

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. СМЕРНОВА и Б. Ф. ОРМОНТ

СТРОЕНИЕ И ГРАНИЦЫ ГОМОГЕННОСТИ КАРБИДОВ ТАНТАЛА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 4 II 1954)

Введение. Постановка вопроса

Крупнейшим недостатком развития современной теории строения, особенно — исследований фаз переменного состава, является отрыв химических работ от рентгенографических (¹): рентгенографические исследования во многих случаях проводятся без тщательного химического анализа. Это, в частности, не позволяет установить подлинные границы гомогенности фаз переменного состава. Остается неизученной зависимость термодинамических и других свойств фаз от их состава и строения, свойства смеси фаз произвольно приписываются чистой фазе переменного состава и т. п.

Ярким примером такого положения является состояние структурных исследований системы Та — С, которой в литературе посвящено очень много работ (²⁻¹⁵). В результате этих работ известно, что в системе Та — С возникают две карбидных фазы, повидимому, переменного состава.

1) Карбидная фаза с кубической гранецентрированной элементарной ячейкой и периодом идентичности, колеблющимся в разных работах от 4,39 до 4,56 Å. Зависимость периода идентичности от состава в этих работах не установлена. Как правило, либо найденные периоды произвольно приписывались составу «ТаС», либо этому составу приписывался максимальный найденный период. Тем более, не были установлены границы гомогенности фаз, о которых имеются необоснованные сведения лишь в двух работах (^{9, 12}).

2) Карбидная фаза с гексагональной элементарной ячейкой состава «Та₂С» с периодами идентичности $a = 3,091 \pm 0,001$ Å, $c = 4,93 \pm 0,007$ Å (⁹) и $c/a = 1,60-1,62$ (¹²). Приводимые в (¹²) границы гомогенности от 3,1 до 3,3% С установлены произвольно и ошибочны.

В нашей работе рентгеновский фазовый анализ сопровождался химическим исследованием исходных и конечных продуктов. Это позволило установить зависимость периодов идентичности от химического состава фазы и, с учетом фазового состава препаратов и относительной интенсивности линий, установить границы гомогенности фаз.

Экспериментальная часть

Исходные материалы: а) металлический тантал с содержанием Та 99,78%, б) спектрально-чистый хильгеровский тантал, в) чистейший графит (99,9% С, остальное влага).

Проведенное нами рентгеновское исследование методами асимметричной и обратной съемки показало:

Та — наличие кубической гранецентрированной ячейки; для спектрально-чистого тантала методом асимметричной съемки получен период идентичности $a = 3,307_4$ Å, методом обратной съемки $a = 3,307_6$ Å.

С_{графит} — гексагональная ячейка с периодами: $a = 2,46_5$ Å, $c = 6,69_9$ Å, $c/a = 2,72$, что соответствует современным литературным данным.

Синтез препаратов. Синтез осуществлялся из порошкообразных Ta и C в вакуумной кварцевой печи с графитовым нагревателем ⁽¹⁶⁾, и защитным стаканчиком из танталовой жести. Аппарат промывался х. ч. аргоном. Температура синтеза замерялась оптическим пирометром, точность $\pm 10^\circ$. После 2-часового нагревания до температуры 2000° (истинной), охлаждения и взятия контрольной пробы препараты вновь нагревались еще 4 часа. Как показал рентгеновский анализ, после 2-часового спекания смесей, содержащих даже избыток углерода против формулы «Ta₁C_{0,7}», обнаруживались линии β-фазы. После дальнейшего 4-часового спекания тех же препаратов β-фаза, взаимодействуя с углеродом, нацело переходила в γ-фазу. Промежуточные и конечные продукты синтеза контролировались химическим и рентгеновским фазовым анализом.

Химический анализ. Содержание общего углерода в 16 синтезированных препаратах колебалось от 0,3 до 7% и даже при навесках порядка 200—400 мг составляло от 1 мг до нескольких миллиграмм. Поэтому нам приходилось опираться на микрометодику, которая была нами специально разработана ⁽¹⁷⁾.

Определение свободного углерода проводилось также по специально разработанному нами методу с применением ультрамикровесового титрования ⁽¹⁸⁾.

