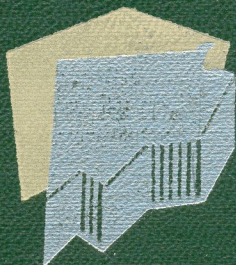


ТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ

# Твердые материалы

Р. Киффер  
Ф. Бенезовский



Р. Киффер  
Ф. Бенезовский

# ТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Перевод с немецкого  
Г. С. ЧЕРИКОВЕРА и Е. И. ЕЧЕИСТОВОЙ

под редакцией  
докт. техн. наук В. И. ТРЕТЬЯКОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»  
Москва 1968

**Твердые материалы.** Р. К и ф ф е р и Ф. Б е н е з о в с к и й. Перев. с нем. Изд-во «Металлургия», 1968, 384 с.

Описаны так называемые неметаллические твердые материалы, т. е. карбиды, бориды, нитриды и силициды переходных металлов IV—VI групп периодической системы, их получение, свойства и применение. Илл. 65. Табл. 49. Библ. 1164 назв.

## **ТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

**К и ф ф е р** Рихард  
**Б е н е з о в с к и й** Фридрих

Редактор издательства Г. Л. П о з д н я к о в а  
Технический редактор Л. В. Д о б у ж и н с к а я  
Переплет художника Ю. И. С т е п а н о в а

Сдано в набор 5/VIII 1967 г. Подписано в печать 16/I-1968 г.  
Бумага № Типографская 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>—6,0 бум. л. 20,16 печ. л. (усл.)  
Уч.-изд. л. 20,51 Изд. № 4649 Тираж 4300 экз. Заказ 1258 Цена 1 р. 68 к.

Издательство «Металлургия»,  
Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14

Владимирская типография Главполиграфпрома  
Комитета по печати при Совете Министров СССР  
Гор. Владимир, ул. Победы, д. 18-6.

## **ОГЛАВЛЕНИЕ**

Предисловие к русскому изданию (5)  
Предисловие к немецкому изданию (6)

### **Глава I. Введение (7)**

Литература (21)

### **Глава II. Карбиды (22)**

Получение карбидов (22)

1. Получение литых карбидов (24). 2. Карбидизация порошкообразных металлов или окислов твердым углеродом (25). 3. Карбидизация металлов или окислов углеродсодержащими газами при известных условиях в присутствии твердого углерода (30). 4. Осаждение из газовой фазы (метод наращивания) (32). 5. Химическое выделение из науглероженных ферросплавов и расплавов (36). 6. Осаждение путем электролиза расплавленных солей (38). 7. Рафинирование тугоплавких карбидов и получение плотных спеченных материалов (39).

Карбиды отдельных металлов (41)

1. Карбид титана (42). 2. Карбид циркония (60). 3. Карбид гафния (69). 4. Карбид ванадия (72). 5. Карбид ниобия (79). 6. Карбид тантала (85). 7. Карбид хрома (95). 8. Карбид молибдена (101). 9. Карбид вольфрама (111). 10. Карбид тория (129). 11. Карбид урана (131). 12. Карбид плутония (139). 13. Карбид нептуния (139)

Сложные карбиды (139)

1. Введение (139). 2. Получение сложных карбидов (143). 3. Двойные карбидные системы (151). 4. Тройные и многокомпонентные карбидные системы (192).

Литература (205)

### **Глава III. Нитриды (224)**

Получение нитридов (226)

1. Азотирование окислов металлов азотом или аммиаком в присутствии углерода (227). 2. Азотирование металлов или гидридов металлов азотом или аммиаком (227). 3. Обработка соединений металлов (228). 4. Выделение из газовой фазы (наращивание) (229). 5. Электролитическое выделение (229). 6. Очистка нитридов и получение спеченных изделий (229)

### Нитриды отдельных металлов (230)

1. Нитрид титана (230).
2. Нитрид циркония (237).
3. Нитрид гафния (240).
4. Нитрид ванадия (241).
5. Нитрид ниобия (244).
6. Нитрид тантала (252).
7. Нитрид хрома (254).
8. Нитрид молибдена (259).
9. Нитрид вольфрама (263)

### Нитриды актинидов (265)

1. Нитрид тория (265).
2. Нитрид урана (267).
3. Нитриды нептуния и плутония (270)

### Системы нитрид — нитрид (270)

1. Общие сведения и получение (270).
2. Нитридные бинарные системы (272)

### Системы нитрид — карбид (275)

1. Общие сведения и получение (275).
2. Бинарные системы нитрид — карбид (276)

### Система ниобий (тантал) — азот — углерод (284)

### Система молибден — азот — углерод (286)

### Система торий — азот — углерод (286)

### Нитрид урана — карбид урана (286)

### Система уран — азот — углерод (286)

### Нитрид плутония — карбид плутония (286)

### Литература (287)

## Глава IV. Бориды (299)

### Получение боридов (299)

1. Изготовление боридов совместной плавкой металлов с бором (302).
2. Получение боридов путем взаимодействия металлов с бором в твердом состоянии (303).
3. Взаимодействие окислов металлов с борным ангидридом в присутствии алюминия, кремния или углерода (304).
4. Взаимодействие металлов, гидридов, окислов или карбидов с карбидом бора (304).
5. Выделение путем электролиза расплава смеси солей (305).
6. Выделение из газовой фазы (метод наращивания) (306).
7. Очистка боридов и получение спеченных изделий (307)

### Бориды отдельных металлов (308)

1. Борид титана (308).
2. Борид циркония (313).
3. Борид гафния (322).
4. Борид ванадия (324).
5. Борид ниобия (326).
6. Борид тантала (334).
7. Борид хрома (340).
8. Борид молибдена (343).
9. Борид вольфрама (349)

### Бориды актинидов (357)

1. Борид тория (357).
2. Борид урана (358).
3. Борид плутония (360)

### Система борид — борид (362)

1. Общие сведения и получение (362).
2. Бинарные системы боридов (364).
3. Тройная боридная система (370)

### Система борид — карбид (371)

### Система борид — нитрид (376)

### Литература (378)

## **ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ**

В 1957 г. в русском переводе вышла книга Р. Киффера и П. Шварцкопфа «Твердые материалы» (Металлургиздат), изданная на немецком языке в 1953 г. в Вене. Первая часть этой книги была посвящена твердым соединениям тугоплавких металлов, вторая — собственно твердым сплавам.

Предлагаемая читателю книга Р. Киффера и Ф. Бенезовского «Твердые материалы» представляет собой по существу второе издание первой части книги Р. Киффера и Ф. Шварцкопфа.

Благодаря тому, что в книгу Р. Киффера и Ф. Бенезовского внесены новые данные, опубликованные за последние 10 лет в зарубежной литературе, а в отечественной литературе за это время не появилось новых аналогичных книг, настоящий перевод должен представлять определенный интерес для читателей.

Книга издается в сокращенном виде — при переводе опущены II глава «Теория металлоподобных твердых материалов», VI глава «Силициды», VII глава «Неметаллические твердые материалы» и VIII глава «Испытания твердых материалов»; включены лишь основные главы, посвященные карбидам, нитридам и боридам. Из этих глав, также в целях сокращения, исключен ряд рисунков и таблиц, которые содержатся в ранее изданном переводе книги Киффера и Шварцкопфа «Твердые сплавы».

**Научный редактор русского издания  
докт. техн. наук ТРЕТЬЯКОВ В. И.**

## **ПРЕДИСЛОВИЕ К НЕМЕЦКОМУ ИЗДАНИЮ**

Опубликованная в 1953 г. книга Р. Киффера и П. Шварцкопфа при участии Ф. Бенезовского и В. Лещинского «Твердые материалы и твердые сплавы» была хорошо встречена производителями и вполне удовлетворила работников науки и техники.

Если 10 лет назад можно было в одном томе описать область, касающуюся металлоподобных твердых материалов (карбиды, нитриды, бориды и силициды тугоплавких переходных металлов) и твердых сплавов на основе карбидов, при переработке и переиздании книги «Твердые материалы и твердые сплавы» пришлось разделить ее на два тома: «Твердые материалы» и «Твердые сплавы». В последние годы в области твердых материалов было получено много новых данных и заполнены большие пробелы в знании металлоподобных и неметаллических твердых материалов. Так, в известной мере изучены бинарные системы боридов, нитридов и силицидов, системы карбидов и твердых растворов, содержащих карбиды гафния, урана и тория, а также тройные сплавы переходных металлов с одним или двумя элементами — углеродом, бором, кремнием и азотом. Коротко описан синтез алмазов. Это описание позволяет уяснить значение применения высокого давления и температуры при получении новых неметаллических и металлических материалов с наиболее плотной упаковкой.

Появление новых данных о строении кристаллической фазы твердых материалов вызвало необходимость в пересмотре теоретической главы, что было любезно выполнено Г. Новотным.

Р. КИФФЕР, Ф. БЕНЕЗОВСКИЙ, Тироль, 1963 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Особо важные в техническом отношении, в частности в твердосплавной промышленности и производстве шлифовальных материалов, твердые материалы делятся, в зависимости от их происхождения или изготовления, на природные твердые материалы (алмаз, корунд и прочие твердые минералы) и синтетические твердые материалы — (тугоплавкие карбиды, бориды, нитриды и силициды); к синтетическим твердым материалам относятся также карбид кремния, нитрид кремния, карбид бора, кубический нитрид бора, искусственные драгоценные камни и синтетический алмаз.

Для металлургии, которая нуждается в твердых материалах для изготовления литых и металлокерамических твердых сплавов, необходимо, чтобы твердый материал наряду со значительной твердостью (например, 8—9 по шкале Мооса) и высокой точкой плавления обладал металлическим характером и мог сплавляться с металлами группы железа. Если эти требования специалистов по порошковой металлургии взять за основу для классификации твердых материалов, то выявляются следующие две группы:

1) металлоподобные твердые материалы — тугоплавкие карбиды, бориды, нитриды и силициды переходных металлов групп IVa — VIa периодической системы;

2) неметаллические твердые материалы — алмаз, корунд и другие твердые минералы (природные и синтетические), карбид кремния, нитрид бора, нитрид кремния и др.

В табл. 1 приведены твердые материалы в соответствии со способами классификации.

В этой книге, учитывая предпочтительное использование твердых материалов в твердых сплавах, даны главным образом сведения по металлоподобным твердым материалам; неметаллическим твердым материалам из-за их ограниченного применения (особо износостойкие детали, шлифовальные инструменты, а также высокожаропрочные материалы) посвящена лишь одна глава.



## Распределение твердых материалов

Принцип распределения I		Принцип распределения II	
природные твердые материалы	синтетические твердые материалы	металлоподобные твердые материалы	неметаллические твердые материалы
<p>Алмаз Корунд (наждак, сапфир, рубин) Шпинель Циркон Составные материалы</p>	<p>Искусственный алмаз Плавленый корунд Спеченный корунд Карбид бора <math>B_4C</math> Кубический нитрид бора BN (боразон) Карбид кремния SiC Нитрид кремния <math>Si_3N_4</math> Борид кремния <math>SiB_6</math> Нитрид алюминия AlN Карбид бериллия <math>Be_2C</math> Составные материалы, например <math>Si_3N_4 + SiC</math>, <math>B_4C + SiC</math>, <math>Al_2O_3 + Mo_2C</math>, <math>Be_2C + WC</math> Карбиды, бориды, нитриды и силициды металлов IVa—VIa групп периодической системы Твердые растворы твердых материалов и составные твердые материалы</p>	<p>Карбиды, бориды, нитриды и силициды металлов IVa—VIa групп периодической системы: TiC, WC, <math>TiB_2</math>, <math>ZrB_2</math>, TiN, TaN, <math>MoSi_2</math>, <math>WSi_2</math> Твердые растворы твердых материалов: TiC—TaC, TiC—WC, TiC—TiN, <math>TiB_2—ZrB_2</math>, <math>MoSi_2—WSi_2</math> Составные материалы, например TiC+<math>TiB_2</math>, <math>ZrB_2+WSi_2</math>, <math>ZrC+B_4C</math>, <math>MoSi_2+SiC</math>, <math>Mo_2C+Al_2O_3</math>, <math>ZrB_2+B_4C</math>, <math>WC+Be_2C</math>, <math>WC+Co+алмаз</math> Карбид бериллия <math>Be_2C</math> Карбид железа <math>Fe_3C</math> Двойные и сложные карбиды: <math>Co_3W_3C</math>, <math>Ni_3Mo_3C</math>, (W, Cr, V, Mo) (Co, Fe, Ni)C Твердые интерметаллические соединения, например W—Re, Mo—Re, Nb—Re, W—Os, Mo—Be, W—Ir</p>	<p>Природный и искусственный алмаз Природный и синтетический корунд Твердые минералы Карбид бора <math>B_4C</math> Кубический нитрид бора BN (боразон) Карбид кремния SiC Нитрид кремния <math>Si_3N_4</math> Борид кремния <math>SiB_6</math> Нитрид алюминия AlN Составные материалы</p>

Группа металлоподобных твердых материалов практически идентична с тугоплавкими и сверхтугоплавкими твердыми материалами, которые К. Беккер [1] определил как бинарные соединения углерода, бора и азота с металлами IVa—VIa групп периодической системы. Они отличаются от других металлов, неметаллов, а также соединений металлов и неметаллов следующими свойствами:

1. Точка плавления близка к точке плавления углерода и тугоплавких металлов — вольфрама, рения и др., а в отдельных случаях превышает ее.

2. Твердость по шкале Мооса почти без исключения занимает промежуточное положение между твердостью корунда и алмаза, т. е. между 9 и 10.

3. Эти материалы обладают высокой химической устойчивостью и, будучи в компактной форме, если и подвергаются какому-либо химическому воздействию при комнатной температуре, то только сильно концентрированных кислотных смесей и сильноокисляющих щелочных растворителей и притом весьма медленному.

4. Характер их металлический (блеск, термические и электрические свойства).

5. Почти все они обладают способностью к сверхпроводимости.

6. Эти материалы, как правило, способны образовывать сплавы с металлами группы железа. Растворимость в большинстве случаев сильно зависит от температуры; при комнатной температуре она часто весьма невелика.

7. За немногими исключениями, они обладают структурами внедрения<sup>1</sup> и весьма высоким модулем упругости.

Формулировка, сделанная Беккером в 1933 г., в настоящее время частично видоизменена. Так, под его определение не совсем подходят силициды, коррозионно- и окалиностойкие соединения кремния с переходными ме-

---

<sup>1</sup> После того как в 1930 г. Г. Хэрг (G. Hagg, J. Z. Physik Chem., 1930, Vd. 6, S. 221—32; 1931, Vd. 12, S. 33—56) опубликовал свои данные по кристаллической структуре твердых материалов представилось возможным дать точное определение ее на основе специфического типа структуры (структуры внедрения), выявленного во всех известных к тому времени материалах. Новые исследования (см. гл. II) показывают, однако, что попытка подобного определения безуспешна.

таллами, затем известные относительно легкоплавкие карбиды хрома, разлагающиеся при высоких температурах нитриды металлов молибдена и вольфрама и, наконец, мягкие бориды металлов.

Среди твердых материалов выделяются карбиды и частично бориды благодаря металлическому блеску, электро- и теплопроводности (с порядком величин, присутствующим чистым металлам), положительному температурному коэффициенту сопротивления, высокой твердости, значительному модулю упругости, высокой точке плавления и соответственно большой прочности при высоких температурах, а также хорошей химической устойчивости, по крайней мере при комнатной температуре. Из группы карбидов наиболее важными являются карбиды WC, TiC, TaC, а также VC, NbC и Mo<sub>2</sub>C, цементированные кобальтом или никелем; они служат основой всех современных твердых сплавов, используемых для резания, и износостойких материалов.

Из группы боридов особое значение в технике имеют дибориды титана и циркония, применяемые для различных износостойких, коррозионностойких и жаропрочных деталей.

Нитриды переходных металлов в настоящее время играют второстепенную роль. Возможно, что когда-нибудь приобретут большое значение их твердые растворы с карбидами или сочетание нитридов с боридами и силицидами.

Из силицидов нашли себе применение в качестве материалов для нагревателей, работающих в воздушной среде, дисилициды молибдена, вольфрама и титана благодаря их исключительной окислительной устойчивости в температурном интервале 1300—1700° С.

Более целесообразно построить книгу по принципу практической значимости, чем по точному определению и разграничению классов твердых материалов. Чтобы не делать объем книги слишком большим, в разделах о металлических твердых материалах речь идет только о соединениях металлов или металлоидов углерода, азота, кремния и бора, обладающих сравнительно небольшими атомами, с переходными металлами групп IVa — VIa периодической системы. Наряду с названными соединениями имеются еще и другие интерметаллические фазы, например в системах с алюминием, бериллием, рением

и осмием, отличающиеся одновременно значительной твердостью и высокой точкой плавления. Далее следует упомянуть о твердых двойных карбидах в быстрорежущих сталях и об интерметаллических системах, например  $\text{Co} - \text{Cr} - \text{W}$ . Эти металлические твердые материалы в книге не будут описаны, так как они не вполне подходят под данное определение.

Торий и уран, которые до сих пор помещали в группах IVa—VIa периодической системы, согласно новым представлениям о строении оболочки, подобно актинию, протактинию и трансураниам, относят к группе актиноидов [2]. Они расположены в периодической системе в группе III под лантанидами, поэтому можно сделать вывод об их близком родстве с этими элементами. Их соединения с металлоидами частично разлагаются водой. Однако у них есть сходство и с переходными металлами групп IVa—VIa. Так, соединения тория и урана с металлоидами имеют частично металлический характер; например, было предложено использовать монокарбид урана в качестве компонента для твердого сплава. Кроме того, возникает вопрос об использовании твердого раствора монокарбида урана с монокарбидом тория и другими тугоплавкими карбидами в качестве материалов для реакторов. По этой причине мы коротко упомянем также о соединениях тория, урана и некоторых трансураниев с углеродом, азотом, бором и кремнием.

В табл. 2 дана периодическая система по Антропову; особо выделена часть, представляющая наибольший интерес. Наряду с порядковым номером соответствующего металла и металлоида приведены также их атомная масса, кристаллическая структура, точка плавления, электросопротивление и твердость. Металлы VIII группы — железо, кобальт и никель — также выделены потому, что они являются наиболее важными цементирующими металлами для современных твердых сплавов на карбидной основе, а способность металлов группы железа сплавляться с твердыми материалами, с одной стороны, и с углеродом, бором, азотом и кремнием, с другой, имеет большое значение для металлургии металлокерамических твердых сплавов.  $\text{Fe}_3\text{C}$  устойчив при комнатной температуре, тогда как никель и кобальт не образуют стабильных карбидов, но образуют устойчивые двойные карбиды. Поскольку растворимость карбидов переход-

Таблица 2

## Периодическая система элементов по Антропову

№	I							II										
0	H							He										
0	I							2										
0	F	II	III	IV	V	VI	VII	VIII										
He 2	Li 3	Be 4	5 ромбический ? At 10,82 Fr ~ 2300	6C ◊ 12,010 3900	7N 14,008 -210,5	8 O	9 F	Ne 10										
Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	At 14Si 28,06 Fr 1414 R 300-1500	15 P	16 S	17 Cl	Ar 18										
0a	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII a			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
Ar 18	K 19	Ca 20	Sc 21	22Ti ◊ ◻ At 47,90 Fr=1668 R 43,5 H 115	23V ◻ 50,95 1900 19 H 130	24Cr ◻ ◯ 52,01 1875 15 110	Mn 25	26Fe ◻ ◻ 55,8 1535 817 45	27Co ◯ ◻ 58,94 1478 5,06 125	28Ni ◻ ◯ 58,69 1455 6,05 70	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36

Kr 36	Rb 37	Sr 38	Y 39	40 Cr $\square$ At 91,22 Fr 1855 R 41 H 80	41 Nb $\blacksquare$ 92,91 2470 13 90	42 Mo $\blacksquare$ 95,95 2620 5,03 250	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	X 54
X 54	Cs 55	Ba 56	• La-Lu 57-71	72 Hf $\square$ At 178,6 Fr 2100 R 30 H 150	73 Ta $\blacksquare$ 180,88 3000 12,4 80	74 W $\blacksquare$ A15 183,92 3380 4,91 350	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Rn 86	Fr 87	Ra 88	•• Ac-Lw 89-103															

• Лантаниды	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
•• Actиниды	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Mv 101	Nb 102	Lw 103

- $\square$  - кубическая гранцентрированная решетка A1
- $\blacksquare$  - кубическая объемноцентрированная решетка A2
- $\square$  - гексагональная решетка с наиболее плотной упаковкой A3
- $\diamond$  - тип алмаза с наиболее плотной упаковкой A4
- At - атомная масса
- Fr - точка плавления, °C
- R - удельное электросопротивление, мкм·см
- H - твердость

ных металлов групп IVa—VIa периодической системы в кобальте или никеле при точке плавления этих металлов сравнительно велика, а при комнатной температуре исключительно мала, кобальт и никель являются подходящими цементирующими металлами для изготовления твердых сплавов.

Некоторые свойства твердых соединений переходных

IVa	Va	VIa	IVa	Va	VIa
TiC □	VC □	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> D <sub>5,10</sub>	TiN □	VN □	Cr <sub>2</sub> N ○
Fp 3160	2830	1895 (разлагается)	Fp 2950	2050	1500 (разлагается)
R 68	60		R 11,1	86	
H 3200	2950	2280	H 2450	+ 9?	
ZrC □	NbC □	Mo <sub>2</sub> C ○	ZrN □	NbN □	Mo <sub>2</sub> N □
Fp 3530	3500	2400 (разлагается)	Fp 2980	2300 (разлагается)	(разлагается)
R 42	35	133	R 13,6	~ 200	
H 2560	2400	1950	H 1990	+ 8	
HfC □	TaC □	WC	HfN □	TaN ○□	W <sub>2</sub> N □
Fp 3890	3780	2600 (разлагается)	Fp 2700	3090	(разлагается)
R 37	25	22	R < 26	135	
H 2700	1790	2080	H > 2000	3240	

□ Кубическая гранцентрированная решетка

R - Удельное электросопротивление, мком, см

В табл. 3 приведены наиболее важные соединения переходных металлов IVa—VIa периодической системы с углеродом, бором, азотом и кремнием, преимущественно монокарбиды, мононитриды, дибориды и дисилициды, а также их кристаллические структуры, точки плавления, величины твердости и электропроводности в тех случаях, когда они известны. В отношении точки плавления интересно отметить, что, так же как и у чистых металлов, она внутри группы повышается с увеличением порядкового

номера. У монокристаллов, диборидов и дисилицидов обнаружен подобный же ход изменения по крайней мере в том, что касается известных изоморфных соединений. При переходе от группы IVa, через Va к VIa, т. е. слева направо, точка плавления падает, в то время как у металлов она при этом повышается. О зависимости между

Таблица 3

металлов с углеродом, азотом, бором и кремнием

IVa	Va	VIa	IVa	Va	VIa
TiB <sub>2</sub> ○	VB <sub>2</sub> ○	CrB <sub>2</sub> ○	TiSi <sub>2</sub> ромбич	VSi <sub>2</sub> ○	CrSi <sub>2</sub> ○
F <sub>p</sub> 2900	2400	2200	F <sub>p</sub> 1540	1650	1550
R 9	38	56	18	66,5	> 250
H 3480	2080	2250	H 620	960	1100
ZrB <sub>2</sub> ○	NbB <sub>2</sub> ○	MoB <sub>2</sub> ○	ZrSi <sub>2</sub> ромбич	NbSi <sub>2</sub> ○	MoSi <sub>2</sub> метр.
F <sub>p</sub> 2990	3000	2100	F <sub>p</sub> 1520 (разлагается)	1950	2050
R 7	12	30	R 75	50,4	21,5
H 2200	2600	~3000	H 1030	700	1290
HfB <sub>2</sub> ○	TaB <sub>2</sub> ○	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> ○	HfSi <sub>2</sub> ромбич	TaSi <sub>2</sub> ○	WSi <sub>2</sub> метр.
F <sub>p</sub> 3250	3150	~2300	F <sub>p</sub> ~2000 (разлагается)	2200	2160
R 15,8	21	21	R	46	12,5
H 2900	2200	H 2700	H 870	1200	1090

○ - Гексагональная решетка F<sub>p</sub> - точка плавления, °C  
H - твердость (микротвердость)

строением атома, структурой, точкой плавления и твердостью карбидов, нитридов, боридов и силицидов более подробно изложено в гл. II.

Предыстория металлоподобных твердых материалов тесно переплетается с развитием режущих материалов от углеродистых сталей через легированные стали, быстрорежущие стали и стеллиты до современных металлокерамических твердых сплавов. Последние состоят преимущественно из WC, TiC и TaC или же их смесей или



твердых растворов с кобальтом в качестве связки. Износостойкость, твердость и режущие свойства твердых сплавов для резания обусловлены преимущественно наличием в них карбидов металлов. Несмотря на то что способность углеродистой стали к закалке известна так же давно, как и сама сталь, лишь во второй половине XIX столетия благодаря научному металлосведению удалось выделить карбид железа  $Fe_3C$  — цементит. После этого химики занялись получением чистых карбидов с помощью подходящих методов экстракции. Вслед за чистым карбидом железа  $Fe_3C$  [3] были получены карбид вольфрама  $WC$  [4] и карбид титана  $TiC$  [5]. В дальнейшем были получены двойные карбиды железа с хромом и вольфрамом, а также чистый карбид ванадия [6] — твердые материалы, послужившие основой для разработки современных быстрорежущих сталей и стеллитов.

Систематическое изучение карбидов и других твердых материалов является заслугой французского химика Х. Муассана [7], показавшего, как с помощью электрической дуги можно добиться требующейся для получения карбидов высокой температуры и отрегулировать ее.

В 1914 г. О. Хенигшмидт [8] — пионер в области химии кремния — в своей книге «Карбиды и силициды» высказался следующим образом: «Х. Муассан заложил основы химии карбидов и довел ее до той точки, на которой мы сейчас находимся. Он получал все известные до сих пор карбиды в электропечи или же, согласно упоминаемым в дальнейшем методам, анализировал их физические и химические свойства; таким образом, на основании своих экспериментальных данных он смог констатировать, что карбиды неизменно обладают весьма простой формулой и что углерод образует с любым элементом почти всегда только одно соединение».

Работы Х. Мауссана, Л. Труста и Е. Ведекинда, а также более поздних исследователей, в частности О. Руффи и О. Хенигшмидта, прежде всего представляли чисто теоретический интерес для изучения основ твердых материалов. Для твердых и тугоплавких карбидов переходных металлов они в то время не нашли никакой специальной области применения, так как тогда промышленность еще не предъявляла своих требований. В начале XX столетия в связи с развитием электротехники, особенно производства лампочек накаливания (в

1909 г. К. Кулиджем в производственном масштабе было проведено изготовление вольфрамовой проволоки для лампочек накаливания путем спекания), пробудился интерес к тугоплавким металлам как материалу для ламповых спиралей. Исследования распространились на нитриды и бориды переходных металлов, которые также оказались тугоплавкими и с хорошей электропроводностью. При этом было применено взаимодействие металлов с твердым или газообразным карбидизирующим средством. Нитриды получались в большинстве случаев путем взаимодействия металлов с аммиаком или азотом или прокаливанием смеси окисел — сажа в вышеупомянутых газах. Открытие этих методов тесно связано с именами исследователей Е. Фридриха и Л. Зиттига, К. Агте и К. Моерса, Г. Альтертума, К. Беккера и др. В этот промежуток времени были подробно изучены физические свойства карбидов, нитридов и боридов, особенно их точки плавления, а также электропроводность, т. е. показатели, которые в первую очередь интересуют специалистов по электролампам. Вакуумная технология была разработана К. Агте и К. Моерсом, получившим методом наращивания слои карбидов, нитридов и боридов. В противоположность тугоплавким карбидам тугоплавкие нитриды и бориды приобрели в дальнейшем преимущественно теоретический интерес. Только нитрид титана, который присутствует в футеровке высокотемпературных печей в виде твердого раствора  $TiC - TiN$ , оказывается неизменным спутником  $TiC$  в твердых сплавах  $WC - TiC - Co$ .

Твердыми материалами, особенно карбидом вольфрама, уже давно интересовались многие электроламповые заводы, использующие промышленные алмазы, не только в связи с их высокой точкой плавления, но и в связи с их значительной твердостью и износостойкостью. В качестве материала для волок при волочении вольфрамовой проволоки вместо дорогостоящего алмаза пытались использовать сначала литой карбид вольфрама, затем спеченный карбид вольфрама и, наконец, начиная с 1923 г., карбид вольфрама с кобальтовой связкой, что принесло поразительный успех. Открытие металлокерамических твердых сплавов карбид вольфрама — кобальт тесно связано с именами К. Шрётера, Ф. Скаупи и их сотрудинок. Значение карбида титана для металлоке-

раммических и литых твердых сплавов было открыто Г. Фуксом и А. Копицем, а также П. Шварцкопфом с сотрудниками.

