

УДК 54-162.2:546.824'26'2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Г. ЗАЙНУЛИН, С. И. АЛЯМОВСКИЙ, Г. П. ШВЕЙКИН

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВНЕДРЕНИИ КИСЛОРОДА В РЕШЕТКУ ДЕФЕКТНЫХ КАРБИДОВ

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 7 IV 1975)

Согласно (¹⁻⁹), элементарная ячейка кубического (типа NaCl) оксикарбида титана, отличающегося очень широкой областью гомогенности ($\text{TiO}_{0,8}$ — $\text{TiC}_{0,5}$ — $\text{TiC}_{1,0}$ — $\text{TiO}_{1,3}$), имеет структурные вакансии в обеих своих частях в заметном интервале составов. Причем концентрационная зависимость степени комплектности кристаллической решетки TiC_xO_y носит сложный характер. Это, очевидно, должно проявляться при формировании оксикарбидов, образующихся в результате окислительно-восстановительных процессов. В настоящем сообщении рассмотрен характер изменения степени комплектности элементарной ячейки TiC_xO_y при последовательном внедрении кислорода в решетку дефектных карбидов.

Данные по этому вопросу в литературе отсутствуют, между тем они могут быть полезными при выяснении механизма окислительно-восстановительных реакций, протекающих в системе $\text{Ti}-\text{C}-\text{O}$.

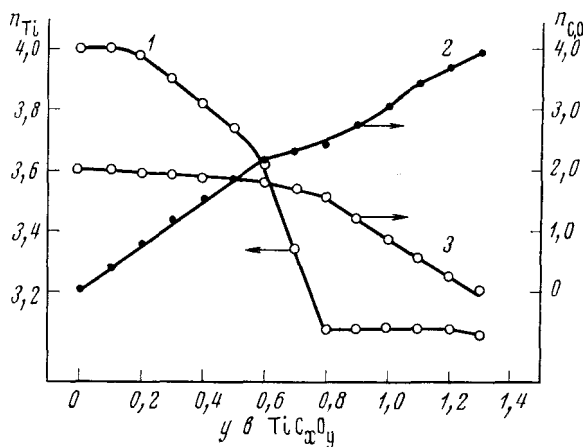


Рис. 1. Зависимость числа частиц металла и неметаллов от содержания кислорода в TiC_xO_y -фазе:
1 — n_{Ti} ; 2 — n_{O} ; 3 — n_{C}

На рис. 1 и в табл. 1 приведены зависимости чисел частиц титана, углерода и кислорода (n_i), приходящихся на элементарную ячейку оксикарбидов TiC_xO_y , образующихся в результате постепенного насыщения кислородом карбида состава $\text{TiC}_{0,5}$. Использование (в качестве иллюстрации) последнего позволяет в более широком интервале составов проследить за изменением степени комплектности элементарной ячейки последовательно формирующихся оксикарбидов TiC_xO_y вплоть до максимально возможных значений $x+y=1,3$. При составлении таблиц использовались результаты (⁹) и то обстоятельство, что в случае структуры типа NaCl при нали-

Влияние кислорода на характер изменения степени комплектности
элементарной ячейки TiC_xO_y -фазы

№	Состав TiC_xO_y		n_i			n_C+n_O	Σn_i	Число частиц, удаляющихся из ячейки карбида $TiC_{0,5}$		Число частиц С, замещающих равным числом частиц О Δn_C	$\Delta n_C + \Delta n'_C$
	x	y	n_{Ti}	n_C	n_O			Δn_{Ti} за счет вычитания	Δn_C за счет вычитания		
1	0,5	0,0	4,0	2,0	0	2,0	6,0	—	—	—	—
2	0,5	0,1	4,0	2,0	0,40	2,40	6,40	0,0	0,0	—	—
3	0,5	0,2	3,98	1,99	0,80	2,79	6,77	0,02	0,01	—	—
4	0,5	0,3	3,90	1,95	1,17	3,12	7,02	0,10	0,05	—	—
5	0,5	0,4	3,82	1,91	1,53	3,44	7,26	0,18	0,09	—	—
6	0,5	0,5	3,74	1,87	1,87	3,74	7,48	0,26	0,13	—	—
7	0,5	0,6	3,62	1,81	2,17	3,98	7,60	0,38	0,19	—	—
8	0,5	0,7	3,34	1,67	2,33	4,0	7,34	0,66	0,33	—	—
9	0,5	0,8	3,08	1,54	2,46	4,0	7,08	0,92	0,46	—	—
10	0,4	0,9	3,08	1,23	2,77	4,0	7,08	0,92	0,46	0,31	0,77
11	0,3	1,0	3,08	0,93	3,07	4,0	7,08	0,92	0,46	0,61	1,07
12	0,2	1,1	3,08	0,63	3,47	4,0	7,08	0,92	0,46	0,91	1,37
13	0,1	1,2	3,08	0,31	3,69	4,0	7,08	0,92	0,46	1,23	1,69
14	0,0	1,3	3,06	—	3,98	3,98	7,04	0,94	0,46	1,54	2,00

ции образцов TiC_xO_y сумма $n_C+n_O \leq 4,0$. В пользу этого свидетельствуют, в частности, данные (1).

