NASA TT F-10,447

INTERACTION BETWEEN CARBIDES OF TRANSITION METALS AND THEIR OXIDES

T. Ya. Kosolapova, V. B. Fedorus, Yu. B. Kuz'ma

NASA TT F-10,447

Translation of "Vzaimodeystviye karbidov perekhodnykh metallov s ikh okislami".
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Neorganicheskiye Materialy, Vol. 2, No. 8, pp. 1516-1523, 1966.

N67-15690
(ACCESSION NUMBER)
10
(PAGES)
(NASA CR OR TMX OR AD NUMBER)
(THRU)
1
(CODE)
06
(CATEGORY)
FACILITY FORM 602

GPO PRICE $
CFSTI PRICE(S) $
Hard copy (HC) 3.00
Microfiche (MF) .65
ff 653 July 65

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION
WASHINGTON D.C. DECEMBER 1966

INTERACTION BETWEEN CARBIDES OF TRANSITION METALS AND THEIR OXIDES

T. Ya. Kosolapova, V. B. Fedorus, Yu. B. Kuz'ma

ABSTRACT

Interaction between oxides of transition metals belonging to the IV-VI groups of the periodic system of elements is studied. The difference in interaction between oxides and carbides of these metals is due to the electron structure of atoms of metals producing the oxides and carbides.

In connection with the requirements imposed on materials employed in the new technology, it is particularly important to develop materials with improved characteristics and with properties which have been previously assigned to them. In order to solve this problem, it is of interest to study the interaction between the oxides of transition metals belonging to the IV - VI groups of the Mendeleyev periodic system of elements and the carbides of both similar and dissimilar metals. /1516*

There are several well-known works devoted to the carbothermic production of metallic niobium and vanadium, and the alloys of niobium with tantalum, vanadium, chromium, molybdenum, and tungsten (Ref. 1 - 6). Research has been performed on the interaction of tungsten carbide with the oxides of titanium zirconium, vanadium, molybdenum, tantalum, and chromium (Ref. 7), and zirconium carbide with zirconium oxide (Ref. 8). However, there are very few data up to the present time derived from systematic research on the nature of the interaction between the oxides of transition metals and the carbides, with the purpose of studying the mechanism of the processes and with the purpose of producing alloys with improved characteristics.

This article presents the results derived from studying the interaction between oxides of titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, and chromium carbides of similar metals.

This research was performed as follows. The appropriate mixtures, which were designed for interaction until a pure metal was obtained, were heated in a vacuum at 10^{-3} mm Hg for one hour at temperatures from 1000 - 2000°C (with an interval of 100°C). The results derived from the experiments were evaluated according to data from chemical and X-ray analysis. In addition, we performed a manometer study of certain reactions; based upon jumps in the pressure at different temperatures, this study made it possible to determine the nature of intermediate products and the temperature at which they were produced.

The interaction between the carbide and oxide of titanium was studied in the temperature range 1000-1900°C (Table 1). At temperatures up to 1200°C, the composition of the reaction products barely changes, as compared with the initial

* Numbers in the margin indicate pagination in the original foreign text.

TABLE 1

RESULTS DERIVED FROM EXPERIMENTS STUDYING THE $TiO_2 + TiC \rightarrow Ti + CO$ REACTION IN A VACUUM (TIME, 1 HOUR; PRESSURE $4 - 6 \cdot 10^{-1}$ mm Hg)

Temperature, %	Content, %					Result of X-ray Analysis
	Ti	C_{bound}	C_{free}	$Ti + C_{gen.}$	O	
Mixture	68,5	7,8	0,51	76,3	23,7	
1000	68,6	7,29	0,47	76,2	23,8	$TiC + TiO_2$ $a_{TiC} = 4,32$ Å
1100	68,8	7,11	0,48	76,4	23,6	$a_{TiC} = 4,32$Å
1200	69,6	6,83	0,16	76,3	23,4	$TiC + x$
1300	70,9	5,46	0,14	76,8	23,1	$TiC + x$
1400	71,4	5,73	Undet.	77,1	22,9	$TiC + x$
1500	72,1	5,05	» »	77,1	22,9	$TiC + x$
1600	72,5	5,36	» »	77,9	22,1	$TiC + x$
1700	74,1	4,24	» »	78,3	21,7	$TiO + y$ $a_{TiO} = 4,23$ Å
1800	74,2	2,24	» »	78,4	21,6	$TiO + y$
1900	76,2	4,34	» »	80,5	19,5	$TiO + y$

products. The lines of TiO_2 and TiC, with a lattice spacing of 4.32 Å, can be clearly seen on the X-ray photograph. At higher temperatures, lines of the unknown x-phase, which it was not possible to identify, appeared on the X-ray photographs along with TiC lines. This phase occurs in the samples up to a temperature of 1700°C. At temperatures above 1700°C, lines of the titanium monoxide TiO and of the unknown y-phase are observed.

It may be assumed that the interaction takes place via the formation of the lower oxides of titanium Ti_3O_5 and Ti_2O_3. This is confirmed by manometer studies, according to which three jumps in the pressure are observed on the manometer curve.

The appearance of the y-phase is apparently related to the fact that the interaction of titanium oxides with carbide begins, with the formation of the monoxide and the oxycarbides having the composition $TiC_xO_{(1-x)}$.

The interaction between the carbide of zirconium and the oxide is initiated at 1800°C (Table 2).

Chemical phase analysis* has shown that up to a temperature of 1800°C only ZrC and ZrO_2 occur in the reaction products, and there is essentially no interaction. At a higher temperature, interaction was noticeable. This is

* Ye. Ye. Kotlyar performed the phase analysis.

