

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

ПРОБЛЕМЫ РАО

УДК 543.422.274: 535.323+546.261

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДОБАВОК И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Э.П. Шевякова, Е.П. Березняк, И.Т. Остапенко
ННЦ ХФТИ

Методами ИК-спектроскопии и кристаллооптики исследовано структурно-фазовое изменение карбидов переходных металлов III-VI групп (W, Ti, Ta) под влиянием добавок (6 мас.% Co и 5 мас.% TiB₂) после термической обработки в вакууме (при 1350...1450 °С) и дополнительных отжигов на воздухе (при 300...1100 °С). Проведенные исследования позволили установить фазовый состав и структурно-текстурные особенности термообработанных образцов, а также изучить кинетику окисления готовых изделий карбидного состава.

Методами ИК-спектроскопии и кристаллооптики проведено исследование образцов карбидов переходных металлов III-V групп (W, Ti, Ta) в чистом виде и с добавками (Co, TiB₂) после термообработки в вакууме (при 1350...1450 °С) и дополнительных отжигов на воздухе (при 300...1100 °С).

Инфракрасные спектры поглощения получены с помощью инфракрасного спектрофотометра УР-20 (Цейсс, Иена) в диапазоне частот 5000...400 см⁻¹. Образцы для исследования спектров приготавливались в виде прозрачных пластинок, полученных прессованием при давлении 7500 кг/см² матрицы из бромистого калия (100 мг), в которую вводится до 1 % исследуемого вещества. Прессование производилось непосредственно перед регистрацией спектра во избежание обводнения пластинок на воздухе.

Абсолютная погрешность измерения волнового числа составляет от ±1,5 % до ±5 %. Погрешность показаний степени пропускания ±1 % в диапазоне 20...80 % и ±1,5 % в диапазоне 0...20 % и 80...100 %.

Кристаллооптические исследования проведены на поляризационном микроскопе ПОЛАМ Л-211 с помощью иммерсионных жидкостей (стандартного набора ИЖ-1 и высокопреломляющих сред ОВИЖ), с точностью измерения кристаллооптических констант ±0,003.

На первом этапе исследования были изучены ИК-спектры поглощения исходных образцов: WC, WC+6 % Co, TiB, TaC и WC с 6 мас. % Co и 5 мас.% TiB₂ в порошкообразном состоянии. На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения этих соединений.

Для всех карбидов характерно присутствие в спектре двух отчетливых полос поглощения. В области 470 см⁻¹ – это узкая коротковолновая полоса, присутствующая во всех карбидах. Основная полоса в области частот 1070...1100 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями связи Me-C [1, 2-4].

Известно, что положение первого максимума полосы поглощения меняется незначительно от одного карбида к другому при изменении атома металла и содержания углерода в карбиде. Присутствие несвязанного металла влияет на форму полосы, чувствительной к ближнему порядку в структуре. С уменьшением содержания углерода она становится менее симметричной, и на ней появляются коротковолновые фрагменты, что объясняется искажением октаэдра (MeC₆) при повышении концентрации углеродных вакансий с превращением его в (MeC_{6-x}) [3-4].

