КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СПЛАВА $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$

И. Хидиров, С.Дж. Рахманов, Ш.А. Махмудов, В.В. Гетманский

Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, 100214, Узбекистан

khidirovi@yandex.ru

(Получена 04.12.2018)

Мақолада куб структурали TiC ва MoC карбидларининг куқунларини мос нисбатда олиб аралаштиргандан кейин юқори ҳароратда (2500 K) қиздирилиб вольфрамли қотишмалар ўрнини босувчи куб структурали $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ таркибли қотишма олиш мумкинлиги кўрсатилган. Қотишма рентгенография ва нейтронография усуллари билан тадқиқ қилинди. Унинг кристалл панжарасининг параметри $a=4.338\pm0.002$ Å. Қотишманинг кристалл структураси $Fm\bar{3}m$ фазовий гуруҳга мансуб бўлиб, Ti ва Mo атомлари $4b$ позицияларда ўзаро статистик аралашиб жойлашган, углерод атомлари эса $4a$ октаэдрик позицияларни статистик ишғол қилади.

В работе показана возможность получения вольфрам-замещающего кубического сплава $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ путем высокотемпературного спекания (при 2500 K) перемешанных порошков кубических карбидов TiC и MoC в соответствующих пропорциях. Проведено рентгенографическое и нейтронографическое исследование полученных сплавов. Параметр решетки $a=4.338\pm0.002$ Å. Кристаллическая структура описывается в рамках пространственной группы $Fm\bar{3}m$, в которой атомы Ti и Mo взаимозамещены и статистически занимают позиции $4b$, атомы C статистически занимают октаэдрические междоузлия $4a$.

The possibility of obtaining a tungsten-substituting $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ cubic alloy by high-temperature sintering (at 2500 K) of powders of TiC and MoC cubic carbides mixed in appropriate proportions has been considered. An X-ray and neutron diffraction methods were used to investigate the alloys. The lattice parameter is $a=4.338\pm0.002$ Å. The crystal structure is described within the space group $Fm\bar{3}m$, in which Ti and Mo atoms are intersubstituted and statistically occupy positions $4b$, and C atoms statistically occupy octahedral interstitials $4a$.

I. ВВЕДЕНИЕ

В связи с дефицитом вольфрама остро стоит вопрос о нахождении вольфрам-замещающих сплавов, не уступающих вольфрам-содержащим сплавам по своим механическим и коррозионно стойким свойствам. Одним из таких сплавов может быть двойной карбид по металлу $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}_y$ [1, 2]. В этих работах показано, что система (Ti, Mo)C до концентрации 15 мас.% Mo ($\text{Ti}_{0.90}\text{Mo}_{0.10}\text{C}$) однофазна, кристаллическая структура изоморфна с кубической структурой карбида титана TiC типа NaCl. Карбиды титана TiC и молибдена MoC изоструктурны, имеют близкие значения параметров решетки (4.3278 Å для TiC [3] и 4.3210 Å для MoC [4]). Атомные радиусы Ti и Mo близки (1.47 и 1.40 для Ti и Mo). Это позволяет предположить, что можно получить однофазный твердый раствор системы (Ti, Mo)C большего состава по Mo, чем в $\text{Ti}_{0.90}\text{Mo}_{0.10}\text{C}$, что представляет практический интерес. Цель настоящей работы – получить двойной карбид состава $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ и изучить его кристаллическую структуру методом нейтронной дифракции.

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ получали методом спекания перемешанных порошков кубических карбидов TiC и MoC в соответствующих пропорциях. Средний размер частиц порошков $\bar{r} = 40$ мк. Порошки тщательно перемешивали на агатовой ступке и готовили цилиндрический брикет под давлением 3×10^6 Н/м². Приготовленный брикет отжигали в высокотемпературной вакуумной печи типа СШВ-1.2.5/25 И1 при температуре 2200°C в графитовом стаканчике в течение 6 ч, затем охлаждали вместе с печью.

