

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБИДЫ ТАНТАЛА-ЦИРКОНИЯ И ТАНТАЛА-ГАФНИЯ

В.Г. Севастьянов¹, Е.П. Симоненко^{1,2}, Н.А. Игнатов¹, Н.П. Симоненко¹, Ю.С. Ежов³

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

²Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

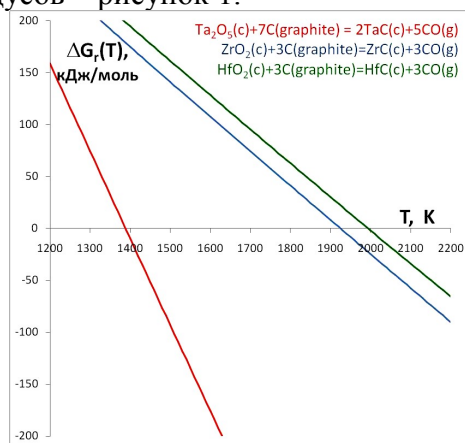
³Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН

v_sevastyanov@mail.ru, ep_simonenko@mail.ru

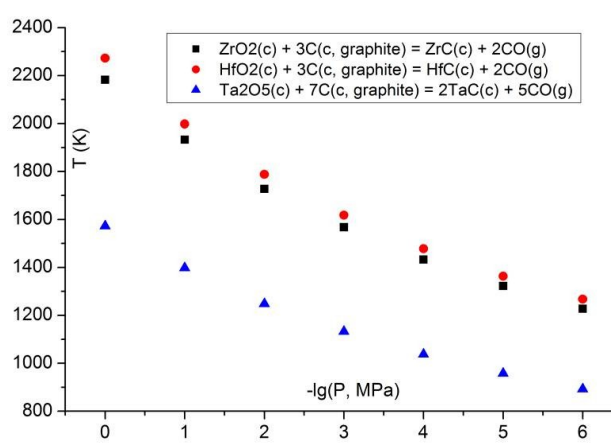
Введение

Карбиды циркония и гафния образуют с монокарбидом тантала бесконечный ряд твердых растворов [1-3], причем температуры плавления смешанных карбидов выше, чем для индивидуальных соединений [4,5]. Кроме температуры плавления экстремальной зависимостью от состава смешанного карбида обладают и другие их физико-химические свойства, например, удельное электрическое сопротивление [6], микротвердость, коэффициент термического расширения [7], давление пара [8] и прочие. Особенный интерес вызывают твердые растворы состава Ta_4HfC_5 и Ta_4ZrC_5 , которые обладают максимальными температурами плавления [4] и минимальным давлением пара [8]. Остальные составы этих систем обладают свойствами, промежуточными между таковыми для указанных соединений и индивидуальных карбидов. Для подробного изучения их свойств важное значение имеет разработка методов получения твердых растворов карбидов тантала-гафния и тантала-циркония со строго заданным соотношением металлов.

Карботермическое восстановление оксидов металлов является классическим методом получения тугоплавких карбидов. Однако синтез твердых растворов карбидов тантала-циркония и тантала-гафния осложнен существенными различиями в свойствах исходных оксидов металлов. Выполненное в [9] термодинамическое моделирование термического поведения системы « $Ta_2O_5 - 7C$ » показало, что при давлении $P = 1 \times 10^{-4}$ атм (1×10^{-5} МПа) образование монокарбида тантала разрешено уже при температуре ниже 1000 К. В то же время, по данным [10], для систем « $ZrO_2 - 3C$ » и « $HfO_2 - 3C$ » при том же давлении энергия Гиббса реакции образования монокарбидов металлов становится отрицательной при температурах, превышающих таковые для монокарбида тантала более, чем на 350-400 градусов – рисунок 1.



(a)



(б)

Рисунок 1. Зависимость $\Delta G_r(T)$ для приведенных реакций ($P = 1$ атм) (а) и температуры синтеза монокарбидов металлов по указанным реакциям, рассчитанные в изобарном приближении – по данным термодинамического моделирования в работах [9,10] (б)

Такое существенное различие в химической активности оксидов металлов в реакциях карботермического восстановления, которое должно приводить к синтезу двухфазных образцов, по нашему мнению, можно преодолеть путем осуществления взаимодействия при

минимальных температурах (а, следовательно, при пониженном давлении) и максимально однородном распределении реагирующих веществ.

В предыдущих наших работах [9-14] предложен гибридный метод синтеза нанокристаллических тугоплавких карбидов, включающий стадии контролируемого гидролиза прекурсоров в присутствии полимерного источника углерода с образованием геля, его сушки и предварительной термической обработки с формированием высокодисперсной, химически активной исходной смеси «оксид металла – углерод» и карботермический синтез при пониженном давлении и умеренных температурах.

