

КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МОНОКАРБИДА ТАНТАЛА

© 2011 Е. П. Симоненко^{1,2}, Н. А. Игнатов¹, Ю. С. Ежов³, В. Г. Севастьянов^{1,2},
В. П. Мешалкин¹, Н. Т. Кузнецов¹

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

Совместное использование золь-гель техники, которая позволила синтезировать высокодисперсную, максимально однородную, активную стартовую систему Ta_2O_5-C , и карботермического синтеза при пониженном давлении привело к получению наноразмерного монокарбида тантала при сравнительно низкой температуре $1200 \pm 50^\circ C$. Полученный продукт исследован методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Средний размер частиц TaC составил 20 ± 40 нм, размер кристаллитов, установленный методом Шерера, составил 4 ± 8 нм.

Карбид тантала, золь-гель, карботермическое восстановление, нанопорошок, термодинамика.

Наноразмерные порошки тугоплавких карбидов широко используются в качестве компонентов композиционных материалов в керамоматричных композитах, а также как упрочняющая фаза в дисперсионно-упрочненных композитах [1-3]. Монокарбид тантала благодаря своей высокой твердости, эрозионной и химической стойкости и высокой температуре плавления $3985^\circ C$ [4] применяется во многих областях науки и техники. Как правило, TaC получают при достаточно высоких температурах $1500-2500^\circ C$ [5, 6], что может приводить к укрупнению частиц и загрязнению вещества технологическими примесями.

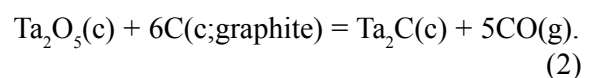
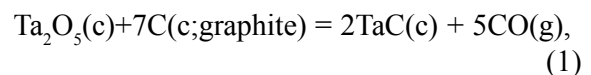
Целью настоящей работы является синтез порошка монокарбида тантала повышенной дисперсности при относительно низкой температуре ($\sim 1200^\circ C$) с использованием метода, объединяющего золь-гель технику получения высокодисперсной стартовой смеси и стадию карботермического восстановления образовавшегося оксида тантала.

Термодинамический анализ равновесных составов в системе Ta_2O_5-C

На рисунке 1 показана фазовая система Ta-C [7] в области от 0 до 58 ат. % углерода, которая согласуется с результатами ис-

следования гомогенной области TaC_{1-x} в работе [8]. Анализ диаграммы показывает, что в этой системе могут существовать два карбида (монокарбид тантала TaC и карбид дитантала Ta_2C) с достаточно узкими областями гомогенности, область раствора «TaC + C» с эвтектикой (при избытке углерода), область раствора « Ta_2C + C» с эвтектикой (при недостатке углерода), а также область сосуществования двух карбидов ($0,3 < C < 0,5$ – рис. 1).

Таким образом, в ходе карботермического восстановления оксида тантала могут протекать следующие основные реакции:



Для выявления условий протекания реакций (1) и (2) карботермического восстановления Ta_2O_5 с образованием TaC проводился термодинамический анализ равновесных составов в системе Ta_2O_5-C для различных мольных соотношений $Ta_2O_5:C$ (1:7 и 1:6) в интервале температур $298,15 \div 2773,15$ К и