Химический состав синтезированных образцов определяли методом химического анализа, а также минимизацией факторов расходимости экспериментальных и расчетных интенсивностей дифракционных отражений на нейтронограмме образца. Точность химического анализа составляет 0.3%. Нейтронограмму образца снимали при комнатной температуре на нейтронном дифрактометре DN-500, установленном на тепловой колонне ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУ ($\lambda = 0.1085$ нм). Порошковый образец засыпали в тонкий ванадиевый цилиндр размером 6×80 мм² и снимали его нейтронограмму с шагом 6'. Отношение интенсивностей самого сильного дифракционного максимума от плоскости с индексами Миллера (111) и фона эталонного образца Ni (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) при полной кассете равно 22. Обработку нейтронограмм проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда по программе DBW-3.2 [5]. Фазовый состав и однородность по составу контролировали рентгенографическим методом на установке ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгенофазовому анализу, полученный образец однофазный и однородный со структурой типа NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$).

Рис. 1. Нейтронограммы сплава $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$: точки — эксперимент, сплошная линия — расчет в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$, Δ — разность экспериментальных и расчетных значений интенсивностей дифрактограммы. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера отражающих плоскостей в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

Нейтронограмма образца индицируется в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ [6, 7], что подтверждает данные рентгенофазового анализа. На рис. 1 представлены экспериментально наблюдаемая и рассчитанная по предложенной нами структурной модели нейтронограммы полученного сплава. Дифракционная картина хорошо объясняется в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$. В данной модели 2.8 атома Ti и 1.2 атома Mo взаимозамещены и статистически расположены в позициях $4b$, а 4 атома углерода статистически расположены в октаэдрических междуузлиях (позициях) $4a$. В рамках этой модели получен фактор недоуверности определения структуры по брэгговским максимумам $R_{\text{Br}}=5.9\%$, что считается удовлетворительным.

Структурные характеристики сплава $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ приведены в таблице.

Таблица. Структурные характеристики сплава $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

Атом	Позиция	Координаты x, y, z	Количества атомов в позициях, n	Δn
Ti	$4b$	$1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0;$	3.20	0.04
Mo	$4b$	$0, 0, 1/2.$	1.80	
C	$4a$	$0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2;$ $1/2, 1/2, 0.$	4.00	
	$a = 4.338 \pm 0.002 \text{ \AA} \quad B = 0.32 \pm 0.03 \text{ \AA}^2, \quad \overline{u^2} = 0.012 \pm 0.001 \text{ \AA}^2$			
	$R_p = 2.60, \quad R_{wp} = 3.29, \quad R_{Br} = 5.9\%.$			

Примечание. R_p , R_{wp} , R_{Br} – факторы недоуверности определения кристаллической структуры соответственно по полному профилю, по весам каждой точки, по интенсивностям брэгговских максимумов [5], B – тепловой фактор, $\overline{u^2}$ – среднеквадратичное смещение атомного комплекса.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения сплава $\text{Ti}_{0.70}\text{Mo}_{0.30}\text{C}$ методом высокотемпературного спекания. Кристаллическая структура сплава описывается в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$, в которой атомы титана и молибдена взаимозамещены и статистически занимают позиции $4b$, а атомы углерода статистически занимают октаэдрические позиции $4a$. Замена большей части атомов титана молибденом в карбиде титана TiC не приводит к изменению его кристаллической структуры. Это обстоятельство позволяет получить новый сплав на основе карбида титана с новыми свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Агентства по науке и технологии Республики Узбекистан № ОТ-Ф2-22.

Авторы благодарят м. н. с. Парпиева А. С. за техническую помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. П.В. Бурков. Структурообразование, фазовый состав и свойства композиционных материалов на основе карбида титана (Томск, изд. ТПУ, 2011).
2. П.В. Бурков, С.Н. Кульков, Ползуновский вестник №2 (ч. 2), 55 (2005).
3. А.В. Зуева, А.И. Гусев, ФТТ **41**, вып. 7, 1134 (1999).
4. Т.В. Самсонов, И.М. Виницкий. Тугоплавкие соединения (Москва, Металлургия, 1976).

5. М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р.С. Бубнова. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие (Санкт-Петербургский университет, 2016).
6. International Tables for Crystallography: Space Group Symmetry. Vol. A. 5th edition, Ed. Hahn Th. (New York, Springer-Verlag, USA, 2005).
7. International Tables for Crystallography. Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables. E. Prince (ed.). (Dordrecht-Boston-London, 2004).