TABLE 2

COMPOSITION OF INTERACTION PRODUCTS OF ZrO_2 + ZrC (ZIRCONIUM CARBIDE CORRESPONDS TO THE COMPOSITION $ZrC_{0.89}$, TIME LAG 1 HOUR, PRESSURE $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg)

Temperature, °C	Content, %						Состав нерастворимого остатка, %(1)			Composition of Solution, %				Phase Composition Based on X-ray Analysis
	Zr	C bound	Insol. Residue	C in Insol. Residue	Zr in Insol. Residue	Zr in Solution	Zr	O	Formula	Zr	C	O	Formula According to Chem. Analysis	
Mixt.	84,4	6,64	33,4	(2) Необн.	25,3	58,4	75,7	24,25	$ZrO_{1,03}$			(2)		ZrC + ZrO_2
1200	84,2	6,72	34,4	» »	25,3	59,2	73,6	26,4	$ZrO_{2,01}$	90,2	10,2	Необн.	$ZrC_{0,85}$	ZrC + ZrO_2
1300	84,2	6,76	34,0	» »	24,6	60,1	72,4	27,6	$ZrO_{2,17}$	90,1	10,2	» »	$ZrC_{0,85}$	ZrC + ZrO_2
1400	84,2	6,67	33,3	» »	24,4	60,1	73,3	26,7	$ZrO_{2,03}$	90,5	10,2	» »	$ZrC_{0,85}$	ZrC + ZrO_2
1500	84,2	6,74	33,8	» »	24,9	—	73,7	26,4	$ZrO_{2,04}$	—	—	—	—	ZrC + ZrO_2
1600	84,2	6,80	33,6	» »	24,2	60,2	73,2	26,8	$ZrO_{2,04}$	90,0	10,2	» »	$ZrC_{0,85}$	ZrC + ZrO_2
1700	84,2	6,66	27,1	» »	20,0	67,0	75,7	24,3	$ZrO_{1,94}$	91,8	9,05	» »	—	ZrC + ZrO_2
1800	84,3	6,61	24,2	» »	17,9	67,4	74,1	25,9	$ZrO_{2,00}$	88,4	8,72	2,89	$ZrC_{0,73}O_{0,17}$	
1900	84,0	6,40	22,8	» »	16,8	67,2	73,7	26,3	$ZrO_{2,04}$	87,3	8,29	4,41	$ZrC_{0,72}O_{0,26}$	a + ZrO_2 сл.
2000	84,0	6,00	24,1	» »	17,4	67,2	—	—	—	88,5	7,90	3,60	$ZrC_{0,70}O_{0,23}$	a + ZrO_2 сл.
2100	84,0	6,00	14,1	» »	10,4	72,4	73,7	26,3	$ZrO_{2,01}$	84,2	7,30	8,80	$ZrC_{0,60}O_{0,37}$	a + ZrO_2 сл.

(1) - Composition of Insoluble Residue, %; (2) - Unobserved.

confirmed by data derived from X-ray analysis, according to which phase a occurs in the reaction products at temperatures of 1800°C. This phase has a cubic, face-centered lattice of the NaCl type, and the lattice spacings increase to a certain extent with a temperature increase (Table 3). The lattice spacing of phase a is close to its value for zirconium monoxide ZrO, which equals -4.58Å according to (Ref. 9) and -4.62Å according to (Ref. 10). If we take the fact into account that there are no lines of foreign phases, except ZrO_2 and the a-phase, in the X-ray photographs of the reaction products at temperatures above 1800°C, we may assume that when dissolved, the a-phase completely passes into solution. Since it contains carbon, in addition to zirconium and oxygen, it represents an oxycarbide of variable composition.

TABLE 3

LATTICE SPACINGS OF PHASE a IN REACTION PRODUCTS OF THE ZrC - ZrO_2 SYSTEM

Experiment Temperature, °C	a, Å	Experiment Temperature, °C	a, Å
1800	4.567	2200	4.583
1900	4.577	2300	4.594
2000	4.561	2400	4.605
2100	4.583		

TABLE 4

RESULTS DERIVED FROM STUDYING THE REACTION $V_2O_3 + VC \rightarrow V + CO$

Temperature, %	Content, %					Phase Composition (face-centered based on chem. anal.)
	V	C_{bound}	C_{free}	V + $C_{gen.}$	O	
Mixture	70,0	9,5	—	79,5	20,5	
1000	74,4	9,28	Undet.	83,7	16,3	
1100	75,0	8,64	» »	83,6	16,4	
1200	77,7	8,58	» »	86,4	13,6	
1300	80,0	7,57	» »	87,6	12,4	VC + VO
1400	85,1	4,20	» »	89,3	10,7	V_2C + VO + V
1500	88,8	3,32	» »	92,1	7,9	V_2C + VO + V
1600	90,4	3,5	» »	93,9	6,1	41,1% V, 25,1% VO, 33,3% V_2C

The content of oxygen increases with a temperature increase, and the spacing increases with a decrease in the lattice defects.

Samples were prepared from mixtures of ZrO_2 - ZrC containing from 10 - 100% of each component. They were prepared by the method of hot pressing, and were then subjected to metallographic analysis.

According to the phase chemical analysis, there was free zirconium dioxide in every sample containing more than 20% ZrO_2. Samples containing 20% ZrO_2 and 80% ZrC were monophase; their composition corresponded to the formula $ZrC_{0.70}O_{0.26}$. This was substantiated by metallographic studies -- every sample containing more than 20% ZrO_2 was diphase. The light phase, which was identified as oxycarbide according to X-ray and chemical analysis, had a microhardness whose value decreased monotonically from 2600 kG/mm^2 for pure ZrC to 1500 kG/mm^2 for samples containing 90% ZrO_2. The second phase had a microhardness which was the same for every sample, and which was close to the microhardness of zirconium dioxide (1000 kG/mm^2).

There was no interaction observed between the hafnium carbide and hafnium oxide up to a temperature of 2000°C. The composition of the reaction products at temperatures from 1000 to 2000°C was identical, and corresponded to the composition of the original mixture.

The interaction of vanadium oxide with the carbide (Table 4) showed that /1518
it is initiated at a temperature of 1000 - 1100°C. At 1300°C the composition of the reaction products corresponds to VC and VO according to data derived from chemical analysis. At 1400°C, V_2C, VO and V appear. With an increase in temperature, the V_2C and VO content decreases, and vanadium increases.