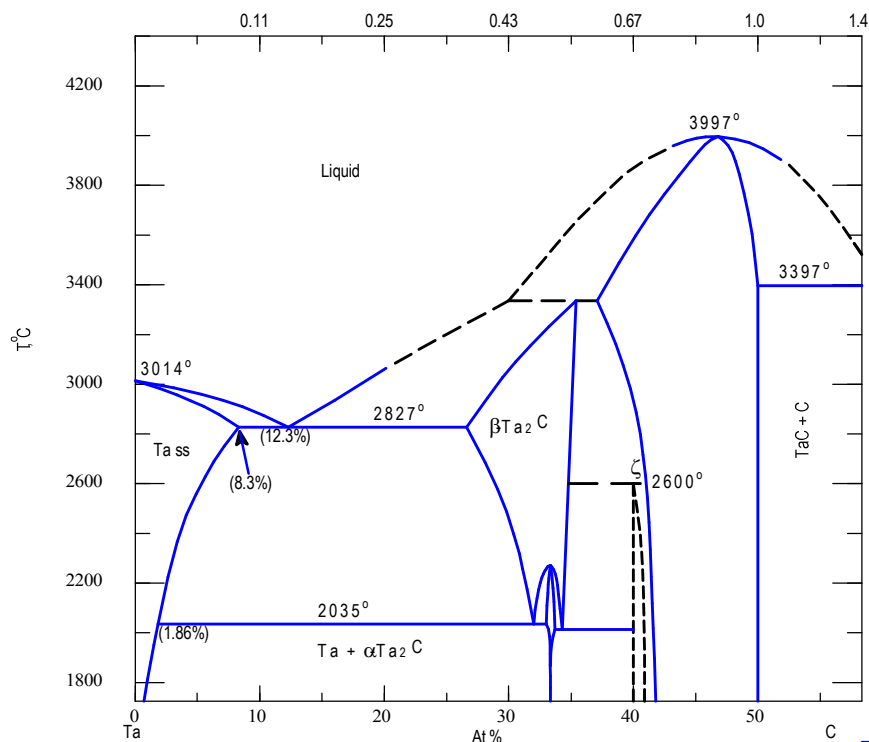


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ta-C в области от 0 до 58 ат. % углерода [7]

давлений $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-6}$ МПа с использованием программного комплекса, включающего банк данных ИВТАНТЕРМО (изобарное приближение) [9].

В расчёте равновесных составов учитывались 25 индивидуальных веществ, которые могут существовать в системе Ta-C-O в интервале температур 298-2773 К: C(c;graphite), C(c;diamond), Ta(c), Ta₂C(c), TaC(c), Ta₂O₅(c) (конденсированная фаза) и C_n (n = 1-5), Ta, Ta₂, CO, CO₂, C₃O₂, C₂O, TaO, TaO₂, TaC, TaC₂, TaC₃, Ta₂C, Ta₂C₂, Ta₃C₃ (газовая фаза). Термодинамические функции для карбидов тантала в газовой фазе предварительно оценены в [10] и приведены в табл. 1 и 2. Данные для конденсированных фаз и C_n(g) взяты из справочных изданий [11,12].

В расчёте не учитывалось возможное образование твёрдых растворов. Информация о них легко может быть получена в результате анализа фазовой диаграммы. Поскольку в процессе образуется значительное количество газовой фазы, то согласно зако-

нам термодинамики изменение внешнего давления в изобарном процессе может сильно менять значение температуры перехода. Понятно, что, например, для процесса (1) понижение давления приведет к понижению температуры перехода.

В результате расчётов установлено, что в случае стехиометрического соотношения (1:7) синтез монокарбида тантала термодинамически возможен при пониженном давлении уже при температуре ниже 1000°C. При недостаточном для протекания реакции (1) количестве углерода сначала происходит формирование TaC, который при дальнейшем увеличении температуры реагирует с избыточным Ta₂O₅ с образованием карбида дитантала Ta₂C. При стехиометрическом соотношении компонентов или избытке углерода получение карбида дитантала маловероятно даже при высоких температурах.

Экспериментальная часть

Синтез высокодисперсного карбида тантала проводился в соответствии со схемой, показанной на рис. 2.

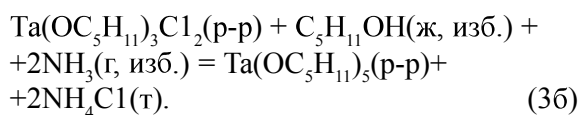
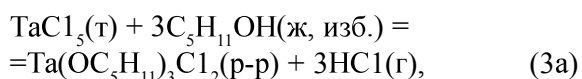
Таблица 1. Термодинамические постоянные карбидов тантала, температура абсолютная

Соединение	$C^{\circ p}(298.15),$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$S^{\circ}(298.15),$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H(298.15) - H(0),$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta H^{\circ}(298.15),$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta H^{\circ}(0),$ кДж·моль ⁻¹
TaC(g)	30.766	235.751	8.782	900.205	898.75
TaC ₂ (g)	40.892	288.755	10.571	909.59	908.00
Ta ₂ C(g)	47.738	300.435	11.756	525.95	524.74
Ta ₂ C ₂ (g)	59.660	313.277	13.324	1029.22	1027.88
Ta ₃ C ₃ (g)	96.124	386.655	19.904	1244,485	1242.15
Ta ₂ C(c)	60.947	83.711	11.515	-208.363	-207.547
TaC(c)	36.723	42.342	5.515	-141.8377	-141.6665

