

М. А. ГУРЕВИЧ и Б. Ф. ОРМОНТ

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ КАРБИДНЫХ ФАЗ ВАНАДИЯ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 18 II 1954)

Строение карбидов ванадия исследовалось в многочисленных работах (1-16). Основные результаты этих работ можно резюмировать следующим образом: 1) был обнаружен карбид ванадия неуточненного состава, вероятно с большим содержанием кислорода, с кубической гранецентрированной ячейкой каменной соли, с периодом идентичности от 4,13 Å⁽⁸⁾ до 4,30 Å⁽¹³⁾; этому карбиду приписывался состав от V_4C_3 до VC (?); 2) в работе (8) указывалось, кроме того, на существование гексагонального карбида состава от V_2C до V_5C , который всеми последующими авторами либо отрицался, либо не был описан. В своем обзоре Гольдшмидт (16), отрицая существование гексагонального карбида, дает диаграмму (см. рис. 1), которая, однако, не обоснована экспериментальными данными.

Очевидно, что и свойства, приписываемые в литературе карбидам ванадия, должны вызвать большие сомнения, поскольку химический и фазовый состав карбидов до сего времени характеризовался совершенно недостаточно.

Экспериментальная часть

В нашем исследовании проводились синтез и химический анализ препаратов разного состава и рентгеновский фазовый анализ, а также устанавливалась зависимость между химическим составом и периодом идентичности карбидных (оксикарбидных) фаз, образуемых ванадием.

Синтез препаратов. Исходным материалом для синтезов служил либо металлический ванадий, полученный различными способами (чистоты 98—99%), либо трехокись ванадия, полученная прокаливанием спектрально-чистого ванадата аммония. В качестве источника углерода применялась ламповая сажа. Синтез осуществлялся в кварцевом вакуумном приборе (давление около 1 мм рт. ст.) с графитовым нагревателем на специальной установке, сконструированной в нашей лаборатории В. С. Куцевым, В. И. Смирновой и М. А. Гуревичем. Металлические примеси, содержащиеся в исходном сырье, удалялись в значительном количестве при вакуумном синтезе при высоких температурах.

Всего проведено 160 синтезов при различных исходных составах и различных температурах (от 900 до 2200°) при выдержках не менее 3 час., как в вакууме, так и с пропусканием водорода. Образцы при-

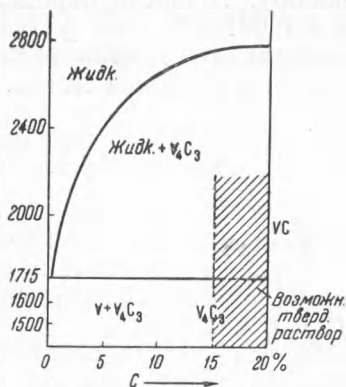


Рис. 1. Диаграмма состояния системы V — C по Гольдшмидту (16)

готавливались прессованием в штабики исходного порошкообразного материала в смеси с сажей под давлением 150 атм.

Химический анализ. Нами были уточнены методы аналитического контроля. Содержание углерода в карбиде определялось объемным методом, разработанным в нашей лаборатории *. Уточнению подлежали условия сжигания карбида с тем, чтобы одновременно определить также содержание ванадия по его пятиокиси. Во избежание потерь ванадия при прокаливании вследствие смачиваемости стенок аппаратуры жидкой V_2O_5 мы одновременно с навеской вводили в лодочку мелкодробленый кварц, большая поверхность которого удерживала V_2O_5 в лодочке. Предельная температура сжигания при определении ванадия была 950° , при определении углерода 1100° . Результаты химического анализа некоторых препаратов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходн. ванадий *	Темп. реакции в $^\circ C$	Продолжит. реакции в час.	Химический состав в %			Сумма V + Co в %	Кислород по разности в %	Фаза	Хим. формула фазы **	Период идентичности фазы кХ
			V	Cсвяз	Cсвоб					
M1	1950	6	81,10	16,20	1,15	98,45	1,55	ε	$V_1C_{0,81}O_{0,06}$	4,156
M1	1950	5	83,82	14,90	0,50	99,22	0,78	ε	$V_1C_{0,76}O_{0,02}$	4,157
M2	1850	2	81,63	15,77	1,03	98,43	1,57	ε	$V_1C_{0,82}O_{0,06}$	4,155
M2	1400	5	83,0	12,20	1,30	96,50	3,50	δ	$V_1C_{0,62}O_{0,14}$	4,113
M2	1420	5	88,0	9,0	—	97,0	3,0	γ	$V_1C_{0,44}O_{0,11}$	$a=2,88$
M2	1420	5	88,7	9,12	—	97,82	2,18	γ		$c=4,56$
M2	1400	5	85,2	9,95	1,05	96,2	3,8	γ		$a=2,88$
									$V_1C_{0,44}O_{0,08}$	$c=4,55$
									$V_1C_{0,50}O_{0,14}$	$a=2,894$ $c=4,573$

* M1 — металлический ванадий, полученный восстановлением его кальцием из V_2O_5 ; M2 — металлический ванадий, полученный методом алюмотермии из V_2O_5 .