TABLE 5

RESULTS DERIVED FROM STUDYING THE REACTION $Nb_2O_5 + NbC \rightarrow Nb + CO$ IN A VACUUM (TIME, 1 HOUR; PRESSURE 10^{-1} mm Hg)

Temperature, %	Content, %					Phase Composition Based on X-ray Analysis
	Nb	C_{bound}	C_{free}	Nb + $C_{gen.}$	O	
Mixture	82,1	7,79	—	89,8	10,2	
1000	84,3	7,76	0,07	92,0	8,0	Nb_2O_5 + NbC + traces of x-phase
1100	83,6	7,76	Undet.	91,3	8,7	Nb_2O_5 + NbC + traces of x-phase
1200	84,7	7,40	» »	92,1	7,9	NbC + x + traces of Nb_2O_5
1300	85,3	7,28	» »	92,6	7,4	NbC + x + traces of Nb_2O_5
1400	86,4	6,87	» »	93,3	6,7	NbC + x + traces of Nb_2O_5 $a_{NbC} = 4,463$ Å
1500	87,5	6,17	» »	93,7	6,3	NbC + x, $a_{NbC} = 4,459$ Å
1600	95,6	3,28	» »	98,9	1,1	Nb + Nb_2C
1700	95,7	3,78	» »	99,5	—	Nb + Nb_2C
1800	97,5	2,25	» »	99,8	—	Nb + Nb_2C
1900	93,5	0,91	» »	99,5	—	Nb + Nb_2C

The interaction of niobium oxide with the carbide is initiated at temperatures above 1300°C. Up to this temperature, the carbon content in the reaction products almost equals its content in the original mixture (7.7%). X-ray analysis revealed niobium oxide Nb_2O_5, carbide NbC, and traces of the x-phase. At a temperature above 1300°C, the composition of the reaction products changed, and X-ray analysis at a temperature of 1500°C revealed NbC with a lattice spacing of 4.459 Å, which corresponded to the composition $NbC_{0.89}$ and the x-phase. According to data derived from chemical analysis, an approximate computation of the composition of the x-phase revealed a phase of the composition NbO (Table 5) which must still be substantiated and defined more precisely, however.

At temperatures above 1600°C, Nb_2C and Nb were found. A study of the interaction of chromium oxide with the carbide Cr_3C_2 (which had a higher content of carbon) showed that (Ref. 5) it is initiated at a temperature of 1200°C. Thus, the carbide Cr_7C_3 appears in the reaction products (Table 6), the maximum amount of which corresponds to a temperature of 1300°C. The carbide Cr_3C_2 was not found at this temperature. With an increase in temperature, the Cr_2O_3 content decreased, and the Cr_7C_3 content also decreased. The content of chromium, which appeared at a temperature of 1300°C, increased, reaching 96% at 1600 - 1650°C.

Two jumps were observed on the manometer curve for the reaction. These /1519 jumps corresponded to the temperatures 1200°C, at which the interaction took place according to the equation $Cr_2O_3 + Cr_3C_2 \rightarrow Cr_7C_3 + CO$, and 1400°C at which

TABLE 6

RESULTS OF EXPERIMENTS TO OBTAIN CHROMIUM ACCORDING TO THE OVER-ALL REACTION $2Cr_2O_3 \pm 3\ Cr_3C_2 = 13Cr + 6CO$ (MIXTURE HAVING STOICHOMETRIC COMPOSITION)

Temperature, °C	Weight, g (1) до опыта	(2) после опыта	(3) Выход по хрому %	Content, % Cr	$C_{gen.}$	C_{free}	C_{bound}	H/O^x	(4) C в нерастворимом остатке	Примерный фазовый состав, % (5) Cr_2O_3	Cr_3C_2	Cr_7C_3	Cr
1000	14,6	14,2	--	79,8	8,4	(6) Не обн.	8,4	99,8	8,4	36,3	63,5	(6) Не обн.	(6) Не обн.
1100	14,1	13,8	—	79,6	8,0	» »	8,0	96,6	7,7	38,9	57,7	3,4	--
1200	14,67	13,67	21,2	86,6	5,2	(6) 0,01	5,2	24,0		24,0		57,8	--
1300	16,97	15,98	46,2	89,4	3,5	Не обн.	3,5	18,1		18,1	(6) Не обн.	38,9	43,0
1400	14,69	11,70	82,0	95,8	0,83	» »	0,83	7,3	(6) Не обн.	7,3		9,2	83,5
1500	16,12	12,79	83,6	96,2	0,85		0,85	5,0		5,0		9,2	85,8
1600	17,76	8,70	97,7	97,7	0,09	0,02	0,07	3,8		3,8		0,8	95,4
1650	13,82	6,67	56,9	97,5	0,08	0,03	0,05	3,5		3,5		0,7	95,8
1700	Sample melted			97,5	0,28	0,03	0,25	--		—	—	--	--

(1) - Before Experiment; (2) - After Experiment; (3) - Output Based on Chromium, %; (4)- C in Undissolved Residue; (5) - Approximate Phase Composition, %; (6) - Undetermined.

$$Cr_7C_3 + Cr_2O_3 \rightarrow Cr + Co.$$

Discussion of Results

The formation of oxycarbides having a variable composition is characteristic during the interaction of oxides with the carbides of metals belonging to the IV group of the Mendeleyev periodic system of elements. The temperature of this interaction increases during the transition from titanium to zirconium and hafnium. The oxides of metals belonging to groups V and VI interact with the carbides, leading to the formation of metals. The difference in the nature of interaction is determined by the electron structure of the metals forming the oxides and carbides.

According to (Ref. 12), the main properties of infusible compounds are related to the stability of electron configurations of the metals and carbon forming them. Metals belonging to the IV group of the D.I. Mendeleyev periodic system of elements, with a number of electrons in the d^2-state, tend to change into stable d^0- and d^5-states. Carbon of the carbide, which has the configuration s^2p^2 in the state of an isolated atom, tends toward the formation and stabilization of the stable configuration sp^3, as the result of the $s \rightarrow p$ transition.

The transition of two valence electrons of the metal to oxygen is characteristic for the oxides of these metals, with the formation of a high static weight of the s^2p^6 configuration, and with a corresponding increased static weight of the stable d^0-states of the metal.