Целью настоящей работы являлся «низкотемпературный» карботермический синтез сверхтугоплавких смешанных карбидов состава Ta_4HfC_5 и Ta_4ZrC_5 через стадию гидролиза растворов алкоксидов и алкоксоацетилацетонатов металлов и гелеобразования в присутствии фенолформальдегидной смолы, изучение элементного и фазового состава продуктов, их дисперсности.

1 Экспериментальная часть

В качестве металлосодержащих прекурсоров использовались органические растворы алкоксида тантала $Ta(OC_5H_{11}^n)_5$ и алкоксоацетилацетонаты циркония и гафния состава $[M(C_5H_7O_2)_2(OC_5H_{11}^i)_2]$ (где М – Zr или Hf). В качестве полимерного углеродсодержащего компонента применялся раствор фенолформальдегидной смолы резольного типа в этиловом спирте ЛБС-1.

Растворы алкоксида тантала и алкоксоацетилацетонатов циркония или гафния в пентиловом спирте смешивались таким образом, чтобы соблюдалось молярное соотношение $n(Ta):n(Zr/Hf) = 4:1$. К полученному раствору добавлялся раствор фенолформальдегидной смолы ЛБС-1 в количестве, необходимом для карботермического восстановления оксидов металлов углеродом, образующимся после ее пиролиза.

Гидролиз прекурсоров осуществлялся раствором воды в этиловом спирте, гелеобразование проводилось при комнатной температуре.

После многоступенчатой сушки при температурах 50-250°C смеси подвергались предварительной карбонизации при температуре 400-450°C в условиях динамического вакуума ($P = 1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-5}$ МПа) с целью пиролиза фенолформальдегидной смолы. Полученные химически активные, максимально однородно распределенные исходные составы «оксиды металлов – углерод» использовались для получения смешанных карбидов при температурах 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500°C и остаточном давлении $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-6}$ МПа. Проведенные предварительные эксперименты показали, что при использовании скорости нагрева образцов 20°/мин образуется двухфазная система, включающая смешанные карбиды на основе HfC и TaC. Поэтому скорость нагрева была увеличена и оптимальная составляла 100 °/мин, выдержка при максимальной температуре – 6 часов, охлаждение осуществлялось с печью.

2 Результаты и их обсуждение

Согласно данным лазерного масс-спектрального элементного анализа, выполненного для продуктов синтеза при температуре 1400°C, отклонение от соотношения $n(Ta):n(Zr/Hf) = 4:1$ для системы TaC – ZrC составляло 0,1 ат. %, для системы TaC – HfC – 0,6 ат. %.

В таблице 1 приведены параметры решетки продуктов и размер кристаллитов, рассчитанный по методу Шерера.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что уже при температуре синтеза 1100°C образуются кубические фазы смешанных карбидов, однако присутствуют также примесные фазы: для системы TaC – ZrC – ~ 10 % моноклинного ZrO_2 ; для системы TaC – HfC – небольшое количество смеси моноклинного и орторомбического HfO_2 . Выделение фазы оксидов циркония или гафния приводит к тому, что состав смешанного карбида не соответствует заданному. В продукте синтеза при температуре 1200°C для цирконийсодержащей системы также наблюдается небольшая примесь оксида циркония, что

должно отрицательно повлиять на состав карбида (Ta,Zr)C. В продуктах же, полученных при температуре 1300°C и выше наблюдается только кубическая фаза смешанных карбидов.

Таблица 1 Параметры решетки, средние размеры кристаллитов (L), рассчитанные по методу Шерера, и средние размеры частиц (D) по данным просвечивающей электронной микроскопии смешанных карбидов, синтезированных при различных температурах

Температура, °C	Ta ₄ ZrC ₅			Ta ₄ HfC ₅		
	a, Å	L, нм	D, нм	a, Å	L, нм	D, нм
1100	4.4516(9) + ZrO ₂	–	–	4.4518(7) + HfO ₂	–	–
1200	4.455(1) + ZrO ₂	5±2	–	4.4570(13)	4±2	14±3
1300	4.4586(14)	4±2	12±2	4.4739(19)	4±2	13±3
1400	4.472(3)	5±2	15±3	4.4842(13)	6±2	13±3
1500	4.5099(2)	10±2	–	4.48543(12)	8±3	–
Литературные данные	4.492; 4.495 [5]	–	–	4.473; 4.468 [5] 4.483(1) [8] 4.483; 4.460 [18]	–	–

Морфология и дисперсность карбидов, синтезированных при температурах 1300 и 1400°C, исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии с микродифракцией. Частицы имеют форму, близкую к сферической, порошок практически гомодисперсный.

Площадь удельной поверхности для порошков смешанных карбидов, полученных при температуре 1400°C, определялась с использованием методики сорбции азота при температуре 77 К с контролем массы образцов. Для соединения Ta₄HfC₅ получено значение **91±2 м²/г**, а для Ta₄ZrC₅ эта величина составила **95±2 м²/г**. Следует отметить, что полученные значения площади удельной поверхности можно считать достаточной высокими с учетом плотности веществ: > 14 г/см³.