Успешное развитие металлокерамических твердых сплавов для резания и стремление усовершенствовать их производство, а также найти новые виды твердых сплавов на карбидной основе вызвали интерес металлургов к чистым твердым материалам. В. П. Сайкс, А. Вестгерн, а также Г. Фрагмен и др. более подробно изучали системы карбидов некоторых металлов, особенно системы W—C, Mo—C. Была определена структура соединений переходных металлов с водородом, углеродом, азотом и бором, а Г. Хэгг доказал преобладание структур внедрения.

После того как выяснилось, что многочисленные карбиды и нитриды способны образовывать друг с другом твердые растворы, были изучены металлографически и рентгенографически псевдобинарные и псевдотройные системы. Первые исследования были проведены К. Агте, Г. Альтертумом, которые выявили максимум точки плавления в системах карбид—карбид и карбид—нитрид, а также подвергли металлографическому изучению спеченные и литые твердые растворы. Систематическое изучение карбидных систем с неограниченной или ограниченной взаимной растворимостью было проведено в последнее время. Следует назвать имена исследователей Я. С. Уманского, А. Е. Ковальского, Х. Новотного, Р. Киффера и Ф. Бенезовского, А. Меткальфа, Дж. Нортонна и А. Маурэя, Р. Дувеца и Ф. Оделя, Г. Брауэра, Г. А. Меерсона, Г. В. Самсонова, Н. Шенберга и др.

Несмотря на то что нитриды, а частично и бориды, при изучении твердых материалов в большинстве случаев также попали в рассматриваемую область, исследование нитридов и боридов сильно отстает. Только в последние годы стали интенсивно заниматься этими материалами, особенно боридами. Точно установлено, что существуют бориды, обладающие высокой точкой плавления, значительной твердостью и хорошей электропроводностью и в то же время окалиностойкие. Это свойство, наряду с хорошей усталостной прочностью, исключительно ценно при изготовлении турбинных лопаток для реактивных двигателей, сопел ракет и других высокотемпературных деталей.

Применять для этой цели бориды рекомендовал П. Шварцкопф. В настоящее время в промышленности используется, кроме того, устойчивость некоторых диборидов в отношении жидких металлов, например алюминия.

Отправным пунктом наших знаний в области боридов являются работы Х. Муассана, Е. Ведекинда, А. Бине дю Жассоне. Бориды переходных металлов в чистом виде были получены Л. Андриё путем электролиза в расплавленной среде. Этот метод был использован С. Зиндебандом и Г. Блюменталем для получения различных боридов. Наряду с работами А. Ван Аркеля, К. Агте и К. Морера по выделению из газовой фазы тугоплавких слоев карбидов и нитридов, следует упомянуть также о выделении слоев боридов и силицидов — методе, который вновь был использован в настоящее время И. Е. Кемпбеллом с сотрудниками. В отношении изучения структуры боридов больше всего заслуг имеют Р. Кисслинг, Дж. Нортон, Г. Блюменталь и С. Зиндебанд, Л. Брюэр с сотрудниками, Ф. Глезер, Б. Пост и Р. Штейниц, а также Х. Новотный с сотрудниками, Г. В. Самсонов и ряд других.

Силициды, известные сравнительно давно, были получены в довольно чистом виде Х. Муассаном и О. Хеннигшмидтом. Они сначала также не имели практического значения. Силициды не обладают какой-либо значительной твердостью и высокой точкой плавления; однако они весьма окалиностойки на воздухе при высокой температуре. По тем же причинам, что и бориды, в последнее время стали более успешно применять и эти материалы. На значение спеченных в виде стержней  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ , твердых растворов силицидов для нагревателей (температура эксплуатации в воздухе  $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$ ) было впервые указано Р. Киффером, Ф. Бенезовским, а также Е. Фитцером. Следует упомянуть о попытках выяснить структуру силицидов. Большую работу в этой области провел Г. И. Вальбаум.

Глубокое изучение систем  $\text{Ti—Si}$ ,  $\text{Zr—Si}$ ,  $\text{Hf—Si}$ ,  $\text{V—Si}$ ,  $\text{Nb—Si}$ ,  $\text{Ta—Si}$ ,  $\text{Cr—Si}$ ,  $\text{Mo—Si}$ ,  $\text{W—Si}$ , взаимной растворимости различных силицидных фаз и выяснение структур силицидов основаны в значительной мере на работах Х. Новотного, Р. Киффера, Ф. Бенезовского и их сотрудников. Интенсивно поработали в

этой области Л. Брюэр, М. Ганзек, Г. В. Самсонов, Б. Аронсон и др.

Перейдем теперь к историческому развитию промышленного применения синтетических тугоплавких твердых материалов, особенно чистых карбидов. Одним из первых твердых материалов, изготовленных в промышленном масштабе, является карбид кремния. Этим материалом занимались многие исследователи; приоритет по серийному изготовлению его имеет Е. Ачесон. Этот карбид, часто называемый карборундом, как шлифовальное зерно вытесняет со многих позиций корунд, а частично и алмаз. Карбид кремния, благодаря его исключительной устойчивости в отношении окисления и жаропрочности, часто применяют в качестве материала для футеровки печей, а в химической промышленности — для кислотоупорных сосудов. По этим же причинам карбид кремния является подходящим исходным материалом для высокотемпературных нагревателей (глобаровые и силитовые стержни).

1902 г. впервые был опубликован патент на применение карбида тантала как материала для нитей накала путем карбонизации в электролампах. Только спустя 20 лет удалось из танталовой проволоки получить спирали для накаливания из карбида тантала, которые, однако, не смогли конкурировать с вольфрамовыми спиралями из-за незначительной прочности.

Высказанное в 1900 г. Х. Муассаном мнение, что карбидом титана и особенно карбидом бора можно шлифовать алмазы (при большом усилии), нашло себе применение в последние десять — пятнадцать лет в измененной форме. С помощью карбида бора  $B_4C$  (иногда с добавкой алмазной пыли) можно шлифовать и полировать крупногабаритные твердосплавные волокна и штампы. В 1909 г. в качестве камней для часов предложили шарики из карбида вольфрама, это была запатентованная идея, которая не нашла себе промышленного применения. В 1914 г. Г. Ломанн для волокон предложил литой карбид вольфрама с добавкой карбида молибдена или без нее. До 1930 г. преобладали волокна из литого карбида вольфрама, прецизионно отлитые центробежным литьем. В настоящее время их встречают лишь изредка. Г. Ломанну принадлежит также идея об устранении источника дефектов при литье карбида вольфрама

(выпадение графита и порообразование) переработкой порошкообразного карбида вольфрама путем прессования и спекания в плотные материалы.

Г. Ломанн является основоположником современной порошковой металлургии твердых материалов наряду с Г. Фуксом, впервые предложившим вводить карбид титана в сплавы вольфрам — кобальт — углерод, Г. Баумгауэром, пропитавшим скелет из карбида вольфрама кобальтом, и К. Шретером, предложившим изготавливать металлокерамические сплавы типа карбид вольфрама — кобальт. П. Шварцкопф с сотрудниками внесли большой вклад в развитие твердых сплавов для обработки материалов, дающих сливную стружку, предложив применять твердые растворы карбидов со связкой из вспомогательного металла. Благодаря процессу спекания увеличивается область использования в качестве режущих материалов боридов и нитридов. Металлокерамические твердые сплавы нашли себе применение в химической промышленности и в приборостроении как коррозионно-устойчивые и жаропрочные материалы только в последнее время.

В настоящее время в использовании твердых материалов заинтересованы многие отрасли промышленности: вакуумная техника, электроламповое производство (поиски новых источников светозлучения), производство усилителей, радиотрубок, печей, шлифовальных средств, волок, часовая промышленность. Наиболее успешно применение современных твердых сплавов для режущих инструментов. Бориды и силициды могут найти себе применение в промышленности как высокожаропрочные, коррозионноустойчивые и окислительстойкие материалы.

## Литература

1. Becker K. Hochschmelzende Harstoffe und ihre technische Anwendung, Verlag Chemie, Berlin, 1933.
2. Antropoff A. Z. angew. Chem., 1926, Bd. 39, S. 722—25.
3. Müller F. C. G. Z. Ver. dtsh. Ing., 1878, Bd. 22, S. 456.
4. Williams P. Compt. Rend., 1898, v. 126, p. 1722—24; 1898, v. 127, p. 410—12.
5. Shimer P. W. Chem. News, 1887, v. 55, p. 156—58.
6. Arnold J. O., Read A. A. J. Iron and Steel Inst., 1912, Bd. 85, S. 215—22.
7. Moisan H. Der elektrische Ofen, Berlin, 1900.
8. Höning Schmidt O. Karbide und Silizide, W. Knapp, Hall/Sall, 1914.

# Карбиды

Все углеродистые соединения, образующиеся с элементами периодической системы, приведены в табл. 4, в основу которой положены данные Г. Яндера и Х. Шпандау [1]. Подчеркивается положение карбидов тугоплавких металлов IVa—VIa групп и неметаллических алмазоподобных твердых материалов. Карбиды металлов I—III групп имеют солеобразный характер. Карбиды лантанидов и актинидов обладают металлическими свойствами при низком содержании углерода и свойствами солей при высоком содержании углерода. Подобное же положение занимают карбиды металлов VII и VIII групп. Платиновые металлы не образуют карбидов. Карбиды элементов VIb и VIIb групп являются жидкими или газообразными веществами.

С точки зрения твердых материалов наибольшее техническое значение имеют карбиды металлов IVa—VIa групп периодической системы. Поэтому сначала будут рассмотрены эти группы твердых материалов. Однако прежде чем перейти к отдельным карбидам и их свойствам, необходимо остановиться на различных способах их получения.

## Получение карбидов

Карбиды могут быть получены взаимодействием металлов или металлических соединений с углеродом или углеродистыми соединениями при соответствующих высоких температурах с использованием в случае необходимости защитной атмосферы. Известно шесть основных способов получения карбидов:

- 1) получение карбидов в литом виде;
- 2) карбидизация порошкообразных металлов, гидридов металлов или окислов твердым углеродом;
- 3) карбидизация порошкообразных металлов, гидридов металлов или окислов углеродсодержащими газами, иногда в присутствии твердого углерода;
- 4) осаждение из газовой фазы (метод наращивания);

I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII			I b	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b	0	
H <sub>4</sub> C																		
Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub> C											B <sub>4</sub> C	C	(NC) <sub>2</sub>	<sup>***</sup> OC O <sub>2</sub> C	F <sub>4</sub> C	—	
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> C <sub>8</sub> MgC <sub>2</sub>											Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	SiC	P <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	S <sub>2</sub> C	Cl <sub>4</sub> C	—	
<sup>z</sup> B. KC <sub>8</sub> KC <sub>60</sub>	CaC <sub>2</sub>	ScC	TiC	V <sub>2</sub> C VC	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Mn <sub>3</sub> C Mn <sub>5</sub> C <sub>2</sub> Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> C Fe <sub>2</sub> C	Co <sub>3</sub> C Co <sub>2</sub> C	Ni <sub>3</sub> C	Cu <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	ZnC <sub>2</sub>				As <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	Se <sub>2</sub> C	Br <sub>4</sub> C	—
<sup>z</sup> B. RbC <sub>8</sub> RbC <sub>60</sub>	SrC <sub>2</sub>	YC Y <sub>2</sub> C <sub>3</sub> YC <sub>2</sub>	ZrC	Nb <sub>2</sub> C Nb <sub>3</sub> C <sub>2</sub> NbC	Mo <sub>2</sub> C Mo <sub>3</sub> C <sub>2</sub> MoC					Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	CdC <sub>2</sub>				Te <sub>2</sub> C	J <sub>4</sub> C	—	
CsC <sub>8</sub>	BaC <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> C <sub>3</sub> * LaC <sub>2</sub>	HfC	Ta <sub>2</sub> C Ta <sub>3</sub> C <sub>2</sub> TaC	W <sub>2</sub> C W <sub>3</sub> C <sub>2</sub> WC					Au <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	HgC <sub>2</sub>						—	
		**																
		*	CeC Ce <sub>2</sub> C <sub>3</sub> CeC <sub>2</sub>	PrC <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	NdC <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	PmC <sub>2</sub>	Sm <sub>3</sub> C Sm <sub>2</sub> C <sub>3</sub> SmC <sub>2</sub>		Gd <sub>3</sub> C Gd <sub>2</sub> C <sub>3</sub> GdC <sub>2</sub>	Tb <sub>3</sub> C Tb <sub>2</sub> C <sub>3</sub> TbC <sub>2</sub>	Dy <sub>3</sub> C Dy <sub>2</sub> C <sub>3</sub> DyC <sub>2</sub>	Ho <sub>3</sub> C Ho <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HoC <sub>2</sub>	Er <sub>3</sub> C ErC <sub>2</sub>	Tm <sub>3</sub> C TmC <sub>2</sub>	Yb <sub>3</sub> C YbC <sub>2</sub>	Lu <sub>3</sub> C LuC <sub>2</sub>		
		**	ThC ThC <sub>2</sub>	PaC <sub>2</sub>	UC U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> UC <sub>2</sub>	NpC Np <sub>2</sub> C <sub>3</sub> NpC <sub>2</sub>	PuC Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> PuC <sub>2</sub>											

\*\*\* В этой и всех последующих таблицах в целях единообразия выбрана несколько необычная форма написания формул



5) химическое выделение из науглероженных ферросплавов или расплавов;

6) осаждение путем электролиза расплавов соответствующих солей.

## 1. Получение литых карбидов

Температуры образования и плавления карбидов тугоплавких металлов настолько высоки, что путем плавления их можно получить лишь в дуговых и высокочастотных печах, угольных трубчатых печах сопротивления. Для расплавления материала требуются температуры в пределах между 2500 и 4000° С, т. е. выше температуры разложения некоторых карбидов. Поэтому расплав нередко представляет собой смесь из карбида, металла и элементарного углерода. В связи с этим в настоящее время предпочитают получать карбиды в твердом порошкообразном состоянии при 1500—2000° С. Методом плавления изготавливают только литой карбид вольфрама для наплавки износостойких деталей. Несмотря на ограниченное применение, получение карбидов в расплаве будет рассмотрено подробно, так как речь идет о классическом методе, по которому Х. Муассан [2] впервые получил большое число карбидов. За неимением чистых металлов, он смешивал их окислы с тонким порошком сахарного угля, прессовал смеси с небольшим количеством скипидара в брикеты и расплавлял в открытом угольном тигле электрической дугой. В улучшенной печи Сименса [3] угольный тигель, в который вводят порциями брикеты или порошкообразные смеси, служит одним из электродов; другим электродом является угольный стержень, поднимающийся по мере плавления карбида. В зависимости от температуры плавления требуется напряжение 70—100 в и сила тока 400—1000 а.

Кроме того, для получения карбидов нередко используют печи Коулеса и Ачесона [4]. В этих печах реакционную смесь помещают между двумя угольными электродами. Смесь является электрическим проводником высокого сопротивления и после включения тока расплавляется [5].

Процессы, происходящие в карбидной печи, довольно сложные. Сначала окисел восстанавливается углеродом до металла, который, соединяясь с избытком углерода,

образует карбид. При достаточно высокой температуре и отсутствии нового разложения карбид плавится. Иногда, например при получении карбида титана, образуется не промежуточный металл, а чистый карбид в виде королька с кристаллической структурой. При этом углерод обычно присутствует в виде графита.

Х. Муассан и др. получали карбиды титана, ванадия, хрома, молибдена, вольфрама [6] и циркония [7] методом плавления их окислов.

В настоящее время в качестве исходного материала употребляют чистые порошкообразные металлы и расплавляют их в смеси с углеродом или применяют готовые карбиды. Для этой цели можно использовать дуговые печи для выплавления тугоплавких сплавов и металлов: титана, циркония, тантала, ниобия, молибдена и вольфрама [8].

В последнее время многие исследователи использовали дуговую печь Кролля для получения чистых препаратов карбидов при исследовании систем. Брикетты образцов плавил в ячейкообразных углублениях водоохлаждаемой медной пластины вольфрамовым электродом в вакууме или атмосфере аргона. Таким путем были получены образцы сплавов в системах Ti — C [9—10], V — C [11], Nb — C [12], Ta — C [12] и U — C [13—21].

Получение литых карбидов в качестве исходных материалов для изготовления металлокерамических твердых сплавов не имеет технического значения. Литой карбид вольфрама, применяемый для наплавки с присадками молибдена, хрома, железа, кобальта и др., получают в угольных трубчатых печах сопротивления типа поворотной печи Таммана или в вертикальных высокочастотных печах. Современные методы плавления карбидов описаны более подробно на стр. 121.

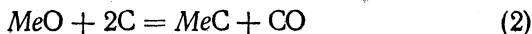
## **2. Карбидизация порошкообразных металлов или окислов твердым углеродом**

Поскольку большинство металлов и их окислов взаимодействуют с углеродом при температурах значительно ниже их точек плавления, карбиды можно получать в чистом и неразложившемся виде при температурах 1200—2200°С [22—24]. В настоящее время этот способ является наиболее целесообразным для промышленного

получения карбидов вольфрама, титана, молибдена, тантала, ванадия и др., применяемых в производстве металлокерамических твердых сплавов. Исходными материалами являются чистые порошкообразные металлы или их окислы, иногда гидриды. Углерод применяется в виде тонкого порошка сахарного угля или, что более рационально, в виде ламповой сажи.

Смесь металл (гидрид) — углерод или окисел металла — углерод подвергают тщательному сухому или мокрому смешению в шаровых мельницах. Из-за наличия остаточного кислорода в металлических порошках и выгорания углерода в атмосфере защитного газа следует вводить углерода на 5—10% больше теоретически необходимого. Для смесей окисел металла — углерод, учитывая действие образующейся окиси углерода и защитного газа, достаточно 80—90% C, рассчитанного на CO. Смесь нагревают при одно- или многостадийной карбидизации в электрических печах, реже в газовых. Наряду с муфельными печами непрерывного действия, угольными трубчатыми печами сопротивления, методическими с молибденовыми нагревателями и вертикальными трехфазными криптоловыми применяют также высокочастотные печи периодического действия с графитовыми тиглями. Защитным газом может служить водород, окись углерода, метан и смеси этих газов, а также смеси, аналогичные генераторному газу, и расщепленный аммиак, если нет опасности образования нитридов, как например в случае WC и Mo<sub>2</sub>C. Присадки к водороду углеводородов, галогеноводородов и хлорных производных углеводородов ускоряют реакции образования карбида титана и, по-видимому, также карбидов циркония, ванадия, ниобия, тантала и хрома, что позволяет снизить температуру реакции [25, 26]. При получении карбидов молибдена и вольфрама ускорение реакции вряд ли возможно.

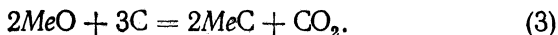
В основном реакции взаимодействия протекают по следующим основным схемам:




---

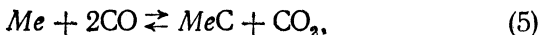
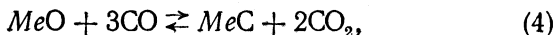
\* Разложение карбида происходит лишь вблизи или выше температуры плавления.

или при более низкой температуре реакции — согласно уравнению



По данным Е. Фридериха и Л. Зиттига [23], получавших карбиды в фарфоровых или вольфрамовых трубчатых печах, восстановление большинства окислов металлов IVa и Va групп начинается при такой высокой температуре, когда углерод находится в виде окиси. Поэтому требуемое количество углерода может быть подсчитано довольно точно.

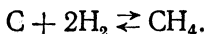
Таким образом, в газовой фазе протекают следующие реакции:



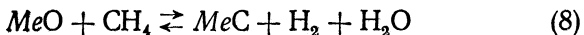
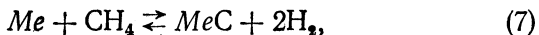
а также происходит регенерация угольного ангидрида:



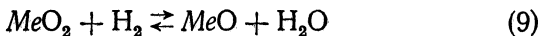
К. Агте и К. Моерс [24] установили, что при карбидизации окислов металлов в графитовых трубчатых печах присадка углерода может быть на 15—20% ниже теоретической. Остальное количество углерода дают углеводороды, образующиеся в результате реакции защитного водорода с горячими стенками печи согласно уравнению



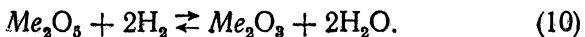
Наряду с основной реакцией в твердой фазе происходит науглероживание из газовой фазы:



в виде побочной реакции, способной в немалой степени ускорить процесс превращения. Водород может способствовать восстановлению высших окислов до низших согласно уравнениям



или



При взаимодействии в вакуумной печи или атмосфере разреженного водорода процесс протекает преимущественно согласно уравнениям (1 и 2). Реакции (4 и 5) через газовую фазу незначительны по объему.

На процесс карбидизации влияют не только непосредственно участвующие в реакции газы —  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ , пропан, — но и добавки к газовой среде небольших количеств хлора, галогеноводородов, хлорных производных углеводородов и твердого поливинилхлорида. Эти вещества могут вызвать развитие реакций, ускоряющих процесс карбидообразования. Г. Хюттигу и В. Фаттингеру [25, 26] удалось при науглероживании двуокиси титана в современной высокотемпературной печи [3] провести полную и быструю карбидизацию; наряду с пропаном водород содержал хлористый, бромистый и йодистый водород или летучие органические соединения хлора, такие как хлороформ или четыреххлористый углерод.

Реакция



подробно изучена советскими исследователями [27—29] путем измерения давления  $\text{CO}$  при различных температурах и продолжительности реакции.

Температура взаимодействия металлов с твердым углеродом в зависимости от вида карбида составляет  $1200\text{—}2200^\circ\text{C}$ . Несмотря на то, что с повышением температуры карбидообразование протекает быстрее, предпочитают более низкую температуру во избежание нежелательного роста зерна.

Карбиды молибдена, вольфрама и тантала наиболее целесообразно получать карбидизацией металлических порошков в присутствии сажи при  $1200\text{—}1600^\circ\text{C}$ .

Молибден образует карбиды  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{MoC}$ .  $\text{MoC}$  является высокотемпературной фазой и может быть получен лишь при определенных условиях, обычно в смеси с  $\text{Mo}_2\text{C}$  или в виде стабилизированных твердых растворов (см. стр. 188). В практике карбидизации достижимое содержание связанного углерода соответствует формуле  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Вольфрам образует два стабильных при комнатной температуре карбида  $\text{W}_2\text{C}$  и  $\text{WC}$ . При обычной карбидизации в твердом состоянии образуется преимущественно монокарбид вольфрама, в расплаве —  $\text{W}_2\text{C}$ . Металлоке-

рамические твердые сплавы содержат исключительно монокарбид вольфрама.

Для получения карбида титана используют смесь наиболее чистой двуокиси титана  $TiO_2$  с сажей. Температура карбидизации 1700—2100° С. Для достижения теоретического содержания углерода образовавшийся карбид рекомендуется повторно нагреть до температуры карбидизации при избытке углерода с добавкой чистого металла или окисла, при недостатке — с добавкой сажи. Этим способом можно получать и другие карбиды.

Карбиды циркония [30] и гафния [31—33] получают аналогичным образом из смеси окислов, причем температура карбидизации составляет 1800—2200° С. Чтобы получить особо чистые препараты для исследований систем, в качестве исходного материала используют порошки металла или его гидрида; карбидизацию проводят в вакууме [34—38].

Карбиды ванадия, ниобия и тантала получают карбидизацией трехокиси или чаще пятиокиси [39]. Карбидизация чистых металлов практически исключается из-за относительно высокой стоимости чистых металлических порошков.

В последнее время карбидизацию довольно часто используют для исследований систем V — C [40], Nb — C [41] и Ta — C [42—44].

Благодаря быстрому развитию титановой и циркониевой промышленности и все возрастающей потребности в танталовых и ниобиевых изделиях большое техническое значение приобретает применение титановых и циркониевых губок и ниобиевого или танталового порошка или гидрированных измельченных отходов.

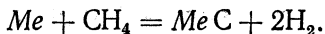
Для получения карбида хрома используют  $Cr_2O_3$  [45, 46], реже электролитический хром.

Карбиды урана, в частности особо важный для топливных элементов монокарбид UC, получают путем взаимодействия  $UO_2$  с сажей [47, 48], урана или его гидрида с углеродом [14, 15, 49, 50] или урана с  $CH_4$  [51]. Th и  $ThC_2$  также получают карбидизацией  $ThO_2$  [52].

Техника производства порошкообразных карбидов, играющих большую роль при изготовлении металлокерамических твердых сплавов, подробно описана на стр. 50 и 119.

### 3. Карбидизация металлов или окислов углеродсодержащими газами, при известных условиях в присутствии твердого углерода

Карбидообразование в твердом состоянии проходит в известной мере в газовой фазе; оно может быть ускорено, если в защитном газе присутствуют углеводороды. Газовое науглероживание металлов происходит при более высоких температурах согласно общему уравнению:

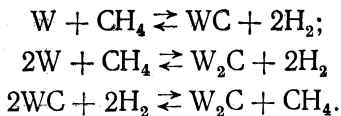


При таком взаимодействии на практике следует обратить внимание на парциальное давление углеводорода, которое должно быть таким, чтобы освобождающийся углерод связывался металлом в карбид и не выпадал в виде избыточной сажи или графита.

Таким способом в 1905 г. был получен карбид тантала для ламп накаливания, а в 1908 г. Ф. Скаупи [53] получил карбид вольфрама. Однако механизм взаимодействия был объяснен значительно позже [54, 55].

Для науглероживания танталовой проволоки метансодержащим водородом, по данным К. Беккера и Х. Эвста [56], при температуре 2500°С реакционный газ должен содержать 0,12—0,25% CH<sub>4</sub>. Скорость науглероживания в значительной степени зависит от диаметра проволоки; при 2380°С проволока диаметром 0,1 мм науглероживается в течение 10—15 мин. Образующийся в качестве промежуточного продукта металлический тантал или Ta<sub>2</sub>C науглероживается до TaC. Наслоения гафния, ниобия и молибдена, полученные методом наращивания [57, 58], могут, аналогично танталу, науглероживаться из газовой фазы [59, 60].

Науглероживание вольфрамовой проволоки парами бензола или метаном подробно исследовано К. Беккером [55]. В данном случае условия несколько сложнее, чем в случае тантала, поскольку в зависимости от температуры могут протекать реакции:



При рентгенографическом анализе полностью науглероженной проволоки был обнаружен только W<sub>2</sub>C, тогда

как на поверхности частично науглероженной проволоки в большинстве случаев присутствует WC. Поглощение углерода начинается при  $980^{\circ}\text{C}$ ; при  $1900^{\circ}\text{C}$  проволока толщиной 0,3 мм при концентрации 1% метана в реакционном газе науглероживается за 30 сек. Осаждению тугоплавких материалов из газовой фазы и науглероживанию молибдена, вольфрама, ниобия, тантала и хрома метаном и углеводородами в атмосфере водорода или смеси водорода с азотом посвящено исследование [61]. Для изучения использовали аппаратуру, описанную в работе [3].

Согласно данным [62], слой вольфрама и молибдена на железе можно науглероживать смесью пропан — бутан — водород при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Поверхностный слой, содержащий карбид, обладает высокой твердостью и износостойкостью.

В то время как науглероживание вольфрамовой проволоки не получило технического применения, науглероживание вольфрамового порошка из газовой фазы является более перспективным. По данным [63], при прохождении окиси углерода через вольфрамовый порошок в интервале температур от 800 до  $1000^{\circ}\text{C}$  происходит поглощение углерода, приводящее при  $860^{\circ}\text{C}$  к образованию монокарбида вольфрама. При использовании вместо окиси углерода метана WC появляется уже при  $800^{\circ}\text{C}$ . При более высоких температурах поглощается большее количество углерода; однако это приводит, по-видимому, не к образованию высших карбидов, а к выделению свободного углерода.

Для промышленного получения карбида вольфрама было предложено науглероживание вольфрамового порошка светильным газом, окисью углерода или смесью водорода и паров бензола при температуре около  $1000^{\circ}\text{C}$ . Более подробно этот вопрос описан на стр. 112.

Карбиды титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, хрома и молибдена также могут быть получены газовым науглероживанием. Весьма выгодной является добавка сажи, которая участвует в карбидизации наряду с газообразными науглероживающими веществами. Выше упоминалось, что в определенных случаях реакция может быть ускорена путем добавки к защитному газу галогеноводородов или хлорных производных углеводородов. Карбидизация окислов углеродсодержащими

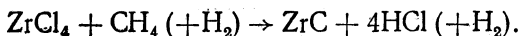


газами применяется редко. Этот способ может быть использован при получении карбидов молибдена и вольфрама.