During the interaction of titanium carbide, in whose sublattice the formation of stable configurations cannot be realized, with the oxide it is very probable that there is a transition of two d-electrons of titanium (occurring in TiC) to oxygen, with the formation of stable d^0-states in titanium and with the formation of a high static weight of the s^2p^6-states in oxygen atoms, with stabilization of the stable state sp^3 of carbon. This is substantiated by the very fact that oxycarbides are formed.

During the transition from titanium to Zr and Hf -- i.e., with an increase in the stability of the d-states, due to an increase in the main quantum number of d-electrons (Ref. 11) -- the static weight of the d^5-configurations and their energy stability increase. Correspondingly, the static weight of the d^0-states and the transition (related to their formation) of a portion of the valence electrons into the collective states decrease. For example, this is manifested in the reduction of the specific electroresistance in the series TiC - ZrC - HfC (52.5; 50.0; 45.0 microhm/cm). An increase in the energy stability and an increase in the static weight of the d^5-states is also manifested in the increase in the heat of formation of carbides from TiC (43.8 kcal/mole) to ZrC (47.7) and to HfC (73.7), and the heat of formation of oxides: TiO_2 225 kcal/mole; ZrO_2 -- 259; HfO_2 -- 266 kcal/mole. This strengthening and reduction of reaction capacity (i.e., an increase in the energy which is necessary for disturbing the d^5-states) leads to a corresponding increase in the temperature at the beginning of the interaction, which also leads to the formation of oxycarbides, as was indicated above.

During the transition to metals of the V group -- vanadium, niobium, and tantalum -- in which the static weight of the d^5-states is significantly higher than in metals of the IV group, atoms of the metals acquire a more stable state in the carbides, which is stabilized due to electrons being drawn away from carbon atoms. The disturbance of the stable states of carbon atoms (decrease in the static weight of the sp^3-states in the carbon sublattice) leads to a reduction in the heat of formation of carbides of the V group, as compared with carbides of metals belonging to the IV group, and also leads to an increase in the electroresistance, due to possible stabilization of the sp^3-configuration due to the capture of conduction electrons. Therefore, during M^VC - M^VO reactions, the disturbance of stable states of the metal atoms is much more difficult than in the case of the $M^{IV}C$ - $M^{IV}O$ reaction. There is primarily a disturbance of the excited sp-configurations of carbon, by interaction with oxygen, with the liberation of CO and the formation of an intermediate metal, but not oxycarbides.

Based on these considerations, we would expect that the formation of oxycarbides would be more difficult, and the formation of metals would be easier, during $M_{VI}C$ - $M_{VI}O$ reactions, due to the large static weight of the

d^5-states. This actually occurs with the example of chromium. The interaction of chromium oxide with the carbide, leading to the formation of a metal, occurs at a temperature 1200°C.

The authors would like to express their deep appreciation to G. V. Samsonov for valuable advice and comments which he offered during the discussion of this article.

Conclusions

The interaction of the oxides of titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, molybdenum, and chromium with the carbides of similar metals has been studied. The following has been established:

The interaction in TiO_2 - TiC and ZrO_2 - ZrC systems in the temperature range 1000 - 2000°C leads to the formation of oxycarbides of the MC_xO_{1-x} type.

The interaction in the HfO_2 - HfC system in the temperature interval which was studied (1000 - 2000°C) was not observed.

Carbides of the metals belonging to V group of the Mendeleyev periodic system of elements VC and NbC interact with similar oxides, with the formation of metals passing through the stage in which lower oxides and carbides are formed.

The formation of chromium during the interaction of chromium carbide Cr_3C_2 (which is higher in its carbon content) with chromium oxide Cr_2O_3 was observed at a temperature of 1200°C. A temperature increase led to an increase in the output of pure chromium, reaching 96% close to the melting point of chromium.

The difference in the nature of the interaction between oxides of transition metals of groups IV, V and VI of the periodic system of elements and the carbides is related to the difference in the electron structure of the atoms of metals producing the oxides and carbides.

REFERENCES

1. Shveykin, G. P., Gel'd, P. V. Tsvetnaya Metallurgiya (Ferrous Metallurgy), No. 4, 39, 1961.
2. Kolchin, O. P., Sumarokava, N. V., Chuveleva, N. P. Atomnaya Energiya, 31, 515, 1959.
3. Samarin, A. M., Vertman, A. A. Tr. Instituta Metallurgii AN SSSR im. A. A. Baykova, 1, 60, 1957.
4. Lyubimov, V. D. Avtoreferat dissertatsii (Author's abstract of dissertation). Sverdlovsk, 1961.
5. Samsonov, G. V., Kosolapova, T. Ya. Zhurnal Prikladnoy Khimii, 34, 2780, 1959

6. Kolchin, O. P., Chuveleva, N. P. Tsvetnata Metallurgiya, No. 2, 61, 1959.
7. Shveykin, G. P. Poroshkovaya Metallurgiya, No. 6, 67, 1962.
8. Avgustinik, A. I., Gropyanov, V. M., Drozdetskaya, G. V., Vigdergauz, V. I. Ogneupory, No. 12, 57, 1964.
9. Khansen, M., Anderko, K. Struktury dvoynykh splavov (Structures of Binary Metals). Metallurgizdat, Moscow.
10. Samsonov, G. V. Ukr. Khimicheskiy Zhurnal, 23, 287, 1957.
11. Samsonov, G. V. Ukr. Khimicheskiy Zhurnal, 31, 1233, 1965.

Institute for the Study of Materials
(Ukrainian Academy of Sciences)

Received
October 11, 1965

SCIENTIFIC TRANSLATION SERVICE
4849 Tocaloma Lane
La Canada, California

81344

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Том II 1966 № 8

1494-29

УДК 546.261+541.45

Т. Я. КОСОЛАПОВА, В. В. ФЕДОРУС, Ю. Б. КУЗЬМА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИХ ОКИСЛАМИ

В связи с требованиями, предъявляемыми к материалам новой техники, особое значение приобретает создание материалов с повышенными характеристиками и с заранее заданными свойствами. Для решения этой задачи представляет интерес исследование взаимодействия окислов переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов Менделеева с карбидами как одноименных, так и различных металлов.