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимации $C_p(T)$ для карбидов тантала ($C_p(X) = C_1 + C_2 \cdot X^{-2} + C_3 \cdot X + C_4 \cdot X^2 + C_5 \cdot X^3$, $X = T/10000$); температура – в К, C_p – в Дж·моль⁻¹·К⁻¹

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	Интервал температур, К
TaC(g)	$3,2304 \times 10^1$	$-2,2901 \times 10^{-3}$	$1,9893 \times 10^1$	$5,4616 \times 10^2$	$-1,5115 \times 10^3$	298÷1500
	$2,4473 \times 10^1$	$-3,0380 \times 10^{-2}$	$2,1271 \times 10^2$	$-6,6851 \times 10^2$	$6,9400 \times 10^2$	1500÷4000
TaC ₂ (g)	$3,4842 \times 10^1$	$-3,4020 \times 10^{-3}$	$3,9736 \times 10^2$	$-2,3937 \times 10^3$	$5,9758 \times 10^3$	298÷1500
	$4,4147 \times 10^1$	$6,6621 \times 10^{-4}$	$1,5193 \times 10^2$	$-3,1371 \times 10^2$	$1,9175 \times 10^2$	1500÷3500
Ta ₂ C(g)	$4,8686 \times 10^1$	$-4,9851 \times 10^{-3}$	$2,0204 \times 10^2$	$-1,7061 \times 10^3$	$5,7548 \times 10^3$	298÷1500
	$1,4368 \times 10^1$	$1,5345 \times 10^{-1}$	$3,7754 \times 10^2$	$-9,1931 \times 10^2$	$7,7885 \times 10^2$	1500÷3500
Ta ₂ C ₂ (g)	$5,7844 \times 10^1$	$-9,3200 \times 10^{-3}$	$5,2572 \times 10^2$	$-4,1591 \times 10^3$	$1,2201 \times 10^4$	298÷1500
	$4,4323 \times 10^1$	$1,1370 \times 10^{-2}$	$3,2819 \times 10^2$	$-7,4730 \times 10^2$	$5,9177 \times 10^2$	1500÷4000
Ta ₃ C ₃ (g)	$9,5513 \times 10^1$	$-1,5722 \times 10^{-2}$	$7,7774 \times 10^2$	$-5,9853 \times 10^3$	$1,6213 \times 10^4$	298÷1500
	$1,2070 \times 10^2$	$-2,2027 \times 10^{-3}$	$9,8986 \times 10^1$	$-2,0116 \times 10^2$	$1,4281 \times 10^2$	1500÷4000
Ta ₂ C(c)	$6,6440 \times 10^1$	$-8,5760 \times 10^{-3}$	$1,3935 \times 10^2$	$-6,6210 \times 10^{-2}$	$8,9987 \times 10^{-2}$	298÷1500
	$6,6438 \times 10^1$	$-8,5279 \times 10^{-3}$	$1,3933 \times 10^2$	$9,7003 \times 10^{-2}$	$2,1563 \times 10^{-1}$	1500÷3500
TaC(c)	$4,4292 \times 10^1$	$-8,7555 \times 10^{-3}$	$7,6738 \times 10^1$	-9,1403	$1,0890 \times 10^1$	298÷1500
	$4,4292 \times 10^1$	$-8,7539 \times 10^{-3}$	$7,6740 \times 10^1$	-9,1408	$1,0872 \times 10^{-3}$	1500÷4273

Танталсодержащий прекурсор – алкоксид тантала с n-амиловыми лигандами синтезировался в избытке спирта в две стадии в соответствии с реакциями (3):



От побочного продукта – хлорида аммония – раствор очищался путём декантации с предварительным центрифугированием. Содержание основного вещества определялось методом гравиметрии (аналитическая форма – оксид тантала (V) Ta₂O₅).