#### 4. Осаждение из газовой фазы (метод наращивания)

В настоящее время большие количества технически чистых карбидов тугоплавких металлов получают способами, описанными в разделах 2 и 5. Способом получения высокочистых тугоплавких твердых материалов (карбидов, нитридов, боридов и силицидов) является так называемый метод наращивания. Этот метод заключается в следующем: на раскаленной нити тугоплавкого металла (в большинстве случаев вольфрама, платины, иридия, молибдена, тантала или ниобия), твердого материала или угольной нити одновременно разлагается и взаимодействует газообразная смесь, состоящая из галоидного соединения металла, окиси углерода или углеводорода и водорода. Несмотря на небольшое количество получаемого карбида, этот метод является кратковременным и позволяет получить карбид в таком виде, который является особо благоприятным для физических измерений. Этому методу предшествовал так называемый метод замещения Джаста и Ханамана<sup>1</sup> для изготовления вольфрамовых нитей. По этому методу на тонкой раскаленной графитовой нити осаждается равномерный слой вольфрама из атмосферы, состоящей из шестихлористого вольфрама и водорода. Во второй стадии процесса нить в вольфрамовой оболочке нагревается до белого каления. Из графитовой сердцевины и вольфрамовой оболочки образуется трубочка, содержащая карбид вольфрама, которая затем подвергается спеканию в среде влажного водорода до полного обезуглероживания.

В процессе наращивания карбид осаждается на раскаленной нити в чистом компактном и при определенных условиях монокристаллическом виде. Реакция протекает (на примере образования карбида циркония) согласно уравнению



Этот метод, использованный ранее для осаждения чистых тугоплавких металлов, таких как вольфрам [64],

<sup>1</sup> Патенты (герм.) № 154262, 1903; 184379, 1905; 193221, 1906.

молибден [65], титан [57], цирконий [58], гафний [58] и др. (причем реакционный газ не содержал, конечно, углерода), был впервые применен А. Е. Ван Аркелем [57, 66] для получения карбидов циркония, титана и тантала из галоидных соединений в присутствии окиси углерода и водорода.

К. Моерс [59] подробно изучал этот процесс и получал карбиды, используя углеводороды, такие, как толуол, метан и ацетилен. Течение реакции в большой степени зависит от температуры нити и относительной концентрации реагентов. Температура нити должна быть выше температуры плавления металлических компонентов. Поэтому осаждение карбидов вольфрама и тантала полностью не удастся из-за высокой температуры плавления этих металлов. Кроме того, необходимо установить такие парциальные давления реагентов, чтобы концентрация галоидного соединения металла была выше концентрации углеродистого компонента. Таким образом можно предупредить осаждение металлического компонента и обеспечить достаточное для углеродистого компонента количество галоидного соединения, причем без осаждения элементарного углерода.

Водород способствует реакции на поверхности нити благодаря своей восстановительной способности. Температура разложения галоидных соединений иногда заметно снижается; при работе в атмосфере водорода она ниже, чем в вакууме. Чем тоньше нить, тем быстрее начинается реакция. Неровная поверхность нити и угловатые выступы на ней способствуют реакции. Скорость наращивания зависит от металла и температуры нити. Для наращивания проволоки диаметром 0,05 мм до диаметра 0,35 мм требуется 2—30 мин. Весьма быстро наращиваются, например, карбиды циркония и гафния.

Чем ниже температура нити, тем мельче кристаллы осажденного материала. В большинстве случаев образуются неплотно связанные между собой конгломераты, обладающие рыхлой и пористой структурой. Чем выше температура нити, тем крупнее кристаллы и тем прочнее они сцепляются с нитью.

При средних температурах структура нити не влияет на структуру продукта наращивания, которая во всех случаях будет поликристаллической, независимо от того, имеет ли нить поли- или монокристаллическую структуру.

ру. Однако высокая и постоянная температура нити и условие, что нить будет иметь монокристаллическую структуру или состоять из вытянутых зерен, могут способствовать получению полностью монокристаллического отложения. Этим способом К. Моерс добился монокристаллов с хорошо сформированными поверхностями и гранями. На структуру отложений влияют активные окислительные газы: даже следы кислорода, водяного пара и двуокиси углерода способствует образованию вытянутых остrokонечных или узловатых кристаллов. Отложения подобного рода являются рыхлыми и ломкими, в то время как монокристаллические покрытия отличаются большой плотностью и относительно высокой прочностью при растяжении.

Методом наращивания можно получать также плохопроводящие карбиды, например кремния. В этом случае вольфрамовую нить рекомендуется заменить угольной, покрытой карбидом циркония или тантала.

Согласно данным К. Моерса, получить покрытия, состоящие из нескольких карбидов, удается лишь в единичных случаях. Как правило, скорость реакции при осаждении твердой фазы играет решающую роль и в случае большой разницы в скорости процессов осаждения более медленная реакция полностью подавляется. Таким образом, для узкого диапазона температур можно установить последовательность реакций нитей относительно их скоростей наращивания. С изменением температуры нити эта последовательность меняется.

Если раскаленная нить находится в реакционной смеси, состоящей из четыреххлористых соединений циркония и титана, паров толуола и водорода, причем соединения циркония и титана находятся примерно в равной концентрации, то в пределах большого диапазона температур осаждается не смесь из карбидов циркония и титана, а только карбид циркония вследствие более медленного образования карбида титана. В случае смеси, состоящей из пятихлористого соединения тантала, четыреххлористого соединения циркония, толуола и водорода, при низких температурах (900—1500°С) осаждается только тантал, так как скорость восстановления хлорида тантала до металла превышает скорость образования карбида циркония. Следовательно, образование карбида

циркония протекает медленнее, чем карбида тантала, но активнее, чем карбида титана.

Только в определенном диапазоне температур при наличии примерно одинаковых скоростей реакций, происходящих на нити, можно осуществить совместно осаждение нескольких тугоплавких соединений.

Варьируя температуру осаждения, можно последовательно осадить различные карбиды и путем последующего диффузионного нагрева при температуре выше  $2200^{\circ}\text{C}$  получить твердый раствор карбидов.

В. Бургерс и Дж. Базарт [67] осаждали на угольной нити карбиды титана, циркония и тантала из  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{TaCl}_5 + \text{H}_2$ . При температуре осаждения  $1800$  и  $2500^{\circ}\text{C}$  угольная нить растворяется и образуется карбидная трубочка; однако содержание углерода значительно ниже теоретического. Путем нагрева в глубоком вакууме для испарения растворенного металла или путем обменного разложения избытка металла в атмосфере углеводорода получали чистые карбиды.

При нагреве угольной нити в атмосфере  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$  или  $\text{TaCl}_5 + \text{H}_2$  может произойти как карбидообразование, так и осаждение металлов. В большинстве случаев оба процесса протекают одновременно. Температура нити определяет, с одной стороны, скорость карбидообразования, в частности скорость диффузии металла и углерода в слой карбида, и, с другой, диссоциацию пара хлорида и осаждение металла. При относительно высокой температуре нити диффузия протекает быстрее, чем осаждение, и осажденный металл будет до тех пор образовывать карбид, пока не израсходуется весь углерод. Осажденный сверх этого металл переходит, очевидно, в твердый раствор карбида. При относительно низкой температуре нити металл осаждается быстрее, чем образуются карбиды, и металл растворится в карбиде прежде, чем израсходуется вся угольная нить. Описанные процессы можно четко проследить по изменению электросопротивления нити.

В последнее время наряду с тугоплавкими металлами все большее значение приобретают окалиностойкие и высокожаропрочные покрытия из карбидов, боридов и нитридов. И. Кемпбелл с сотрудниками [61] весьма подробно исследовали метод наращивания и использовали его для получения подобных покрытий. Газооб-

разную реакционную смесь получают в специальном испарителе; продукты реакции немедленно удаляют из реакционной камеры, что дает технологические преимущества. Полученные авторами результаты о ходе реакций и температурах осаждения подтверждают данные А. Ван Аркеля и К. Моерса.

При определенных условиях возможно осаждение карбидов из карбониллов соответствующих металлов при значительно более низкой температуре и пониженном давлении.

По данным [68—70], износостойкие покрытия из карбида титана можно осаждать на сером чугуна из смеси паров четыреххлористого титана и водорода при  $1000^{\circ}\text{C}$  без присутствия в газовой среде углеводородов.

## 5. Химическое выделение из науглероженных ферросплавов и расплавов

Твердость легированных сталей зависит от присутствия в них простых и двойных карбидов, так называемых карбидообразующих элементов (хрома, вольфрама, ванадия, молибдена, титана, ниобия, тантала и циркония). Так как простые и двойные карбиды более устойчивы против действия кислот, чем основной металл, их можно выделить при определенных условиях.

Обрабатывая титанистый чугун соляной кислотой, П. Шимер [71] получил мелкозернистый осадок стального цвета с металлическим блеском. Видимые под микроскопом кубические кристаллы содержали, кроме примесей (железа, марганца, фосфора, серы), 71,6% Ti и 16,9% C, т.е. соответствовали формуле карбида  $\text{TiC}_{1-x}$ .

При растворении полученного в электропечи расплава, состоящего из  $\text{WO}_3$ , железа и угля, П. Вильямс [72] получил нерастворимый в горячей соляной кислоте осадок, который состоял из двойного карбида вольфрама и железа и неизвестного в то время карбида WC, содержавшего 93,5% W и 6,1% C. По сообщению X. Муассана и М. Хоффмана [73], им удалось выделить из расплава, содержащего алюминий, молибден и углерод, карбид состава MoC.

Дж. Арнольд и А. Рид [74] разработали нередко применяемый метод выделения карбидов из сплавов и сталей путем электролитического растворения. По этому

методу из хромистых расплавов был выделен карбид хрома с 4—8,5% С в виде серебристых блестящих кристаллов. Подвергая сплав молибден — углерод с 5% С анодной обработке соляной кислотой, Т. Такей [75] выделил карбид  $\text{Mo}_2\text{C}$  и подробно исследовал его. Электролитическое выделение карбидов из легированных и нелегированных сталей по методу П. Клингера и В. Коха [76—78] позволило получить важные сведения о составе и строении простых и двойных карбидов [79—83]. Анодное растворение железа происходит в большинстве случаев в разбавленной соляной кислоте. Выделенные карбиды в некоторых случаях не стойки на воздухе. За последние годы сильно возрос список специальной литературы, посвященной этому вопросу. Следует обратить особое внимание на многочисленные работы К. Куо [84] и Т. Сато с сотрудниками [85].

Описанные методы анализа карбидных осадков чугуна и сталей представляют скорее теоретический интерес, так как на практике они не применяются для получения карбидов. Однако по методу Б. Феткенхойера<sup>1</sup> карбид титана можно выделять в промышленном масштабе, применяя минеральную кислоту.

Карбид тантала или двойной карбид тантала и ниобия можно выделить<sup>2</sup> из высокоуглеродистого сплава железа обработкой в соляной кислоте. Р. Киффер<sup>3</sup> получил твердые растворы карбида тантала и ниобия из ниобийсодержащего ферротантала. Выделенные таким образом твердые растворы отличаются высокой чистотой, т. е. не содержат графита, кислорода и азота. Стоимость изготовления карбидов по этому методу значительно ниже, чем при получении их из окислов тантала и ниобия или из порошка этих металлов.

П. Мак-Кенна [86] получал карбид тантала, вводя тантал и углерод в расплавленный алюминий и нагревая расплав до  $2000^\circ\text{C}$ . После охлаждения королек растворялся в кислоте, при этом карбид тантала выделялся в виде золотистых кристаллов. Полученный таким способом карбид по своим физическим свойствам сильно отличается от карбида, полученного науглероживанием в

---

<sup>1</sup> Патент (герм.) № 571292, 1929.

<sup>2</sup> Патент (англ.) № 457760, 1935.

<sup>3</sup> Патент (австр.) № 157947, 1938.

твердом состоянии, и особенно пригоден для изготовления металлокерамических твердых сплавов, применяемых для обработки стали. Особо чистый TiC также удастся получить из расплава железа при температуре около  $3000^{\circ}\text{C}$ <sup>1</sup> [87].

Этим же методом П. Мак-Кенна<sup>2</sup> получал твердые растворы карбидов вольфрама и титана, которые он ошибочно назвал двойными карбидами TiWC<sub>2</sub>, имеющими собственную структуру. Только из никелевого расплава можно получить твердые растворы WC—TiC любого состава. Дж. Редмонд и Е. Смит [88] получили этим методом твердые растворы TiC—TaC(NbC). Твердые растворы, полученные по методу Мак-Кенна, характеризуются низким содержанием графита, окислов и нитридов и приобрели важное значение для промышленного изготовления металлокерамических твердых сплавов в США.

## 6. Осаждение путем электролиза расплавленных солей

Во время электролиза расплавленных карбонатов при определенных условиях происходит восстановление до появления свободного углерода, образующего с присутствующими в ванне металлами соответствующие карбиды [89].

Л. Андриё и Г. Вайсс [90, 91] детально изучили возможности получения карбидов, в частности вольфрама и молибдена, электролизом расплавленных карбонатов. Трудности, возникающие при электролизе, связаны с нестабильностью некоторых карбонатов при высокой температуре и слабой растворимостью окислов металлов в расплавленных солях. При электролизе расплавов карбоната натрия и расплавов, состоящих из карбоната натрия и фторида натрия или карбоната калия и фторида калия, выделяется очень небольшое количество углерода. При электролизе карбонатов бария и лития выделяется достаточное количество углерода. Путем добавки к расплавам карбонатов эвтектических смесей BaCl<sub>2</sub>—NaCl и BaCl<sub>2</sub>—LiCl можно получить на графит-

<sup>1</sup> Патенты (США) № 2515463, 1948; 2535217, 1948.

<sup>2</sup> Патенты (США) № 2124509, 1935; № 2113353—2113356, 1937; 2515463, 1948.

товом электроде аморфный углерод чистотой 90—95% (примеси состоят из остатков солей и влаги). Чтобы связать освободившийся при электролизе углерод с металлом, необходимо повысить растворимость в ванне окислов металлов, добавив к электролиту борную кислоту в виде метабората натрия.

Для получения карбидов вольфрама и молибдена целесообразнее всего использовать расплавы, содержащие метаборат и карбонат натрия, фторид лития и трехокись вольфрама или молибдена. Электролиз производят в графитовом тигле при  $800^{\circ}\text{C}$  на установке с графитовым электродом при напряжении около 3 в и силе тока 20 а. Карбиды осаждаются в виде мелкокристаллических агломератов. Изменяя состав ванны, в частности соотношение карбонат:  $\text{WO}_3$  или  $\text{MoO}_3$ , можно изменить состав продуктов осаждения. Так, например, из ванны, содержащей  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{LiF} + 0,15\text{WO}_3$ , осаждается главным образом  $\text{W}_2\text{C}$ ; из более щелочного расплава, содержащего  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4,5\text{LiF} + 0,17$  до  $0,13\text{WO}_3$ , выделяется  $\text{WC}$ .

Карбид  $\text{Mo}_2\text{C}$  получают из ванны, содержащей  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{NaCO}_3 + 4,5\text{LiF} + 0,37$  до  $0,28\text{MoO}_3$ . Из ванны со значительно меньшим количеством молибденовой кислоты, например  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{LiF} + 0,14\text{MoO}_3$ , выделяется карбид, состав которого соответствует  $\text{MoC}$ .

Несмотря на то что до настоящего времени получение карбидов по методу Л. Андриё и Г. Вайсса ограничивалось лишь названными выше карбидами, можно с уверенностью сказать, что и другие карбиды металлов IVa—VIa групп периодической системы могут быть получены по этому методу из ванн, содержащих метаборат, карбонат, фторид и окисел. Это подтверждается тем обстоятельством, что Л. Андриё<sup>1</sup> [92] удалось осадить бориды почти всех переходных металлов из ванн аналогичных составов.

## 7. Рафинирование тугоплавких карбидов и получение плотных спеченных материалов

Карбиды, получаемые обычными методами, являются порошкообразными материалами с более или менее вы-

<sup>1</sup> Andrieux L. Diss. Univ. Paris, 1929.



соким содержанием примесей. Поэтому они не могут быть использованы для определения температуры плавления, твердости, электропроводности и других свойств. Для получения чистых препаратов, близких по составу к стехиометрическому, первичные карбиды рафинируют, стремясь получить образцы высокой плотности. Для этой цели в настоящее время применяют метод спекания, так как метод плавления вследствие крайне высокой температуры плавления и склонности карбидов к распаду можно использовать лишь в отдельных случаях.

По данным [24], из порошкообразных чистых карбидов прессуют штабики под давлением около  $200 \text{ Мн/м}^2$  ( $2000 \text{ кг/см}^2$ ). Затем их помещают в графитовую лодочку и нагревают в угольной трубчатой печи в токе водорода в течение 15 мин до  $2500\text{—}3000^\circ \text{C}$ . Засыпка штабиков порошком карбида, который действует как геттер, защищает их от науглероживания, окисления и нитридообразования. После предварительного спекания штабики, несмотря на усадку, все еще сильно пористые. Поэтому их вновь измельчают и при добавке небольшого количества неспеченного порошка карбида снова прессуют в штабики и спекают. В случае необходимости этот процесс повторяют несколько раз.

Достаточно плотные и прочные штабики подвергают окончательному спеканию прямым пропусканием тока в установке, описанной в исследовании [3], при температуре, близкой температуре плавления<sup>1</sup> [93, 94]. Так как в вакууме некоторые карбиды частично разлагаются, в качестве защитной атмосферы используют технический аргон [12—15%  $\text{N}_2$ ]. Карбиды титана, циркония и гафния, чувствительные к азоту, спекаются в атмосфере аргона высокой чистоты (99%). При крайне высоких температурах спекания в результате испарения окисных, металлических и прочих примесей происходит саморафинирование, поскольку упругость пара этих примесей выше, чем у карбидов.

Этот классический метод получения чистых карбидов и спеченных карбидных тел претерпевал неоднократные изменения. Х. Новотный и Р. Киффер [95] показали, что присадки небольших количеств металлов (наиболее под-

---

<sup>1</sup> Agte C. Diss. Techn. Hochsch. Berlin, 1931.

ходящими являются металлы группы железа) способствуют процессу спекания и позволяют получать тела высокой плотности более простым способом. Присадки кобальта, никеля, окиси кобальта, окиси никеля, карбида молибдена, окиси хрома и др. в количестве 0,2—1,5% способствуют получению образцов из сложных карбидов высокой плотности [95, 96]. Присадки образуют жидкую фазу и способствуют процессам диффузии, т. е. рафинированию карбидов металлов IVa и Va групп периодической системы. В случае неполного испарения металлов группы железа при высокой температуре их можно экстрагировать кислотами.

Небольшие количества присадочного металла можно полностью удалить испарением в высокочастотной вакуумной печи при давлении около  $13,3 \text{ н/м}^2$  (0,1 мм рт. ст.) и температуре 2000—2500°С. Используя 0,25—0,5% Со или Ni (или их окислы), Л. Фостер [97] получил беспористые тела из чистых WC, TaC и NbC. П. Чиотти [98] использовал для получения TaC значительно большие добавки железа, никеля или кобальта, которые удалялись затем испарением в вакууме при температуре 2750°С.

Обрабатывая чистые карбиды на установке горячего прессования, можно получить практически беспористый материал. При 3000°С из порошка TiC удается получить практически беспористый материал без вспомогательного металла [99—101]. Горячим прессованием можно получить также практически беспористые материалы из WC\* [102—104]. Спеканием под давлением были получены материалы из VC, NbC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [100] и UC [15, 21, 47, 105], а также из сложных карбидов.

## Карбиды отдельных металлов

Карбиды отдельных металлов, их получение и свойства будут рассмотрены не в соответствии с их значением в производстве твердых сплавов, а в последовательности их положения в периодической системе Менделеева. Вначале будут рассмотрены карбиды металлов IVa группы (титана, циркония и гафния), затем карбиды металлов Va группы (ванадия, ниобия и тантала) и, нако-

\* Патенты (герм.) № 504484, 1926; (англ.) № 294084, 1928.

нец, карбиды металлов VIa группы (хрома, молибдена и вольфрама). В конце будут кратко рассмотрены карбиды тория, урана и трансураниевых элементов. Карбиды других элементов приведены в табл. 4.

## 1. Карбид титана

### Получение

В 1887 г. при исследовании титанистого чугуна П. Шимер [71] выделил путем обработки его соляной кислотой соединение, близкое по составу к  $TiC$ . В опытах по получению металлического титана восстановлением  $TiO_2$  углеродом в дуговой печи Х. Муассан [6] наблюдал образование карбида титана, если при восстановлении присутствовал избыток углерода. В условиях опыта образовавшийся карбид титана сплавлялся в плотный кристаллический королек, содержащий графит (см. более легкоплавкую эвтектику  $TiC$  — графит, см. далее рис. 2). При восстановлении  $TiO_2$  карбидом кальция в электропечи Х. Муассан [6] получил загрязненный карбид титана.

При нагреве рутила или чистой  $TiO_2$  с углеродом в графитовом тигле до  $1900$ — $2100^\circ C$  О. Руфф [106] получил при взаимодействии в твердом состоянии мелкозернистый карбид титана. Этот способ получения порошкообразного карбида, значительно более чистого, чем при плавлении, применяют не только в лабораторных условиях, но и в промышленном масштабе.

Получение карбида титана  
в лабораторных и полупромышленных  
масштабах, а также опыты получения  
чистого карбида титана

Е. Фридерих и Л. Зиттиг [23] получили порошкообразный карбид титана нагревом смеси  $TiO_2$  с углеродом в фарфоровой или вольфрамовой трубчатой печи в токе чистого водорода при  $1700$ — $1800^\circ C$ . Если исходным материалом является не чистая  $TiO_2$ , а рутил, карбид титана содержит небольшие примеси железа, которые лег-

ко удаляются соляной кислотой. Привес препаратов при нагреве на воздухе составляет 29,9—32,9% (теоретически 33,4%).

Для получения кристаллов карбида титана правильной формы Б. Феткенхойер<sup>1</sup> подвергал смесь порошка ферротитана с углем прессованию и высокотемпературному спеканию или плавлению при 1800°С в графитовом тигле в токе водорода или в вакууме. Полученный полуфабрикат измельчали в порошок и обрабатывали горячей соляной кислотой для удаления железа или карбида железа. Содержащийся в карбиде графит удаляли промыванием и обработкой плавиковой кислотой. Конечный продукт состоял из крупных кристаллов правильной формы. Первоначально этот карбид титана предназначался для шлифования, однако вследствие отсутствия в нем кислорода и азота из него в 1930—1931 гг. был получен высококачественный твердый сплав TiC—Mo<sub>2</sub>C—Ni.

Для получения карбида титана может быть использован также метод Мак-Кенна, согласно которому карбид титана получается из смеси TiO<sub>2</sub> и углерода в расплаве железа при 3000°С \* [87].

К. Агте и К. Моерс [24] получили карбид титана полчасовым нагревом при 1700—2100°С смеси TiO<sub>2</sub> и сажи в графитовой трубчатой печи в среде осушенного чистого водорода. При этом было установлено, что присадка углерода может быть на 15—25% ниже теоретической. Остальной углерод дают углеводороды, образующиеся в результате реакции водорода с горячими стенками графитовой трубы. Путем повторного нагрева при 2500—3000°С прессованного и вновь измельченного карбида титана и последующего нагрева штабиков прямым пропусканием тока в атмосфере аргона до температуры, близкой температуре плавления, в результате испарения примесей (самоочистения) был получен чистый карбид титана.

Чистый карбид титана в поли- или монокристаллической форме можно получить методом наращивания [57, 66]; по данным [59], осаждение из смеси паров TiCl<sub>4</sub>, водорода и толуола производится на вольфрамную нить

<sup>1</sup> Патент (герм.) № 571292, 1929.

\* Патенты (США) № 2515463, 1948; 2535217, 1948.

накала при 1330—1730°С. Осаждение из смеси паров  $TiCl_4 + H_2$  на угольную нить производится при 1530—1830°С [67]. После растворения угольной нити получали трубочку из карбида титана, который, по данным химического и рентгеноструктурного анализа, содержал значительное количество металлического титана (очевидно, в твердом растворе) и по составу соответствовал формуле  $Ti_{1,1}C$ . При нагреве в глубоком вакууме при 1930—2130°С растворенный избыток металла испарялся и получали чистый карбид с 19,6% С.

И. Кемпбелл и др. [61] получили на вольфрамовой нити покрытия из карбида титана при 1300—1700°С из смеси паров  $TiCl_4$ ,  $H_2$  и углеводородов [3].

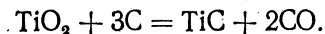
При покрытии серого чугуна по методу А. Мюнстера и др. [68—70] твердые и износостойкие осаждения образуются и при отсутствии углеводородов при 1000°С. Процесс покрытия материалов, не содержащих углерода или содержащих его в небольшом количестве, следует проводить в углеродсодержащей среде.

Здесь следует указать на ряд работ [107—110], посвященных поверхностной закалке титана и его сплавов путем обработки углеродсодержащими газами, причем носителем твердости является карбид титана.

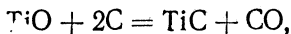
При исследовании титанистых сталей и тройной системы Fe—Ti—C также удавалось выделить  $TiC$  [84, 111—124].

Трудности получения чистого карбида титана с теоретическим содержанием углерода и все возрастающий спрос на этот продукт для изготовления твердых сплавов были причиной подробного исследования механизма реакции образования карбида титана из  $TiO_2$  и твердых науглероживающих материалов. Следует обратить особое внимание на работы Г. А. Меерсона с сотрудниками [125, 126].

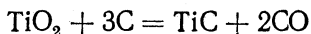
Реакция взаимодействия  $TiO_2$  с углеродом выражается уравнением



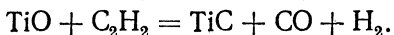
Основываясь на химических анализах и наблюдениях за изменением периодов решетки, Г. А. Меерсон установил, что реакция протекает ступенчато; последняя ступень соответствует уравнению



причем  $\text{TiO}$  и  $\text{TiC}$  образуют непрерывный ряд твердых растворов. Л. Р. Brentley и А. О. Бекман [127] на основе уравнения



определили константу равновесия по давлению пара  $\text{CO}$ . Однако Г. А. Меерсон и М. И. Липкес [126] указали на недостаточность этих определений, поскольку не принималось во внимание образование твердых растворов  $\text{TiO}$ — $\text{TiC}$ . Следует также учитывать, что при обычных условиях карбидизации, например при  $1800$ — $2000^\circ\text{C}$  в атмосфере водорода, в печи Таммана,  $\text{CO}$  является единственным газообразным участником реакции. При данных условиях нужно считаться с образованием углеводородов, преимущественно ацетилена, который может участвовать в реакции согласно уравнению



Г. А. Меерсон [125] исследовал в первую очередь влияние различных методов прокаливания на стехиометрическую смесь  $\text{TiO}_2 + 3\text{C}$ ; при карбидизации в среде водорода или  $\text{CO}$  под давлением  $0,1 \text{ Мн/м}^2$  ( $1 \text{ ат}$ ) в зависимости от температуры и продолжительности нагрева, авторы получили продукт с содержанием углерода согласно данным, приведенным в работе [3]. Важнейшим результатом был вывод, что при температурах выше  $1600^\circ\text{C}$  продолжительность нагрева оказывает решающее влияние на содержание связанного углерода, которое, однако, ниже теоретического.

Подвергая карбид титана ( $17,5\% \text{ C}_{\text{связ}}$ ) горячему прессованию с требуемым количеством сажи при  $2900^\circ\text{C}$  в среде водорода с примесью паров углеводорода, Г. А. Меерсон [125] получил спеченный карбид титана с  $19,2\% \text{ C}_{\text{связ}}$ .

В работе [126] подробно исследовано взаимодействие  $\text{TiO}_2$  с различными науглероживающими веществами (газовой и ламповой сажей, сахарным углем) при  $1700$ — $1900^\circ\text{C}$  и вновь установлено влияние продолжительности нагрева. Длительная выдержка при температуре карбидизации приводила к обезуглероживанию. Наилучшие результаты получаются при быстром нагреве реакционной смеси до  $1900^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением. Более длительная выдержка снова приводит к

обезуглероживанию [3]. Это явление можно объяснить с точки зрения термодинамики.

Е. Юнкер [128] также исследовал процесс восстановления  $TiO_2$  твердым углеродом. При температуре выше  $870^\circ C$  образуется сначала низший окисел и только при  $1600^\circ C$  — карбид титана. Е. П. Белякова и др. [129] исследовали эту реакцию в зависимости от температуры, измеряя периоды решетки, образующегося твердого раствора  $TiC—TiO—TiN$ . Авторы [27, 28, 130], измеряя давление  $CO$ , исследовали промежуточные стадии реакции образования карбидов. Согласно данным [131], при взаимодействии  $TiO_2$ ,  $TiO$  или  $Ti$  с  $CO$  образуются твердые растворы  $TiC—TiO$  различных составов.

Взаимодействие двуокиси титана с углеродом можно форсировать, применяя вакуум или, что еще лучше, соответствующий растворитель для образующегося титана или  $TiC$ . В. Баукло и Р. Дуррер [132] считают, что наиболее пригодным является железо; при восстановлении смеси, состоящей из  $TiO_2$ , графита и железного порошка, при температуре  $1200^\circ C$  через 2,5 ч кислород почти полностью удаляется.