Известны работы по карботермическому получению металлических ниобия и ванадия, сплавов ниобия с танталом, ванадием, хромом, молибденом и вольфрамом [1—6]. Проводились исследования взаимодействия карбида вольфрама с окислами титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала и хрома [7], карбида циркония с окисью циркония [8]. Однако данных по систематическому исследованию характера взаимодействия окислов переходных металлов с карбидами с целью изучения механизма процессов и возможности получения сплавов с повышенными характеристиками пока получено мало.

В данной работе приводятся результаты исследования взаимодействия окислов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и хрома с карбидами одноименных металлов.

Работа проводилась по следующей методике: соответствующие шихты, составленные в расчете на взаимодействие до получения чистого металла, нагревались в вакууме 10^{-3} *мм рт. ст.* в течение часа при температурах от 1000 до 2000° С (с интервалом в 100° С). Результаты опытов оценивались по данным химического и рентгеновского анализов. Кроме того, проводилось манометрическое исследование некоторых реакций, позволяющее по скачкам в давлении при различных температурах определить характер промежуточных продуктов и температуры их образования.

Таблица 1

Результаты опытов по исследованию реакции $TiO_2 + TiC \rightarrow Ti + CO$ в вакууме (время 1 *ч*, давление $4 - 6 \cdot 10^{-1}$ *мм рт. ст.*)

Температура, °С	Содержание, %					Результаты рентгеновского анализа
	Ti	$C_{связ}$	$C_{своб}$	$Ti + C_{общ}$	O	
Шихта	68,5	7,8	0,51	76,3	23,7	
1000	68,6	7,29	0,47	76,2	23,8	$TiC + TiO_2$, $a_{TiC} = 4,32$ Å
1100	68,8	7,11	0,48	76,4	23,6	$a_{TiC} = 4,32$Å
1200	69,6	6,83	0,16	76,3	23,4	$TiC + x$
1300	70,9	5,46	0,14	76,8	23,1	$TiC + x$
1400	71,4	5,73	Не обн.	77,1	22,9	$TiC + x$
1500	72,1	5,05	» »	77,1	22,9	$TiC + x$
1600	72,5	5,36	» »	77,9	22,1	$TiC + x$
1700	74,1	4,24	» »	78,3	21,7	$TiO + y$, $a_{TiO} = 4,23$ Å
1800	74,2	2,24	» »	78,4	21,6	$TiO + y$
1900	76,2	4,34	» »	80,5	19,5	$TiO + y$

Взаимодействие между карбидом и окисью титана исследовалось в интервале температур 1000—1900° С (табл. 1). При температурах до 1200° С состав продуктов реакции практически не изменяется по сравнению с исходным. На рентгенограммах четко видны линии TiO_2 и TiC с периодом решетки 4,32 Å. При более высоких температурах на рентгенограммах наряду с линиями TiC появляются линии неизвестной *x*-фазы, которые идентифицировать не удалось. Эта фаза имеется в образцах до температуры 1700° С. При температурах выше 1700° С наблюдаются линии монооксиси титана TiO и неизвестной *y*-фазы.

Скорость распространения продольных ультразвуковых волн частотой 5,0 *Мгц* измерялась при комнатной температуре на ультразвуковом эхо-дефектоскопе УДМ-1М относительным методом. В качестве эталонных использовались образцы меди, алюминия, латуни и плексигласа. Измерения проводились на тех же образцах, на которых измерялась теплопроводность, с применением контактной смазки диффузионным маслом.

Коэффициент теплового расширения в интервале температур 20—70° С измерялся на установке, описанной в работе [6]. Для измерений использовались цилиндрические образцы высотой 20—40 *мм* и диаметром 10 *мм*.

Полученные значения скорости распространения ультразвуковых волн и плотности использованы для расчета модуля продольной упругости (модуля Юнга). Значения коэффициента линейного расширения позволили рассчитать характеристическую температуру Дебая по методике, предложенной в [7].

Результаты измерений и расчетов приведены в таблице совместно с некоторыми литературными данными [8—10]. Из таблицы видно, что полученные нами значения находятся в удовлетворительном согласии с данными других авторов. Однако приведенные в работе [9] значения микротвердости оказываются существенно ниже как наших, так и приведенных в работе [10].

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в исследованных соединениях преобладают ковалентные силы межатомного взаимодействия.

ВЫВОДЫ

Измерены температуры плавления, микротвердость, плотность, теплопроводность, тепловое расширение и скорость распространения ультразвуковых волн в соединениях типа $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$. Показано, что в соединениях преобладают ковалентные силы межатомного взаимодействия.

Литература

1. Н. А. Горюнова. Химия алмазоподобных полупроводников. Изд. Ленингр. гос. ун-та, 1963.
2. H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A.-D. Meyer, G. Storger. J. anorgan. allgem. Chem. 271, 153 (1953).
3. Л. И. Бергер, А. Э. Баланевская. Физ. тв. тела 6, 1311 (1964).
4. Л. И. Бергер, Н. А. Бульенков. Изв. АН СССР. Сер. физ. 28, 1100 (1964).
5. Л. И. Бергер, Р. Аннамамедов. Изв. АН ТуркССР. Сер. физ.-техн. н., 2, 129 (1965).
6. Л. И. Бергер. Заводск. лаборатория № 6, 712 (1965).
7. Н. Н. Сирота, С. Н. Чижевская. Сб. Физика и физико-химический анализ. Изд. научн.-техн. об-ва цветн. металлургии, М., 1957, стр. 185.
8. А. В. Петров, Е. Л. Штрум. Физ. тв. тела 4, 1442 (1962).
9. В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. Микротвердость металлов. Металлургиздат, М., 1962.
10. В. П. Жузе, В. М. Сергеева, Е. Л. Штрум. Ж. техн. физ. 28, 2093 (1958).

Институт химических реактивов
и особо чистых веществ

Поступила
16 ноября 1965 г.