Определение тантала производилось: а) по разности (навеска карбида минус вес общего углерода), б) по весу пятиоксида после сжигания. Обе величины обычно хорошо сходились. Нами принималось среднее значение. Сумма определений % Ta + % C_{общ} сходилась к 100% ($\pm 0,15\%$). Контрольное определение азота по методике ⁽¹⁹⁾ показало, как и следовало ожидать, отсутствие азота. Результаты химических анализов и фазовая характеристика приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический и фазовый состав полученных карбидов тантала

№ п.п.	Суммарный состав препарата	Соотношение концентраций фаз *	Состав препаратов на основе химических и рентгеновских данных **
1	„TaC _{0,062} “	$\alpha : \beta = 10 : 1$	$10\text{TaC}_{0,03} + 1\text{TaC}_{0,38} = 11 „\text{TaC}_{0,062}“$
2	„TaC _{0,11} “	$\alpha : \beta = 3 : 1$	$3\text{TaC}_{0,02} + 1\text{TaC}_{0,38} = 4 „\text{TaC}_{0,11}“$
3	„TaC _{0,14} “	$\alpha : \beta = 2 : 1$	$2,2\text{TaC}_{0,03} + 1\text{TaC}_{0,38} = 3,2 „\text{TaC}_{0,14}“$
4	„TaC _{0,37} “	$\alpha : \beta = 1 : 15$	$1\text{TaC}_{0,03} + 15\text{TaC}_{0,38} = 16 „\text{TaC}_{0,37}“$
5	„TaC _{0,39} “	$\beta : \gamma = 20 : 1$	$20\text{TaC}_{0,38} + 1\text{TaC}_{0,58} = 21 „\text{TaC}_{0,39}“$
6	„TaC _{0,40} “	$\beta : \gamma = 15 : 1$	$15\text{TaC}_{0,38} + 1\text{TaC}_{0,58} = 16 „\text{TaC}_{0,40}“$
7	„TaC _{0,47} “	$\beta : \gamma = 15 : 1$	$15\text{TaC}_{0,46} + 1\text{TaC}_{0,58} = 16 „\text{TaC}_{0,47}“$
8	„TaC _{0,51} “	$\beta : \gamma = 12 : 1$	$12\text{TaC}_{0,50} + 1\text{TaC}_{0,58} = 13 „\text{TaC}_{0,51}“$
9	„TaC _{0,55} “	$\beta : \gamma = 1 : 3$	$1\text{TaC}_{0,46} + 3\text{TaC}_{0,58} = 4 „\text{TaC}_{0,55}“$
10	„TaC _{0,61} “	$\beta : \gamma = 1 : 15$	$1\text{TaC}_{0,50} + 15\text{TaC}_{0,59} = 16 „\text{TaC}_{0,58}“ + 0,4 \text{ C}_{\text{графит}}$
11	„TaC _{0,77} “	только γ	TaC _{0,77}
12	„TaC _{0,82} “	только γ	TaC _{0,82}
13	„TaC _{0,84} “	γ + δ	TaC _{0,80} + 0,04 C _{графит}
14	„TaC _{0,93} “	γ + δ	TaC _{0,85} + 0,08 C _{графит}
15	„TaC _{0,98} “	γ + δ	TaC _{0,89} + 0,09 C _{графит}
16	„TaC _{1,00} “	γ + δ	TaC _{0,91} + 0,09 C _{графит}

* На основе химических анализов и рентгеновских данных по относительной интенсивности линий и прецизионным значениям периодов идентичности.

** Точность в определении индекса при C равна $\pm 0,02$.

В современной литературе обычно состав препаратов не пишут в кавычках, даже если речь идет о 2-фазной области. Это приводит ко множеству недоразумений. Нами принято указывать без кавычек только действительную формулу фазы переменного состава, что требует одновременного учета как химических, так и рентгеновских данных. Обозначения фаз: α — Та с кубической центрированной элементарной ячейкой и твердый раствор углерода в нем; β — карбидная фаза с гексагональной элементарной ячейкой; γ — карбидная фаза с кубической гранецентрированной элементарной ячейкой; δ — графит с гексагональной элементарной ячейкой.