Трудности получения твердых сплавов на основе  $WC—TiC$  при применении кислородсодержащего карбида титана побудили Г. А. Меерсона, Г. Л. Зверева и Б. Е. Осиновскую [133] провести карбидизацию  $TiO_2$  с сажей в вакууме; этот метод был еще в 1910 г. использован М. Хантером [134] и введен в практику П. Шварцкопфом с сотрудниками в 1930 г. В предыдущих исследованиях Г. А. Меерсон [135] показал, что технические карбиды титана являются смесями твердых растворов  $TiC$ ,  $TiO$  и  $TiN$  и при обычных условиях карбидизации в угольной трубчатой печи в токе водорода исключительно трудно получить чистый (не содержащий графита, кислорода и азота) продукт с теоретическим содержанием углерода.

Двуокись титана (98,78%  $TiO_2$ , 0,30%  $SiO_2$ , 0,10%  $Fe_2O_3$ , 0,22%  $SO_4$ , 0,19% влаги) тщательно смешивали с сажей (0,017% S, 0,25% влаги, 0% золы), прессовали в небольшие брикеты и карбидизировали в вакуумной угольной трубчатой печи при различных относительно низких температурах.

Содержание свободного углерода в карбидах титана при вакуумной карбидизации оказалось существенно вы-

ше, чем при карбидизации в атмосфере водорода. Продолжая исследования в этом направлении, Г. А. Меерсон и О. Е. Крейн [136] рассчитали параметры равновесия для происходящих реакций. Результаты Г. А. Меерсона при получении карбида титана из  $TiO_2$  и углерода подтверждаются новейшими исследованиями японских ученых [137].

В производстве беспористых твердых сплавов на основе  $WC - TiC$  важную роль играет кобальтовая связка, присутствующая при спекании в виде жидкой фазы. Поры спекаемых тел могут быть полностью заполнены лишь при хорошей смачиваемости мелких карбидных частиц жидкой фазой во время спекания. На этом основан метод испытания Г. А. Меерсона [133] для оценки различных сортов карбида титана по чистоте и применимости. Брикетты из карбида титана нагревают до  $1550^\circ C$  в угольных формах вместе с кобальтом в атмосфере водорода. При этом брикетты из карбида, полученного карбидизацией в угольной трубчатой печи, смачиваются только по поверхности, тогда как брикетты из карбида титана, полученного вакуумной карбидизацией, пропитываются насквозь. Образцы из карбида, содержащего кислород, вообще не смачиваются кобальтом. У брикеттов, полностью пропитанных кобальтом, уже во время пропитки наблюдаются рост зерна и значительная усадка. Подобные хорошо смачивающиеся карбиды особенно пригодны для изготовления твердых сплавов.

Поскольку  $TiC$ ,  $TiO$  и  $TiN$  образуют твердые растворы, можно думать, что рентгенографическое исследование позволит определить структуру загрязненных карбидов титана. Х. Крайнер и К. Конопицкий [138] получили карбиды титана из  $TiO_2$  и сажи при разных температурах и нашли, что период решетки находится в почти линейной зависимости от содержания связанного углерода; период решетки  $TiC$  ( $0,4319 \text{ нм}^*$ ), полученный экстраполяцией, хорошо совпадает с литературными данными [139]. Таким образом, определение периодов решеток твердых растворов  $TiC - TiO$  позволяет быстро установить содержание связанного углерода. Так как составы исследованных сплавов в тройной системе  $Ti - C - O$  лежат на линии (или вблизи) квазибинарного сечения

---

\*  $1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA}$ .

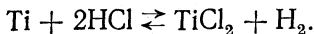


TiC—TiO, можно предположить, что технические карбиды титана являются твердым раствором TiC—TiO.

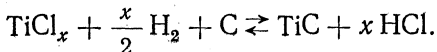
Поскольку кислород и карбид титана, содержащий графит, ухудшают свойства твердых сплавов на основе WC — TiC, было предложено получать чистый карбид титана не из TiO<sub>2</sub>, а из TiN\*. Кроме того, для получения чистого TiC пригодны такие исходные материалы, как порошки металлического титана или гидрида титана.

Вопрос об азоте в карбиде титана мало исследован. TiN (стр. 276), так же как и TiO, образует с TiC твердые растворы; при промышленном получении твердых сплавов, т. е. когда рабочая атмосфера не может быть абсолютно свободна от азота, в готовом продукте всегда присутствует азот, в частности в сплавах, содержащих карбид титана [140].

На основании наблюдений Г. Хюттига и К. Седлачека [141] об ускоряющем воздействии малых добавок хлора на скорость восстановления окислов железа возникло предположение о возможности ускорить процессы восстановления и карбидизации TiO<sub>2</sub> путем добавок хлорсодержащих веществ, например HCl, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> и др. При карбидизации TiO<sub>2</sub> с сажей в различных условиях [вакуум 133,3 н/м<sup>2</sup> (1 мм рт. ст.), водород при давлении 5332 н/м<sup>2</sup> (40 мм рт. ст.), водород при 10°С, насыщенный CCl<sub>4</sub> при давлении 5332 н/м<sup>2</sup> (40 мм рт. ст.)] Г. Хюттиг и В. Фаттингер [25, 26] действительно получили в присутствии CCl<sub>4</sub> карбид титана со значительно большим содержанием связанного углерода, чем при карбидизации в вакууме или в атмосфере водорода [3]. При высокой температуре органические соединения хлора распадаются и может протекать реакция



В присутствии углерода и водорода при высоких температурах (см. метод наращивания) происходит распад



При низких температурах происходит обратная реакция, поэтому охлаждение следует производить в атмосфере, свободной от хлористого водорода. Из практики известно, что содержание связанного углерода можно

\* Патент (герм.) № 733318, 1943.

увеличить многократной карбидизацией. Обработывая свободный от графита  $TiC$  с 17,3%  $C_{связ}$  метансодержащим водородом, полученным пропуском водорода через нагретый слой угля [3] и содержащим пары хлороформа, и продолжая дальнейшую карбидизацию, Г. Ф. Хюттигу и В. Фаттингеру удалось получить карбид титана с 18,6%  $C_{связ}$ .

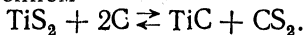
Карбидизация в течение 80 мин при высокой температуре (2300°С) в газовой смеси водорода и хлороформа (8:1), проходящей через нагретый слой угля и карбида титана [3], позволяет почти полностью разложить стабильный твердый раствор  $TiC-TiO$  и получить препарат с 19,7%  $C_{связ}$  и с 0,36%  $C_{своб}$ .

По данным Д. Шулера<sup>1</sup>, повторной карбидизацией (19,2%  $C_{связ}$  и 0,13%  $C_{своб}$ ) при добавке 9% поливинилхлорида можно получить препарат  $TiC$  с 19,55%  $C_{связ}$  и 0,8%  $C_{своб}$  (температура карбидизации 2000°С, выдержка 3 мин).

Согласно принципу Хедвалла, твердое вещество в процессе превращения обладает повышенной реакционной активностью [142]. Г. Хюттиг и К. Кола [143] предложили использовать это явление при карбидизации  $TiO_2$  твердым углеродом. Существуют две модификации  $TiO_2$ : анатаз и рутил, причем анатаз в зависимости от способа получения при температуре около 1000°С монотропно переходит в рутил. При одновременном проведении науглероживания  $TiO_2$  и превращения анатаз-рутил можно получить препараты  $TiC$  с более высоким содержанием связанного углерода. Опыты по карбидизации в атмосфере абсолютно сухого водорода в графитовой трубчатой печи показали, что из препаратов анатаза образуется карбид титана с более высоким содержанием связанного углерода, чем из препаратов рутила.

Комбинируя превращение анатаз — рутил с методом Г. Ф. Хюттига и В. Фаттингера (использование хлороформа как науглероживающего и разрыхляющего газа), можно получить препараты  $TiC$  с содержанием связанного углерода вплоть до 20,03%, что практически равно теоретическому содержанию углерода.

Д. Шулер пытался получить чистый карбид титана взаимодействием сульфида титана с углеродом в соответствии с уравнением



<sup>1</sup> Schuler D. Diss. Techn. Hochsch. Zürich, 1952.

При температуре  $2000^{\circ}\text{C}$  и выдержке 3 мин образовался практически свободный от серы карбид титана с  $19,9\% \text{C}_{\text{связ}}$  и  $0,04\% \text{C}_{\text{своб}}$ .

Все данные по производству  $\text{TiC}$  с максимально возможным содержанием углерода, дополненные результатами собственных исследований, в частности по применению поливинилхлорида, собраны в обстоятельной работе Д. Шулера. Получение  $\text{TiC}$  с теоретическим содержанием углерода вызывает значительные трудности и при применении описанных выше мер для ускорения процесса. Удастся, правда, несколько сократить продолжительность процесса по сравнению с промышленной карбидизацией [143]. Трудности, связанные с получением карбида титана из  $\text{TiO}_2$ , можно обойти, применяя вместо окиси чистый металлический титан (йодидный титан, титановую губку, гидрид титана) и взаимодействие  $\text{TiO}_2$  с чистым углеродом в твердом состоянии [144], а также дуговую плавку. При исследовании системы титан — углерод И. Кадофф и Дж. Нильсен [9, 10] получали препараты из смеси йодидного титана и сажи дуговой плавкой. При этом образуется карбид титана весьма высокой плотности с содержанием более  $19,9\% \text{C}_{\text{связ}}$  при отсутствии кислорода и азота.

Скорость диффузии углерода в титан и энергию активации этого процесса определили Г. В. Самсонов и В. П. Латышева [145]. Этому вопросу посвящена также работа [146].

## Промышленное получение карбида титана

Для промышленного производства карбида титана служит почти исключительно чистая двуокись титана примерно следующего состава:  $99,8\% \text{TiO}_2$ ,  $0,06\% \text{S}$ ,  $0,05\% \text{P}$  или  $98,8\% \text{TiO}_2$ ,  $0,1\% \text{SiO}_2$ ,  $0,05\% \text{Fe}$ ,  $0,1\% \text{S}$  и  $0,1\% \text{P}$ . Незначительные количества примесей не вредят, так как при высоких температурах карбидизации они большей частью улетучиваются. В будущем при получении металлического титана в промышленном масштабе для производства карбида титана можно будет использовать отходы металла, которые при слабом науглероживании становятся хрупкими и легко измельчаются в порошок.

Если исходным материалом является двуокись титана, то смесь из 68,5%  $TiO_2$  и 31,5% сажи или тонкого чистого графита подвергают продолжительному и тщательному смешению (мокрому или сухому) в смесителях или мельницах. При использовании воды пастообразную массу необходимо хорошо просушить, так как при карбидизации остатки влаги способствуют обезуглероживанию. Карбидизация проводится в атмосфере водорода в угольных трубчатых печах сопротивления или в собственной защитной атмосфере в вертикальных трехфазных криптоловых печах. При получении карбида титана следует отдать предпочтение высокочастотным вакуумным печам.

При карбидизации в угольных трубчатых печах сопротивления в атмосфере водорода [140] необходимо применять чистый, сухой и свободный от азота газ. Исходную смесь обычно прессуют в блоки, которые в графитовых лодочках непрерывно продвигают через печь при температуре около  $2250^\circ C$ . Полученный продукт тщательно измельчают. Просеянный карбид содержит 20,0—20,5% C, из которых 1,5—2% находятся в виде графита.

Высокопроизводительной печью для промышленного получения карбида является трехфазная угольная трубчатая печь [3]. На этой печи можно работать без водорода, так как образующаяся при реакции окись углерода уходит вверх и создает защитную атмосферу. В остальном процесс аналогичен описанному выше. Смесь  $TiO_2$  с сажей прессуют в бумажных мешках; брикеты загружают в печь с добавкой графитовой крупки, которая предохраняет брикеты от припекания к горячим стенкам печи. Температура карбидизации  $2300—2700^\circ C$ . Достижение высоких температур при данной конструкции печи не вызывает трудностей. Карбид титана образуется в виде однородных светло-серых кусков при непрерывной выгрузке из печи. Хорошо зарекомендовала себя также вертикальная угольная трубчатая печь сопротивления аналогичного принципа действия.

По данным [147], при карбидизации смеси из  $TiO_2$  и углерода в однофазной дуговой печи периодического действия получают неоднородный частично оплавленный продукт, из которого можно выделить карбид титана с 19—19,5%  $C_{связ}$  и 0,2—0,5%  $C_{своб}$ .

Исследование [148] показало, что при вакуумной карбидизации смесь  $TiO_2$  с сажей прессуется под давлением около  $150 \text{ Мн/м}^2$  ( $1500 \text{ кг/см}^2$ ) в блоки размером  $15 \times 6,5 \times 2,5 \text{ см}$ . Из-за плохой прессуемости смеси блоки имеют многочисленные трещины, что, однако, не является недостатком, так как через них улетучиваются газы. Блоки помещают в графитовый тигель [3] и закрывают графитовой крышкой с отверстиями, предназначенными для выхода газов и измерения температуры. Этот тигель вставляют в тигель из силиманита и для теплоизоляции заполняют зазор между стенками графитовым порошком. Тигель окружен высокочастотной катушкой. Все это заключено в газонепроницаемый, нередко водоохлаждаемый кожух, снабженный вводами, смотровыми окошками и вакуумными насадками. Разрежение создается ротационным масляным насосом. Температура измеряется оптическим пирометром. Реакция начинается при  $800^\circ \text{C}$  и быстро развивается при  $1200\text{—}1400^\circ \text{C}$ . Максимальное давление  $5332 \text{ н/м}^2$  ( $40 \text{ мм рт. ст.}$ ) наблюдается при  $1300^\circ \text{C}$ ; при  $1600\text{—}1650^\circ \text{C}$  реакция заканчивается, т. е. прекращается выделение газов. Последние следы окисла удаляются, однако лишь при получасовой выдержке при  $1900\text{—}1950^\circ \text{C}$ , причем давление снижается до  $533,2 \text{ н/м}^2$  ( $4 \text{ мм рт. ст.}$ ). Получаемые куски карбида, которые измельчают в щековых дробилках и мельницах, а затем просеивают, содержат  $19,5\text{—}20,3\% \text{ C}_{\text{общ}}$ ,  $0,1\text{—}0,8\% \text{ C}_{\text{своб}}$  и  $79,5\text{—}80,2\% \text{ Ti}$ .

Интересная установка для непрерывной карбидизации окислов металлов, в частности для получения карбида титана, разработана К. Бальхаузенем. Два горизонтально расположенных графитовых вала находятся на небольшом расстоянии один от другого и вращаются в противоположных направлениях. Они опираются на тяжелые графитовые и медные подшипники и подключены к источнику тока мощностью  $100 \text{ кВт}$  и напряжением  $10 \text{ в}$ . Валки помещены в газонепроницаемый стальной кожух, в верхней части которого находится загрузочное устройство. В нижней части стального кожуха имеется водоохлаждаемое разгрузочное приспособление для выгрузки карбида. Образующаяся в процессе карбидизации окись углерода отводится через вытяжную трубу и сжигается.

Процесс карбидизации проходит следующим образом: смесь с сажей попадает через загрузочное устройство непосредственно в пространство между валками и замыкает электрическую цепь между ними; при этом смесь нагревается до 1400—1700° С. Вследствие встречного вращения валков порошок под небольшим давлением непрерывно прессуется. Карбидизированная смесь, пройдя через валки, превращается в куски, которые попадают в разгрузочное устройство, обеспечивающее непрерывную выгрузку готового продукта в атмосфере защитного газа.

В отличие от других печей, тонкие слои шихты нагреваются здесь относительно быстро, обеспечивая весьма высокую производительность установки К. Бальхаузена [149]. Она весьма удобна для получения первичного карбида титана, который подвергается затем вторичной карбидизации в вакуумных или угольных трубчатых печах сопротивления. Производство первичного карбида титана в больших количествах возможно и в печах большой емкости, применяемых для получения карбида кремния.

Если карбид титана, полученный любым из описанных способов, содержит недостаточное количество связанного углерода, необходимо повторить весь процесс карбидизации с новыми добавками сажи. При избытке свободного углерода при повторной карбидизации добавляют  $TiO_2$  или обезуглероженный  $TiC$ . По данным [150], первичный карбид можно измельчить и удалить свободный углерод отмучиванием.

Карбид титана можно рафинировать по методу К. Агте и К. Моерса [24]. Порошок карбида титана прессуют в толстые штабики, которые подвергают кратковременному нагреву непосредственным пропусканием тока до весьма высокой температуры в атмосфере водорода; при этом примеси частично испаряются. В случае необходимости штабики измельчают и операцию повторяют.

Рафинирование карбида титана возможно также путем образования твердых растворов с другими карбидами (см. стр. 160).

Второй карбид добавляют в количестве, действующем лишь как катализатор. Рекомендуются присадки 0,5% карбида молибдена.

Согласно патенту США<sup>1</sup>, к смеси  $TiO_2$  с сажей добавляют 0,6—1%  $Cr_2O_3$ . Конечный, хорошо кристаллизующийся карбид содержит менее 0,2%  $C_{своб}$  и обладает более высокой твердостью, чем карбид титана, полученный обычным путем.

Производство компактного карбида титана прессованием и спеканием, а также спеканием под давлением описано многими авторами [99, 104, 151—157].

### Система титан — углерод

В системе  $Ti - C$  (см. рис. 2) существует лишь монокарбид титана с кубической гранецентрированной решеткой (В1), кристаллизующейся по типу каменной соли.

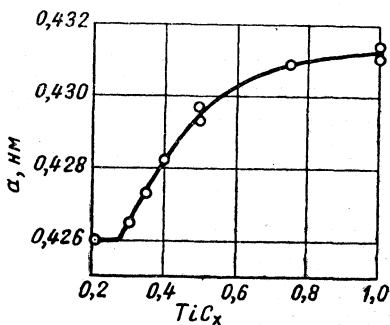


Рис. 1. Периоды решетки  $TiC$ -фазы

рентгенографических исследований весьма тщательно приготовленных образцов из чистого карбида титана<sup>2</sup>. Область  $TiC$ -фазы весьма широкая: от  $TiC_{1,0}$  до  $TiC_{0,22}$  (для малых содержаний углерода речь идет о твердых растворах вычитания). При  $TiC_{0,2}$  появляются линии, соответствующие титановой фазе, но лишь при  $TiC_{0,05}$  наблюдается наличие чистого титана. При  $TiC_{0,1}$  еще имеются интерференционные линии фазы карбида титана. Таким образом, область растворимости углерода в титане прости-

ли. Согласно сообщению [158], обнаружено соединение  $Ti_2C$ , аналогичное  $W_2C$  ( $Mo_2C$ ), с компактной гексагональной решеткой. В. Бургерс и Дж. Базарт [67] полагают более вероятным растворение титана в  $TiC$ .

П. Эрлих с сотрудниками [159] приводит более точные данные для этой системы, полученные в результате

<sup>1</sup> Патент (США) № 2491410, 1945.

<sup>2</sup> Препараты получены спеканием. Исходным материалом являлся чистый листовый титан (99,9%  $Ti$ ), после слабого науглероживания он охрупчивался и легко измельчался. Карбидизирующим веществом являлась беззольная дегазированная при  $2000^\circ C$  ацетиленовая сажа. Карбидизацию проводили в небольших непосредственно нагреваемых лодочках из листового вольфрама в высоком вакууме.

рается примерно до  $Ti_{0,08}$ . На рис. 1 показано изменение периодов решетки в  $TiC$ -фазе. Образцы составов  $TiC_{1,5}$  и  $TiC_{2,0}$  не обнаруживают изменения периодов решеток; таким образом, верхний предел фазы отвечает составу  $TiC_{1,0}$ . Образцы, более богатые углеродом, представляют собой смесь карбида титана и свободного углерода и отличаются более темным внешним видом. В отличие от  $TiO$  и  $TiN$ , у  $TiC_{1,0}$  вакансии решетки практически полностью замещены. Пикнометрические значения для бедных углеродом образцов хорошо согласуются с расчетными для твердых растворов вычитания. Полученные значения молярных объемов в пределах  $TiC$ -фазы значительно ниже аддитивных. Для  $TiC_{1,0}$  отклонение составляет  $1,8 \text{ см}^3$ .

И. Кадофф и Дж. Нильсен [9] провели рентгенографическое, металлографическое и термическое исследование системы; образцы, практически свободные от кислорода, были получены дуговой плавкой из йодидного титана и чистого углерода. Диаграмма состояния системы титан — углерод показана на рис. 2. По исследованиям [159—162] нижний предел области  $TiC$ -фазы составляет 22% (ат.). Согласно данным [10], период решетки чистого  $TiC$ , полученного дуговой плавкой, равен  $0,43316 \text{ нм}$ . Это значение превосходит все известные в литературе данные (например,  $0,4238 \text{ нм}$  [160]). Поэтому кривая зависимости периода решетки от содержания углерода расположена несколько выше, чем кривая Эрлиха на рис. 1. Можно думать, что литературные данные перио-

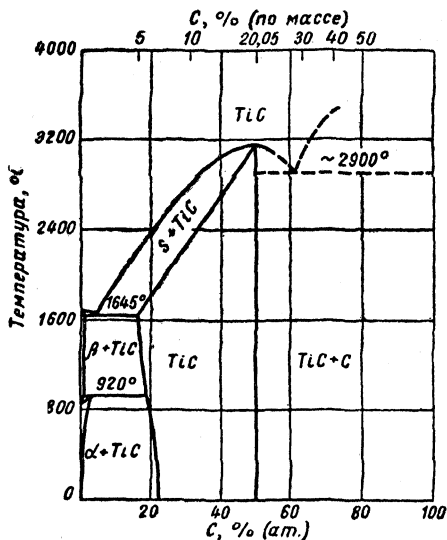


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $Ti-C$



дов решетки TiC, полученного спеканием в твердом состоянии, относятся к многокомпонентной системе Ti—C—O—(N) [138, 163], тогда как у образцов, полученных дуговой плавкой чистых исходных материалов, речь идет о двухкомпонентной системе Ti—C. Поэтому диаграмма И. Кадоффа и Дж. Нильсена, со стороны металла скорректирована согласно данным Р. Биккердайка и Г. Хьюгса [164]: вместо перитектики при 1750°С вписана эвтектика при 1645±8°С при 4,39% (ат.) С. Температура плавления богатых титаном образцов, полученных также из йодидного титана, составляет 1667±8°С, что хорошо согласуется с литературными данными. Более высокие температуры плавления связаны, по-видимому, с определенным поглощением азота.

Растворимость углерода в  $\alpha$ - или  $\beta$ -титане, а также влияние на температуру превращения и прочностные свойства, исследовались многими авторами [165—170]. Согласно последним сообщениям Р. Л. Биккердайка и Г. Хьюгса, растворимость в  $\beta$ -титане составляет 0,55% (ат.) С при 1645°С. Растворимость в  $\alpha$ -титане быстро уменьшается при падении температуры.

Наблюдения Р. Киффера<sup>1</sup> показали, что углерод понижает температуру плавления TiC (ср. аналогичное положение в системе Zr—C). Е. Стовер [171] подтвердил это положение, определив эвтектическую структуру сплавов, содержащих более 50% (ат.) С. Исследуя трехкомпонентную систему Ti—W—C, Х. Новотный и др. [172] установили температуру эвтектики около 2900°С.

## Свойства<sup>2</sup>

Карбид титана с химической формулой TiC с 20,05% С представляет собой в твердом состоянии светло-серый металлический порошок, химически устойчивый и почти не поддающийся действию соляной и серной кислот; в смеси азотной и плавиковой кислот он легко растворяется, причем свободный углерод (графит) при этом не растворяется. TiC растворяется также в щелочных окисляющих расплавах. В азотсодержащей атмос-

<sup>1</sup> Неопубликованные работы, 1930—1934, 1943—1944 и 1947—1949 гг.

<sup>2</sup> Gmelins-Handbuch d. anorg. Chemie, System Nr. 41, Titan, Varlag Chemie, Weinheim, 1951, S. 361—366.

## Свойства карбидов титана (20,05% С)

Свойства	Данные <sup>1</sup>	Литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Кубическая гранецентрированная В1	[66]
Период решетки, нм (см. рис. 1) . . . . .	0,43316 [10]	[9, 35, 66, 67, 70, 95, 96, 115, 138, 144, 145, 159, 160, 172, 186, 189—208]
Плотность, г/см <sup>3</sup> :		
расчетная . . . . .	4,939	[104, 152, 153, 209—211]
экспериментальная . . . . .	4,93	[159]
Микротвердость [500 мн (50 Г)], Мн/м <sup>2</sup> (кг/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	32000 (3200) [104]	[10, 23, 70, 200, 202, 212—218]
Хрупкость . . . . .	—	[155, 218, 219]
Модуль упругости, Мн/м <sup>2</sup> (кг/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	322000 (32200) [220]	[216]
Прочность при сжатии . . . . .	—	[221]
Сжимаемость, см <sup>2</sup> /кг . . . . .	$4,7 \cdot 10^{-7}$	[222]
Предел прочности при изгибе, Мн/м <sup>2</sup> (кг/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	280—400 (28—40) [210]	[211]
Жаропрочность, термостойкость . . . . .	—	[152, 181]
Температура плавления, °С . . . . .	$3160 \pm 100$ [23]	[223, 224]
Точка кипения, °С . . . . .	4300	[225]
Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	7,42 [152]	[152, 216, 226, 227, 256]
Теплопроводность, вт/(м · град) [кал/(см · сек · град)] . . . . .	21 (0,05)	[228]
Удельная теплоемкость, дж/(моль · град) [кал/(моль · град)] . . . . .	32 (7,987)	[229]

Свойства	Данные <sup>1</sup>	Литература
Термодинамические данные — $\Delta H_{298, \text{кДж/моль}}$ (ккал/моль) . . . . .	184,8 [43,9] [230]	[7, 176, 209, 229—235]
Удельное электросопротивление, $\text{мком} \cdot \text{см}$ . . . . .	68 [236]	[23, 34, 59, 99, 186, 201, 228, 237, 238, 253—255]
Сверхпроводимость на $1^\circ \text{K}$ . . . . .	1,15 [239]	[201, 240, 241]
Постоянная Холла . . . . .	—6,7 [255]	[254]
Термоэлектродвижущая сила . . . . .	—	[242, 252, 255]
Электронная эмиссия . . . . .	—	[238, 243—245]
Рентгеновский спектр . . . . .	—	[246, 247]
Общее излучение . . . . .	—	[248]
Магнитная восприимчивость . . . . .	+5,7 [257]	[201, 249, 250, 255]
Рекристаллизация . . . . .	—	[251]
Структура . . . . .	—	[9, 10, 70, 100, 116, 170, 206, 211]

<sup>1</sup> Приведены наиболее надежные значения.

фере при  $1500^\circ \text{C}$  образуется нитрид, под действием хлора при высоких температурах — хлориды или оксихлориды, под действием фтора — фторуглеродные соединения [173].

Карбид титана, полученный методом наращивания, разлагается в вакууме при температуре выше  $1000^\circ \text{C}$ , при этом освобождается значительное количество водорода. В атмосфере  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  при высокой температуре карбид распадается, образуя  $\text{TiO}_2$ . Азот, водород и окись углерода почти не реагируют [174, 175].

Х. Боосс [176] провел весьма обстоятельные исследования влияния различных газов на  $\text{TiC}$  и сделал расчеты термодинамической устойчивости. В целях примене-

ния карбида титана в качестве основы жаропрочных материалов были проведены подробные исследованияokaлиностойкости [70, 100, 177—188].

Г. В. Самсонов с сотрудниками [157] исследовали стойкость тиглей из карбида титана по отношению к металлическим расплавам. В табл. 5 приведены свойства карбида титана.

## Применение

В настоящее время карбид титана наряду с карбидом вольфрама является важнейшим исходным материалом в производстве металлокерамических твердых сплавов. Твердые сплавы для обработки стали, т. е. применяемые для обработки материалов, дающих сливную стружку, а также весьма твердые и износостойкие, но хрупкие сплавы для прецизионного сверления содержат наряду с карбидом вольфрама и кобальтом до 60% карбида титана. Кроме того, все большее значение приобретают металлокерамические твердые сплавы на основе TiC (70—90%), не содержащие карбида вольфрама, они конкурируют с режущей керамикой. В последнее время разрабатываются также высокожаропрочные и окалиностойкие твердые сплавы на основе карбида титана с кобальтовой или хромоникелевой связкой.

Применение карбида титана в качестве электродов дуговых ламп<sup>1</sup>, защитных обшивок электродов сопротивления<sup>2</sup> и материала для тиглей [258] — сейчас уже пройденный этап. Использование TiC в качестве раскислителя и опоры для электродов при стыковой сварке также не приобрело значения. Аноды из TiC при электролитическом получении титана не привели к созданию эффективного метода [259]. Представляет интерес применение карбида титана в качестве размольного тела при измельчении алюминия [260, 261].

В последнее время карбид титана с большим успехом применяют для изготовления лодочек, в которых испаряется алюминий.

Карбид титана и сложные соединения TiC — ZrB<sub>2</sub> хорошо зарекомендовали себя в качестве электродного

<sup>1</sup> Патенты (герм.) № 231231, 1910; 234466, 1910; (англ.) № 13381, 1905.

<sup>2</sup> Патент (англ.) № 20810, 1904.

