

УДК 539.2

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. В. ТОРЯНИК, В. Д. КРЫЛОВ, Я. С. УМАНСКИЙ

ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ КАРБИДНОЙ ФАЗЫ
С ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
АТОМОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ КАРБОНИЛА ВОЛЬФРАМА

(Представлено академиком С. Т. Кишкиным 24 XI 1972)

Один из авторов в 1943 г., анализируя взаимодействие карбида вольфрама с карбидами, имеющими г.ц.к. металлическую подрешетку, высказал предположение, что при высоких температурах, возможно, существует метастабильный карбид вольфрама с г.ц.к.-решеткой металлических атомов, и указал предположительный период решетки 4,20—4,25 кХ⁽¹⁾. Все попытки получить карбид вольфрама кубической структуры (например, при давлении, достигавшем 90 бар) до сих пор не удавались⁽²⁾, хотя твердый раствор $Ti_{\sim 0.3}W_{\sim 0.7}$ кристаллизуется в решетке NaCl. Карбид вольфрама с г.ц.к.-решеткой металлических атомов, устойчивый при высоких температурах, обнаруживали, начиная с 40-х годов, различные авторы. Наиболее подробная диаграмма (рис. 1), содержащая карбид WC_{1-x} , предложена в работе⁽³⁾. Как видно из диаграммы, г.ц.к.-фаза устойчива при температуре выше 2500° С.

В работе⁽⁴⁾ при разложении карбонила вольфрама в среде водорода при температуре 400° наблюдалось существование углеродистой фазы с кубической гранецентрированной решеткой. В ряде работ^(5, 6) было показано, что содержание углерода в вольфрамовых покрытиях, полученных путем термического разложения карбонила вольфрама, существенным образом зависит от температуры подложки. С увеличением температуры подложки содержание углерода в карбонильном вольфраме быстро убывает, при этом уменьшается также вероятность образования карбидной фазы. Период решетки г.ц.к.-фазы оказался равным 4,14 Å. Получить более точные значения периода решетки не представлялось возможным из-за сильного размытия линий рентгенограмм. В связи с этим не была изучена зависимость периода решетки от содержания углерода в покрытии.

Возможной причиной возникновения метастабильной г.ц.к.-фазы при столь низких температурах, при которых велись опыты, может быть только неполное разложение карбонила вольфрама с сохранением углерода в связанном виде. Аналогичное явление наблюдал А. Х. Бреггер⁽⁷⁾ при разложении аминохлорида титана, когда в конечном продукте оставалось избыточное по сравнению с формулой равновесного нитрида титана содержание азота.

Авторы изучили возникновение карбидной фазы с г.ц.к.-решеткой при объемном термическом разложении $W(CO)_6$ в зависимости от температуры процесса.

Определение формы получаемых частиц проводилось на сканирующем электронном микроскопе Stereoscan при увеличении 20000 и 50000 ×. Оказалось, что частицы имеют примерно шарообразную форму, с увеличением температуры от 400 до 800° С размер частиц уменьшался.

Исследование фазового состава и параметра г.ц.к.-решетки карбида вольфрама проводилось на порошковых образцах, полученных при термическом разложении $W(CO)_6$ в интервале температур 400—800°.

Фазовый состав определяли по рентгенограммам, полученным в стандартной порошковой камере на Си-излучении, монохроматизированном монокристаллической пластинкой германия. Определение параметра ре-

шетки проводилось методом Фурье-анализа⁽⁸⁾ профиля распределения интенсивности по ширине линии (333). Указанное распределение получали при съемке образцов на дифрактометре ДРОН-1 при шаговом сканировании счетчика. Съемка производилась также на монохроматизированном излучении меди ($\theta \approx 74^\circ$). Расчет параметра по методу⁽⁸⁾ проводили на ЭЦВМ «МИР-1».

Для определения точности значения получаемого периода решетки г.п.к.-фазы было проведено 5 съемок на образце, полученным при 700° ,

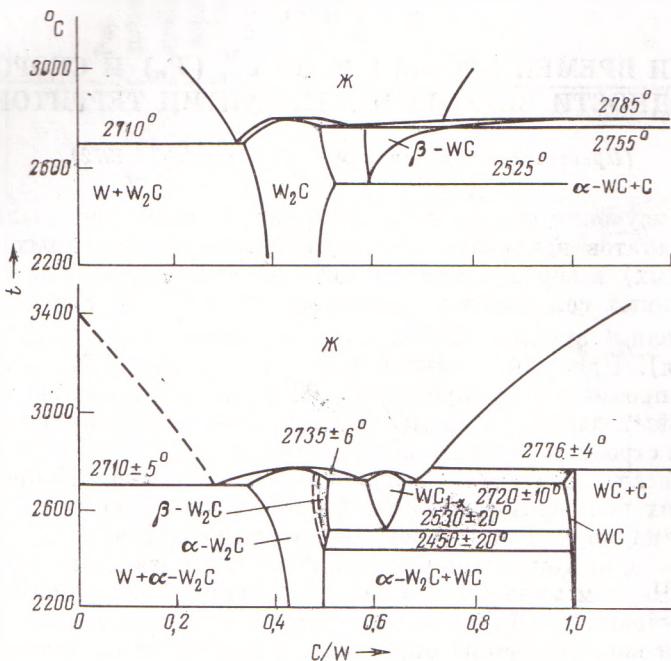


Рис. 1. Диаграмма состояния в системе WC_{1-x}

отклонение в периоде решетки составило $\pm 0,0005 \text{ \AA}$; учитывая сильное размытие линии (геометрическая полуширина $\approx 10^\circ$), подобную точность определения параметра следует считать удовлетворительной.

Анализ показал, что в интервале температур разложения $400-600^\circ$ образующийся порошок является карбидом вольфрама с г.п.к.-решеткой. При температурах 700° и выше паряду с г.п.к.-фазой образуется чистый вольфрам. Образование в карбонильном процессе карбида вольфрама с гексагональной ячейкой ни разу отмечено не было.

Результаты расчета периода решетки приводятся ниже:

| $T, ^\circ\text{C}$ | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $a, \text{\AA}$ | 4,178 | 4,173 | 4,168 | 4,165 | 4,159 |

Видно, что с повышением температуры разложения период решетки г.п.к.-фазы уменьшается, что связано с уменьшением содержания углерода в материале от состава $WC_{0,59}$ при низких температурах до $WC_{0,55}$ при высоких температурах.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
15 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Я. С. Умапский, Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 16, 127 (1943).
- 2 Г. Новатный, в сборн. Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов, симпоз. в Нью-Йорке в 1962 г., 1966.
- 3 E. Rudy et al., Trans. AFML — TR — 65 — 2. Part I, 6, Ohio, 1966.
- 4 J. J. Lander, L. H. Gehriger, Met. Techn., 14, 6, 14 (1947).
- 5 В. М. Криворучко, В. В. Сагалович и др., Сборн. Жиростойкие и теплостойкие покрытия, «Наука», 1969.
- 6 А. А. Бабад-Захряпин, Л. Т. Лысенко, Л. М. Герт, Физ. мет. и металловед., 21, 782 (1966).
- 7 А. Х. Брегг, ЖФХ, 13, 272, 1483 (1939).
- 8 В. Д. Крылов, С. Н. Гуркова, И. Е. Балабин, Кристаллография, 17, 264 (1972).