Синтезированный и аттестованный гидролитически активный раствор Ta(OC₅H₁₁)₅ использовался для получения прозрачных гелей при наличии в растворе бакелитового лака ЛБС-1 (раствора фенол-

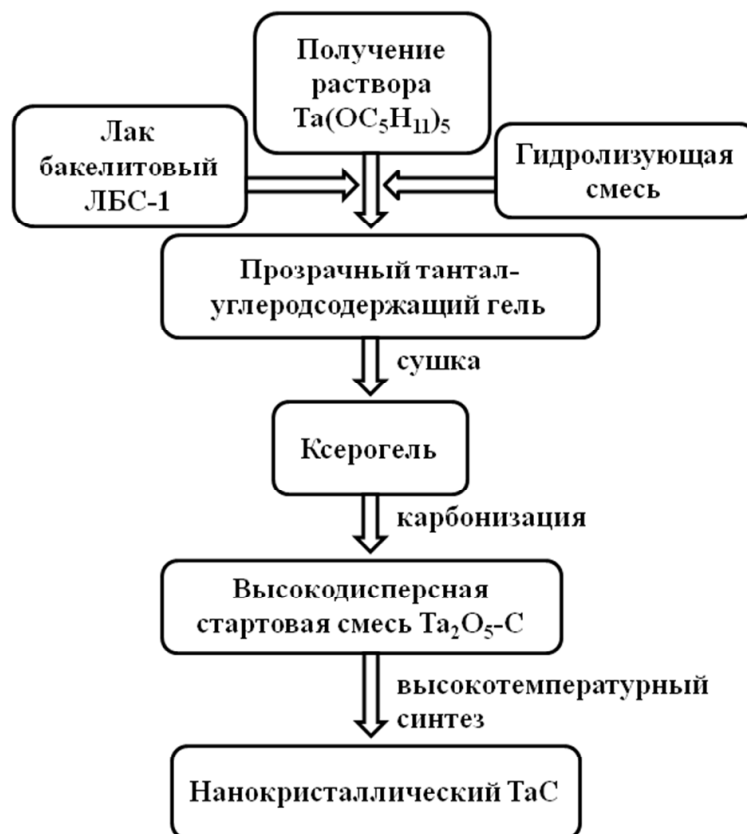


Рис. 2. Схема синтеза высокодисперсного карбида тантала TaC

формальдегидной смолы резольного типа в этиловом спирте, производство ОАО «Карболит»), который выбран в качестве источника высокодисперсного углерода для последующего карботермического восстановления. Применение данного типа полимерных источников углерода обусловлено высоким выходом по углероду при карбонизации, его растворимостью в *n*-амиловом спирте и достаточной степенью чистоты по металлам.

Полученный транспарентный тантал-углеродсодержащий гель подвергался длительной многоступенчатой сушке при температуре 50-250°C; стадия предварительной карбонизации смолы ЛБС-1, в результате которой происходит синтез высокодисперсной стартовой смеси Ta₂O₅-C, осуществлялась при температуре 400÷450°C в условиях динамического вакуума ($P=1\cdot 10^3\div 1\cdot 10^4$ МПа). Процесс высокотемпературного синтеза проводился при температуре 1200±50°C и скорости нагрева – 100 °/мин также при пони-

женном давлении $\sim 1\cdot 10^4\div 1\cdot 10^6$ МПа. Выдержка при максимальной температуре составляла 6 часов, охлаждение образцов с печью осуществлялось со скоростью $\sim 5\div 10$ °/мин.

Исследование фазового состава образцов проводилось на приборе ДРОН-2 (камера Huber, детектор Imaging Plate, германиевый монохроматор, CuK_{α1}-излучение). Идентификация фаз осуществлялась путём сопоставления рентгенограмм с базой данных ICCD PDF2. На рис. 3 приведена рентгенограмма полученного образца; как видно, на ней отсутствуют рефлексы исходного Ta₂O₅ и карбида дитантала. Параметры решетки синтезированного TaC: кубическая гранецентрированная сингония, $a = 4,4319(17)$ Å, $V = 87.05(6)$ Å³. Средний размер кристаллитов, определённый по методу Шерера, составил 6(2) нм.