Таблица 2

Состав продуктов взаимодействия $ZrO_2 + ZrC$ (карбид циркония соответствует составу $ZrC_{0,89}$, время выдержки 1 *ч*, давление $5 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.*)

Температура, °С	Содержание, %						Состав нерастворимого остатка, %			Состав раствора, %				Фазовый состав по рентген. анализу
	Zr	$C_{связ}$	нерастворимый остаток	С в нерастворимом остатке	Zr в нерастворимом остатке	Zr в растворе	Zr	O	формула	Zr	C	O	формула, согласно хим. анализу	
Шихта	84,4	6,64	33,4	Необн.	25,3	58,4	75,7	24,25	$ZrO_{1,83}$					$ZrC + ZrO_2$
1200	84,2	6,72	34,4	» »	25,3	59,2	73,6	26,4	$ZrO_{2,01}$	90,2	10,2	Необн.	$ZrC_{0,85}$	$ZrC + ZrO_2$
1300	84,2	6,76	34,0	» »	24,6	60,1	72,4	27,6	$ZrO_{2,17}$	90,1	10,2	» »	$ZrC_{0,85}$	$ZrC + ZrO_2$
1400	84,2	6,67	33,3	» »	24,4	60,1	73,3	26,7	$ZrO_{2,03}$	90,5	10,2	» »	$ZrC_{0,85}$	$ZrC + ZrO_2$
1500	84,2	6,74	33,8	» »	24,9	—	73,7	26,4	$ZrO_{2,04}$	—	—	—	—	$ZrC + ZrO_2$
1600	84,2	6,80	33,6	» »	24,2	60,2	73,2	26,8	$ZrO_{2,04}$	90,0	10,2	» »	$ZrC_{0,85}$	$ZrC + ZrO_2$
1700	84,2	6,66	27,1	» »	20,0	67,0	75,7	24,3	$ZrO_{1,84}$	91,8	9,05	» »	—	$ZrC + ZrO_2$
1800	84,3	6,61	24,2	» »	17,9	67,4	74,1	25,9	$ZrO_{2,00}$	88,4	8,72	2,89	$ZrC_{0,75}O_{0,17}$	
1900	84,0	6,40	22,8	» »	16,8	67,2	73,7	26,3	$ZrO_{2,04}$	87,3	8,29	4,41	$ZrC_{0,72}O_{0,28}$	$a + ZrO_2$ сл.
2000	84,0	6,00	24,1	» »	17,4	67,2	—	—	—	88,5	7,90	3,60	$ZrC_{0,70}O_{0,23}$	$a + ZrO_2$ сл.
2100	84,0	6,00	14,1	» »	10,4	72,4	73,7	26,3	$ZrO_{2,01}$	84,2	7,30	8,80	$ZrC_{0,60}O_{0,57}$	$a + ZrO_2$ сл.

Можно предположить, что взаимодействие идет через образование низших окислов титана Ti_3O_5 и Ti_2O_3. Это подтверждается манометрическими исследованиями, согласно которым на манометрической кривой наблюдаются три скачка в давлении.

Появление *y*-фазы, по-видимому, связано с тем, что начинается взаимодействие окислов титана с карбидом с образованием монооксиси и оксикарбидов состава $TiC_xO_{(1-x)}$.

Взаимодействие между карбидом циркония и окисью начинается при температуре 1800° С (табл. 2).

Химический фазовый анализ * показал, что до температуры 1800° С в продуктах реакции имеется только ZrC и ZrO_2, и по существу взаимодействие не наблюдается. При более высокой температуре заметно взаимодействие. Это подтверждается данными рентгеновского анализа, согласно которому в продуктах реакции при температурах 1800° С появляется фаза *a*. Эта фаза обладает кубической гранецентрированной решеткой типа NaCl, периоды решетки с ростом температуры несколько увеличиваются (табл. 3). Значение периода решетки фазы *a* близко к значению его для монооксиси циркония ZrO, равному согласно [9] — 4,58 Å и [10] — 4,62 Å. Учитывая, что на рентгенограммах продуктов реакции при температурах выше 1800° С отсутствуют линии посторонних фаз, кроме ZrO_2 и *a*-фазы, можно предположить, что *a*-фаза при растворении полностью переходит в раствор, а так как она содержит, кроме циркония и кислорода, также и углерод, то она представляет оксикарбид переменного состава.

Таблица 3

Периоды решетки фазы *a* в продуктах реакции системы ZrC — ZrO_2

Температура опыта, °С	*a*, Å	Температура опыта, °С	*a*, Å
1800	4,567	2200	4,583
1900	4,577	2300	4,594
2000	4,561	2400	4,605
2100	4,583		

С ростом температуры содержание кислорода увеличивается, и с уменьшением дефектности решетки увеличивается период.

Из смесей ZrO_2 — ZrC, содержащих от 10 до 100% каждого компонента готовились образцы методом горячего прессования, на которых проводился металлографический анализ.

Согласно фазовому химическому анализу, во всех образцах, содержащих выше 20% ZrO_2, имеется свободная двуокись циркония. Образцы, содержащие 20% ZrO_2 и 80% ZrC, однофазны; состав их отвечает формуле $ZrC_{0,70}O_{0,26}$. Это подтверждается металлографическими исследованиями — все образцы, содержащие выше 20% ZrO_2, двухфазны. Светлая фаза, идентифицированная согласно рентгеновскому и химическому анализу как оксикарбид, имеет значение микротвердости, монотонно снижающееся от 2600 *кГ/мм*^{2} для чистого ZrC до 1500 *кГ/мм*^{2} для образцов, содержащих 90% ZrO_2. Вторая фаза имеет микротвердость, одинаковую для всех образцов и близкую по значению к микротвердости двуокиси циркония (1000 *кГ/мм*^{2}).

Взаимодействие карбида гафния с окисью гафния до температуры 2000° С не наблюдается. Состав продуктов реакции при температурах от 1000 до 2000° С одинаков и соответствует составу исходной шихты.

* Фазовый анализ разработан Е. Е. Котляр.