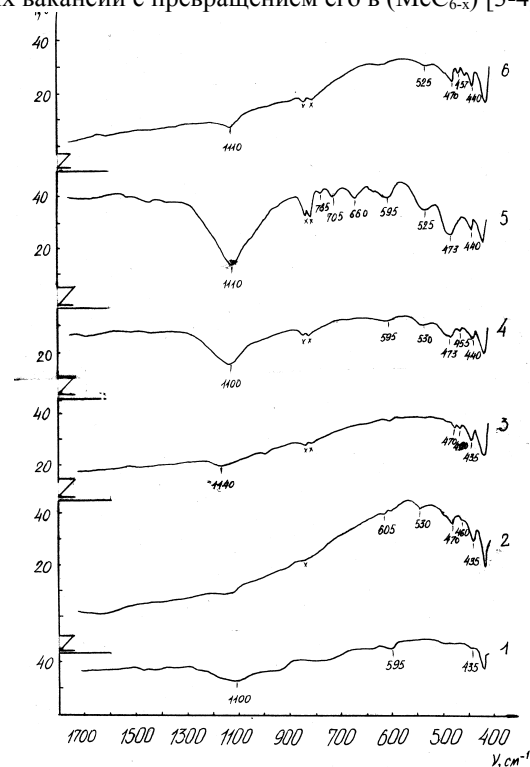


Рис.1. Инфракрасные спектры поглощения исходных порошков карбидов и боридов: 1 - WC, 2 - WC+6 мас.% Co, 3- TiC, 4- TaC, 5- TiB₂, 6 - WC+6 % Co+5 мас.% TiB₂

Положение главной полосы поглощения не зависит от изменения общей симметрии решётки карбидов от кубической в монокарбидах MeC_{1-x} до гексагональной в Me_2C , а при переходах от карбидов к монооксидам, т.е. эта полоса связана с валентными колебаниями октаэдра (CM_6), который присутствует во всех этих соединениях как неизменный структурный комплекс.

Для боридов, в частности, для TiB_2 , ИК-спектр (см. рис. 1) характеризуется рядом интенсивных полос: 473, 525, 595, 660 и 705 см^{-1} , а также серией небольших пиков: 435, 785 и 1420 см^{-1} , обусловленных колебанием связи $Me-B$ [4].

Примесь 6 мас.% Co и 5 мас.% TiB_2 (см. рис. 1) к WC не сопровождается видоизменением основных максимумов и интенсивности полос поглощения. Однако отчётливо прослеживается снижение пропускания T (на 15...20 %), что даёт возможность сопоставить влияние этих примесей с изученными ранее добавками свободного углерода [5], содержание которого определялось по уровню T .

На втором этапе исследования было изучено изменение оптических свойств карбидов в результате их термической обработки. Определено изменение вида и интенсивности основных максимумов полос поглощения в ИК-спектрах (рис. 2).

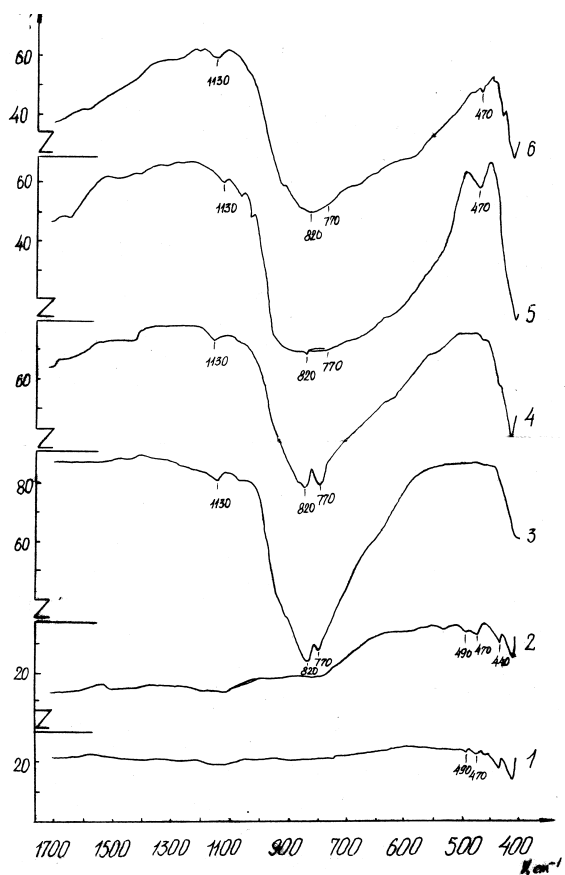


Рис.2. Инфракрасные спектры поглощения образцов $WC+6\text{ мас.}\% Co$, отожжённых на воздухе: 1 - исходный порошок; 2 - обработка при $300^\circ C$ (1 ч); 3 - то же при $500^\circ C$ (1 ч); 4 - то же при $900^\circ C$ (1 ч); 5 - то же при $950^\circ C$ (1 ч); 6 - обработка при $1100^\circ C$ (2 ч)

Установлено, что отжиг на воздухе при низких температурах ($300\text{...}500^\circ C$) не ведёт к фазовым новообразованиям. При этом происходит отжиг дефектов структуры, что вызывает, как известно, повышение уровня пропускания в ИК-области [1, 6, 7].