Микроструктура полученных образцов карбида тантала исследовалась методом про-

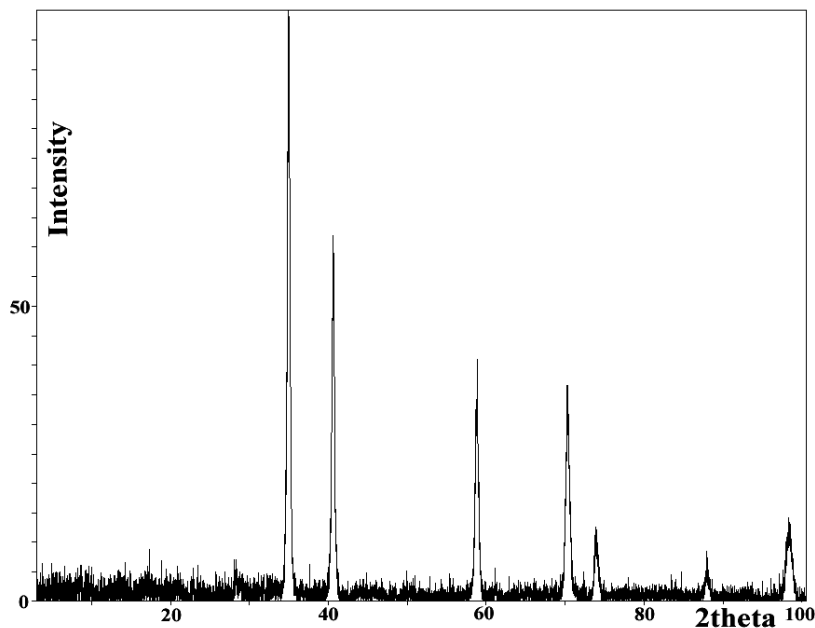


Рис. 3. Рентгенограмма синтезированного порошка TaC

свечивающей электронной микроскопии с микродифракцией на приборе JEM-100 CX II (JEOL, Япония). Как видно из рис. 4, частицы имеют форму, близкую к сферической, и являются гомодисперсными; средний размер составляет $20 \div 40$ нм. Дифракция электронов на микрокристаллах подтвердила образование кубической фазы монокарбида тантала.

Обсуждение результатов

Выполненное термодинамическое моделирование позволяет достаточно надёжно

выбрать условия карботермического восстановления пентаоксида тантала Ta_2O_5 с образованием карбида тантала или системы требуемого состава – «карбид тантала – углерод», «смесь карбидов» и др.

Благодаря совместному использованию золь-гель техники, которая позволила синтезировать высокодисперсную, максимально однородную, активную стартовую систему Ta_2O_5-C , и карботермического синтеза при пониженном давлении $\sim 1 \cdot 10^4 \div 1 \cdot 10^6$ МПа проведён синтез монокарбида тантала при

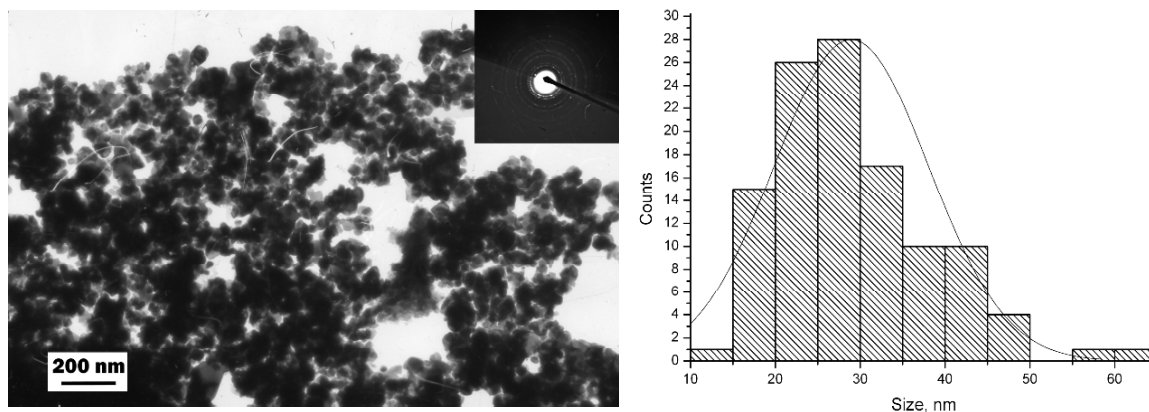


Рис. 4. Микрофотография полученного порошка TaC и соответствующее распределение частиц по размерам

сравнительно низкой температуре $1200 \pm 50^\circ\text{C}$. Полученный продукт исследован методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ позволяет говорить о том, что в продукте – кубическом TaC отсутствуют примеси фаз исходного Ta_2O_5 и возможного побочного продукта Ta_2C . Морфология синтезированного порошка исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. Данные по дифракции электронов на микрокристаллах продукта подтверждают тот факт, что синтезирован монокарбид тантала без вышеуказанных кристаллических примесей. Средний размер частиц TaC составил $20 \div 40$ нм, размер кристаллитов, установленный методом Шерера, составил $4 \div 8$ нм.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских учёных – кандидатов наук МК-305.2009.3, Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 27ПЗ, Отделения химии и наук о материалах РАН ОХ2.1, гранта РФФИ 09-03-00926-а.