Таблица 4

Результаты исследования реакции $V_2O_3 + VC \rightarrow V + CO$

Температура, °С	Содержание, %					Фазовый состав (ориентировочный по данным хим. анализа)
	V	$C_{связ}$	$C_{своб}$	$V + C_{общ}$	O	
Шихта	70,0	9,5	—	79,5	20,5	
1000	74,4	9,28	Не обн.	83,7	16,3	
1100	75,0	8,64	» »	83,6	16,4	
1200	77,7	8,58	» »	86,4	13,6	
1300	80,0	7,57	» »	87,6	12,4	VC + VO
1400	85,1	4,20	» »	89,3	10,7	V_2C + VO + V
1500	88,8	3,32	» »	92,1	7,9	V_2C + VO + V
1600	90,4	3,5	» »	93,9	6,1	41,1% V. 25,1% VO, 33,3% V_2C

Взаимодействие окиси ванадия с карбидом (табл. 4) показало, что оно начинается уже при температуре 1000—1100° С. При 1300° С состав продуктов реакции по данным химического анализа соответствует VC и VO, при 1400° С появляется V_2C, VO и V. С ростом температуры содержание V_2C и VO уменьшается, а ванадия увеличивается.

Взаимодействие окиси ниобия с карбидом практически начинается при температурах выше 1300° С. До этой температуры содержание углерода в продуктах реакции почти равно содержанию его в исходной шихте (7,7%); рентгеновский анализ обнаруживает окись ниобия Nb_2O_5, карбид NbC и следы x-фазы. При температуре выше 1300° С состав продуктов реакции изменяется, и рентгеновский анализ при температуре 1500° С обнаруживает NbC с периодом решетки 4,459 Å, что соответствует составу $NbC_{0,89}$, и x-фазу. Ориентировочный расчет состава x-фазы, по данным химического анализа, соответствует фазе состава NbO (табл. 5), что, однако, еще подлежит проверке и уточнению.

Таблица 5

Результаты исследования реакции $Nb_2O_5 + NbC \rightarrow Nb + CO$ в вакууме (время 1 *ч*, давление 10^{-1} *мм. рт. ст.*)

Температура, °С	Содержание, %					Фазовый состав по рентгеновск. анализу
	Nb	$C_{связ}$	$C_{своб}$	$Nb + C_{общ}$	O	
Шихта	82,1	7,79	—	89,8	10,2	
1000	84,3	7,76	0,07	92,0	8,0	Nb_2O_5 + NbC + следы x-фазы
1100	83,6	7,76	Не обн.	91,3	8,7	Nb_2O_5 + NbC + следы x-фазы
1200	84,7	7,40	» »	92,1	7,9	NbC + x + следы Nb_2O_5
1300	85,3	7,28	» »	92,6	7,4	NbC + x + следы Nb_2O_5
1400	86,4	6,87	» »	93,3	6,7	NbC + x + следы Nb_2O_5 $a_{NbC} = 4,463$ Å
1500	87,5	6,17	» »	93,7	6,3	NbC + x, $a_{NbC} = 4,459$ Å
1600	95,6	3,28	» »	98,9	1,1	Nb + Nb_2C
1700	95,7	3,78	» »	99,5	—	Nb + Nb_2C
1800	97,5	2,25	» »	99,8	—	Nb + Nb_2C
1900	93,5	0,91	» »	99,5	—	Nb + Nb_2C

При температурах выше 1600° С обнаружены Nb_2C и Nb. Исследование реакции взаимодействия окиси хрома с высшим по содержанию углерода карбидом Cr_3C_2 показало [5], что оно начинается при температуре 1200° С, при этом в продуктах реакции появляется карбид Cr_7C_3 (табл. 6), максимальное количество которого соответствует температуре 1300° С. При этой температуре карбид Cr_3C_2 не обнаружен. С ростом температуры содержание Cr_2O_3 уменьшается, также уменьшается содержание Cr_7C_3, а содержание хрома, появившегося при температуре 1300° С, увеличивается, достигая при 1600—1650° С 96%.

Таблица 6

Результаты опытов по получению хрома по суммарной реакции $2Cr_2O_3 + 3Cr_3C_2 = 13Cr + 6CO$ (шихта стехиометрического состава)

Температура, °С	Вес, г		Выход по хрому, %	Содержание, %						Примерный фазовый состав, %			
	до опыта	после опыта		Cr	$C_{общ}$	$C_{своб}$	$C_{связ}$	H/Ox	C в нерастворимом остатке	Cr_2O_3	Cr_3C_2	Cr_7C_3	Cr
1000	14,6	14,2	—	79,8	8,4	Не обн.	8,4	99,8	8,4	36,3	63,5	Не обн.	Не обн.
1100	14,1	13,8	—	79,6	8,0	» »	8,0	96,6	7,7	38,9	57,7	3,4	—
1200	14,67	13,67	21,2	86,6	5,2	0,01	5,2	24,0		24,0		57,8	—
1300	16,97	15,98	46,2	89,4	3,5	Не обн.	3,5	18,1		18,1		38,9	43,0
1400	14,69	11,70	82,0	95,8	0,83	» »	0,83	7,3	Не обн.	7,3	Не обн.	9,2	83,5
1500	16,12	12,79	83,6	96,2	0,85		0,85	5,0		5,0		9,2	85,8
1600	17,76	8,70	97,7	97,7	0,09	0,02	0,07	3,8		3,8		0,8	95,4
1650	13,82	6,67	56,9	97,5	0,08	0,03	0,05	3,5		3,5		0,7	95,8
1700	Образец расплавился			97,5	0,28	0,03	0,25	—		—	—	—	—

На манометрической кривой реакции наблюдаются два скачка, соответствующие температурам 1200° С, при которой взаимодействие идет по уравнению $Cr_2O_3 + Cr_3C_2 \rightarrow Cr_7C_3 + CO$ и 1400° С, при которой $Cr_7C_3 + Cr_2O_3 \rightarrow Cr + CO$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При взаимодействии окислов с карбидами металлов IV группы периодической системы элементов Менделеева характерно образование оксикарбидов переменного состава, причем температура этого взаимодействия при переходе от титана к цирконию и гафнию увеличивается. Окислы металлов V и VI групп взаимодействуют с карбидами с образованием металлов. Различие в характере взаимодействия определяется электронной структурой металлов, образующих окислы и карбиды.