Обработка в вакууме изделий из карбида вольфрама (при $1500^\circ C$) сопровождается незначительным уменьшением интенсивности полос ИК-спектра и сглаживанием отдельных пиков по сравнению со спектрами изделия, полученного при температуре $1350\text{...}1400^\circ C$. Исчезает полоса в области 2960 см^{-1} . Уровень пропускания снижается при этом до 10 %.

Добавка металлического кобальта (6 мас.%) и обработка в вакууме образца состава WC приводит к увеличению пропускания до 45 %.

Появляется несколько слабых полос: $530, 600\text{...}605\text{ см}^{-1}$, что, скорее всего, объясняется появлением в структуре связи $Co-C$ [1, 7].

Для образца этого состава были проведены серии отжигов на воздухе при температурах: $300, 500, 900$ и $950^\circ C$.

Судя по ИК-спектрам, до температуры $500^\circ C$ существенных изменений в фазовом составе вещества не происходит (см. рис. 2, кривая 1). При более высоких температурах ($500\text{...}950^\circ C$) наблюдается преобразование состава, связанное с развитием окислов состава WO_3 (см. рис. 2, кривая 2), появляются полосы в области: 470 см^{-1} , что, вероятно, вызвано образованием окисла состава Co_3O_4 .

После окисления на воздухе при $950^\circ C$ (2 ч) массивного образца состава $WC+6\text{ мас.}\% Co$ прослеживается переход однородного плотного карбида в достаточно хрупкую вспученную массу волокнисто-комковатой текстуры, неравномерно окрашенную в тёмно-зелёные тона. Микроскопически это вещество состоит из неравномерно мелкозернистой массы двухфазного состава. Одна из фаз имеет вид чёрных непрозрачных зёрен различной формы (с величиной отдельных частиц от $0,005\text{...}0,008$ до $0,50\text{ мм}$). В отражённом свете эта фаза имеет серебристо-белую окраску и характеризуется анизотропным строением в поляризованном свете. Содержание фазы составляет $70\text{...}75\text{ об.}\%$.

Вторая фаза (в количестве $25\text{...}30\text{ об.}\%$) представлена мелкими (не более $0,025\text{ мм}$) зёрнами или плёнками полупрозрачного и прозрачного вещества желтовато-коричневой окраски. Величина показателя преломления $N > 0,050 \pm 0,005$, сила двойного лучепреломления не более $0,008 \pm 0,001$, с положительным удлинением вытянутых зёрен.

В ИК-спектрах окислённых образцов изделия $WC+6\text{ мас.}\% Co$ (см. рис. 2) появляется ряд полос: $770, 820\text{ см}^{-1}$, которые, судя по [1, 2], свойственны колебаниям связи $Me-O$ и $O-Me-O$ в оксидах вольфрама. Мелкие пики: $455, 470, 490$ и 665 см^{-1} , скорее всего, связаны с присутствием связи $Co-O$ [6, 7]. Пропускание окислённых образцов повышается от 20 до 85 %, что объясняется развитием в материале ковалентных и ионных связей типа $Me-O$.

В результате отжига на воздухе при $950\text{...}1100^\circ C$ изделий из $WC+6\text{ мас.}\% Co$ (см. рис. 2, кривая 3) в ИК-спектрах появляются слабые полосы поглоще-

ния в области 470 см^{-1} , что можно связывать с новообразованием окислов Co [7].