Библиографический список

1. Gordo E., Velasco F., Martinez M.A., Torralba J.M. Influence of TaC and NbC on the properties of m3/2 PM HSS // *Revista de Metalurgia*. 2002. V. 38. № 2.
2. Panov V.S. Nanotechnologies in Production of Solid Alloys // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2007. V. 48. № 2.
3. Adamovskii A.A. Exchange of Experience Carbides of Transition Metals in Abrasive Machining // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2007. V. 46. № 11-12.
4. Massot L., Chamelot P., Winterton P., Taxil P. Preparation of tantalum carbide layers on carbon using the metalliding process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 471.
5. Patent JP 179866. 2005.
6. Под ред. Зефилова Н.С. Тантала оксиды // *Химическая энциклопедия*. - 1995, Москва. - Т.4. - С. 983-984.
7. Storms E.K., Special Report to the Phase Equilibria Program, American Ceramic Society; Westerville, Ohio, 1989.
8. Bolgar A.S., Guseva E.A., Gorbatyuk V.A., Fesenko V.V. Enthalpy and Specific Heat of Tantalum Carbide in its Homogeneity Region / *Powder Metallurgy*. 1968. V. 64. № 4.
9. Gurvich. L.V., Iorish V.S. et. al. IVTANTERMO. – A thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. CRC Press. Inc., Boca Raton, 1993.
10. Ежов Ю. С., Севастьянов В. Г., Симоненко Е. П. Термодинамический анализ равновесия $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{C}$ // *Научные труды Института теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН*. - 2005. Вып. 7.
11. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Berlin. Springer-Verlag. 1977. 861 P.
12. Chase M.W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., V. 9 of J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph. 1998.

References

1. Gordo E., Velasco F., Martinez M.A., Torralba J.M. Influence of TaC and NbC on the properties of m3/2 PM HSS // *Revista de Metalurgia*. 2002. V. 38. № 2.
2. Panov V.S. Nanotechnologies in Production of Solid Alloys // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2007. V. 48. № 2.
3. Adamovskii A.A. Exchange of Experience Carbides of Transition Metals in Abrasive Machining // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2007. V. 46. № 11-12.
4. Massot L., Chamelot P., Winterton P., Taxil P. Preparation of tantalum carbide layers on carbon using the metalliding process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 471.
5. Patent JP 179866. 2005.
6. Zefirov N.S. Tantalum oxides // *Chemical encyclopedia*. 1995. Moscow. V.4. P. 983-984.
7. Storms E.K., Special Report to the Phase Equilibria Program, American Ceramic Society; Westerville, Ohio, 1989.
8. Bolgar A.S., Guseva E.A., Gorbatyuk V.A., Fesenko V.V. Enthalpy and Specific Heat of Tantalum Carbide in its Homogeneity Region / *Powder Metallurgy*. 1968. V. 64. № 4.
9. Gurvich. L.V., Iorish V.S. et. al. IVTANTERMO. - A thermodynamic Database and

Software System for the Personal Computer. User's Guide. CRC Press. Inc., Boca Raton, 1993.

10. Yezhov, Yu. S. Thermodynamic analysis of Ta₂O₅+C equilibrium [Text] / Yu. S. Yezhov, V. G. Sevastyanov, Ye. P. Simonenko // Transactions of the Institute of Thermal Physics of Extreme States, United Institute of High

Temperatures, Russian Academy of Sciences. - 2005. - Issue 7.

11. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin. Springer-Verlag. 1977. 861 P.

12. Chase M.W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., V. 9 of J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph. 1998.

