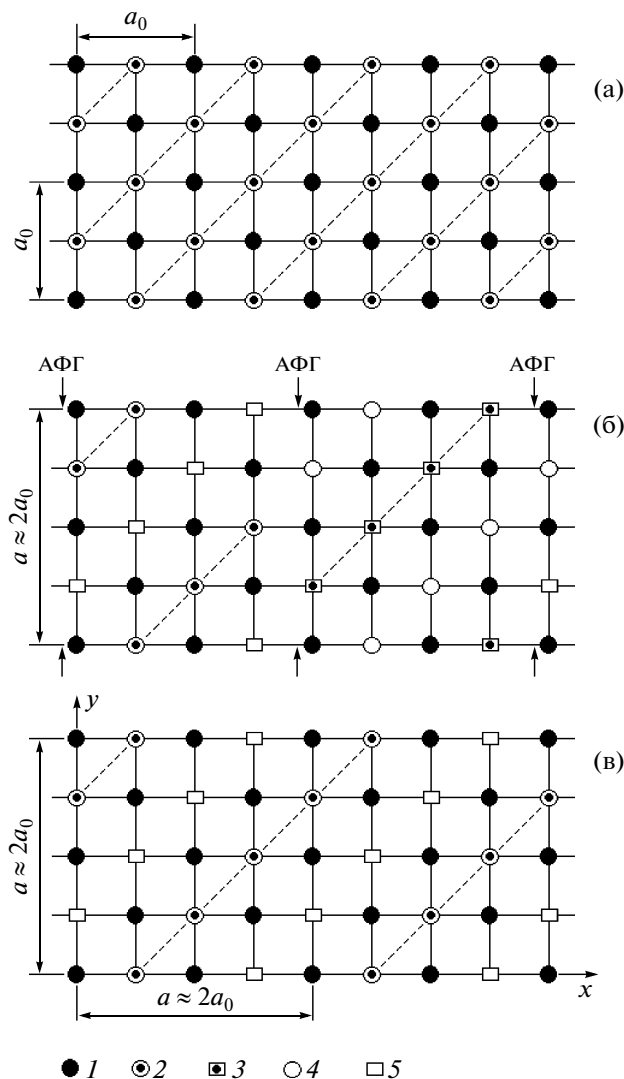
$$\Delta(2\theta) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \alpha \frac{h + k + l}{h^2 + k^2 + l^2} \operatorname{tg}\theta,$$

где  $\theta$  – угол Брэгга,  $\alpha$  – вероятность появления дефекта упаковки,  $h, k, l$  – индексы Миллера.

Если проводить ступенчатый отжиг при температурах 750 + 700 + 650°С по 24 ч + 600°С в течение 240 ч, то расщепления сверхструктурных отражений на нейтронограмме не наблюдается. Это можно объяснить тем, что система стремится к почти термодинамическому равновесию, в результате отсутствует ошибка упаковки в расположении атомов углерода. Если сплав с упорядоченными АФД (полученный в результате отжига при температуре 600°С в течение 240 ч) в дальнейшем отжигать при температуре 780°С, то наблюдается исчезновение ранее наблюдаемых спутников сверхструктуры. Судя по уменьшению полуширины пиков сверхструктур, при увеличении температуры упорядоченные АФД присоединяются к неупорядоченным АФД, имеющим относительно большие размеры. Кроме того, при относительно высокой температуре (780°С) сплав может переходить в термодинамически равновесное состояние, проявляющееся в заполнении атомами углерода с одинаковой вероятностью только позиции одного типа (16*c* или 16*d*), по всему сплаву. Следовательно, при этом ошибка упаковки исчезает.

### ВЫВОДЫ

Обнаружено расщепление сверхструктурных пиков на нейтронограмме карбида титана TiC<sub>0.60</sub> при температуре 600°С на базе упорядоченной



**Рис. 3.** Схемы возможного распределения атомов в ГЦК-решетке карбида титана в проекции на плоскость  $xOy$ : в неупорядоченной фазе пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  (а); в частично упорядоченной фазе пр. гр.  $Fd\bar{3}m$  с упорядоченными АФД и ошибкой упаковки атомов С по позициям 16*c* и 16*d* (б); гипотетическая модель со степенью дальнего порядка  $\eta = 1$  в пр. гр.  $Fd\bar{3}m$  без ошибки упаковки атомов С при стехиометрическом составе Ti<sub>2</sub>C (в): 1 – атомы Ti; 2 – атомы С, статистически распределенные по октаэдрическим междуузлиям 4*b* в пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  (а) и заполненные атомами углерода октаэдрические междуузлия 16*c* в пр. гр.  $Fd\bar{3}m$  (б, в); 3 – атомы углерода в октаэдрических междуузлиях 16*d* (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ), 4, 5 – углеродные вакансии в октаэдрических междуузлиях 16*c* (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) и 16*d* (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ), соответственно.

фазы, описываемой пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ . Это явление объясняется ошибкой упаковки в упорядоченном расположении атомов углерода по октаэдрическим междуузлиям 16*c* и 16*d* ГЦК-решетки и упорядочением АФД. При относительно высоких температурах (780°С) при частичном упорядочении атомов углерода образуются случайно ориен-

тированные АФД большего размера (450 Å), а при относительно низких температурах (600°C) – одновременно случайно ориентированные АФД большего размера и упорядоченные АФД относительно маленьких размеров (290 Å) с ошибкой упаковки атомов углерода. При ступенчатом равновесном отжиге (1200–600°C с шагом 50°C по 24 ч) ошибки упаковки в расположении атомов углерода по двум типам междоузлий 16c и 16d в рамках пр. гр. *Fd3m* не происходит и упорядочение АФД не проявляется.

Интересную и полезную информацию можно получить электронно-микроскопическим исследованием обнаруженного явления.

Работа выполнена в рамках проекта Фундаментальных исследований АН РУз № Ф2-ФА-Ф119.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баррет Ч.С., Масальский Т.Б. Структура металлов. М.: Металлургия, 1984. Ч. 1. 352 с.
2. Хидиров И., Султанова С.Х., Мирзаев Б.Б. и др. // Междунар. журн. альтернативной энергетики и экологии. 2004. № 11. С. 8.
3. Хидиров И., Султанова С.Х., Мирзаев Б.Б. и др. // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 8. С. 1254.
4. Гусев А.И. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 1. С. 3.
5. Tashmetov M.Yu., Em V.T., Lee C. H. et al. // Physica. B. 2002. V. 301. P. 318.
6. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 471 с.
7. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 312 с.
8. Иверенова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1972. 246 с.
9. Бояршинова Т.С., Шашков О.Д., Суханов В.Д. // Физика металлов и металловедение. 1994. Т. 78. Вып. 5. С. 85.
10. International tables for crystallography space group symmetry. Vol. A. 5<sup>th</sup> edition / Ed. Hahn Th. Berlin; New York: Springer-Verlag, 2005. 911 p.