С целью уточнения состава окисных фаз в системе Co-O был проведён эксперимент по окислению на воздухе при 500, 750 и 950 °C порошка металлического кобальта.

Окисление при температурах 500...700 °C приводит к образованию спёкшейся порошковидной массы чёрного цвета, достаточно хрупкой при растирании. Микроскопически это вещество состоит из чёрных непрозрачных кристаллических зёрен неправильной или изометричной формы (с величиной частиц 0,003...0,050 мм), нередко собранных в агрегаты неправильной формы. В отражённом свете вещество имеет стально-серую окраску.

После окисления при температуре 950 °C (2 ч) порошковидная спёкшаяся масса приобретает зеленовато-бурый оттенок, легко растирается в ступке. Микроскопически отчётливо различается присутствие двух фаз, каждая из которых имеет свои характерные признаки.

Преобладает фаза (до 55...60 об.%) в виде чёрных непрозрачных изометричных зёрен (размерами от 0,010...0,020 до 0,10 мм), подобных окисным новообразованиям, полученным при более низких температурах и описанным выше.

Вторая фаза (40...45 об. %) представлена прозрачными коричневыми и бронзовой окраски зёрнами (величиной 0,003...0,0012 мм) изотропного строения с $N > 2,5 \pm 0,005$. Судя по оптическим константам, эту фазу можно идентифицировать как закись кобальта CoO.

Состав непрозрачной фазы, скорее всего, можно сопоставить с низшими окислами системы Co-O: Co₃O₄ или Co₂O₃.

На рис. 3 представлены ИК-спектры поглощения образцов окислённого порошкового кобальта. В исходном образце (см. рис. 3, кривая 1) присутствует ряд полос с максимумами 427, 465, 480, 510, 2850 и 2910 см^{-1} , которые, вероятнее всего, можно связать с присутствием технологических примесей. Уровень пропускания в исходном материале составляет 30...35 %.

Окисление при 500 °C приводит к появлению в ИК-спектре (см. рис. 3, кривая 2) полос с максимумами в области: 575, 665, 1130, 1460, 1630 и 1670 см^{-1} , обусловленных колебаниями связи Co-O [7].

Обработка на воздухе при более высокой температуре (750 °C) не сопровождается изменением вида и интенсивности основных полос поглощения, что свидетельствует о сохранении фазового состава окислённого материала, соответствующего низшему окислу состава Co₃O₄ (см. рис. 3, кривая 3).

В ИК-спектре образца, окислённого при 950 °C, отмечается характерная полоса поглощения с максимумами при 660 см^{-1} , связанная с формированием высшего окисла состава CoO (см. рис. 3, кривая 4). Пропускание во всём диапазоне ИК-спектра заметно возрастает, достигая значений 97...44 %, что объясняется увеличением содержания окисных новообразований.

Проведенные исследования показали, что использованные методы ИК-спектроскопии и кристал-

лооптики дают возможность не только установить фазовый состав и определить влияние различных видов термической обработки на соотношение отдельных компонентов, проследить за особенностями эволюции структурно-текстурного строения материалов, но и провести анализ кинетики окисления материала готовых изделий на основе карбидов различного состава.