CARBOTHERMAL SYNTHESIS OF FINE-DISPERSED TANTALUM MONOCARBIDE POWDER

© 2011 Ye. P. Simonenko^{1,2}, N. A. Ignatov¹, Yu. S. Yezhov³, V. G. Sevastyanov^{1,2},
V. P. Meshalkin¹, N. T. Kuznetsov¹

¹Institute of General and Inorganic Chemistry named after N. S. Kurnakov,
Russian Academy of Sciences

²Moscow State Academy of Fine Chemical Technology named after M. V. Lomonosov

³Institute of Thermal Physics of Extreme States, United Institute of High Temperatures,
Russian Academy of Sciences

Combination of the sol-gel technique, which allowed us to obtain fine-dispersed, homogenous, active starting system Ta₂O₅ - C, and carbothermal synthesis under vacuum resulted in nano-sized tantalum monocarbide synthesis at a relatively low temperature of 1200±50°C. The obtained product was investigated by means of XRD-analysis and transmission electron microscopy. The average size of TaC particles is 20±40 nm, the size of crystallites (calculated by the Sherrer method) is 4÷8 nm.

Tantalum carbide, sol-gel, carbothermal reduction, nanopowder, thermodynamics.

Информация об авторах

Симоненко Елизавета Петровна, кандидат химических наук, старший преподаватель, Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. E-mail: ep_simonenko@mail.ru. Область научных интересов: координационная химия, синтез высокотемпературных и высокодисперсных компонентов функциональных и конструкционных материалов и материалов для химической сенсорики.

Игнатов Николай Анатольевич, аспирант, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. E-mail: na.ignatov@gmail.com. Область научных исследований: синтез высокодисперсных тугоплавких карбидов металлов для функциональных и конструкционных материалов.

Ежов Юрий Степанович, доктор химических наук, главный научный сотрудник, Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН. E-mail: ezhovyus@mail.ru. Область научных интересов: химическая термодинамика, строение молекул.

Севастьянов Владимир Георгиевич, доктор химических наук, профессор, заведующий сектором физикохимии сенсорных материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. E-mail: v_sevastianov@mail.ru. Область научных интересов: координационная химия, газовая химическая сенсорики, высокотемпературные функциональные и конструкционные материалы, материалы для химической сенсорики.

Мешалкин Валерий Павлович, доктор технических наук, член-корреспондент РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Область научных интересов: физикохимия ресурсосберегающих высоконадежных химических технологий.

Кузнецов Николай Тимофеевич, доктор химических наук, академик, заведующий лабораторией энергоемких веществ и материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Область научных интересов: химия и технология неорганических и координационных веществ и материалов.

Simonenko Yelizaveta Petrovna, candidate of chemical science, senior lecturer, Moscow State Academy of Fine Chemical Technology named after M. V. Lomonosov, ep_simonenko@mail.ru. Area of research: coordination chemistry, synthesis of high-temperature and high-dispersion components of functional and structural materials as well as materials for chemical sensors.

Ignatov Nikilay Anatolyevitch, post-graduate student of the Institute of General and Inorganic Chemistry named after N. S. Kurnakov, Russian Academy of Sciences, na.ignatov@gmail.com. Area of research: synthesis of high-dispersion refractory metal carbides for functional and structural materials.

Yezhov Yuri Stepanovitch, doctor of chemical science, senior researcher, Institute of Thermal Physics of Extreme States, United Institute of High Temperatures, Russian Academy of Sciences, ezhovyus@mail.ru. Area of research: chemical thermodynamics, structure of molecules.

Sevastyanov Vladimir Georgiyevitch, doctor of chemical science, professor, head of the sector of physical chemistry of sensor materials, Institute of General and Inorganic Chemistry named after N. S. Kurnakov, Russian Academy of Sciences, v_sevastyanov@mail.ru. Area of research: coordination chemistry, gas chemical sensors, high-temperature functional and structural materials, materials for chemical sensors.

Meshalkin Valery Pavlovitch, doctor of technical science, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Institute of General and Inorganic Chemistry named after N. S. Kurnakov, Russian Academy of Sciences. Area of research: physical chemistry of resource-saving highly reliable chemical technologies.

Kuznetsov Nikolay Timofeyevitch, doctor of chemical science, academician, head of the laboratory of power-intensive substances and materials, Institute of General and Inorganic Chemistry named after N. S. Kurnakov, Russian Academy of Sciences. Area of research: chemistry and technology of inorganic and coordination substances and materials.