Как видно из рис. 1 и данных табл. 1, при внедрении кислорода в элементарную ячейку $TiC_{0,5}$ до образования оксикарида состава $TiC_{0,5}O_{0,1}$ число частиц титана в ней остается равным 4. С возрастанием содержания кислорода (индекс y изменяется от 0,2 до 0,8) величина n_{Ti} уменьшается, оставаясь в дальнейшем постоянной: $n_{Ti}=3,08$. В этом же направлении, естественно, происходит увеличение n_O и уменьшение n_C . Причем, в интервале составов $TiC_{0,5}O_{0,1}-TiC_{0,5}O_{0,8}$ число частиц титана, покидающих решетку, в два раза больше числа частиц углерода, уходящих из нее. Нетрудно показать, что если рассматривать аналогичные зависимости $n_{Me}=f(y)$ для ряда твердых растворов, образующихся на основе карбидов $TiC_{0,6-0,9}$ до насыщения их кислородом ($x+y=1,3$), то и здесь числа n_{Ti} и n_C , удаляющихся из элементарной ячейки TiC_xO_y , будут неодинаковыми. Сказанное, очевидно, связано с тем, что вычитание атомов титана и углерода из кристаллической решетки обеспечивает стабильность структуры типа NaCl и обусловлено эффектом экранирования Me — Me — взаимодействий атомами неметалла (10). Это иллюстрирует рис. 1. Как видно, постепенное насыщение кислородом карбида $TiC_{0,5}$ приводит к монотонному уменьшению n_C в ячейке TiC_xO_y . Лишь начиная с состава $TiC_{0,5}O_{0,8}$, кривая 3 претерпевает излом. Именно с этого состава начинается замещение атомов углерода равным количеством атомов кислорода ($n_C+n_O=4,0$).

Описанные особенности заполнения элементарной ячейки TiC_xO_y позволяют проследить за изменением типа образующихся твердых растворов, которые могут формироваться, в частности, при окислении карбида $TiC_{0,5}$ (табл. 1). В интервале составов $TiC_{0,5}-TiC_{0,9}O_{0,1}$ образуются твердые растворы внедрения кислорода в исходный карбид.

В концентрационной области $TiC_{0,5}O_{0,1-0,8}$ оксикариды построены по типу внедрения (кислорода) — вычитания углерода — вычитания металла. Твердые растворы в области составов $TiC_{0,5-0,4}O_{0,8-1,2}$ следует отнести к типу внедрения кислорода — замещения (углерода кислородом) — вычитания углерода — вычитания металла. Указанные типы твердых растворов реализуются также и при насыщении кислородом карбидов титана других

составов. Конечно в этом случае концентрационные границы их существования будут другими.

Не исключено, что образование твердых растворов различных типов на основе TiC_x может сказываться на механизме окислительно-восстановительных взаимодействий с участием карбидов титана. Это, по-видимому, должно иметь место и в случае других систем $Me^{IV, V}-C-N-O$, так как во многих из них образуются фазы, элементарная ячейка которых отличается наличием вакансий в подрешетке металла и неметалла.

Институт химии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
20 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Х. Пивоваров, Е. Я. Вржеш и др., ЖНХ, т. 12, 1743 (1967). ² Г. Д. Богомолов, С. И. Алямовский и др., Неорганические материалы, № 6, 1405 (1970). ³ Е. Н. Шетников, П. В. Гольд и др., там же, № 2, 91 (1966). ⁴ С. И. Алямовский, Ю. Г. Зайнуллин и др., ЖНХ, т. 16, 7 (1971). ⁵ С. И. Алямовский, П. В. Гельд, Г. П. Швейкин, Металлургия и горное дело, № 6, 139 (1963). ⁶ С. Т. Алямовский, Ю. Г. Зайнуллин и др., ЖНХ, т. 16, 1480 (1971). ⁷ А. И. Августиник, Г. М. Климашин и др., Изв. высш. учебн. завед., Химия и химич. технол., т. 13, 1555 (1970). ⁸ А. И. Августиник, О. А. Голикова и др., Сб. Исследования в области химии силикатов и окислов, Л., «Наука», 1965, стр. 244. ⁹ С. И. Алямовский, Ю. Г. Зайнуллин и др., Неорганические материалы, № 9, 596 (1973). ¹⁰ В. А. Цхай, П. В. Гельд, ЖФХ, т. 45, 2129 (1971).