материала при современном электролизе алюминия и рафинировании.

В настоящее время еще не представляется возможным сделать окончательные выводы о пригодности карбида титана в качестве износостойких покрытий на стали и чугуне, а также на титане и его сплавах.

## 2. Карбид циркония

### Получение

При восстановлении циркононой руды углеродом в электрической дуге Л. Труст [7] получил расплавленный пропитанный графитом продукт, который он определил как карбид циркония  $ZrC$ . Х. Муассан [6] получил в дуговой печи, независимо от соотношения  $ZrO_2 : C$ , расплавленный карбид  $ZrC$ . Избыточный углерод выделялся при охлаждении в виде графита. Л. Рено<sup>1</sup> и Е. Веденкин [262] получили карбид циркония аналогичным путем из циркононой руды с добавкой извести.

Для получения тонкого порошка карбида циркония О. Руфф [263] нагревал двуокись циркония с углеродом в графитовом тигле до  $1900—2100^\circ C$ . Е. Фридерих и Л. Зиттиг [23] получили карбид циркония из  $ZrO_2$  и углерода в вольфрамовой трубчатой печи в атмосфере водорода при температуре около  $1900^\circ C$ ; при прокаливании полученного препарата на воздухе привес составлял 20% (расчетный 19,4%). При этом, как и в случае гидроксида циркония, появлялось пламя, что указывает на незначительное содержание в карбиде водорода.

К. Агте и К. Моерс [24] получили карбид циркония из весьма чистой  $ZrO_2$  и углерода в графитовой трубчатой печи. Так же как и у карбида титана, наблюдается склонность карбида циркония при плавлении поглощать углерод, причем температура плавления снижается с  $3530$  до  $2430^\circ C$ . При охлаждении углерод выделяется.

При нагреве в вакууме смеси из  $ZrO_2$  и сажи при  $1950^\circ C$  Г. А. Меерсон и Г. В. Самсонов [30] получили  $ZrC$ , почти свободный от кислорода. Механизм этого взаимодействия исследовали В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт и

<sup>1</sup> Reno L. Diss. Univ. Paris, 1900

В. А. Эпельбаум [29], а также Г. В. Самсонов [27] путем измерения давления СО. Вакуумную карбидизацию применял также М. Т. Томбрел [35].

Г. В. Самсонов и Н. С. Розина [36] получили углеродистые сплавы циркония по всему диапазону системы вакуумной карбидизацией металлического циркония в угольной трубчатой печи при температуре 1500—1900°С.

Г. В. Самсонов и В. П. Латышева [145] определили скорость диффузии углерода в цирконий и энергию активации этой реакции.

При исследовании системы Х. Новотный и др. [37, 264] подвергали смесь из компонентов горячему прессованию. После нагрева при 1400°С в среде аргона были получены почти беспористые находящиеся в полном равновесии сплавы.

Методом наращивания карбид циркония можно получить в весьма чистом виде [57, 59, 67, 265]. Разлагая смесь  $ZrCl_4 + H_2$  в присутствии СО,  $CH_4$ , толуола и других летучих углеводородов, можно получить поли- и монокристаллические отложения на вольфрамовой проволоке, нагретой до 1100—1500°С.

По данным [67],  $ZrCl_4$  при температуре выше 1400°С разлагается на угольной нити в вакууме и образуется  $ZrC$ . Осаждающийся в виде трубочки карбид  $Zr_{1,3}C$  содержит, однако, значительное количество свободного циркония, из чего авторы делают вывод о растворимости циркония в карбиде циркония. При нагреве в высоком вакууме до 1200—1300°С избыточный металл улетучивается и образуется карбид с нормальным периодом решетки.

При взаимодействии циркония с СО или  $CO_2$  уже при 600—800°С наряду с  $ZrO_2$  образуется  $ZrC$  [266].

И. Кемпбелл [61] получил на вольфрамовой нити покрытия из карбида циркония разложением смеси  $ZrCl_4 + H_2$  в присутствии углеводородов при 1700—2400°С на аппаратуре, описанной в исследовании [3].

В сплавах железо — цирконий — углерод также был обнаружен карбид  $ZrC$  [267].

В производственном масштабе карбид циркония получают карбидизацией чистой двуокиси циркония с сажей или сахарным углем при относительно высоких температурах (1800—2400°С), а также карбидизацией порошка металлического циркония или гидрида цирко-

ния при 1400—1600° С. Карбидизация двуокиси циркония связана с теми же трудностями, что и получение карбида титана. Вследствие образования стабильных твердых растворов  $ZrC$ — $ZrO$ — $ZrN$  с трудом удается получить чистый продукт, свободный от азота и кислорода.

Из тщательно приготовленной смеси 78,75%  $ZrO_2$ , обожженной при высокой температуре, 21,25% сахарного угля и подвергнутой карбидизации в угольных лодочках в угольной трубчатой печи сопротивления при 2400° С, получают карбид циркония, содержащий 11,3%  $C_{связ}$  (11,64%  $C_{теор}$ ), следы  $C_{своб}$  и 88,32%  $Zr$  [140].

Р. Киффер [268] получил карбид циркония в полужаводских условиях предварительной карбидизацией весьма чистой  $ZrO_2$  в графитовом тигле высокочастотного нагрева при 1800° С и окончательной карбидизацией (вторая стадия) измельченного продукта с присадкой углерода в вакуумной угольной трубчатой печи при 1700° С. Карбид циркония содержал 11,8% С, в том числе 0,5%  $C_{своб}$ . Путем спекания под давлением порошка при 2200° С можно получить карбид почти с теоретическим содержанием углерода. Для этой цели целесообразно добавлять хлорсодержащие вещества в карбидизирующий газ по методу Г. Хюттига и В. Фаттингера [25].

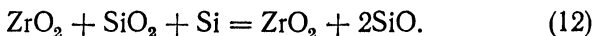
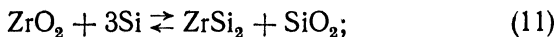
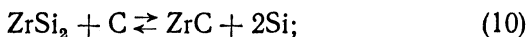
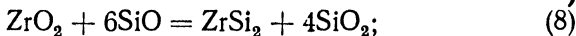
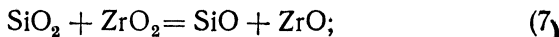
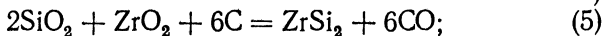
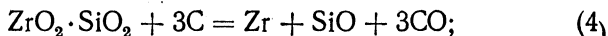
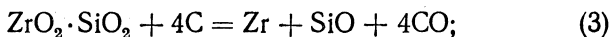
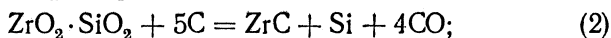
Большие количества технически чистого карбида циркония получают по методу В. Кролля [269] сплавлением циркононой руды с углем в дуговой печи. Этот сырой карбид, содержащий в большинстве случаев кремний, применяют преимущественно для получения четыреххлористого циркония, используемого для изготовления циркониевой губки. Из чистой или технически чистой двуокиси циркония получают карбид циркония для производства твердых сплавов. Этот метод может быть использован и для изготовления других карбидов, поэтому он будет рассмотрен более подробно.

Обычно печь работает при напряжении около 100 в и средней силе тока 2500 а. Восстановителем служит исключительно графит (в виде отходов от перегоревших тиглей и электродов). Может быть использован также малозольный кокс, особенно если зола содержит небольшое количество  $Al_2O_3$ .

Шихта состоит из смеси неизмельченного цирконового песка (содержащего около 67%  $ZrO_2$ ) и порошка графита с размером частиц 0,84 мм. Образцы с низким содержанием углерода содержат значительное количество окиси циркония, остающейся в продукте при последующем хлорировании.

Было установлено, что кремний можно почти полностью удалить, если добавлять новые порции смеси через определенные промежутки времени.

Восстановление силиката циркония углем протекает, согласно данным В. Кролля, по реакциям:



Первые четыре реакции показывают влияние снижения добавок углерода. Они соответствуют 28,3; 24,6; 20,9 и 16,5% С в шихте. Некоторое количество углерода поступает из тигля и электрода. Из уравнения (1) видно, что в первую очередь образуются карбиды кремния и циркония. При уменьшении добавки углерода образуется исключительно  $ZrC$  наряду со свободным кремнием. При наименьшем содержании углерода получают металлический цирконий наряду с окисью кремния, которая улетучивается. Все эти уравнения подтверждены экспериментально. При содержании в шихте до 22% С образуется металлический продукт, часто золотисто-желтого цвета, хорошо проплавленный и содержащий до 88%  $ZrC$ , около 2% Si, до 2% N, менее 6% С и незначительное количество кислорода.



Остальные уравнения относятся к побочным реакциям, протекающим при различных условиях в зависимости от того, получают ли карбид или металлический цирконий. Легкоплавкий силицид образуется по уравнению (5) при низких температурах в результате восстановления обоих окислов углеродом. Этот силицид образуется также по уравнению (8) вследствие реакции монооксида кремния с окисью циркония и по уравнению (11) в результате взаимодействия окиси циркония с металлическим кремнием. Появление легкоплавкого силицида вызывает большие трудности при работе на печи сопротивления; в дуговой же печи он выделяется и стекает с реакционной смеси. Согласно уравнению (10), бисилицид циркония находится в равновесии с углеродом; карбид циркония образуется в том случае, если силицид содержит более 38% металлического циркония. Моноокись кремния, значительно более летучая, чем  $\text{SiO}_2$ , испаряется и сгорает светящимся пламенем, образуя  $\text{SiO}_2$ . Диссоциация карбида кремния по уравнению (9) происходит при температуре выше  $2500^\circ\text{C}$ . Это последняя высокотемпературная фаза процесса карбидизации, причем образуется свободный графит.  $\text{SiC}$  может быть получен лишь при максимальных присадках углерода, как видно из уравнения (1).

Восстановление окиси циркония металлическим кремнием с образованием силицида циркония [см. уравнение (11)] легко проводится при нагреве смеси из обоих компонентов до  $1200^\circ\text{C}$  в среде гелия. Полученный таким образом продукт дает при хлорировании большое количество четыреххлористого циркония.

Реакцию по уравнению (2) впервые наблюдали Е. Цинтль с сотрудниками [270], которые показали, что  $\text{SiO}_2$  может быть полностью удалена из силиката циркония при нагреве до  $1500^\circ\text{C}$  в вакууме смеси из силиката циркония и кремния.

В. Кролль и его сотрудники проверили и подтвердили эти результаты. Потеря в массе двуокиси циркония при нагреве в вакууме до  $1500^\circ\text{C}$  без кремния весьма незначительна.

Карбид циркония и металлический цирконий, получаемые в дуговой печи, пиррофорны. Крупнозернистый карбид воспламеняется на воздухе при  $700^\circ\text{C}$ , что может быть выгодно использовано для получения дешевой, до-

вольно чистой двуокиси циркония. Пирофорность вызывает потери циркония в дуговой печи, если во время охлаждения в тигель попадает воздух. Поэтому после выключения тока продукт должен быть хорошо защищен графитовым порошком. Окисленный материал следует вернуть на переработку.

В. Уатт и др. [100] описали получение компактных изделий из  $ZrC$  горячим прессованием. Г. В. Самсонов и В. С. Нешпор исследовали прессуемость порошков  $ZrC$  [155].

### Система цирконий — углерод

Единственным соединением в этой системе (рис. 3) является  $ZrC$  с кубической гранцентрированной решеткой [37]. Карбид  $ZrC_2$ , на существование которого указывают Л. Труст [7], О. Руфф и Р. Вальштейн [271], является смесью  $ZrC$  и графита.

Растворимость углерода в  $\alpha$ - или  $\beta$ -цирконии незначительна; образуется ли в твердом состоянии эвтектика или перитектика — неизвестно. По аналогии с системой  $Ti-C$  можно предположить последнее.

К. Андерсон с со-трудниками [272, 273] получили при  $1900^\circ C$  в присутствии углерода плав-ный карбид цирко-ния с  $0,35-0,38\% C$ .

По данным П. Пфайля [274], растворимость углерода в  $\beta$ -цирконии весьма незначительна.

Определяя температуру плавления в угле циркония, Ф. Бенезовский и Е. Руди [37] установили эвтектику

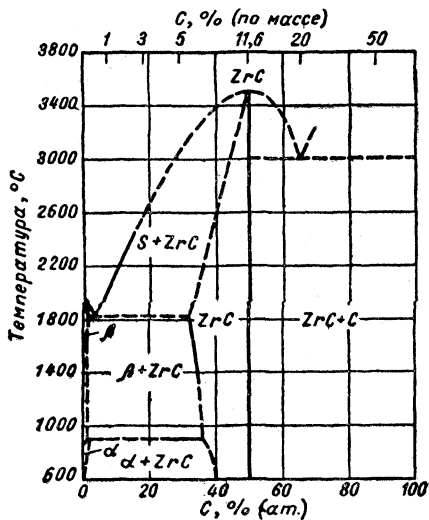


Рис. 3. Диаграмма состояния системы  $Zr-C$

примерно при 5% (ат.) С и температуре 1830° С. Весьма чистый цирконий плавится по сравнению с углеродсодержащим цирконием при значительно более высокой температуре.

Величина периода решетки ZrC, полученная различными авторами, относительно сильно колеблется, что указывает на наличие примесей в препаратах или на дефицит по углероду. Согласно рентгенографическим исследованиям Я. С. Уманского [275], границы гомогенности фаз лежат при 27 и 50% (ат.) С, по данным А. Е. Ковальского и Т. Г. Макаренко [200] — при 36 и 50% (ат.) С, и по последним результатам Г. В. Самсонова и Н. С. Розиновой [36] — при 21 и 50% (ат.) С.

Х. Новотный и др. [264] провели на тщательно приготовленных образцах металлографические и рентгенографические исследования по определению области гомогенности фазы ZrC и получили нижний предел — 35% (ат.) С.

При высоких температурах ZrC растворяет углерод, причем температура плавления, согласно работе [24], падает с 3530 до 2430° С. Этот факт был учтен Х. Новотным и его сотрудниками при составлении диаграммы состояния (рис. 3).

## Свойства

Карбид циркония с химической формулой ZrC (11,64%  $C_{\text{теор}}$ ) получают в большинстве случаев в виде серого металлического порошка. В соляной кислоте он не растворяется; растворяется в концентрированной смеси азотной и плавиковой кислот и в концентрированной серной. Не реагирует с водяными парами даже при температуре темно-красного каления [6]. Устойчив в атмосфере водорода при весьма высоких температурах [175]. Тонкий порошок карбида циркония пирофорен; легко разлагается галогенами и щелочными окислителями. Начиная с температуры 1500° С реагирует с азотом, образуя нитрид циркония.

При кратковременном нагреве спеченные изделия из ZrC в колошниковых газах до 2200—2300° С покрываются прочной пленкой; у изделий из TiC этого не наблюдается [100, 182, 186, 187]. Х. Боосс [176] обстоятельно исследовал поведение ZrC в различных технических

## Свойства карбида циркония (11,64% С)

Свойства	Данные	Литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Кубическая гранецентрированная B1	[66]
Период решетки, <i>нм</i> . . . . .	0,469764 [282]	[30, 35, 36, 66, 67, 95, 96, 145, 189, 195, 199, 200, 205, 207, 208, 264, 265, 275, 276, 277]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> :		
расчетная . . . . .	6,56	—
экспериментальная . . . . .	6,46 [281]	[100, 152]
Микротвердость [500 <i>мн</i> (50 Г)], <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	25600 (2560) [217]	[23, 36, 145, 186, 210, 214—216, 218]
Хрупкость . . . . .	—	[155, 218, 219]
Модуль упругости, <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	388000 (38800)	[281]
Предел прочности при изгибе . . . . .	—	[100, 278]
Жаропрочность . . . . .	—	[152]
Температура плавления, °С . . . . .	3535 [277]	[23, 94]
Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$	6,73 [152]	[216, 226, 256]
Теплопроводность, <i>вт/(м · град [кал/(см · сек · град)]</i> . . . . .	20,7 (0,049)*	—
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	185,2 (44,1) [279]	[29, 176, 195, 216, 229, 231—234]
Удельное электросопротивление, <i>мком · см</i> . . . . .	42 [236]	[23, 36, 100]
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	До $\leq 4,1$ [239]	[240, 241]

Свойства	Данные	Литература
Постоянная Холла . . . . .	—9,42	[254]
Термоэлектродвижущая сила . . . . .	—	[242, 283]
Электронная эмиссия . . . . .	—	[238, 243, 244, 280]
Магнитная восприимчивость . . . . .	—26 [249]	[250, 257]
Структура . . . . .	—	[36, 100, 264]

\* Зиндебанд С. Дж., Шварцкопф П. Частное сообщение, 1950.

газах и определил термодинамические характеристики. В табл. 6 приведены свойства карбида циркония.

## Применение

В настоящее время карбид циркония применяют не только в качестве материала для электродов<sup>1</sup> и огнеупорных тиглей [258], но и как присадочный карбид в производстве твердых сплавов. По данным [268], ZrC образует с другими карбидами ряд твердых растворов; чистая двуокись циркония относительно дешевая. Две части ZrC могут заменить одну часть TiC в твердых сплавах WC — TiC — Co; однако при той же производительности резания эти сплавы более хрупки.

В качестве промежуточного продукта технический карбид циркония играет важную роль в производстве ковкого циркония методом восстановления хлорида циркония магнием [269].

Р. Киффер и Ф. Бенезовский [284] полагают, что карбид циркония является мало перспективным высокотемпературным материалом, поскольку он при относительно хорошей термостойкости обладает плохой окалиностойкостью.

<sup>1</sup> Патент (США) № 789609, 1905.

### 3. Карбид гафния

#### Получение

Карбид гафния можно получить по методу К. Моерса [59] в чистом виде разложением смеси паров  $\text{HfCl}_4 + \text{H}_2 + \text{толуол}$  при  $1300\text{—}1500^\circ\text{C}$  и осаждением на вольфрамовую нить в виде монокристаллов. Можно также науглероживать металлические покрытия, полученные методом наращивания [57, 58], в газовой атмосфере при  $1250\text{—}1350^\circ\text{C}$ \*, что не удается в случае циркония из-за более низкой температуры плавления. Однако науглероживание является более продолжительным процессом, чем непосредственное осаждение карбида. И. Е. Кемпбелл с сотрудниками [61] получили на вольфрамовой проволоке покрытия из карбида гафния осаждением из смеси паров  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{H}_2$  и углеводородов при  $2100\text{—}2500^\circ\text{C}$ .

Ф. Глезер и др. [34], а также Х. Новотный и др. [37, 264] получили чистые препараты  $\text{HfC}$  горячим пресованием смеси компонентов с последующим гомогенизирующим отжигом в атмосфере аргона. Гидрид гафния, полученный гидрированием гафниевой губки или йодидного гафния весьма чистым водородом, является исходным порошком для получения карбида гафния [285, 286].

Большие количества карбида гафния лучше всего получать взаимодействием чистой окиси гафния и сажи в угольных трубчатых печах при  $1900\text{—}2300^\circ\text{C}$  [24].

Р. Киффер и Ф. Бенезовский [33, 287] получили карбид с 6,26% (по массе)  $\text{C}_{\text{связ}}$  карбидизацией  $\text{HfO}_2$  сажей; этот карбид особенно пригоден для изготовления твердых сплавов. Аналогичным путем были получены весьма чистые образцы из  $\text{HfC}$  американскими учеными [31, 32].

В настоящее время при получении чистого циркония для ядерной техники окись гафния является продуктом отхода; снижение стоимости окиси гафния позволяет использовать ее в качестве исходного материала при техническом применении карбида гафния в универсальных марках твердого сплава.

---

\* Патент (герм.) № 499069, 1928.

## Система гафний — углерод

Известна лишь высокотемпературная фаза HfC с кубической гранецентрированной решеткой. Г. В. Самсонов и Я. С. Уманский [288] приводят данные об области гомогенности ( $\text{HfC}_{1,0} - \text{HfC}_{0,56}$ ). Как и в случае TiC и ZrC, при увеличении содержания углерода температура плавления HfC снижается. Литературные данные о растворимости углерода в  $\alpha$ - или  $\beta$ -гафнии отсутствуют.

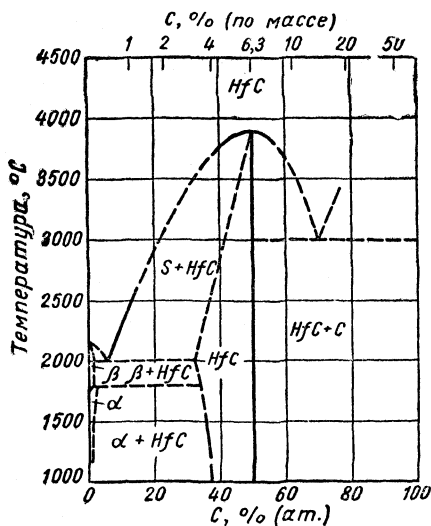


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Hf—C

Hf—C (рис. 4) с учетом  $\alpha - \beta$ -превращения металлического гафния и снижения температуры плавления HfC под действием углерода.

### Свойства

Карбид гафния с химической формулой HfC (теоретическое содержание углерода 6,30%) получают в большинстве случаев в виде серого металлического порошка. При нагреве в среде водорода он устойчив при очень высоких температурах [175]. В табл. 7 приведены свойства карбида гафния.

## Свойства карбида гафния (6,30% С)

Свойства	Данные	Литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Кубическая гранецентрированная <i>B1</i>	[290]
Период решетки, <i>нм</i> . . . . .	0,4628 [264]	[31, 32, 34, 208, 285—287, 291]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> :		
расчетная . . . . .	12,76	—
экспериментальная . . . . .	12,3	[287]
Микротвердость [500 <i>мн</i> (50 <i>Г</i> )], <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	27000 (2700) [287]	[31, 32, 214]
Температура плавления, °С . . . . .	3890±150	[94]
Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	6,59 [292]	[256]
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	340 (81)	[216]
Удельное электросопротивление, <i>мком · см</i> . . . . .	37 [236]	[59, 238]
Сверхпроводимость на 1° К . . . . .	$\leq 1,23$ [239]	[240]
Электронная эмиссия . . . . .	—	[238]
Магнитная восприимчивость . . . . .	—25,5	[257]
Структура . . . . .	—	[31]

## Применение

Карбид гафния пока не находит практического применения. Однако в настоящее время при разделении гафния и циркония в ядерной технике образуется большое количество двуокси гафния, что позволит получать карбид гафния в промышленном масштабе.

HfC образует с рядом других карбидов высокопрочные твердые растворы (см. стр. 152), применяемые для



изготовления многокарбидных твердых сплавов. Р. Киффер и др. [33] получили твердые сплавы WC — HfC — Co и WC — TiC(TaC) — HfC — Co для высокопроизводительной обработки стали и чугуна, причем по характеру действия HfC более сходен с TaC, чем с TiC.

В связи с исключительно высокой температурой плавления карбид гафния предложен в качестве окалинстойких покрытий графитовых сопел.

#### 4. Карбид ванадия

##### Получение

Взаимодействие пятиоксида ванадия с сахарным углем в дуговой печи Х. Муассан [6] проводил в угольной трубе без доступа воздуха, препятствуя образованию нитридов. При этом был получен хорошо проплавленный слегка графитизированный продукт, соответствующий формуле VC и содержащий 81,3% V и 18,4% C. В результате изменения температуры печи образовался ряд богатых ванадием карбидов, являющихся растворами V в VC.

О. Руфф и В. Мартин [293] получили литой карбид ванадия VC быстрым нагревом до 2800°С брикетов из смеси V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+C и исследовали влияние углерода на температуру плавления ванадия. Этот карбид содержал 19% C<sub>связ</sub> и 0,2% C<sub>своб</sub> (19,08% C<sub>теор</sub>).

В. Ростокер и А. Ямамото [11] для исследований систем сплавляли чистый ванадий и углерод электрической дугой в среде гелия, сплавы содержали 19% (по массе) C.

Е. Фридерих и Л. Зиттиг [23] получили карбид ванадия из V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, образовавшейся при нагреве V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, до 1000°С в токе водорода, и сажи. Смесь V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+5C нагревали в фарфоровой трубчатой печи до 1100°С в среде водорода. При нагреве на воздухе полученного продукта привес составлял 46,5% (теоретически 44,5%).

Так же как и соединения титана, VC, VO и VN изоморфны и образуют твердые растворы. Х. Крайнер и К. Конопицкий [138] получили карбиды ванадия карбидизацией V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> сажей при 1500°С в атмосфере водорода и исследовали их химически и рентгенографически. Сле-

дует согласиться с Е. Маурером и др. [294], что несмотря на наличие в образцах кислорода, свободные места углерода в решетке остались незамещенными.

М. А. Гуревич и Б. Ф. Ормонт [39] получили карбиды ванадия вакуумной карбидизацией  $V_2O_3$  при  $900\text{--}2200^\circ\text{C}$ ; правда, образцы не были полностью свободны от кислорода, Г. В. Самсонов [27] исследовал эту реакцию измерением давления СО.

Весьма чистый монокарбид ванадия с наивысшим содержанием связанного углерода образуется из порошка ванадия или гидрида ванадия в результате двойной карбидизации в вакууме. Таким методом Н. Шёнберг [40] получал для исследований систем весьма чистые карбиды ванадия. Константу диффузии этой реакции определили Р. Пауерс и М. Дойл [295].

Согласно К. Моерсу [59], получение карбида ванадия из  $VCl_4$  в присутствии водорода и углеводородов методом наращивания связано с рядом трудностей. Металлический ванадий, плавящийся при  $1720^\circ\text{C}$ , очень легко соединяется при этом с вольфрамом; поэтому осаждение при высокой температуре нити невозможно. Приходится вначале вести процесс примерно при  $1400^\circ\text{C}$  и лишь после образования достаточно толстого слоя карбида ванадия можно повысить температуру до  $2000^\circ\text{C}$ . Монокристаллические покрытия получить не удастся; образуются агрегаты цвета серого железа из кристаллов одинаковой ориентации. И. Е. Кемпбелл и др. [61] также осаждали карбид ванадия на вольфрамовой нити из смеси паров  $VCl_4 + H_2 +$  углеводороды при  $1500\text{--}2000^\circ\text{C}$ .

Многие исследователи пытались определить состав карбидов ванадия, выделенных химически или электролитически из ванадиевой стали. Так, например, П. Пютц [296] получил пропитанный графитом карбид, соответствующий формуле  $V_2C_3$  (26,11% С). Авторы работ [74, 81, 297, 298] получили карбид  $V_4C_3$  (15,01% С). А. Осава и М. Ойя [299] отмечают ряд карбидных фаз (пока не подтвержденных), содержащих 15—16% С, в сплавах ванадий — углерод, полученных плавлением или спеканием смеси порошков или химически выделенных из ванадиевых сталей. В последнее время  $VC$  был обнаружен в высококачественных сталях, легированных ванадием [84, 120, 198, 300—307].

Карбид ванадия подобно карбиду титана имеет склонность к образованию дефектных решеток, т. е. отдельные места углерода в решетке могут оставаться свободными или быть занятыми атомами кислорода или азота. Это и является причиной того, что при химических и рентгенографических исследованиях нередко обнаруживают различные карбиды ванадия. В действительности же существует лишь один карбид ванадия —  $VC$  с очень широкой областью гомогенности, который можно обозначить как  $VC_{1-x}$ .

Исходным материалом для промышленного получения карбида ванадия могут служить ванадат аммония, пятиокись ванадия,  $V_2O_3$ , полученная водородным восстановлением  $V_2O_5$ , или реже ванадиевый порошок. Например, смесь из 73%  $V_2O_5$  и 27% графита тщательно перемешивают в мешалках или шаровых мельницах, прессуют в брикеты и карбидизируют в трубчатой угольной печи сопротивления при  $1800^\circ C$  в атмосфере водорода. Вначале  $V_2O_5$  восстанавливается до  $V_2O_3$ . Полученный первичный карбид содержит 16,8—17%  $C_{общ}$ , в том числе 0,1—1%  $C_{своб}$  в виде графита. При вторичной карбидизации в вакууме при  $1600—1700^\circ C$  образуется продукт с 18,5—19%  $C_{общ}$ , в том числе 0—0,5%  $C_{своб}$ . Вследствие упомянутой выше изоморфности  $VC$ ,  $VO$  и  $VN$  относительно трудно получить карбид ванадия с теоретическим содержанием связанного углерода 19,08%.

В. Уатт и др. [100] получили компактные тела из карбида ванадия горячим прессованием.