Заключение

С использованием гибридного метода, включающего в себя стадии 1) контролируемого гидролиза алкоксидов и алкоксоацетилацетонатов металлов в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидной смолы), 2) гелеобразования, 3) многоступенчатой сушки, 4) предварительной термической обработки системы с целью пиролиза смолы и формирования активной, максимально гомогенной высокодисперсной стартовой смеси «оксиды металлов – углерод» и 5) карботермического восстановления при пониженном давлении и умеренных температурах (1300-1500°C), синтезированы нанокристаллические сверхтугоплавкие соединения Ta₄ZrC₅ и Ta₄HfC₅.

Охарактеризован элементный и фазовый состав полученных образцов. Установлено, что отклонение от заданного соотношения n(Ta):n(Zr/Hf), равного 4, составило менее 1 %. Синтезированные в вышеописанных условиях образцы являлись однофазными, параметры решеток близки к описанным в литературных источниках. Определенные по методу Шерера средние размеры кристаллитов составляли 4-10 нм.

Метод просвечивающей электронной микроскопии с микродифракцией показал, что полученные кубические нанопорошки являются гомодисперсными, средние размеры частиц составляли 12-15 нм.

Определенные по методу БЭТ на адсорбционной весовой установке площади удельной поверхности образцов, синтезированных при температуре 1400°C, составили 91-95 м²/г.

В результате исследования окислительной стойкости нанопорошков тугоплавких смешанных карбидов с использованием совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора определено, что в условиях эксперимента их взаимодействие с кислородом воздуха начинается при существенно более низких температурах, чем это указывается в справочных изданиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых МК-305.2009.3 и Программы фундаментальных исследований Отделения Химии и Наук о Материалах и Президиума Российской академии наук ОХ2.1 и 27ПЗ.

Литература

- [1] Kieffer R., Schwarzkopf P.: Hartstoffe und Hartmetalle (перевод), Metallurgizdat. Москва (1957).
- [2] Rudy E., Nowotny H.: Untersuchungen im System Hafnium – Tantal – Kohlenstoff. Monatshefte für Chemie, **94(3)**, 507 – 517 (1963).
- [3] Markström A., Andersson D., Frick K.: Combined ab-initio and experimental assessment of $A_{1-x}B_xC$ mixed carbides. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, **32**, 615 – 623 (2008).
- [4] Agte C., Alterthum H.: Untersuchungen über Systeme hochschmelzender Carbide nebst Beiträgen zum Problem der Kohlenstoffschmelzung. Zeitschr. f. techn. Physik. **6**, 182-191 (1930).
- [5] Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I., Kharkhardin E.D., Smirnov V.S.: Melting Point in Systems ZrC – HfC, TaC – ZrC, TaC – HfC. [Powder Metallurgy and Metal Ceramics](#), **6(1)**, 65 – 67 (1967).
- [6] Barantseva I.G., Paderno V.N., Paderno Yu.B.: Some Physical Properties of Alloys of the Systems ZrC – NbC and TaC – HfC. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, **6(2)**, 139 – 141 (1967).
- [7] Мармер Э.Н., Гурвич О.С., Мальцева Л.Ф.: Высокотемпературные материалы, Metallurgiya. Москва (1967).
- [8] Deadmore D.L.: Vaporization of Tantalum-Carbide-Hafnium-Carbide Solid Solutions at 2500° to 3000°K, NASA Technical Note D-2512. Cleveland, Ohio (1964).
- [9] Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Кузнецов Н.Т.: Низкотемпературный синтез карбида тантала через прозрачный тантал-углеродсодержащий гель. Неорганические материалы, **46(5)**, 563 - 569 (2010).
- [10] Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т.: Низкотемпературный синтез нанодispersных карбидов титана, циркония и гафния. Журнал неорганической химии, в печати (2010).
- [11] Sevastyanov V.G., Pavelko R.G., Kuznetsov N.T.: Effect of ultrafine carbon precursors on the morphology of silicon carbide nanoparticles, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, **1(5)**, 644 – 648 (2007).
- [12] Sevastyanov V.G., Pavelko R.G., Ezhov Yu.S., Kuznetsov N.T.: Silicon Carbide Transport during Carbothermic Reduction of SiO_2 : Thermodynamic Evaluation and Experimental Study. Inorganic Materials, **43(7)**, 700 – 704 (2007).
- [13] Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Мешалкин В.П., Кузнецов Н.Т.: Карбидокремниевое покрытие на поверхности многослойных углеродных нанотрубок. Композиты и наноструктуры, **4**, 28 – 34, (2009).
- [14] Каблов Е.Н., Кузнецов Н.Т., Саркисов П.Д., Гращенков Д.В., Севастьянов В.Г., Орлова Л.А., Симоненко Е.П.: Способ защиты углеродсодержащих материалов карбидом кремния. Патент РФ № 2350580 от 27.03.2009.