

Е. З. ВИНТАЙКИН, В. Б. ДМИТРИЕВ, И. А. ТОМИЛИН, А. Г. ЩУРИК

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРИДА ВАНАДИЯ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 26 I 1970)

Нитрид ванадия типа VN имеет гранецентрированную решетку, образованную атомами ванадия, в октаэдрических пустотах которой располагаются атомы азота. На основании исследования термодинамических свойств этого нитрида в области гомогенности было высказано предположение о возможном упорядоченном размещении атомов азота (¹).

Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке этого предположения. Исследовались образцы нитрида с концентрацией азота от 42,4 до 46,8 ат. %, что соответствует формуле VN_x, (где x меняется от 0,735 до 0,880). Образцы приготавливались по методике, подробно описанной в (^{1, 2}), сущность которой заключалась в азотировании металлического

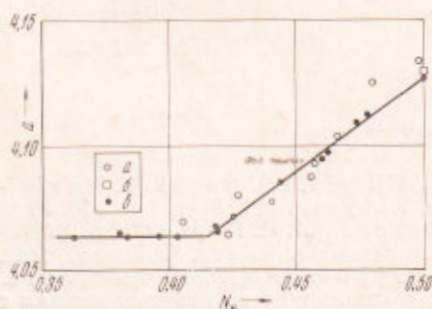


Рис. 1. Зависимость параметра решетки нитрида от концентрации азота. а — настоящее исследование, б — (³), в — (⁴)

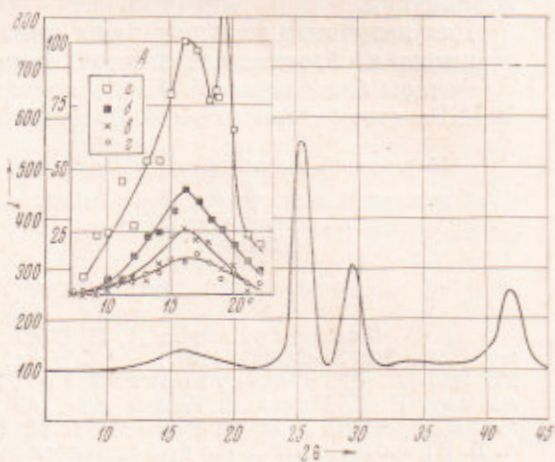


Рис. 2. Нейтроннограмма для образца состава VN_{0,80}. А — в крупном масштабе диффузные интенсивности для разных составов. а — 42,4; б — 44,4; в — 45,9; г — 46,8 ат. % азота

ванадия при постоянной температуре в атмосфере азота до установления равновесия.

Для определения положения атомов внедрения наиболее подходящим является метод нейтронографии, так как амплитуда ядерного рассеяния нейтронов таких легких элементов, как азот и углерод, соизмерима с соответствующей величиной для металлов. Для ванадия амплитуда когерентного рассеяния пренебрежимо мала, и вся дифракционная картина от нитрида ванадия определяется расположением атомов азота.

Применялись монохроматические нейтроны с длиной волны 1,03 Å. Определение параметров решетки, образованной атомами ванадия, проводилось рентгенографическим методом на установке УРС-50И по линии 422 на медном излучении. Результаты, приведенные на рис. 1, хорошо согласуются с литературными данными (^{3, 4}).

На рис. 2 приведена нейтрограмма нитрида ванадия состава $VN_{0,80}$. Совершенно подобные нейтрограммы были получены и для других составов. На всех нейтрограммах имеются острые линии, характерные для г. ц. к. решетки. Положение этих линий соответствует параметрам решетки, найденным рентгенографически, а интенсивность пропорциональна квадрату концентрации азота. Таким образом, атомы азота образуют в нитриде г. ц. к. подрешетку, что соответствует общепринятому предположению о расположении атомов внедрения в октаэдрических междоузлиях. При стехиометрическом составе VN заполняются все узлы, при меньшем содержании азота часть узлов г. ц. к. решетки остаются свободными.