## Система ванадий — углерод

На основе работ [40, 100, 198, 293, 308], а также собственных микроскопических и рентгенографических исследований В. Ростокер и А. Ямамото [11] построили пробную диаграмму состояния  $V—C$ , в которой присутствуют лишь гексагональная фаза  $V_2C$  и кубическая фаза  $VC$  (рис. 5). Эвтектика между  $V$  и  $V_2C$  содержит 3,5—5% (по массе)  $C$  и плавится при  $1650^\circ C$ . Фаза  $V_4C_3$ , присутствующая по данным ряда авторов в ванадиевой стали, не была обнаружена при указанных условиях получения. По сведениям Н. Шёнберга [40], область гомогенности  $V_2C$ -фазы простирается от 27 до 33% (ат.)  $C$ , а  $VC$ -фазы — от 43 до 49% (ат.)  $C$ . Эти данные не со-

гласуются с результатами М. А. Гуревича и Б. Ф. Ормонта [39], исследовавших загрязненные кислородом образцы. Поэтому вопрос, лежит ли предполагаемая упомянутыми авторами кубическая фаза между  $VC_{0,5}$  и  $VC_{0,7}$  в бинарной или трехкомпонентной системе  $V-C-O$ , остается открытым.

Растворимость углерода в ванадии, согласно Н. Шёнбергу, составляет около 1% (ат.) С. При содержании углерода до 0,5% наблюдается более мелкозернистая структура и хорошая ковкость чистого ванадия [309].

По данным [74, 139, 267, 297, 310], в легированных ванадием сталях присутствует лишь ненасыщенный карбид  $V_4C_3$ . В. Бишоф [311] считает, что при более высоком содержании углерода в стали встречается также и карбид  $VC$ .

А. Осава и М. Ойя [299] провели рентгенографические и микроскопические исследования большого количества сплавов ванадий—углерод с 1,5—16% С, полученных сплавлением порошков ванадия и углерода при  $2000^\circ C$  либо спеканием брикетов из смеси компонентов, а также выделенных из ванадиевой стали. Они установили, что углерод растворяется в твердом ванадии очень незначительно. Это согласуется и с данными Г. Таммана и К. Шёнберта [312], которые не обнаружили диффузии углерода в ванадий при  $800-900^\circ C$ .

По мнению А. Осава и М. Ойя, существуют две промежуточные фазы: богатая ванадием с компактной гексагональной решеткой и богатая углеродом с кубической гранцентрированной решеткой. Оба эти соединения отвечают формулам  $V_5C$  (4,5% С, соответственно  $VC_{0,20}$ ) и  $V_4C_3$  (15,01% С, соответственно  $VC_{0,75}$ ), причем, согласно микроскопическим исследованиям, первичное появление  $V_5C$  происходит при 1,5% С, а  $V_4C_3$  —

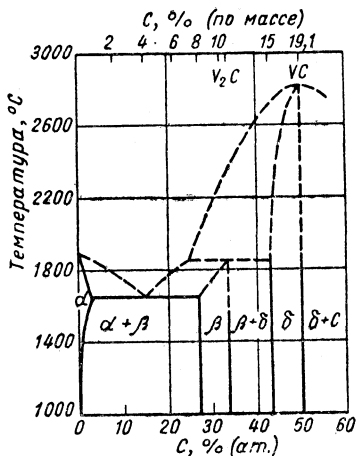


Рис. 5. Диаграмма состояния системы  $V-C$

при 9% С. А. Вестгрэн и Г. Фрагмен [60] считают сомнительным существование карбида  $V_5C$  с компактной гексагональной решеткой. По мнению Г. Хэгга [313], возможно образование твердого раствора  $VC$  в  $V$ .

А. Вестгрэн [60] по аналогии с соответствующими карбидами других переходных металлов, например молибден — углерод ( $Mo_2C$ ), считает возможным существование наряду с карбидом  $VC$ , обедненным углеродом, карбида  $V_2C$  (6,23% С, соответственно  $VC_{0,50}$ ).

Думается, что проще всего объяснить эти обстоятельства в системе  $V—C$  широкой областью гомогенности  $VC$ -фазы. Е. Маурер и др. [294] синтезировали карбиды  $V_4C_3$  и  $VC$ , исследовали их рентгенографически и сравнили с карбидами, выделенными из стали. Во всех образцах в пределах точности измерений была обнаружена кубическая гранецентрированная решетка с периодом  $0,4152 \pm 0,0005$  нм, что может быть объяснено структурой внедрения карбида  $VC$ . Как и другие карбиды с аналогичной структурой, например  $TiC$ , карбид ванадия склонен к образованию дефектной решетки. Таким образом, места атомов углерода в решетке могут оставаться незамещенными, так что при химическом анализе могут быть обнаружены различные карбиды с кажущимся стехиометрическим соотношением  $V$  и  $C$ . В действительности же имеется один карбид ванадия, формулу которого правильнее было обозначить как  $VC_{1-x}$ , охватывающий все составы — от  $V_4C_3$  до  $VC$  (твердые растворы вычитания).

$VC$  аналогично  $TiC$  образует твердые растворы с изоморфными  $VN$  и  $VO$  (см. стр. 280). По-видимому, карбиды ванадия, выделенные из стали, в большинстве случаев представляют собой подобный твердый раствор, поскольку все стали содержат кислород и азот, которые могут присутствовать и в соединениях с ванадием. По данным Х. Крайнера и К. Конопицкого [138], исследовавших загрязненные кислородом образцы карбида ванадия, период решетки твердого раствора  $VC—VO$  находится в линейной зависимости от содержания углерода. Характер изменения периода решетки при высоких содержаниях углерода в твердом растворе остается неизменным независимо от того, замещаются ли вакансии углерода кислородом или нет.

Вследствие изоморфности VC, VN и VO в настоящее время можно рассматривать найденный многими исследователями  $V_4C_3$  как  $V_3C_3 + V(N, O)$ , т. е. как карбид, вакансии решетки которого, не занятые углеродом, замещены азотом или кислородом. Это подтверждается данными [138], показавшими возможность замещения незанятых углеродом вакансий в решетке VC кислородом. Об азоте в этой работе данных нет. Несомненно, что технические карбиды ванадия, так же как и титана, могут содержать несколько процентов нитрида ванадия. Во многих случаях фазу  $V_4C_3$  правильнее рассматривать как  $V_4(C, N, O)_4$ .

Если при карбидизации исходить из химически чистого металлического ванадия и придерживаться состава  $V_4C_3$ , то получается карбид с дефицитом углерода в решетке. Но и в такие образцы легко проникают кислород и азот, так как металлы IVa и Va групп являются первоклассными геттерами и жадно поглощают остатки влаги (кислород) и следы азота из казалось бы чистейшего водорода. Поэтому анализ карбидов металлов IVa и Va групп представляется убедительным лишь в том случае, если наряду с содержанием металла и углерода приведены точные данные по азоту и кислороду.

## Свойства

Карбид ванадия с химической формулой VC (теоретическое содержание углерода 19,08%) — в большинстве случаев серый металлический порошок. Он весьма устойчив; на холоду растворяется лишь азотной кислотой.  $H_2$  [175],  $H_2O$ ,  $H_2S$  и  $HCl$  не влияют на него даже при температуре красного каления; хлор воздействует при температурах до  $500^\circ C$ . Окалиностойкость VC неоднократно исследовалась [100, 187].

В табл. 8. приведены свойства карбида ванадия.

## Применение

Карбид ванадия обладает высокой твердостью, прост в получении и является недорогостоящим продуктом, несмотря на это он не нашел широкого применения в производстве твердых сплавов из-за относительно высокой хрупкости. Однако в количестве до 1% его исполь-

## Свойства карбидов ванадия

Свойства	V <sub>2</sub> C (10,54%)		VC (19,08% C)	
	данные	литера- тура	данные	литера- тура
Кристаллическая ре- шетка . . . . .	Гексаго- нальная L <sup>1</sup> 3	[40]	Кубиче- ская B1	[189]
Период решетки, <i>нм</i>	$a \approx 0,2906$ [40] $c \approx 0,4597$	[60,39] —	0,4182 [40] —	[11, 60, 95, 96, 138, 189, 193, 195, 199, 205, 207, 208, 264, 297—299]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> :				
расчетная . . . . .	5,62	—	5,71	[23]
экспериментальная	—	—	5,36	
Микротвердость [500 <i>мн</i> (50Г)], <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) .	20000 (2000)	—	29440 (2944) [217]	[23, 210, 213—215]
Модуль упругости, <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) .	—	—	276000 (27600)	[220]
Температура плавле- ния, °С . . . . .	1850 (раз- лагается)	[13]	2830 [23]	[293]
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	—	—	112 (28) [314]	[216, 233, 234, 316]
Удельное электросо- противление, <i>мком</i> · · <i>см</i> . . . . .	—	—	60 [236]	[23, 238]
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	—	[240]	—	[239, 240, 241]
Термоэлектродвижу- щая сила . . . . .	—	—	—	[242, 283]
Электронная эмиссия	—	—	—	[238, 245]

Свойства	V <sub>2</sub> C (10,54%)		VC (19,08%)	
	данные	литера- тура	данные	литера- тура
Рентгеновский спектр	—	—	—	[315]
Магнитная восприим- чивость . . . . .	—	—	+26,2	[257]
Структура . . . . .	—	—	—	[100]

зуют в качестве присадки в сплавы для обработки специального стального литья. VC образует с рядом других карбидов твердые растворы, которые служат в качестве присадок или основы при получении безвольфрамовых твердых сплавов.

## 5. Карбид ниобия

### Получение

Карбид ниобия с 11,37% C был впервые получен А. Джоли [317] восстановлением соединения  $K_2O \cdot 3Nb_2O_5$  углеродом. Е. Фридерих и Л. Зиттиг [23] восстанавливали водородом при 1000°С чистую  $Nb_2O_5$  до  $Nb_2O_3$ , затем смешивали трехокись ниобия с соответствующим количеством углерода и карбидизировали смесь в молибденовых лодочках в атмосфере водорода при 1200°С в печи с фарфоровой трубой.

Е. Агте и К. Моерс [24] получили карбид ниобия карбидизацией смеси ниобиевого металлического порошка, содержащего небольшое количество тантала, с сажей в печи с графитовой трубой в токе сухого водорода при 1700°С. Прирост в массе образцов при сжигании в токе кислорода составлял в среднем 26,0%.

Г. Брауер и др. [41] изготавливали сплавы по всей системе ниобий — углерод из смеси окиси ниобия и металлического ниобия (измельченный листовой ниобий или ниобиевый порошок) с углеродом при 1600—1700°С. Сплавы, богатые ниобием, получали прокаливанием NbC с металлом. Этот метод применяли при исследова-



нии систем М. Пошон и др. [12], причем использовали также плавление в электрической дуге и пучком электронов. Е. К. Стормс и Н. Крикориан [318] готовили образцы для исследования системы длительным нагреванием в вакууме предварительно спеченных брикетов из чистейших компонентов.

Взаимодействие  $Nb_2O_5$  с углеродом подробно исследовано Г. В. Самсоновым [27] путем измерения давления СО.

В работах [145, 319] приводятся данные о скорости диффузии углерода в ниобий и энергии активации.

Согласно данным [59], осаждение чистого карбида ниобия на раскаленную вольфрамовую нить из смеси паров хлорида ниобия, водорода и углеводорода, так же как и карбида тантала, не удается, потому, что при  $900-1000^\circ C$  активно выделяется металл и наращенные слои наряду с карбидом всегда содержат металлический ниобий. Осаждающийся продукт удается полностью перевести в карбид ниобия последующим отжигом при  $1400-1750^\circ C$  в атмосфере, содержащей углеводорода ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ), — способом, применявшимся К. Беккером и Х. Эвестом [56] для танталовой проволоки. Этот метод был использован И. Е. Кемпбеллом и др. [61] для науглероживания ниобиевых покрытий газообразными углеводородами при  $1300^\circ C$  в атмосфере водорода.

Покрyтия из карбида ниобия на графите также можно получить из газовой фазы разложением  $NbCl_5$  при температурах выше  $2000^\circ C$  [320].

Х. Эггерс и В. Петер [321] смешивали феррониобий (60% Nb) с порошком древесного угля в соотношении 5:1 и нагревали смесь в графитовом тигле в печи Таммана в атмосфере аргона. При  $1600-1700^\circ C$  наступало частичное расплавление, однако в дальнейшем затвердевшую массу нагревали до  $2000^\circ C$ . После обработки полученного продукта разбавленной HCl остаток состоял из  $Fe_3Nb_2$  и карбида  $Nb_4C_3$  (4,04% C, 71% Nb и 25% Fe).

Выделение карбидов ниобия можно наблюдать в низкоуглеродистом ниобии, полученном дуговой плавкой [322], а также в сталях 18/8 (Cr — Ni), стабилизированных ниобием [119, 120, 320, 323, 324].

Получение горячепрессованных изделий из NbC описано В. Уаттом и др. [100].

Технический карбид ниобия выделяют из  $Nb_2O_5$ ,  $Nb_2O_3$  или порошка металлического ниобия (или гидрида ниобия) нагревом смеси с сажей до  $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$  в угольной трубчатой печи. Получить бедный кислородом продукт не сложно. Для производства безвольфрамовых твердых сплавов на базе  $NbC$  —  $TiC$  и для исследования систем карбид ниобия — твердый раствор Р. Киффер и Ф. Кёльбль [210], а также Х. Новотный и Р. Киффер [95] использовали в качестве исходного материала чистую по танталу ниобиевую кислоту и карбидизировали ее в угольной трубчатой печи в атмосфере водорода и под вакуумом.

Возможно также выделение  $NbC$  из жидкой металлической ванны [291] подобно карбиду тантала; однако неизбежны потери ниобия вследствие взаимодействия мельчайших частиц карбида ниобия с кислотой. Чтобы снизить потери, процесс следует вести при более высокой температуре с большим избытком углерода; это позволяет получить более крупные кристаллы карбида ниобия. Целесообразнее выделять  $NbC$  в форме кислотоустойчивых твердых растворов из металлической ванны.

## Система ниобий — углерод

Г. Брауер и др. [41] подробно исследовали фазы, образующиеся в системе  $Nb$  —  $C$ . Авторы подтвердили существование монокарбида  $NbC$  [94], найденного К. Беккером и Ф. Эбертом [189], с широкой областью гомогенности ( $NbC_{1,00}$  —  $NbC_{0,72}$ ), а также изоморфного  $Ta_2C$  карбида  $Nb_2C$  с относительно широкой областью гомогенности ( $NbC_{0,5}$  —  $NbC_{0,35}$ ). В более ранней работе Г. Брауер [325] высказал предположение о существовании  $Nb_2C$ . Однако, согласно Е. К. Стормсу и Н. Х. Крикоряну [318], область гомогенности до  $2000^\circ\text{C}$  весьма незначительна.

Металлический ниобий растворяет лишь небольшое количество углерода до состава  $NbC_{0,02}$ . Изменение периодов решетки гексагональной  $\beta$ -фазы и кубической  $\delta$ -фазы показано в работе [3]. Эти данные хорошо согласуются с результатами [326, 318]. Растворимости углерода в ниобии посвящены многочисленные работы [12, 318, 322, 327], подтверждающие результаты Г. Брауера.

В одной из последних работ Г. Брауер и Р. Лессер [41] на примере образцов, полученных из более чистых исходных материалов, вносят некоторые уточнения для областей гомогенности  $\beta$ -фазы ( $\text{Nb}_2\text{C}$ ) и  $\delta$ -фазы ( $\text{NbC}$ ); кроме того, рентгенографические исследования указывают

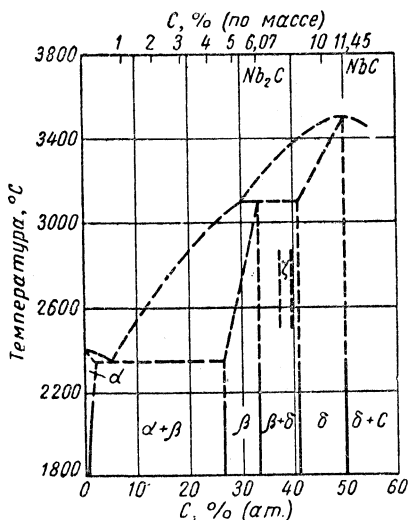


Рис. 6. Диаграмма состояния системы Nb—C

на существование высокотемпературной  $\zeta$ -фазы, лежащей между  $\beta$ - и  $\delta$ -фазами. Новая фаза соответствует формуле  $\text{Nb}_3\text{C}_2$ .  $\zeta$ -фаза идентична  $\zeta$ -фазе системы Ta—C; она образуется в таком небольшом количестве, что не представляется возможности ее более подробно идентифицировать. Является ли  $\zeta$ -фаза аллотропической высокотемпературной модификацией  $\text{Nb}_2\text{C}$  (ср.  $\alpha$ — $\beta$ - $\text{W}_2\text{C}$ ) или, что более вероятно, новой, перитектически образующейся высокотемпературной фазой состава  $\text{Nb}_3\text{C}_2$ , может быть определено лишь тщательными исследованиями образцов, полученных плавлением и спеканием, закаленных и отожженных. На рис. 6 показана пробная диаграмма состояния системы Nb—C, построенная на основе данных Г. Брауера и собственных наблюдений. Упомянутый Х. Эггерсом и В. Петером [321] карбид с формулой  $\text{Nb}_4\text{C}_3$  (аналогичный  $\text{V}_4\text{C}_3$ ), обнаруженный ими в сплавах Fe—Nb—C, вряд ли существует. Я. С. Уманский [328] приводит карбид  $\text{Nb}_4\text{C}$ , существование которого также не доказано.

На основании рентгенографических и микроскопических исследований весьма чистых образцов, полученных дуговой плавкой, М. Пошон и др. подтвердили результаты работ прежних лет по исследованию системы. Недавно М. Надлер и К. Кемптер [329] определили эвтек-

тические температуры для Nb — Nb<sub>2</sub>C (2328 ± 17° С), NbC — С (3220 ± 40° С) и перитектическую температуру для Nb<sub>2</sub>C — NbC (3080 ± 35° С); эти данные и результаты исследований Е. Стормса и Н. Крикориана [318] подтверждают диаграмму состояния, показанную на рис. 6.

## Свойства

Карбид ниобия с химической формулой NbC (теоретическое содержание углерода 11,45%) в основном серовато-коричневый порошок с фиолетовым оттенком [210, 268, 291]. К. Агте и К. Моерс [24] описывают карбид ниобия как светло-коричневый порошок. Карбид ниобия весьма устойчив против кислот; при нагреве на воздухе сгорает с ярким пламенем; склонен к образованию нитридов. При нагреве в атмосфере водорода устойчив вплоть до очень высоких температур [175]. Имеются также данные о кинетике термического разложения в атмосфере гелия [326].

Окалиностойкости NbC посвящен ряд исследований [100, 187]. В табл. 9 приведены свойства карбида ниобия.

## Применение

Карбид ниобия сам по себе не имеет технического применения. Однако твердые растворы его с рядом других карбидов используют в качестве основы или присадки в безвольфрамовых твердых сплавах. В сплавах, содержащих TaC, карбид ниобия является в большинстве случаев неизбежным спутником карбида тантала. В твердых сплавах WC—TaC—Co и WC—TiC—TaC—Co карбид ниобия может заменить 20—50% TaC без снижения качества сплава и 50—80% TaC — при небольшом ухудшении качества. Дешевые твердые растворы на основе NbC—TiC все больше конкурируют с классическими растворами TaC—TiC.

Кроме того, карбид ниобия с успехом применяют при получении металлического ниобия по уравнению  $NbO + NbC \rightarrow 2Nb + CO$  [331, 335—337].

## Свойства карбидов ниобия\*

Свойства	Nb <sub>2</sub> C (6,07% C)		NbC (11,45% C)	
	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Гексагональная компактная L' 3 [41]	[325]	Кубическая градиентрированная B1	[189]
Период решетки, <i>нм</i>	$a=0,3128$ [41]	[12, 145]	0,447095 [333]	[12, 41, 189, 318, 326]
	$c=0,4974$	[318]	—	[95, 96, 138, 195, 199, 205, 207, 208, 264, 277, 291, 330]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> : расчетная . . . . .	7,791	—	7,798	—
	экспериментальная	7,83	[41]	7,78 [41]
Микротвердость [500 <i>мн</i> (50 Г)], <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . .	21230 (2123) [145]	[216]	24000 (2400) [210]	[214— 216]
Модуль упругости, <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . .	—	—	345000 (34500)	[220]
Температура плавления, °C . . . . .	3100 (разлагается)	[318]	3490 [277]	[23, 94, 318, 329]
Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	—	—	6,65 [226]	[256]
Теплопроводность, <i>вт/(м · град)</i> [ <i>кал/(см · сек · град)</i> ]	—	—	14,2 (0,034)	—
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	—	[216]	141,5 (33,7) [279]	[216, 234, 331, 334]

Свойства	Nb <sub>2</sub> C (6,07% C)		NbC (11,45% C)	
	данные	литера-тура	данные	литера-тура
Удельное электросо-противление, <i>мком·см</i> . . . . .	—	—	35 [236]	[23, 237, 238, 253, 254]
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	9,18	[240]	6,0 [240]	[239]
Постоянная Холла . . . . .	—	—	—1,32	[254]
Термоэлектродвижу-щая сила . . . . .	—	—	—	[242]
Электронная эмиссия . . . . .	—	—	—	[238, 245]
Рентгеновский спектр . . . . .	—	—	—	[332]
Магнитная восприим-чивость . . . . .	—	—	+15,3 [257]	[250]
Структура . . . . .	—	[12, 322]	—	[12, 100, 322]

\* О свойствах  $\epsilon$ -фазы данных нет.

## 6. Карбид тантала

### Получение

Монокарбид тантала TaC образуется при сплавлении Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или танталитов и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с углеродом при температуре около 1500°С в виде тонких блестящих игл цвета латуни [317].

О. Руфф и Е. Шиллер [338] получали карбид тантала из пятиокси тантала и сахарного угля в дуговой печи.

Е. Фридерих и Л. Зиттиг [23] нагревали смесь окисла и углерода в молибденовой лодочке при 1250°С в среде водорода в печи с фарфоровой трубой. Полученный TaC не содержал свободного углерода.

К. Агте и К. Моерс [24] карбидизировали чистойшую танталовую кислоту или порошок металлического танта-

ла в графитовой трубчатой печи в атмосфере водорода и получили карбид тантала, который при сжигании в кислороде дал привес 14,46%. Увеличение содержания углерода сверх соответствующего формуле TaC при высоких температурах не наблюдалось.

Ф. Келлей [339] выделял карбид тантала из тонкого танталового порошка или Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5—8-ч карбидизацией в атмосфере водорода при 1500—1600°С. Если исходный окисел содержит неопределенное количество окиси ниобия, то при расчете присадки углерода на чистую Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> получается ненасыщенный углеродом карбид тантала.

Для исследования системы Ta—C Ф. Эллингджер [340] готовил смеси из 99%-ного танталового порошка и графита, прессовал из них штабики и спекал в вакууме при 2400—2500°С. Попытки получить Ta<sub>2</sub>C науглероживанием Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не удавались, так как всегда образовывались примеси TaC и неразложившейся окиси тантала.

Л. П. Мальков и А. В. Хохлова [341] подробно исследовали образование карбида тантала; исходными материалами служили танталовый порошок, отходы листового тантала и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Танталовый порошок (96,34% Ta, 0,30% Na, 0,006% Fe, 0,31% C, остальное — O<sub>2</sub>), восстановленный из K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> металлическим натрием, весьма тщательно смешивали с сажей в количестве, необходимом для восстановления остаточных окислов и карбидизации. Карбидизацию проводили в закрытых угольных гильзах в течение 2—8 ч в атмосфере сухого водорода при 1400—1600°С в угольной трубчатой печи сопротивления. Лучшие результаты были получены 2,5-ч выдержкой при 1600°С. В некоторых препаратах Л. П. Мальков и А. В. Хохлова обнаружили связанный углерод в количестве, превышающем теоретическое. По их мнению, углерод растворяется в карбиде тантала. Однако можно думать, что речь идет скорее о примеси NbC, теоретическое содержание углерода в котором составляет 11,45%; это и создает видимость повышенного количества связанного углерода. В чистом TaC авторы, так же как К. Агте и К. Моерс [24], не обнаруживали более 6,23% C<sub>связ.</sub> Наоборот, TaC с кажущимся теоретическим содержанием углерода обеднен углеродом, если присутствует NbC.

Возможна также карбидизация отходов листового тантала угольной крупкой в закрытых угольных гильзах, однако процесс протекает медленно и требует более высоких температур. Оптимальным условием является 3-ч выдержка при  $1800^{\circ}\text{C}$ .

Из  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , полученного нагреванием порошка металлического тантала, карбид тантала изготавливают способом, изложенным выше. После 2,5-ч карбидизации при  $1600^{\circ}\text{C}$  образцы содержали 6,28—6,34%  $\text{C}_{\text{связ}}$ . Присутствие свободного углерода не было обнаружено.

Взаимодействие  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  с углеродом и образующиеся при этом фазы были исследованы Г. В. Самсоновым [27] измерением давления  $\text{CO}$ . Для исследования системы  $\text{Ta}-\text{C}$  Р. Лессер и Г. Брауер [44] готовили образцы из чистейшего танталового порошка карбидизацией под вакуумом при температурах выше  $2000^{\circ}\text{C}$ . Аналогичным образом действовали и советские исследователи [42, 43]. М. Пошон и др. [12] получили сплавы тантал—углерод из чистого тантала и  $\text{TaC}$  в электрической дуге или электронной бомбардировкой.

Скорость диффузии углерода в тантал, а также энергия активации процесса неоднократно исследовались [145, 342, 343].

А. Ван Аркель и Х. де Боер [57, 66] при разложении паров галоидных соединений тантала в присутствии водорода и окиси углерода наблюдали осаждение на раскаленной вольфрамовой нити слоев, содержавших карбид тантала.

Согласно К. Моерсу [59], осадить чистый  $\text{TaC}$  на раскаленную вольфрамовую нить из смеси паров  $\text{TaCl}_5$  и  $\text{H}_2$ , содержащей углеводорода, не удастся, поскольку выделение металлического тантала начинается при столь низких температурах ( $900-1000^{\circ}\text{C}$ ) и так энергично, что наряду с карбидом тантала всегда образуется металл. Прокаливая этот продукт в атмосфере, содержащей углеводорода ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), при  $2330-2930^{\circ}\text{C}$  К. Беккер и Х. Эвест [56] получили чистый карбид тантала.

К. Беккер и Х. Эвест подробно исследовали механизм этого процесса. Для науглероживания танталовой проволоки из газовой фазы при данной температуре достаточна та минимальная концентрация углеводорода в нейтральном газе, при которой еще возможно образование карбида. Окончание реакции науглероживания мож-



но установить по постоянному электрическому сопротивлению проволоки, поскольку карбид тантала имеет значительно более высокое сопротивление, чем металлический тантал [344]. Скорость реакции в значительной степени зависит от диаметра проволоки [345]; так, при  $2380^{\circ}\text{C}$  полная карбидизация проволоки диаметром  $0,1\text{ мм}$  происходит за  $10\text{—}15\text{ мин}$ , диаметром  $0,3\text{ мм}$  — за  $30\text{—}45\text{ мин}$  и диаметром  $0,9\text{ мм}$  — за  $3\text{ ч}$ .

При реакции паров  $\text{TaCl}_4$  с раскаленной угольной нитью при  $2230^{\circ}\text{C}$  В. Бургерс и Дж. Базарт [67] наблюдали образование карбида тантала при исчезновении угольной нити. При более высокой температуре образуется трубочка желтоватого цвета с гладкой поверхностью, состоящая из карбида с кубической гранцентрированной решеткой ( $\text{TaC}$ ). Наряду с этим появляется и карбид  $\text{Ta}_2\text{C}$  серого цвета с гексагональной плотноупакованной решеткой. При низкой температуре нити осаждаются и металлический тантал. В большинстве случаев различные фазы образуются одновременно при среднем составе  $\text{Ta}_{1-2}\text{C}$ ; предполагают, что тантал и карбид тантала находятся частично в твердом состоянии (см. стр. 90). При нагреве в высоком вакууме избыток металла испаряется. По данным [56], загрязненный карбид тантала можно прокалывать в углеводородной атмосфере. Согласно рентгенографическим исследованиям,  $\text{Ta}_2\text{C}$  с гексагональной плотной упаковкой встречается, так же как и  $\text{W}_2\text{C}$ , в двух модификациях:  $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$  и  $\beta\text{-Ta}_2\text{C}$  (см. стр. 91). По сведениям [340], после  $0,5\text{-ч}$  науглероживания листового тантала в вакууме при  $2300\text{—}2400^{\circ}\text{C}$  образуются хорошо видимые под микроскопом слои  $\text{TaC}$  и  $\text{Ta}_2\text{C}$ , а также переходные зоны.

И. Кемпбелл и др. [61] также выделили карбид тантала науглероживанием из газовой фазы, содержащей углеводороды, при температурах  $1300\text{—}2900^{\circ}\text{C}$  на установке, описанной в работе [3].

П. Мак-Кенна [86] получил карбид тантала взаимодействием тантала и углерода в жидкой алюминиевой ванне, нагретой в графитовом тигле до  $2000^{\circ}\text{C}$  [346]. Слиток обрабатывали кислотой для растворения алюминия и карбида алюминия; остаток в виде блестящих кристаллов золотистого цвета являлся карбидом более высокой плотности ( $14,48\text{ г/см}^3$ ), чем карбид тантала, полученный науглероживанием в твердом состоянии

(14,05 г/см<sup>3</sup>); он особенно пригоден в качестве присадки в металлокерамические сплавы, предназначенные для обработки стали [291]. В качестве металлической ванны могут служить также металлы железной группы, например никель, причем TaC можно выделить и в виде особо чистых твердых растворов с NbC и TiC (WC).