Рентгеновское исследование. Съемка проводилась на излучении Си-K α асимметричным методом в камере РКУ диаметром 86 мм и методом обратной съемки в камере Закса при расстоянии от образца до пленки, равном 92,6 мм, определенном по эталону чистейшего Al ($\theta = 81^\circ 14'$). Для уточнения зависимости периодов идентичности β -фазы от состава нами была использована камера с высокой разрешающей способностью. Съемка производилась при расстоянии от образца до пленки, равном 236,4 мм. Наблюдаемые интенсивности линий всех фаз сравнены с рассчитанными нами, причем было обнаружено хорошее соответствие. Установленный нами фазовый состав препарата см. в табл. 1.

Границы гомогенности фаз

α -фаза — кубическая центрированная элементарная ячейка Та, в котором углерод практически не растворим, во всяком случае не более, чем от Та₁C₀ до Та₁C_{0,03} ($\pm 0,02$), т. е. в границах точности анализа. Период идентичности при этом меняется от 3,306₆ Å до 3,303₅ Å $\pm 0,0002$ Å. Данные о нерастворимости (или о ничтожной растворимости) углерода в Та опровергают широко распространенные ⁽²⁰⁾ взгляды Хэгга ⁽²¹⁾, который рассматривает образование карбидных фаз, как возникновение твердых растворов внедрения, возможность которого определяется соотношением радиусов: $\frac{r_{\text{неметалл}}}{r_{\text{металл}}} < 0,59$. Хотя от-

ношения $\frac{r_c}{r_{\text{Та}}} < 0,59$, тем не менее растворимость C_{графит} в тантале во всяком случае практически ничтожна. Как и следовало ожидать, растворимость определяется структурными и термодинамическими, а не геометрическими факторами, на что неоднократно указывал один из нас ⁽²²⁾ (в противовес Хэггу).

β -фаза — гексагональная элементарная ячейка. Границы гомогенности от ТаC_{0,38} $\pm 0,02$ до ТаC_{0,50} $\pm 0,02$. Таким образом, содержание 3,1 вес. % C отвечает (вопреки Эллинджеру) не нижнему, а верхнему пределу гомогенности β -фазы. Пикнометрические плотности препаратов ниже рентгеновских. Так, например, „ТаC_{0,39}“: $\sigma_{\text{пикн}} = 14,8_6$, $\sigma_{\text{рент}} = 14,9_5$ г/см³.

Периоды идентичности с увеличением содержания C растут (см. табл. 2).

Таблица 2

Препарат	Асимметричный метод			Метод обратной съемки (камера высокой разрешающей способности)*		
	a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	c (Å)	c/a
	по линиям (106) (205)			по линиям (106) (205)		
TaC _{0,38}	3,101 ₃ $\pm$ 0,001 ₀	4,936 ₇ $\pm$ 0,0005	1,591 ₈	3,101 ₂	4,937 ₂	1,592 ₇
TaC _{0,50}	3,104 ₄ $\pm$ 0,0007	4,943 ₀ $\pm$ 0,0010	1,592 ₂	3,104 ₂	4,941 ₀	1,591 ₇

* Точность определения периода $a \pm 0,0002$ Å, периода $C \pm 0,0005$ Å.

Таким образом, впервые на основе химического и рентгеновского анализов установлено наличие сравнительно широкой области гомогенности β -фазы, сопровождаемое изменением, хотя и очень малым, периодов a и c .

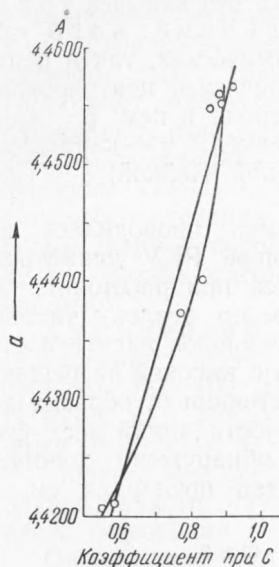


Рис. 1

γ -фаза — кубическая гранецентрированная элементарная ячейка. Впервые установлены на основе химического и рентгеновского анализов границы гомогенности от $\text{TaC}_{0,58 \pm 0,02}$ до $\text{TaC}_{0,91 \pm 0,02}$ (с возможным простираем до TaC). С увеличением содержания углерода периоды идентичности увеличиваются от $a = 4,420_6$ до $a = 4,456_4 \text{ Å}$. Зависимость периодов идентичности от состава представлена на рис. 1. Пикнометрические плотности препаратов ниже рентгеновских плотностей, например, $\text{TaC}_{0,82}$: $\sigma_{\text{пикн}} = 14,3_2$; $\sigma_{\text{рент}} = 14,4_7 \text{ г/см}^3$.