** Индексы в формулах везде с точностью $\pm 0,02$.

Фазовый анализ. Рентгеновский фазовый анализ исходных материалов и продуктов синтеза проводился в CgK_α -излучении в камерах диаметром 114 мм (типа РКУ-114) по асимметричному способу. Точность определения периодов идентичности мы оценивали $\pm 0,001$ кХ. При установлении зависимости изменения периодов идентичности данной фазы от содержания углерода нами был применен графический метод.

Результаты исследования

На основании данных химического и рентгеновского анализов нами были обнаружены следующие четыре фазы переменного состава:

а) α-фаза — ванадий и, возможно, твердый раствор углерода в ванадии. Кубическая центрированная ячейка с периодом идентичности $a = 3,016$ кХ.

Прежде чем перейти к характеристике карбидных фаз ванадия, остановимся на следующем важном обстоятельстве. Вопрос о возникновении оксикарбидных фаз большинством исследователей карбидов ванадия не рассматривался. Между тем наши опыты показали, что при восстановлении окислов ванадия углеродом возникают ** карбиды,

* Метод основан на сжигании карбида в кислороде с поглощением CO_2 из отходящих газов раствором $Ba(OH)_2$ в специальном приборе (17).

** В наших условиях температур и давлений.

в которых сумма металл + углерод (общий) не достигает 100%. Это часто имеет место (в небольших пределах) и при получении карбидов ванадия из металла и углерода. Исследованные нами карбиды, повидимому, правильнее рассматривать как оксикарбиды, правда, с содержанием очень небольших количеств кислорода. Поэтому ниже указываются ориентировочные границы гомогенности фаз по содержанию углерода с указанием границ возможных (в нашем случае) колебаний содержания кислорода. Мы полагаем, что отсутствие в работах предыдущих исследователей данных о наличии кислорода не свидетельствует о том, что исследованные препараты были от него свободны.

б) γ -фаза с ориентировочными границами гомогенности от $VC_{0,42}O_{0,0-0,1}$ до $VC_{0,50}O_{0,0-0,1}$, имеющая гексагональную решетку плотной упаковки с периодами идентичности от $a = 2,875$ кХ, $c = 4,545$ кХ, $c/a = 1,581$ (нижний предел) до $a = 2,895$ кХ, $c = 4,570$ кХ, $c/a = 1,579$ (верхний предел). Поскольку до сего времени в литературе вопрос о существовании этой фазы оспаривается, в табл. 2 приводятся расчет и индцирование типовой рентгенограммы.

Таблица 2

Расчет типовой рентгенограммы γ -фазы, полученной в $CrK\alpha$ и $CrK\beta$ излучении в камере с номинальным диаметром 114 мм

Линии	Интенсивность *	Диаметр дебаевских колец 2 θ в мм (исправл.)	θ (исправл.)	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$ экспер.	hkl
1	ср. сл.	109,24	27°14'	0,45772	0,20951	100
2	о. о. сл.	113,66	28°21'	0,47486	0,22549	101 (β)
3	ср. сл.	120,43	30°2'	0,50050	0,25050	002
4	с.	126,10	31°27'	0,52175	0,27222	101
5	ср. с.	171,11	42°40'	0,67730	0,45932	102
6	о. о. сл.	209,10	52°9'	0,78962	0,62350	103 (β)
7	ср. сл.	210,80	52°34'	0,79406	0,63053	110
8	с.	247,10	61°39'	0,88006	0,77450	103
9	ср.	279,67	69°45'	0,93819	0,88020	112
10	ср.	287,83	71°47'	0,94979	0,90210	201

* о. о. сл. — очень очень слабая, ср. сл. — средне-слабая, ср. — средняя, ср. с. — средне-сильная, с. — сильная.

Аналитическое определение периодов идентичности по линиям (112) и (201) дает следующий результат: $a = 2,880$ кХ, $c = 4,564$ кХ.

в) δ -фаза с ориентировочными границами гомогенности от $VC_{0,5}O_{0,0-0,14}$ до $VC_{0,7}O_{0,0-0,14}$, имеющая кубическую гранецентрированную решетку с периодом идентичности от $a = 4,115$ кХ (нижний предел) до $a = 4,130$ кХ (верхний предел — при совместном существовании δ - и ϵ -фаз)*.