В. Уатт и др. [100] описали изготовление изделий из карбида тантала горячим прессованием.

Промышленное получение карбида тантала (для практических целей интересен лишь монокарбид TaC) возможно следующими способами:

- 1) карбидизацией порошка тантала или гидрида тантала углеродом;
- 2) восстановлением и одновременной карбидизацией пятиоксида тантала углеродом;
- 3) карбидизацией ферротантала, отходов тантала и танталсодержащих шлаков или руды в жидкой металлической ванне и выделением карбида тантала путем обработки кислотой.

Первый метод охотно применяют [140], хотя чистый танталовый порошок относительно дорог. Например, тщательно смешивают 93% танталового порошка с 7% обугленного сахара, сажи или графита; смесь прессуют в брикеты, которые карбидизируют в засыпке из двуокиси циркония при 1600° С в угольной трубчатой печи сопротивления в токе чистейшего водорода. После удаления приставшей ZrO<sub>2</sub> полученный карбид измельчают и просеивают; он содержит 6,0—6,1% C<sub>общ</sub>, из них 0,1% C<sub>своб</sub> и 93,78% Ta.

Нередко применяют и второй способ [148]. Тонкую смесь пятиоксида тантала с сажей карбидизируют при 1700° С в угольной трубчатой печи в токе водорода, очищенном от кислорода и азота. При вакуумной карбидизации такой смеси уже через 2 ч при 1600° С получают карбид почти с теоретическим содержанием углерода (6,0—6,1%).

Для технических целей можно карбидизировать непосредственно чистые танталовые руды или богатые танталовые шлаки, причем получают смеси TaC — NbC [347].

Дешевый ниобийсодержащий карбид тантала получают третьим способом [348]. Ферротантал с 60—70% Ta (+Nb) расплавляют в индукционной печи и приса-

живают углерод до тех пор, пока расплав не становится вязким. При этом образуется  $TaC$  (+ $NbC$ ). После охлаждения хрупкий слиток измельчают, размалывают и обрабатывают теплой 50%-ной соляной кислотой; железо и другие примеси уходят в раствор, остается  $TaC$  (+ $NbC$ ). Этот полуфабрикат смешивают с необходимым количеством недостающего углерода и окончательно карбидизируют при 1600—1700°С в токе водорода. Аналогичным образом перерабатывают богатые танталовые шлаки или руды, получая непосредственно  $TaC$ , содержащий  $NbC$  и  $TiC$ . Возможна также комбинация этого метода с методом Мак-Кенна для очистки  $TaC$  или твердого раствора  $TaC$ .

### Система тантал — углерод

Диаграмма состояния системы  $Ta-C$  построена Ф. Х. Эллинджером [340] на основе микроскопических и рентгенографических исследований, а также

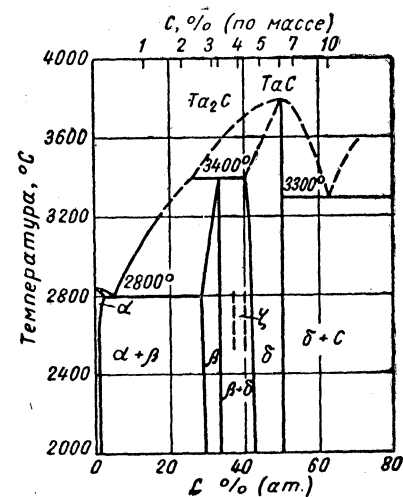


Рис. 7. Диаграмма состояния системы  $Ta-C$

на основе определения температур плавления образцов карбида тантала, полученных вакуумным спеканием, плавлением и поверхностным науглероживанием тантала. На рис. 7 показана эта диаграмма в несколько измененном и дополненном виде, построенная на основе работ [44, 42, 12]. Оба соединения, как  $Ta_2C$  ( $\beta$ -фаза), так и  $TaC$  ( $\delta$ -фаза), были определены раньше. Описанный В. Бургерсом и

Дж. Базартом [67] карбид  $Ta_2C$  кристаллизуется в гексагональной компактной решетке;  $TaC$  имеет кубическую гранецентрированную решетку.

Согласно Ф. Эллинджеру [340], в металлическом угле системы между танталом и  $Ta_2C$  образуется эвтектика

при 0,6% (по массе) С, причем  $Ta_2C$  способен растворить около 0,2% (по массе) Та. Ф. Эллинджер не обнаружил растворимости углерода в тантале; Р. Лессер и Г. Брауер [44], а также В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт [42] считают, что растворяется около 3% (ат.). По-видимому, растворимость зависит от температуры и значительно падает при низких температурах [349].

Область гомогенности  $\beta$ -фазы  $Ta_2C$ , по данным В. И. Смирновой и Б. Ф. Ормонта [42], лежит между  $TaC_{0,33}$  и  $TaC_{0,5}$ , что хорошо согласуется с результатами Р. Лессера и Г. Брауера [148].

Согласно В. Бургерсу и Дж. Базарту,  $Ta_2C$  встречается аналогично  $W_2C$  в двух аллотропических модификациях:  $\alpha$ - $TaC$  и  $\beta$ - $Ta_2C$ . При науглероживании танталовой проволоки из газовой фазы при определенных условиях можно рентгенографическим путем обнаружить на поверхности проволоки  $\beta$ - $Ta_2C$ . После измельчения проволоки в порошок на рентгенограмме были обнаружены линии  $\alpha$ - $Ta_2C$ , причем неясно, находится ли  $\beta$ - $Ta_2C$  только на поверхности проволоки или превращается при измельчении в  $\alpha$ - $Ta_2C$ . При быстром охлаждении с  $2530^\circ C$  проволоки из  $TaC$  образуется  $\alpha$ - $Ta_2C$  (в отличие от  $W_2C$ , который при быстром охлаждении образует  $\beta$ - $W_2C$ ). При превращении одной модификации в другую наблюдается не исчезновение определенных линий рентгенограммы, а лишь их ослабление, что указывает на непрерывность процесса перехода. При рентгенографическом исследовании большого числа образцов Ф. Х. Эллинджер не нашел различных модификаций  $Ta_2C$ .

По данным Р. Лессера и Г. Брауера, область гомогенности кубической  $\delta$ -фазы ( $TaC$ ) лежит между  $TaC_{0,74}$  и  $TaC_{1,0}$ , что противоречит результатам В. И. Смирновой и Б. Ф. Ормонта, по мнению которых нижним пределом является состав  $TaC_{0,58}$ . Этим авторам не удалось получить  $TaC$  стехиометрического состава, образцы всегда содержали некоторое количество свободного углерода. Д. Робинсу [350] также удалось получить лишь  $TaC_{0,98}$ .

При длительном нагреве до  $1800^\circ C$  образцов с 33—42% (ат.) С Р. Лессер и Г. Брауер получили новую высокотемпературную  $\zeta$ -фазу с формулой  $TaC_{0,64}$ , соответствующую формуле  $Ta_3C_2$ . По-видимому, речь идет о фазе, аналогичной высокотемпературной фазе в системе Nb — С, полученной Г. Брауером и др. За неимением

монокристаллов не удалось определить структуру  $\zeta$ -фазы.

Согласно последним исследованиям М. Надлера и К. Кемптера [329], температуры эвтектики и перитектики в системе Та—С лежат несколько выше, чем указано на рис. 7 (Та—Та<sub>2</sub>С—2902±30° С, Та<sub>2</sub>С—ТаС—3500±50° С, ТаС—С—3710±50° С).

Изменение периодов решетки [326]  $\beta$ - и  $\delta$ -фазы в зависимости от содержания углерода определено Р. Лессером и Г. Брауером [44].

## Свойства

Карбид тантала с химической формулой ТаС (теоретическое содержание углерода 6,23%) в большинстве случаев коричневый металлический порошок различных оттенков — от светлого до темного [44]. На цвет порошка влияют примеси нитридов и тончайших окисных пленок. Чистые кристаллы, выделенные из металлической ванны, блестящего золотистого цвета. Встречается и порошок серого цвета, очевидно, Та<sub>2</sub>С.

Карбид тантала трудно растворяется в кислотах, на воздухе сгорает со вспышкой; при нагреве в среде водорода устойчив вплоть до весьма высоких температур [175]. Имеются данные о кинетике термического разложения в атмосфере гелия [326].

Окалиностойкость карбида тантала и его поведение в отношении различных технических газов обстоятельно исследованы [100, 176, 187].

В табл. 10 приведены свойства карбидов тантала.

## Применение

Благодаря особо высокой температуре плавления карбид тантала в виде проволоки или нитей используют для ламп накаливания весьма большой мощности, в настоящее время для точечных ламп. Однако широкому применению его препятствует низкая прочность нитей из карбида тантала.

Кроме того, было предложено покрывать ренийевую проволоку карбидом тантала, так как рений, не образуя карбида, не реагирует с карбидом тантала. Имеется также еще более раннее предложение о покрытии кар-

## Свойства карбидов тантала\*

Свойства	Ta <sub>2</sub> C (3,21% C)		TaC (6,23% C)	
	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Гексагональная компактная	[42, 44]	Кубическая грацецентрированная	[66]
Период решетки, <i>нм</i>	$L' 3$ [67] $a=0,3106$ [44]	[12, 42, 145]	$B1$ $0,4454$ [42]	[12, 44, 67, 95, 138, 189, 191, 195, 204, 205, 207, 208, 264, 277, 291, 340, 341, 350, 351] [326]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> :	$c=0,4945$	[349]	—	
расчетная . . . . .	15,017	—	14,495	[23, 42, 56]
экспериментальная	—	—	14,48	[291]
Микротвердость [500 <i>мн</i> (50 Г)], <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	17140 (1714) [145]	[43, 216]	17870 (1787) [217]	[23, 204]
Модуль упругости, <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	—	—	291000 (29100)	[220]
Температура плавления, °С . . . . .	3400 (разлагается)	[340]	3780 [277]	[23, 94, 224, 329]
Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	—	—	6,29 [226]	[56, 256]
Теплопроводность <i>вт/(м · град)</i> [ <i>кал/(см · сек · град)</i> ]	—	—	22,2 (0,053)**	—
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> )	71,4 (17,0) [230]	[230]	161,7 (38,5) [230]	[176, 232—234, 352]

Свойства	Ta <sub>2</sub> C (3,21% C)		TaC (6,23% C)	
	данные	литера-тура	данные	литера-тура
Удельное электросо-противление, <i>мком</i> · <i>см</i> . . . . .	80	[43]	25 [236]	[43]
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	3,26	[240]	9,3 [239]	[240, 241]
Постоянная Холла . . . . .	—	—	—1,1	[254]
Термоэлектродвижу-щая сила . . . . .	—	—	—	[242]
Электронная эмиссия . . . . .	—	—	—	[56, 238, 243—245]
Оптические свойства . . . . .	—	—	—	[56]
Магнитная восприим-чивость . . . . .	—	—	+9,3 [237]	[249, 250]
Структура . . . . .	—	[12, 43, 349]	—	[12, 43, 100]

\* О свойствах  $\epsilon$ -фазы данных нет.

\*\* Зинде банд С. Дж., Шварцкопф П. Частное сообщение.

бидом тантала вольфрамовых нитей ламп накаливания<sup>1</sup>.

Для работы при особо высокой температуре (например, при определении температур плавления тугоплавких твердых материалов) применяли трубки из спеченного при высокой температуре карбида тантала [94].

Однако в настоящее время карбид тантала имеет гораздо большее значение в производстве металлокерамических твердых сплавов. В частности, твердые сплавы, предназначенные для обработки стали, содержат наряду с основным карбидом WC твердые растворы (Ti, Ta) C, или (Ta, Nb) C, или (Ti, Ta, Nb, W) C. Эти карбиды снижают склонность твердых сплавов к свариванию со схо-

<sup>1</sup> Патенты (герм.) № 536749, 1930; 437165, 1924.

дящей стальной стружкой, что способствует уменьшению так называемого лункообразования, т. е. износу по передней поверхности.

## 7. Карбид хрома

### Получение

Исследуя получение безуглеродистых металлов, Х. Муассан [6] обнаружил следующее. Окись хрома легко восстанавливается в электрической дуге и образует сильно науглероженный материал, который при повторной переплавке дает кристаллический продукт состава 86,72% Cr и 13,21% C, соответствующий карбиду  $Cr_3C_2$  (13,33%  $C_{теор}$ ).

При нагреве чистого хрома в угольном тигле до высокой температуры печи с дутьем Х. Муассан получил второй карбид хрома состава 94,22% Cr и 5,40% C, соответствующий карбиду  $Cr_4C$  (5,45%  $C_{теор}$ ).

Е. Фридерих и Л. Зиттиг [23] прессовали штабики из смеси порошка хрома (97 частей) и углерода (3 части) и расплавляли их электрическим током. Образовавшийся в местах оплавления карбид неизвестного состава был весьма твердым и легко царапал корунд.

Были проведены многочисленные исследования сплавов хром—углерод для построения диаграммы состояния Cr—C [84, 116, 117, 198, 300, 303, 304, 355—361]. При этом карбид (и двойные карбиды) в большинстве случаев получались из сталей и ферросплавов химическим выделением. Так, В. Крафтс и Дж. Л. Ламонт [81] нашли карбиды  $Cr_4C$  и  $Cr_7O_3$  в хромистой стали; Р. Вефер и В. Кох [353] обнаружили в хромомарганцевой стали также и карбид  $Cr_{23}C_6$  [354].

Для производства твердых сплавов представляет интерес только богатый углеродом карбид  $Cr_3C_2$ , поэтому здесь не будет рассмотрено получение бедных углеродом карбидов, легко растворяющихся в металлической связке и приводящих к получению хрупких твердых сплавов.

О. Руфф и Т. Фоер [362], получая сплавы хром—углерод, обнаружили, что при содержании более 12,1% C из сплавов выделяется графит. При более высоких температурах перегретый расплав растворяет значительное количество углерода, что позволяет предполагать суще-



ствование карбида CrC, устойчивого при высоких температурах. Расплав хрома, насыщенный при определенной температуре графитом, имеет следующий состав:

Температура								
°С . . . .	1840	2960	2035	2140	2233	2348	2442	
Содержание								
С, % . . . .	12,42	13,33	13,75	13,96	14,03	14,96	16,00	

При 2570°С и 1333 н/м<sup>2</sup> (10 мм рт. ст.) насыщенный углеродом расплав с 17% С начинает кипеть, выделяя почти чистые пары хрома.

Авторами [363] обстоятельно исследованы получение Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и возможность получения CrC. CrC представляет интерес для твердосплавной промышленности вследствие предполагаемой малой растворимости в цементирующем металле (что связано с повышением прочности), а также более высокой твердости и температуры плавления. Электролитический хром нагревали в графитовом тигле в высоком вакууме до 2250°С. Пропитанный графитом карбид Cr<sub>3</sub>O<sub>2</sub> содержал 16,50% С<sub>общ.</sub> Этот карбид можно получить также в дуговой или высокочастотной печах. Кроме того, возможно выделить Cr<sub>3</sub>O<sub>2</sub> из металлической ванны (применяют перегретую до 1800—2000°С медную или никелевую ванну). Алюминиевая ванна непригодна, так как образуется хромоалюминиевый карбид. После длительной обработки затвердевшего слитка соляной кислотой (1:1) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> остается в осадке. Получить CrC науглероживанием Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> углеродом в твердом состоянии при 1800°С в вакууме не удалось.

Советские авторы [45, 46] исследовали условия получения карбида хрома из Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или металлического хрома и сажи и установили, что в твердом состоянии могут образоваться только карбиды Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и лишь при определенных условиях богатый хромом карбид Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> [364].

По данным [61], можно получать покрытия из карбида хрома переменного состава науглероживанием хрома из газовой фазы с метаном при 600—800°С. Получение таких очень твердых карбидных покрытий, содержащих в присутствии азота твердый нитрид хрома, представляет интерес с точки зрения создания износостойких материалов. Б. Б. Оуен и Р. Т. Веббер [365] разлагали на поверхности железа твердые и износостойкие покрытия.

Нанесенные при  $625^{\circ}\text{C}$  покрытия состояли из 40% Cr, остальное —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ; твердость по Виккерсу  $20000 \text{ Мн/м}^2$  ( $2000 \text{ кг/мм}^2$ ) [365].

Согласно данным [366, 367], при науглероживании хрома парами бензола образуются три слоя, в которых рентгенографически от периферии к центру можно обнаружить карбиды  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_{27}\text{C}_6$ . В присутствии азота внутри появляется еще слой из  $\text{Cr}_2\text{N}$  [368].

В исследовании [100] описано получение изделий из карбида хрома методом горячего прессования.

При промышленном изготовлении карбида хрома [140] для производства твердых сплавов используют чистую окись хрома (68,42% Cr). Брикетты, спрессованные из тонкой смеси 74%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 26% сажи, карбидизируют в угольной трубчатой печи под водородом при  $1600^{\circ}\text{C}$ . Необходимо очень точно выдерживать температуру, так как в противном случае образуются низшие карбиды. Измельченный и просеянный карбид содержит 13,0—13,3%  $\text{C}_{\text{общ}}$  (13,33%  $\text{C}_{\text{теор}}$ ), 0,2—0,3%  $\text{C}_{\text{своб}}$  и 86,67% Cr.

## Система хром — углерод

Систему Cr—C исследовали в многочисленных работах [60, 72, 74, 112, 312, 362, 369—394].

Диаграммы состояния системы Cr—C были построены на основе классических металловедческих методов исследования [381, 385, 386, 388]. На рис. 8 приведена диаграмма состояния этой системы [363].

Несомненно существование трех карбидов [198, 371].  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (5,33% C), описанный в ряде работ как  $\text{Cr}_4\text{C}$ , имеет кубическую гранецентрированную решетку [391] с 92 атомами хрома и 24 атомами углерода в элементарной ячейке;  $a = 1,0638 \text{ нм}$ . Этот карбид отличается незначительной способностью к кристаллизации, поэтому при быстром охлаждении образуется метастабильная система Cr— $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

$\text{Cr}_7\text{C}_3$  (9,0% C) имеет гексагональную решетку [391] с 56 атомами хрома и 24 атомами углерода в элементарной ячейке;  $a = 1,398 \text{ нм}$ ,  $c = 0,4523 \text{ нм}$ .

$\text{Cr}_3\text{C}_2$  (13,33% C), применяемый в производстве твердых сплавов, имеет орторомбическую решетку [392] с 12 атомами хрома и 8 атомами углерода в элементарной ячейке.

**Температуры плавления карбидов хрома  
и металлического хрома, °С, по различным данным**

Cr	Cr <sub>4</sub> C	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Литература
1760	1530	1670	1830	[388]
—	1550	1665	—	[386]
—	1550	—	—	[112]
1933	1520	1780	1895	[385]

Карбид CrC (18,76% C), существующий, по-видимому, при температуре выше 2000°С, охлаждаясь, распадается перитектически на Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и графит.

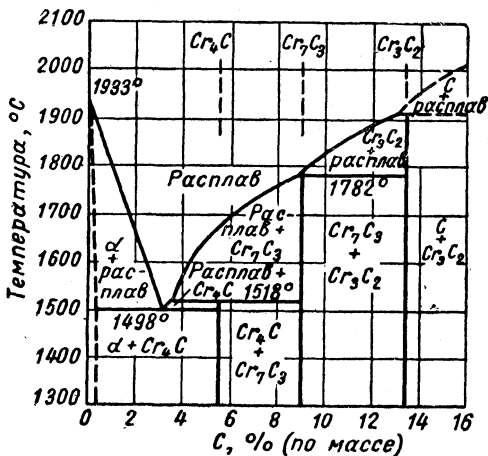


Рис. 8. Диаграмма состояния системы Cr—C

Температуры плавления отдельных фаз приведены в табл. 11.

Температурная зависимость растворимости углерода в хrome, по данным [395], составляет при 1500°С 0,32% (по массе) С.

### Свойства

Карбиды хрома являются носителями твердости в сталях, несмотря на это в литературе относительно мало

## Свойства карбидов хрома

Свойства	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (5,33% C)		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (9,0% C)		Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (13,33% C)	
	данные	литература	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Кубическая $D 8_4$	[391]	Гексогональная $C \frac{4}{3} V$	[391]	Орторомбическая $D 5_{10}$ [392]	[407]
Период решетки, <i>нм</i> . . . . .	1,0638	[391]	$a=1,398$ $c=0,4523$	[202, 391, 399]	$a=0,2821$ $b=0,552$ $c=1,146$	[45, 202, 204, 392, 399]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> :						
расчетная . . . . .	6,954	—	6,898	—	6,659	—
экспериментальная . . . . .	7,0	[399]	6,9	[399]	6,68[400]	[399]
Микротвердость [(500 <i>мн</i> (50 Г)), <i>Мн/м<sup>2</sup></i> (кГ/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	16 500 (1650)	[399]	22000 (2200) [202]	[399]	22800 (2280) [217]	[23, 202, 204, 210, 214, 399]
Хрупкость . . . . .	—	—	—	—	—	[219]
Температура плавления, °С . . . . .	1520 (разлагается) [363]	[112, 386, 399]	1780 (разлагается) [363]	[386, 388, 399]	1895 (разлагается) [363]	[388]
Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	10,1	[399]	10,6	[399]	10,3[399]	[256]

Свойства	Сг <sub>23</sub> С <sub>6</sub> (5,33% С)		Сг <sub>7</sub> С <sub>3</sub> (9,0% С)		Сг <sub>3</sub> С <sub>2</sub> (13,33% С)	
	данные	литература	данные	литература	данные	литература
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , кДж/моль (ккал/моль) . . . . .	68,8 (16,4)	[233]	191,1 (45,5)	[233]	88,2(21,0) [233]	[176, 232, 234, 401—405]
Удельное электросопротивление, мком · см . . . . .	—	—	—	—	75	[254]
Сверхпроводимость . . . . . на 1° К . . . . .	—	—	—	[240]	—	[240]
Постоянная Холла . . . . .	—	—	—	—	—0,47	[254]
Термоэлектродвижущая сила . . . . .	—	—	—	—	—	[242]
Общее излучение . . . . .	—	—	—	[248]	—	—
Рентгеновский спектр . . . . .	—	—	—	—	—	[406]
Структура . . . . .	—	—	—	—	—	[45, 100, 378]

данных о свойствах отдельных изолированных соединений.

В производстве твердых сплавов до сих пор имеет значение лишь насыщенный карбид  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Карбид хрома с химической формулой  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $13,33 C_{\text{теор}}$ ) получают в виде серого металлического порошка, устойчивого против кислот [176, 396]. При фторировании образуются летучие соединения  $\text{F—C}$  [173]. Поведение тиглей из  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  при нагреве в присутствии окислов исследовано О. Майером [258]. Подробно изучено также поведение  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в отношении технических газов [176] и его окалиностойкость [100, 397].  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  является более окалиностойким, чем низшие карбиды, и превосходит в этом отношении все другие карбиды металлов IVa—VIa групп [187].

В табл. 12 приведены свойства карбидов хрома.

## Применение

Применение карбида хрома в производстве твердых сплавов ограничено из-за его высокой растворимости в кобальтовой связке. В последнее время он с успехом служит присадкой в твердые сплавы с малым содержанием карбида вольфрама и в жаропрочных и окалиностойких сплавах в виде добавки к карбиду титана. Металлокерамические твердые сплавы карбид хрома — никель применяют в качестве кислотоупорных материалов в химической промышленности и для изготовления износостойких деталей. Они конкурируют в этом отношении с твердыми сплавами  $\text{WC—Ni—Cr}$  и  $\text{TiC—Ni (Co) — Cr}$ .

## 8. Карбид молибдена

### Получение

При восстановлении окиси молибдена углеродом или карбидом кальция в электрической дуговой печи Х. Муассан [6] получил литой продукт с 5,48—5,68% С, что практически соответствует составу  $\text{Mo}_2\text{C}$  (5,88%  $C_{\text{теор}}$ ). В дальнейшем Х. Муассан и М. Хоффман [73] сплавляли молибден и алюминий в присутствии нефтяного кокса и химической обработкой  $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  затвердевшего сплава выделили карбид, близкий по со-

ставу к  $\text{MoC}$  (11,13%  $C_{\text{теор}}$ ). Данные о содержании свободного и связанного углерода не приводятся.

При осаждении паров хлорида молибдена на нагретом электрическим током угольном стержне в вакууме  $\text{Mo}_2\text{C}$  образуется при температуре выше  $1300^\circ\text{C}$  [398]. Согласно данным С. Хильперта и М. Орнштейна [63], молибденовый порошок можно науглероживать при высокой температуре из газовой фазы. При этом определяются границы поглощения углерода, соответствующие простым стехиометрическим составам.  $\text{Mo}_2\text{C}$  образуется при науглероживании окисью углерода в области температур  $600\text{—}1000^\circ\text{C}$ . При  $800^\circ\text{C}$  содержание углерода в готовом продукте колеблется между  $\text{MoC}_{1,0}$  и  $\text{MoC}_{1,5}$ . Данные о количестве связанного углерода не приводятся. Полученный в присутствии окиси углерода  $\text{MoC}$  содержит, по-видимому, стабилизированную кислородом тройную фазу [408].

По данным [409], при разложении окиси углерода в присутствии молибдена при  $450\text{—}600^\circ\text{C}$  образуется лишь  $\text{Mo}_2\text{C}$ ; при  $750\text{—}800^\circ\text{C}$ , согласно рентгенографическим исследованиям, образуется также и гексагональный карбид, по-видимому  $\text{MoC}$ .

Е. Фридерих и Л. Зиттиг [23] нагревали штабики, спрессованные из смеси молибдена и сажи в молярном соотношении 2:1, в течение часа при  $1200^\circ\text{C}$  под водородом. При нагреве образовавшегося карбида на воздухе привес составлял 40,6% (теоретически для  $\text{Mo}_2\text{C}$  41,2%). При нагреве прямым пропусканием тока карбидный штабик плавился, не обезуглероживаясь.

Эти же авторы прессовали смеси из молибдена и сажи в молярном соотношении 1:1 и нагревали их в печи с вольфрамовой трубой до  $1500\text{—}1600^\circ\text{C}$ , получая карбид предположительного состава  $\text{MoC}$ .

Используя этот метод, Р. Киффер<sup>1</sup> не получил карбида с содержанием связанного углерода выше, чем в карбиде  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Как было обнаружено в дальнейшем, содержание связанного углерода, превышающее его количество в карбиде состава  $\text{MoC}_{0,5}$ , связано со скоростью охлаждения образцов, т. е. с тем фактом, что  $\text{MoC}$  является нестабильной высокотемпературной фазой [410].

---

<sup>1</sup> Неопубликованные работы 1930—1934, 1943—1944 и 1947—1949 гг.

При медленном охлаждении  $\text{MoC}$  распадается на  $\text{Mo}_2\text{C}$  и графит.

А. Вестгрен и Г. Фрагмен [60] получали образцы для рентгенографических исследований многократной карбидизацией молибденового порошка графитом при  $2000^\circ\text{C}$  в магниезиальных тиглях в вакуумной угольной трубчатой печи. Этот способ применяли авторы [94, 411] для получения чистого  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Скорость диффузии углерода в молибден и энергию активации процесса определяли Г. В. Самсонов и В. П. Латышева [145]. В этой связи следует упомянуть работу А. Гердса и М. Маллета [412] об образовании покрытий из карбида молибдена при нагреве молибдена в контакте с графитом при  $1010^\circ\text{C}$ .

Т. Такей [75] выделил карбид  $\text{Mo}_2\text{C}$  анодной обработкой соляной кислотой расплавленного 5%-ного молибденуглеродистого сплава. Расплавленные сплавы состава  $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$  нестабильны [413]; при охлаждении выпадает  $\text{Mo}_2\text{C}$ , который может быть выделен электролитически [74]. В настоящее время карбиды молибдена и двойные карбиды выделяют при помощи современных методов из сталей и специальных сплавов [84, 85, 116, 120, 198, 300, 303, 304, 307, 359—361, 414—419]. При этом был идентифицирован также и монокарбид  $\text{MoC}$  [84].

Интересный метод получения карбидов  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{MoC}$  электролизом расплавов солей карбонат — борат — фторид — окисел металла применили Г. Вайсс и Л. Андриё [90, 91]. При электролизе расплава соответствующих солей на графитовом электроде осаждается карбид  $\text{Mo}_2\text{C}$  с 5,9% С и 94,0% Мо в виде серебристо-блестящих кристаллов. На состав карбида влияет щелочность ванны, т. е. отношение  $\text{MoO}_3 : \text{CO}_2$ , составлявшее в данном случае  $1 : 5,5 \div 1 : 7$ . Используя сильнощелочную ванну, причем для снижения температуры плавления необходимо увеличить количество фторида лития (отношение  $\text{MoO}_3 : \text{CO}_2$  от  $1 : 21$  до  $1 : 28$ ), получают карбид с 11,5% С и 87,9% Мо, соответствующий формуле  $\text{MoC}$ . Кристаллы этого карбида меньше кристаллов  $\text{Mo}_2\text{C}$ , несколько темнее по цвету и менее блестящие. Из ванн, в которых отношение  $\text{MoO}_3 : \text{CO}_2$  составляет от  $1 : 8$  до  $1 : 18$ , можно выделять смеси обоих карбидов или смесь  $\text{Mo} + \text{Mo}_2\text{C}$ . Зависимость содержания углерода в продукте осажде-



ния от содержания в ванне  $\text{MoO}_3$  или отношения  $\text{MoO}_3$ :  
:  $\text{CO}_2$  является решающей в процессе осаждения.