В кристаллохимии существует принцип, что в 2-фазной области, в нашем случае, например $[\text{TaC}_x] + [\text{C}]_{\text{гр}}$, период идентичности фазы переменного состава, например $[\text{TaC}_x]$ не меняется (¹⁶). Это положение было бы справедливо, если бы возникновение второй фазы могло иметь место лишь в равновесных условиях, т. е. после достижения границы гомогенности первой фазы. Но практически следовало ожидать, что, хотя бы по обстоятельствам кинетического характера, возникновение второй фазы может иметь место раньше, чем будет достигнута граница гомогенности первой фазы. Наши данные показывают, что и в 2-фазной области периоды идентичности меняются, хотя и в небольшой мере.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
3 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ См. напр. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, 1950, стр. 18—20, 462. ² E. Friederich, L. Sittig, Zs. anorg. Chem., 144, 174 (1925).
- ³ C. Agte, K. Moers, ibid., 198, 236 (1931). ⁴ Я. С. Уманский, Карбиды твердых сплавов, 1947. ⁵ A. E. van Arkel, Physica, 4, 286 (1924). ⁶ K. Becker, F. Ebert, Zs. Phys., 31, 268 (1925). ⁷ V. M. Golsdshmidt, SBI, 146 (1927).
- ⁸ M. v. Schwarz, O. Summa, Metallw., 12, 298 (1933). ⁹ W. G. Burgers, J. C. M. Basart, Zs. anorg. Chem., 216, 209 (1934). ¹⁰ P. M. McKenna, Ind. Eng. Chem., 28, 767 (1936). ¹¹ L. Frevel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 687 (1942).
- ¹² F. H. Ellinger, Trans. Am. Soc. Metals, 31, 89 (1943). ¹³ А. Е. Ковальский, Я. С. Уманский, ЖФХ, 14, 332 (1940). ¹⁴ H. Krainer, K. Koporsky, Berg- u. Hüttenmänn Monatsh. Montan Hochschule Leoben, 92, 166 (1947).
- ¹⁵ I. T. Norton, A. L. Mowry, J. of Metals, 1, No. 2, 133 (1949). ¹⁶ См. напр. E. Brandenberger, Röntgenographisch-analytische Chemie, Basel, 1945, S. 90.
- ¹⁷ В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт, Авторская заявка № 3481 МХП, класс 42, подкласс в гр. 4/02. ¹⁸ Б. Ф. Ормонт, ЖФХО, 61, 355 (1929); Zs. analyt. Chem., 75, 209 (1928). ¹⁹ Б. Ф. Ормонт, А. Самойлов, Zs. analyt. Chem., 102, 20 (1936). ²⁰ О. Гассель, Кристаллохимия, 1936, стр. 146 и след.; В. М. Гольдшмидт, Кристаллохимия, 1937, стр. 50; Р. К. Эванс, Введение в кристаллохимию, 1948, стр. 145 и след. ²¹ G. Hägg, Zs. phys. Chem., (B), 12, 33 (1931).
- ²² Б. Ф. Ормонт, Acta physicochim. URSS, 4, 432 (1936); Усп. хим., 5, 829 (1936); Сборн. работ по физической химии, М., 1947, стр. 74 (специальный выпуск ЖФХ).

* Таким образом β -фаза, как и γ -фаза — очевидно, структура вычитания, а не внедрения, поэтому общераспространенные формулы типа $\text{Ta}_{1,2}\text{C}$ (соответственно $\text{Ta}_{2,2}\text{C}$) нельзя считать правильными, ибо не имеет места внедрение избытка Ta в решетку TaC (соответственно Ta_2C).