Кроме острых линий, на нейтрограммах наблюдаются диффузные максимумы интенсивности в интервалах углов 2θ от 10 до 20° и от 32 до 42° . Появление этих максимумов может обуславливаться либо атомным ближним порядком, либо магнитным. В последнем случае при понижении температуры должен возникнуть дальний магнитный порядок антиферромагнитного типа, который приведет к появлению острых магнитных отражений на месте диффузного максимума. Нейтрограмма, полученная при температуре жидкого азота, ничем не отличается от нейтрограммы, приведенной на рис. 2. Таким образом, наблюдаемые эффекты указывают на существование ближнего порядка в расположении атомов азота по междоузлиям. Если бы атомы азота располагались беспорядочно, то наблюдалось бы монотонное «лауэвское рассеяние», не зависящее от угла, интенсивность которого пропорциональна $x_1 x_2 b_N^2$, где x_1 — доля занятых междоузлий, x_2 — доля не занятых междоузлий и b_N — амплитуда ядерного рассеяния азота. Положение диффузных максимумов соответствует случаю преимущественного образования пар разноименных атомов в металлических твердых растворах замещения. В рассматриваемом случае свободные междоузлия соответствуют атомам второго сорта. Таким образом, наблюдаемая дифракционная картина свидетельствует о том, что атомы азота в нитриде, состав которого отличается от стехиометрического, имеют тенденцию к преимущественному соседству с незанятыми междоузлиями, и наоборот, не занятые междоузлия преимущественно соседствуют с атомами азота.

Изменение интенсивности с составом, показанное на рис. 2 в крупном масштабе, свидетельствует об увеличении степени порядка с уменьшением концентрации азота. Наибольшая диффузная интенсивность наблюдается для сплава с $42,4$ ат. % азота, в котором в небольшом количестве присутствует гексагональная фаза V_2N , на что указывает появление острой линии на угле $2\theta = 19^\circ$.

Известно, что с понижением температуры ближний порядок может переходить в дальний. Исследованные образцы были получены быстрым охлаждением после азотирования при $1400^\circ C$. Те же образцы отжигались при 1200° в течение 20 час. и при $800^\circ - 100$ час., однако возникновение дальнего порядка не было установлено. На основании этого можно считать, что возможная точка превращения порядок — беспорядок лежит при более низкой температуре.

Можно высказать предположение о вероятном типе дальнего порядка. В работе (5) на изоморфных структурах карбидов ниобия и тантала было установлено упорядочение атомов углерода и свободных междоузлий по типу Cu_3Au .

В работе (6) было установлено упорядочение в расположении атомов азота в нитриде ниобия по типу Ni_3V . В исследованном нитриде ванадия первому типу должны соответствовать две сверхструктурные линии при углах $2\theta = 14^\circ 30'$ и $20^\circ 20'$ примерно одинаковой интенсивности. Второму типу упорядочения, кроме упомянутых двух, должна соответствовать еще одна линия при $16^\circ 10'$ с заметной большей интенсивностью. Предполагая, что максимум диффузной интенсивности в обратном пространстве находится в том же месте, что и сверхструктурное отражение, можно

заклучить, что наблюдаемый ближний порядок связан со сверхструктурой типа Ni_3V . Это подтверждается также существованием диффузной интенсивности при угле около 40° , которой не должно быть в случае упорядочения по типу Cu_3Au .

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии
им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
20 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Шурик, И. А. Томилин, Химия и химическая технология, в. 78, Тр. Пермск. политехн. инст., 1970. ² Н. А. Савостьянова, И. А. Томилин, Проблемы металловедения и физики металлов, Сборн. 8, 1964, стр. 324. ³ В. А. Эпельбаум, А. Х. Брегер, ЖФХ, 14 (12), 1602 (1940). ⁴ H. Hahn, Zs. anorg. Chem., 258 (1/2), 58 (1949). ⁵ В. Г. Зубков, Л. Б. Дубровская и др., ФММ, 27 (2), 352 (1969). ⁶ N. Terao, Japan, J. Appl. Phys., 4 (5), 353 (1965).