г) ϵ -фаза с ориентировочными границами однородности от $VC_{0,7}O_{0,0-0,05}$ до $VC_{0,96}O_{0,0-0,05}$, имеющая кубическую гранецентрированную решетку с периодом идентичности от $a = 4,150$ кХ (нижний предел) до $a = 4,160$ кХ (верхний предел).

Следует подчеркнуть, что контрольные синтезы карбидов ванадия с применением ванадия высокой чистоты подтвердили приведенный выше фазовый состав системы ванадий — углерод, найденный при

* Существование в исследуемой системе двух фаз с кубическими гранецентрированными ячейками, разрыв между которыми по составу отсутствует, а разрыв по значениям периодов идентичности составляет 0,02 кХ (4,15 кХ — 4,13 кХ = 0,02 кХ) представляет большой теоретический интерес и изучение их продолжается нами.

применении в качестве исходного материала металлического ванадия, полученного восстановлением его из окислов кальцием и методом алюмотермии.

При применении в качестве исходного материала V_2O_3 и V_2O_5 , помимо γ -фазы, δ -фазы и ϵ -фазы обнаружена β -фаза (оксикарид), имеющая кубическую гранецентрированную решетку с периодом идентичности для состава $VO_{0,95}C_{0,05}$ $a = 4,02$ кХ. Периоды интенсивности фаз γ , δ и ϵ несколько отличаются от таковых для препаратов, полученных из металлического ванадия, что, повидимому, объясняется присутствием более значительных количеств кислорода. В некоторых случаях на рентгенограмме наряду с линиями оксикаридов ванадия отмечено присутствие линий V_2O_3 .

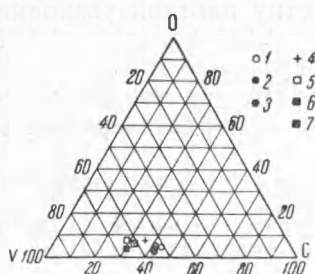


Рис. 2. 1, 2 и 3 — ϵ -фаза; 4 — δ -фаза; 5, 6 и 7 — γ -фаза

Положение фигуративных точек наших препаратов в тройной диаграмме состояния V—C—O показано на рис. 2. Как видно из диаграммы, эти препараты практически лежат очень близко к ее основанию (характеризующему бинарную систему V—C). Тем не менее с присутствием кислорода следует считаться. Как видно из приведенных выше химических и структурных данных, при получении карбидов ванадия как из V_2O_3 , так и из металлического ванадия, в том числе и при вакуумном синтезе, образуются не карбиды, а оксикариды, вопреки тому, что описано в литературе.

Работы с целью уточнения условий синтеза карбидов ванадия нами продолжаются.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
4 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. С. Уманский, Карбиды твердых сплавов, 1947. ² P. Pütz, Metallurgie, 3, 635 (1906). ³ Nicolardot, Les métaux secondaires, 1908, p. 124. ⁴ O. Ruff, W. Martin, Zs. angew. Chem., 25, 53 (1912). ⁵ J. O. Arnold, A. A. Read, J. Iron Steel Inst., 85, 219 (1912). ⁶ E. Friedrich, L. Sittig, Zs. anorg. u. allg. Chem., 144, 169 (1925). ⁷ K. Becker, F. Ebert, Zs. Phys., 31, 368 (1925). ⁸ A. Osawa, M. Oya, Sci. Rep. Tohoku Univ., 19, No. 1, 95 (1930). ⁹ A. Westgren, Metallwirtsch., 9, 921 (1903). ¹⁰ G. Hägg, Zs. phys. Chem., 12, 33 (1931). ¹¹ M. Philip, McKenna, Ind. and Eng. Chem., No 22 (1936). ¹² J. Hanawalt, H. Rinn, L. Frevel, ibid., 10 (1938). ¹³ Ludo, K. Frevel, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., 14, No. 9, 687 (1942). ¹⁴ H. Krainer, K. Conopicky, Berg- u. Hüttenmann Monatsh. Montan Hochschule Leoben, 92, 166 (1947). ¹⁵ H. Nowotny, R. Kieffer, Metallforsch., 2, 257 (1947). ¹⁶ H. I. Goldschmidt, J. Iron and Steel Inst., 160 (1948). ¹⁷ Б. Ф. Ормонт, В. И. Смирнова, Заявка № 3481 МХП, класс 42, подкласс е, гр. 4'02, от 13 VIII 1951.