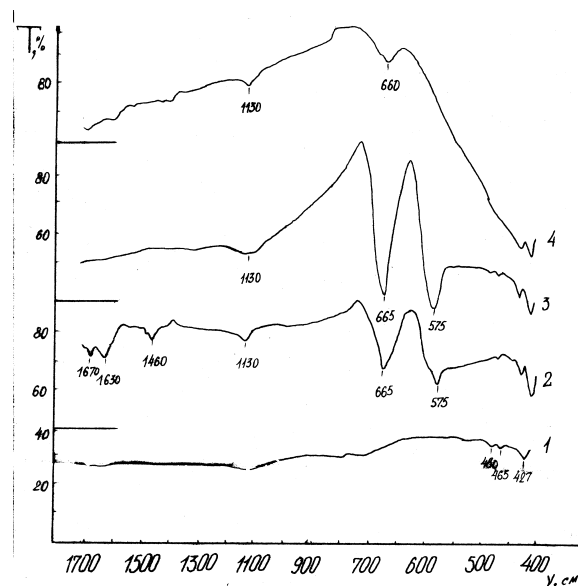


Рис.3. Инфракрасные спектры поглощения окисленного на воздухе порошка Co: 1 - исходный Co, 2 - после окисления при 500 °C (2 ч), 3 - то же при 750 °C (2 ч), 4 - то же при 950 °C (2 ч)

Такой комплексный подход к исследованию состава и свойств тугоплавких высокоплотных материалов расширяет диапазон исследуемых свойств и позволяет обосновать выбор оптимальных технологических приёмов (среда, температура, удельное давление, скорости нагрева и охлаждения, формирование предпочтительного фазового состава и микроструктурных особенностей) при получении наиболее перспективных, устойчивых к внешним воздействиям материалов на основе карбидов переходных металлов III-VI групп.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Свойства, получение и применение тугоплавких соединений /Под редакцией Т.Я. Косолаповой. М.: "Металлургия", 1986.
- 2.С.И. Алямовский, Т.П. Швейкин, П.В. Гельд. ИК-спектры поглощения карбидов и низших окислов ванадия, ниобия и тантала //ЖНХ. 1967, т. 12, № 7, с. 1738-1742.
- 3.С.И. Алямовский, Т.П. Швейкин, П.В. Гельд. //Изв. АН СССР, сер. Неорг. матер. 1967, т. 2, № 6, с. 1735-1744.
- 4.Э.Н. Лоткова, В.В. Обухов-Денисов, Н.Н. Соболев и др. ИКС-и комбинационные спектры борного ан-

гидрида // *Оптика и спектроскопия*. 1957, т. 1, № 5, с. 772–775.
5.W. Zimmerman, W. Borchert et al. // *Angein Phys.* 1965, v. 19, № 3, p. 485–491.

6.N.T. Devitt, W. Baun. Infrared absorption study of metal oxides in low frequencies region // *Sp. Acta*. 1964, v. 20, p. 709–808.
7.K.A. Nyquist, R.O. Kagel. Infrared spectra of inorganic compounds (3800...45 cm^{-1}) // *Acad. Press*. New York, London, 1971, 705 p.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ЗМІНИ КАРБІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ПІД ВПЛИВОМ ДОБАВОК І ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

Е.П. Шевякова, О.П. Березняк, І.Т. Остапенко

Методами ІЧ-спектроскопії та кристалооптики досліджено структурно-фазові зміни карбідів перехідних металів III-VI груп (W, Ti, Ta) під впливом добавок (6 ваг.% Co і 5 ваг.% TiB_2) після термічної обробки в вакуумі (при 1350...1450 $^{\circ}\text{C}$) та додаткових відпалів на повітрі (при 300...1100 $^{\circ}\text{C}$).

Проведені дослідження дозволили встановити фазовий склад і структурно-текстурні особливості термооброблених зразків, а також вивчити кінетику окислення готових виробів карбідного складу.

STRUCTURE-PHASE VARIATION OF TRANSITION METAL CARBIDES UNDER THE INFLUENCE OF ADDITION AND THE THERMAL TREATMENT

E.P. Sheviakova, E.P. Bereznyak, I.T. Ostapenko

The methods of IR spectroscopy and crystal optics were used to study structure-phase changing in carbides of III-VI group transition metals (W, Ti, Ta) under influence of additions (6 wt.% Co and 5 wt.% TiB_2) after thermal treatment in vacuum (at 1350...1450 $^{\circ}\text{C}$) and additional annealing in air (at 300...1100 $^{\circ}\text{C}$).

Results of investigations made it possible to determine the phase composition and structure-texture features of samples after heat treatment and to study the kinetics of oxidation in complete products having a carbide composition.