Согласно [12], основные свойства тугоплавких соединений связаны со стабильностью электронных конфигураций образующих их металлов и углерода. Металлы IV группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева с числом электронов в d^2 — состоянии стремятся к переходу в устойчивые d^0- и d^5-состояния. Углерод карбида, имея в состоянии изолированного атома конфигурацию s^2p^2, в результате $s \rightarrow p$-перехода стремится к образованию и стабилизации устойчивой конфигурации sp^3.

Для окислов этих металлов характерен переход двух валентных электронов металла к кислороду с образованием высокого статистического веса конфигураций s^2p^6 и соответственно повышенным статистическим весом устойчивых d^0-состояний металла.

При взаимодействии карбида титана, в подрешетке которого образование стабильных конфигураций не может быть реализовано, с окислом вероятен переход двух d-электронов титана, находящегося в TiC, к кислороду с образованием устойчивых d^0-состояний у титана и высокого статистического веса s^2p^6-состояний у атомов кислорода, со стабилизацией устойчивого состояния sp^3 углерода, что подтверждается самим фактом образования оксикарбидов.

При переходе от титана к Zr и Hf, т. е. с ростом стабильности d-состояний, вследствие увеличения главного квантового числа d-электронов [11], возрастает статистический вес d^5-конфигураций и их энергетическая прочность. Соответственно понижается статистический вес d^0-состояний и связанный с их образованием переход части валентных электронов в коллективизированное состояние, что проявляется, например, в снижении удельного электросопротивления в ряду TiC — ZrC — HfC (52,5; 50,0; 45,0 *мком/см*). Повышение энергетической стабильности и рост статистического веса d^5-состояний проявляется также в увеличении теплоты образования карбидов от TiC (43,8 *ккал/моль*) к ZrC (47,7) и к HfC (73,7) и теплот образования окислов: TiO_2 225 *ккал/моль*; ZrO_2 — 259; HfO_2 — 266 *ккал/моль*. Это упрочнение и понижение реакционной способности (т. е. увеличение энергии, необходимой для нарушения d^5-состояний) приводит к соответствующему росту температуры начала взаимодействия, которое также идет в направлении образования оксикарбидов, как показано выше.

При переходе к металлам V группы - ванадию, ниобию и танталу, у которых статистический вес d^5-состояний существенно выше, чем у металлов IV группы, атомы металлов приобретают в карбидах более устойчивое состояние, которое, в частности, стабилизируется за счет привлечения электронов от атомов углерода. Нарушение при этом стабильных состояний атомов углерода (понижение статистического

2 экз
30-1-67

веса sp^3-состояний в подрешетке углерода) приводит, в частности, к снижению теплот образования карбидов V группы, по сравнению с карбидами металлов IV группы, а также повышению электросопротивления вследствие возможности стабилизации конфигурации sp^3 за счет захвата электронов проводимости. Поэтому при реакциях $M^{V}C - M^{V}O$ нарушение стабильных состояний атомов металлов происходит с бо́льшим трудом, чем в случае реакции $M^{IV}C - M^{IV}O$ и в основном идет нарушение уже возбужденных sp-конфигураций углерода взаимодействием с кислородом с выделением CO и образованием промежуточного металла, а не оксикарбидов.

Очевидно, что исходя из этих же предположений, следует ожидать еще бо́льшей трудности образования оксикарбидов и бо́льшей легкости образования металлов при реакциях $M_{VI}C - M_{VI}O$, вследствие большего статистического веса d^5-состояний, что, действительно, имеет место на примере хрома, взаимодействие окисла которого с карбидом с образованием металла происходит уже при температуре 1200° C.

Авторы выражают благодарность Г. В. Самсонову за ценные советы и замечания, высказанные им в процессе обсуждения данной работы.

ВЫВОДЫ

Исследовано взаимодействие окислов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и хрома с карбидами одноименных металлов. Установлено, что:

Взаимодействие в системах $TiO_2 - TiC$ и $ZrO_2 - ZrC$ в интервале температур 1000—2000° C идет до образования оксикарбидов типа MC_xO_{1-x}.

Взаимодействия в системе $HfO_2 - HfC$ в интервале исследуемых температур (1000—2000° C) не наблюдается.

Карбиды металлов V группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева VC и NbC взаимодействуют с одноименными окислами с образованием металлов через стадии образования низших окислов и карбидов.

Образование хрома при взаимодействии высшего по содержанию углерода карбида хрома Cr_3C_2 с окисью хрома Cr_2O_3 наблюдается уже при температуре 1200° C. Повышение температуры приводит к увеличению выхода чистого хрома, достигая вблизи температуры плавления хрома 96%.

Различие в характере взаимодействия окислов переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы элементов с карбидами связано с различием электронной структуры атомов металлов, образующих окислы и карбиды.

Литература

1. Г. П. Швейкин, П. В. Гельд. Ж. Цветная металлургия № 4, 39 (1961).
2. О. П. Колчин, Н. В. Сумарокова, Н. П. Чувелева. Атомная энергия 31, 515 (1959).
3. А. М. Самарин, А. А. Вертман. Тр. Ин-та металлургии АН СССР им. А. А. Байкова, 1, 60 (1957).
4. В. Д. Любимов. Автореферат диссертации, Свердловск, 1962.
5. Г. В. Самсонов, Т. Я. Косолапова. Ж. прикл. химии 34, 2780 (1961).
6. О. П. Колчин, Н. П. Чувелева. Ж. Цветная металлургия № 2, 61 (1959).
7. Г. П. Швейкин. Порошковая металлургия № 6, 67 (1962).
8. А. И. Августиник, В. М. Гропянов, Г. В. Дроздецкая, В. И. Вигдергауз. Огнеупоры № 12, 57 (1964).
9. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, Металлургиздат, М.
10. Г. В. Самсонов. Укр. хим. ж. 23, 287 (1957).
11. Г. В. Самсонов. Укр. хим. журн. 31, 1233 (1965).

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР

Поступила
11 октября 1965 г.