Согласно И. Кемпбеллу и др. [61], покрытия из карбида молибдена можно получить из газовой фазы, используя смеси паров карбонила молибдена и водорода, которые разлагаются при  $300\text{--}800^\circ\text{C}$  и давления  $13,33\text{--}399,9 \text{ н/м}^2$  (0,1—3 мм рт. ст.).

При осаждении молибдена из смеси паров карбонила молибдена и водорода можно получить, согласно Дж. Дж. Ландеру и Л. Х. Гермеру [420], покрытия, содержащие, в зависимости от условий осаждения,  $\text{Mo}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}$ . При низких температурах и высоком парциальном давлении  $\text{CO}$  образуется кубический  $\text{Mo}_2\text{C}$ , при высоких температурах — обычный гексагональный  $\text{Mo}_2\text{C}$  или смесь обоих карбидов с чистым металлом.

Можно также науглероживать молибденовую проволоку из газовой фазы при  $800^\circ\text{C}$  окисью углерода [60], метаном [389] или парами нафталина [421, 422].

За процессом науглероживания молибдена углеводородами при высокой температуре и образованием карбида молибдена можно, по данным [423, 424], наблюдать непосредственно на электронно-эмиссионном микроскопе.

При получении карбида титана Г. Хюттиг и В. Фаттингер [25] использовали для ускорения реакции присадку хлорсодержащих веществ к газовой смеси. Эти же авторы [26] исследовали влияние галогеноводородов на карбидизацию  $\text{MoO}_3$  сажей. Смеси из 1 моль  $\text{MoO}_3$  и 2,3 моль  $\text{C}$  карбидизировались в течение получаса при  $950^\circ\text{C}$  в различных газовых средах в муфельной печи; по содержанию углерода в полученных карбидах делали вывод о полноте реакции. В присутствии галогеноводорода в реакционной смеси даже при низких температурах происходит почти полная карбидизация, причем потери от возгонки  $\text{MoO}_3$  или оксихлоридов молибдена ничтожны.

Присадки хлорсодержащих веществ в газовой среде меньше влияют на процесс получения карбида молибдена, чем на получение карбида титана; это объясняется тем, что  $\text{Mo}_2\text{C}$  весьма устойчив против галогенов и все промежуточные реакции (приведенные на стр. 48) отпадают. Карбид молибдена можно получать из трехоксида молибдена и сажи даже в среде чистого хлористого водорода, причем получают без потерь чистый продукт.

При промышленном получении карбида молибдена [140] исходным материалом является чистая  $\text{MoO}_3$ , которая восстанавливается в среде водорода при  $900^\circ\text{C}$  до металлического порошка. 93,4% молибденового порошка тщательно смешивают с 6,6% обугленного сахара или сажи, прессуют (или в непрессованном виде) и карбидизируют при  $1400\text{—}1500^\circ\text{C}$  в угольной трубчатой печи сопротивления в атмосфере водорода. Карбид содержит 6,05—6,1%  $\text{C}_{\text{общ}}$ , в том числе иногда до 0,15%  $\text{C}_{\text{своб}}$ .

## Система молибден — углерод

Систему  $\text{Mo—C}$  исследовали в многочисленных работах; на большинство из них имеются ссылки в разделе получения карбида молибдена. Следует отметить обзорную работу М. Хансена [369]. На рис. 9 показана диаграмма состояния в соответствии с новейшими данными [408].

Растворимость углерода в молибдене составляет при  $1500\text{—}2000^\circ\text{C}$  около 0,09%. По Т. Такеи [75] растворимость составляет 0,3%  $\text{C}$ , причем наблюдается большая зависимость от температуры. Согласно данным [411], образец с 0,21%  $\text{C}$  содержит уже много  $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $\beta$ ). В новой, весьма точной работе

В. Фью и Г. Маннинга [425] на основе металлографических исследований приводятся следующие данные о растворимости: 0,005—0,009%  $\text{C}$  при  $1650^\circ\text{C}$ , 0,12—0,13%  $\text{C}$  при  $1925^\circ\text{C}$  и 0,018—0,022%  $\text{C}$  при  $2200^\circ\text{C}$ . По данным Р. Шпайзера и др. [169], период решетки чистого молибдена увеличивается с 0,314664 до 0,314768 нм при растворении 0,018%  $\text{C}$ . Р. Паркэ и Дж. Хэм [8] считают, что

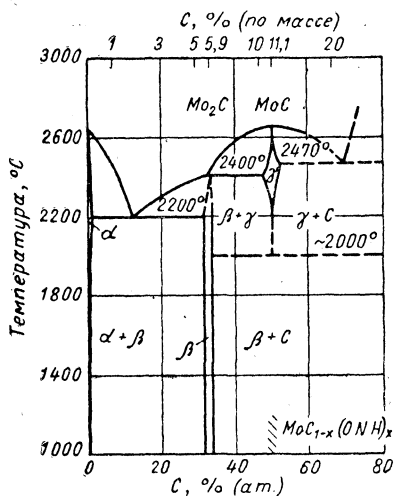


Рис. 9. Диаграмма состояния системы  $\text{Mo—C}$

переплавленный в вакуумной дуговой печи чистый молибден может содержать до 0,06% С (частично в твердом растворе), что не ухудшает его горячей обрабатываемости. Согласно Л. Е. Олдсу и Г. В. Ренгсторффу [426], при содержании 0,003% С по границам зерен наблюдаются тонко распределенные выпадения  $\text{Mo}_2\text{C}$  [121, 427].

Стабильное соединение  $\text{Mo}_2\text{C}$  с гексагональной компактной решеткой и структурой внедрения образуется при 2400°С в результате перитектической реакции при содержании 5,5—10% С; область гомогенности простирается при 1400—2200°С между 5,4 и 6% С. А. Вестгрэн и Г. Фрагмен [60] считают, что  $\text{Mo}_2\text{C}$  в области гомогенности 5,1—7,4% С является твердым раствором углерода в молибдене. С. Л. Хойт [370] и многие другие исследователи придерживаются мнения, что существует соединение  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Согласно Т. Такеи [75], область гомогенности  $\text{Mo}_2\text{C}$  простирается от 5,5 до 6% С.  $\text{Mo}_2\text{C}$  способен растворять в твердом растворе Мо. Богатая молибденом  $\alpha$ -фаза образует с  $\text{Mo}_2\text{C}$ -фазой ( $\beta$ ) эвтектику при 1,8% С и 2200°С. Т. Такеи указывает на эвтектику при 4% С. Природу высшего карбида ( $\gamma$ ), содержащего, по-видимому, 12,3—13% С и появляющегося в структуре сплавов, начиная с 6% С, В. П. Сайксу и др. [411] объяснить не удалось.

В молибденовых покрытиях, полученных разложением паров карбонила молибдена, Дж. Ландер и Л. Гермер [420] обнаружили наряду с Мо и гексагональным  $\text{Mo}_2\text{C}$  также и кубический гранцентрированный  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Эта аллотропическая модификация  $\text{Mo}_2\text{C}$  является, по-видимому, так же как и полученный при низких температурах МоС, стабилизированной кислородом фазой.

Относительно существования богатого углеродом карбида МоС мнения долгое время расходились. Х. Муассан [73], Е. Фридерих и Л. Зиттиг [23], а также С. Хильперт и М. Орнштейн [63] обнаружили как будто монокарбид молибдена. Однако в старых образцах речь шла, по всей вероятности, о смеси  $\text{Mo}_2\text{C} + \text{C}$ . При изучении структуры вещества состава МоС, К. Беккер и Ф. Эберт [189] не обнаружили кубической решетки. Осталось невыясненным, обладает ли этот карбид однородным составом. Рентгенографические исследования А. Вестгрена и Г. Фрагмена [60] не подтвердили устойчивости карби-

да молибдена с формулой  $\text{MoC}$ . Согласно данным К. Агте и Х. Альтертума [94], ими был получен  $\text{MoC}$ , однако в работе отсутствуют подробные данные о составе. Было установлено, что температура плавления  $\text{MoC}$  на 5 град выше, чем у  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Рентгенографические исследования К. Агте<sup>1</sup> вновь поставили под вопрос существование  $\text{MoC}$ .

А. А. Равдель [421] доказал наличие как  $\text{Mo}_2\text{C}$ , так и  $\text{MoC}$  в молибденовой проволоке, науглероженной парами нафталина. Согласно Р. Шенку и др. [389], которые науглероживали молибденовый порошок метаном при 700—850°С и затем исследовали условия равновесия с водородом, при 800°С устойчив лишь  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Другой карбид, возможно  $\text{MoC}$ , неустойчив; при 850°С, т. е. при более высокой температуре, он распадается на  $\text{Mo}_2\text{C} + \text{C}$ .

По данным [409], при взаимодействии окиси углерода и молибдена при 450—600°С образуется  $\text{Mo}_2\text{C}$ ; при 750—800°С появляется также гексагональный карбид с 11,1% С, возможно  $\text{MoC}$ .

В. Майсснер и др. [239] считают, что присадка углерода к  $\text{Mo}_2\text{C}$  повышает критическую температуру сверхпроводимости, что может быть следствием появления металлической фазы, отличной от  $\text{Mo}_2\text{C}$ . При увеличении содержания углерода сверх стехиометрического для  $\text{MoC}$  заметного повышения этой критической температуры не наблюдается.

$\gamma$ -фаза, найденная при микроскопическом исследовании системы  $\text{Mo}-\text{C}$  [411], при рентгенографическом исследовании показывает не те рефлексы, которые приводит Х. Тутия для чистого  $\text{MoC}$ . Поэтому, несмотря на содержание в  $\gamma$ -фазе 12,3—13,0% С, ее идентичность с  $\text{MoC}$  (11,13% С) сомнительна.

Г. Вайсс и Л. Андриё [90, 91] опытным путем доказали существование  $\text{MoC}$ ; необходимо, однако, рентгенографическое подтверждение.

Согласно В. Давилю [193], в твердых растворах карбид вольфрама — карбид молибдена, полученных спеканием при 2000°С,  $\text{MoC}$  является устойчивым карбидом.

Недавно Х. Новотному и Р. Кифферу [410] удалось получить 30% выхода стабилизированных  $\text{MoC}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}$  в результате закалки сплавов молибден — углерод.

---

<sup>1</sup> Agte K. Diss. Techn. Hochsch. Berlin, 1931.

Предполагаемый псевдокубический тип решетки В1 монокрибида молибдена ( $\alpha$ ) с периодом решетки 0,427 нм был позднее определен Х. Новотным и др. [408] как родственная гексагональная ячейка с периодами  $a=0,300$  нм,  $c=1,458$  нм,  $c/a=4,86$  ( $\eta$ ). Впоследствии это было подтверждено Х. Альбертом и Дж. Нортонем [428]. Науглероживая молибденовый порошок окисью углерода, К. Куо и Г. Хегг [429] показали, что существуют две гексагональные модификации МоС:  $\gamma$  и  $\gamma'$  (тройная фаза?). К. Куо [84] выделил МоС из молибденовой стали.

Сопоставляя все разноречивые данные о системе Мо—С, можно сделать следующие выводы.

Существует весьма стабильная фаза Мо<sub>2</sub>С. При науглероживании в бескислородной и безазотной атмосфере, в вакууме или в среде чистого водорода при температурах 700—1600°С не удастся увеличить содержание связанного углерода выше МоС<sub>1-x</sub>. При быстрой закалке сплавов молибден — углерод состава 1:1 можно получить относительно большой выход гексагонального (псевдокубического) МоС. При температурах ниже 2000°С МоС весьма быстро распадается на Мо<sub>2</sub>С и графит. Высокотемпературную фазу МоС можно стабилизировать карбидами в виде твердых растворов: титана [428], циркония [95], гафния [286] и вольфрама [193]. В присутствии газов (СО, О<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О, СО<sub>2</sub>) или твердых веществ (МоО<sub>3</sub>, карбонил молибдена и т. п.), содержащих кислород, можно при 700—900°С получить монокрибид, соответствующий формуле МоС, в различных модификациях. Эта фаза, по всей вероятности стабилизированная кислородом, является трехкомпонентной системой. Возможно, что кислород можно заменить азотом или кремнием.

На основе всех этих данных и собственных результатов исследований Х. Новотный и др. [408] построили диаграмму состояния системы Мо—С (см. рис. 9), которая отвечает современной точке зрения и отражает результаты исследований полнее, чем диаграмма состояния В. П. Сайкса и др. [411].

Растворимость углерода в молибдене невелика и зависит от температуры;  $\alpha$ -твердый раствор образует с Мо<sub>2</sub>С, возникшим в результате перитектической реакции, эвтектику при 2200°С [329]. МоС устойчив лишь при высокой температуре и образует с углеродом эвтектику при

## Свойства карбидов молибдена

Свойства	Mo <sub>2</sub> C(5,89% C)		MoC(11,13% C)	
	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Гексагональная компактная L' 3	[189]	Гексагональная [408] Кубическая [410] $\eta \begin{cases} a=0,3006 \\ c=1,4608 \end{cases}$ $\gamma \begin{cases} a=0,2898 \\ c=0,2809 \end{cases}$	[189, 409, 429] [408] [189, 409, 410, 429, 207, 430]
Период решетки, <i>нм</i>	$a=0,300292$ $c=0,472895$	[60, 75, 95, 145, 189, 207, 408, 409, 411, 413, 420, 429, 430, 410, 205]	$\gamma' \begin{cases} a=0,2932 \\ c=0,4724 \end{cases}$ $\alpha \begin{cases} a=0,428 \\ [410] \end{cases}$	
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> : расчетная . . . . . экспериментальная	9,18 9,18	— [60]	9,15 8,4	— [23]
Микротвердость [500 <i>мн</i> (50 <i>Г</i> )], <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) .	19500(1950) [217]	[85, 90, 210, 214, 216, 412, 431, 205]	—	[23]
Модуль упругости, <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) .	22100) (22100) [220]	[216]	—	—
Температура плавления, °С . . . . .	2400 (разлагается) [411]	[23, 75, 94, 224, 329]	2700 [411]	[23, 94]
Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	4,4[216]	[256]	—	—
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	17,6(4,2) [229]	[216, 232—234, 432, 433, 437]	—	[234]
Удельное электросопротивление, <i>мком · см</i> . . . . .	133[237]	[23, 238, 254, 421]	—	[23]

Свойства	Mo <sub>2</sub> C (5,89% C)		MoC(11,13% C)	
	данные	литература	данные	литература
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	2,78 [434]	[239, 240, 242]	9,28	[240]
Постоянная Холла . . . . .	-0,85 [234]	[234]	—	—
Термоэлектродвижущая сила . . . . .	—	[242]	—	—
Электронная эмиссия . . . . .	—	[238, 245, 436]	—	[436]
Структура . . . . .	—	[411, 431]	—	—

2400°С. С кислородом, который является стабилизирующим фактором, при низких температурах появляются фазы, подобные MoC, показанные на диаграмме пунктирными линиями.

### Свойства

Карбид молибдена с химической формулой Mo<sub>2</sub>C (5,89% C<sub>теор</sub>) получают в виде темно-серого металлического порошка.

Неокисляющие кислоты не реагируют с Mo<sub>2</sub>C; азотная кислота и царская водка растворяют его с выделением углерода. Хлор воздействует только при высоких температурах, фтор — при комнатной. При нагреве на воздухе образуются окислы молибдена. В среде водорода Mo<sub>2</sub>C устойчив вплоть до высоких температур [175].

О. Майер [258] исследовал воздействие окисных шлаков на тигли из Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>C легко растворяется в щелочных растворах железосинеродистого калия [437].

В табл. 13 приведены свойства карбидов молибдена.

### Применение

Поскольку производство карбида молибдена относительно проще и дешевле, чем карбида вольфрама, он мог бы иметь практическое значение в производстве твердых сплавов. Однако он хрупок и менее тверд, чем карбид вольфрама. В твердом растворе с другими карбидами, например с TiC, его применяют в твердых сплавах.

Надежды, которые возлагали на возможно более вязкий монокарбид молибдена, не оправдались, так как твердые растворы, содержащие  $MoC$ , неустойчивы при обычной температуре спекания ( $1350—1550^{\circ}C$ ).

В настоящее время из карбида молибдена применяют фасонные детали и лодочки при непосредственном получении алюминия из боксита.

## 9. Карбид вольфрама

### Получение в лабораторном и полужаводском масштабе

Плавление. Классическим методом получения карбида вольфрама является плавление в дуговой или угольной трубчатой печи сопротивления.

Плавлением вольфрама, а также восстановлением  $WO_3$  углеродом или карбидом кальция Х. Муассан [6] получал сплавы вольфрам — углерод с  $3,05—3,22\%$  С, которые он обозначил как соединение  $W_2C$  ( $3,16\%$   $C_{теор}$ ).

Исследователи системы  $W—C$  [22, 55, 60, 438, 439] получали образцы сплавов вольфрам — углерод преимущественно плавлением; они изучали образующиеся фазы и температурную зависимость взаиморастворимости.

Плавлением легко получить карбид  $W_2C$  и близкие к эвтектике смеси  $W_2C—WC$  (около  $4—4,5\%$  С). В сплавах с  $WC$  при плавлении в большинстве случаев образуется свободный графит вследствие перитектического распада  $WC$ .

Получение литого карбида вольфрама с  $3,5—4\%$  С имеет промышленное значение для изготовления литых износостойких деталей и наплавочных сплавов на основе карбида вольфрама. На стр. 121 подробно описаны способы получения  $W_2C$ .

Выделение из сплавов, содержащих карбид вольфрама. Растворяя в кислоте сплав, полученный в электрической печи из смеси  $WO_3+Fe+C$ , П. Вилльямс [72] выделил наряду с двойными карбидами, содержащими железо, серые очень твердые и относительно чистые кристаллы состава  $93,5\%$  W и  $6,1\%$  С, которые соответствовали формуле  $WC$ . При переплавке выделенный монокарбид вольфрама распадался с выделением графита.



Дж. О. Арнольд и А. А. Рид [74] также выделили монокарбид вольфрама путем электролитической обработки вольфрамовой стали. Электролитическое выделение карбидов и двойных карбидов из сталей в дальнейшем часто применяли для исследования их структуры. Так, А. Вестгрен и Г. Фрагмен [60] выделяли монокарбид вольфрама для рентгенографических исследований системы W—C из высокоуглеродистых сплавов ферровольфрама.

При исследовании влияния испарения железа на определение кислорода в ферровольфраме Г. Тангейзер и Р. Паулус [440] установили, что в результате реакции двойного карбида  $Fe_3W_3C$  с углеродом графитового тигля образуются  $W_2C$ , WC,  $Fe_3C$  и Fe. Монокарбид вольфрама WC можно выделить из смеси длительной обработкой 20%-ной соляной кислотой или осторожным хлорированием при  $400^\circ C$ , поскольку оба реагента, в отличие от Fe,  $Fe_3C$  и  $W_2C$ , практически индифферентны по отношению к WC. Полученный таким способом WC в большинстве случаев содержит около 1% Fe.

Двойные карбиды быстрорежущих сталей ( $Ni_3W_3C$ ,  $Co_3W_3C$  и  $Fe_3W_3C$ ), структуру которых исследовали А. Вестгрен и др. [382], распадаются при высоких температурах, образуя WC [413]. Это наблюдал также С. Такеда [441] в высокоуглеродистых сплавах Fe—W—C. Двойным карбидам посвящены многочисленные работы [84, 300, 304, 371, 416, 442].

Получение чистого WC из жидкой металлической ванны по методу П. М. Мак-Кенна применяют редко. Производство твердых растворов WC—TiC в промышленном масштабе осуществляется в настоящее время реакцией между W, Ti и C в жидкой никелевой ванне с последующей обработкой кислотой.

Х. Пфау и В. Рикс [443] выращивали кристаллы WC величиной до 1 мм в расплавах никеля или кобальта.

Науглероживание из газовой фазы. Науглероживание металлического вольфрама углеродсодержащими газами возможно при относительно низкой температуре. С. Хильперт и М. Орнштейн [63] науглероживали вольфрамовый порошок газовой смесью из окиси углерода, метана и водорода; было обнаружено, что поглощение углерода происходит в простом стехиометрическом соотношении. Авторы установили, что при  $860^\circ C$  образуется WC; при  $1000^\circ C$  происходит дальнейшее по-

глощение углерода. Несомненно, речь идет не об образовании высших карбидов ( $W_3C_4$ ), а о выделении свободного углерода. При науглероживании смесью из метана и водорода  $WC$  образуется уже при  $800^\circ C$ .

Многочисленные работы посвящены производству карбидных покрытий и проволоки из карбида вольфрама путем науглероживания вольфрамовой проволоки при высокой температуре в углеродсодержащей атмосфере. М. Эндрыус и С. Дашмен [54] получали карбиды вольфрама состава  $W_2C$  и  $WC$  науглероживанием вольфрамовой проволоки парами нафталина в вакууме при  $1800^\circ C$ . Аналогичные исследования провели Б. Барнс [444] и А. А. Равдель [421]. А. Вестгрен и Г. Фрагмен [60] готовили образцы для рентгенографического исследования системы  $W-C$  науглероживанием вольфрамовой проволоки окисью углерода при  $1500^\circ C$ . При изготовлении вольфрамовой проволоки по старому методу Юста — Ханамана<sup>1</sup> наблюдалось, по-видимому, промежуточное образование  $WC$ .

Получая карбиды вольфрама из вольфрамового порошка и метана, Р. Шенк и др. [389] на основании изотермического исследования нашли, что в результате разложения водородом при  $800^\circ C$  выделяется лишь  $WC$ . Объясняя результаты, полученные при  $700^\circ C$ , авторы предполагают, что появляются нестабильные низкоуглеродистые карбиды ( $W_5C_2$ ,  $W_3C_2$ ), которые при более высокой температуре не образуются вследствие большой скорости взаимодействия. Согласно Д. Окубо и К. Огава [445], при карбидизации метансодержащим водородом при  $700^\circ C$  образуется  $WC$  с искаженной решеткой.

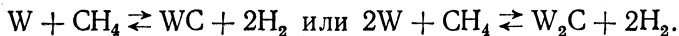
Проблему получения проволоки из карбида вольфрама, представляющую в свое время интерес для изготовления нитей накала, подробно исследовали Ф. Скаупи [53] и К. Беккер [55]. Вольфрамовую проволоку диаметром 60—300 *мкм* нагревали в герметических цилиндрах до высокой температуры в среде водорода или смеси водорода и азота ( $75\% N_2 + 25\% H_2$ ) с определенным содержанием в ней метана или бензола. При 1-ч выдержке с повышением температуры увеличивается науглероживание вольфрамовой проволоки диаметром 300 *мкм*, которая прокаливается в смеси водорода, азота и паров

---

<sup>1</sup> Патенты (герм.) № 154262, 1903; 184379, 1905; 193221, 1906.

бензола с постоянной концентрацией бензола, не допускающей выделения углерода.

Реакция науглероживания вольфрама метаном из газовой фазы может протекать согласно следующему уравнению:



Реакции обратимы, т. е. начиная с определенной минимальной концентрации метана они будут протекать слева направо для определенной температуры. К. Беккер [55] определил минимальную концентрацию метана, причем в качестве доказательства наличия карбидообразования привлек изменение электрического сопротивления проволоки. Образующиеся при этом фазы могут быть исследованы рентгенографически. Связь между предельной концентрацией метана и температурой характеризуется кривой с точкой перегиба при  $2400^\circ\text{C}$ , что соответствует  $\alpha$ - $W_2C$ -превращению.

Исследуя систему  $W-C$ , В. П. Сайкс [439] обнаружил на образцах (полученных 24-ч науглероживанием вольфрамовых брикетов при  $1500-1600^\circ\text{C}$  в угольной трубчатой печи под водородом) два хорошо отличимых слоя из  $WC$  (снаружи) и  $W_2C$  (внутри). То же самое наблюдал К. Хорстиг [446] при науглероживании углеводородами торированной вольфрамовой проволоки при  $2200^\circ\text{C}$ .

А. Ньюкирк и И. Альферис [447] исследовали условия получения  $WC$  из вольфрамовой кислоты и паравольфрамата аммония в токе смеси водород — метан при  $1000^\circ\text{C}$ . Слишком большое содержание метана приводит к выделению углерода, слишком малое — к образованию  $W_2C$ . При реакции происходит промежуточное образование металлического вольфрама, который при  $920^\circ\text{C}$  переходит в  $WC$ .

Карбидизация твердым углеродом. Обычным способом получения карбида вольфрама для металлокерамических твердых сплавов является карбидизация металлического вольфрама, реже — трехоксида вольфрама твердым углеродом.

Согласно данным [345], науглероживание поликристаллической вольфрамовой проволоки угольным порошком начинается при  $1550^\circ\text{C}$ . В случае монокристалличе-

ской проволоки карбидообразование начинается с  $1900^{\circ}\text{C}$ .

Прокаливая вольфрамовую проволоку, покрытую графитом, при  $1850^{\circ}\text{C}$ , Р. Свалин [448] наблюдал наращивание  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  на монокристаллах меди [449].

Е. Фридерих и Л. Зиттиг [23] смешивали вольфрам и сажу в молярном соотношении и нагревали прессованные штабики прямым пропусканием тока до  $2000^{\circ}\text{C}$ ; при этом оставалось много несвязанного углерода. После повторного измельчения и нагрева они получили продукт, при нагреве на воздухе которого получался привес на 18,7% (теоретический для монокарбида вольфрама 18,4%). Расплавленный штабик не обезуглероживался.

При науглероживании вольфрама сажей для карбидообразования необходимо присутствие газа с определенным парциальным давлением углерода. Реакции  $2\text{W} + \text{C} \rightleftharpoons \text{W}_2\text{C}$  и  $\text{W} + \text{C} \rightleftharpoons \text{WC}$  протекают в различном направлении в зависимости от типа печи и атмосферы. При карбидизации углеродом в атмосфере водорода в графитовой трубчатой печи карбиды образуются легко, тогда как в безуглеродной вольфрамовой трубчатой печи медленно. Ф. Скаупи [53] и К. Беккер [55, 450] получали карбиды из смесей  $\text{W} + \text{C}$  и  $2\text{W} + \text{C}$  в печах различного типа; продукты исследовали рентгенографически. Совершенно очевидно, что необходимо присутствие науглероживающего газа для того, чтобы реакция протекала количественно; правда, как показывают результаты эксперимента, при карбидизации смеси  $2\text{W} + \text{C}$  в угольной трубчатой печи всегда происходит полное науглероживание до высшего карбида  $\text{WC}$ . Науглероживающая атмосфера (углеводород) создается в результате реакции водорода с раскаленной угольной трубой.

Метод науглероживания вольфрамового порошка твердым углеродом применяли впоследствии очень часто для исследования системы  $\text{W} - \text{C}$ . Так, А. Вестгрэн и Г. Фрагмен [60] смешивали вольфрамовый порошок, полученный восстановлением водородом, с ачесоновским графитом и нагревали смесь в магнетитовых тиглях в течение 10 мин при  $2000^{\circ}\text{C}$  в вакуумной угольной трубчатой печи. Для получения чистых препаратов операцию после измельчения спеченных продуктов повторяли.

При исследовании системы  $\text{W} - \text{C}$  В. Сайкс [439] смешивал вольфрамовый порошок с соответствующим коли-

чеством сажи или графита и карбидизировал смесь в угольных лодочках при 1500—1600°С в токе водорода в угольной трубчатой печи. Попытки получить карбиды с большим содержанием углерода, чем WC, путем добавки 8—12% C не удалось, так как при содержании углерода более 6,12% всегда образовывался свободный графит.

При науглероживании литого вольфрама твердым углеродом с целью определения коэффициента диффузии в зависимости от температуры М. Пирани и Дж. Сандор [451] обнаружили образование преимущественно WC.

Х. Крайнер и К. Конопицкий [138] карбидизировали порошок металлического вольфрама с различным количеством сажи в угольных лодочках при 1400°С в токе водорода в угольной трубчатой печи сопротивления; при таких условиях образуется исключительно монокарбид вольфрама.

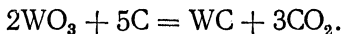
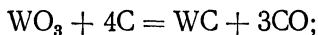
Другая возможность получения монокарбида вольфрама заключается в непосредственном восстановлении вольфрамовой кислоты при избытке углерода, причем происходит промежуточное образование металлического вольфрама. Этот классический метод задолго до Х. Муассана применил в 1786 г. Дельюар при попытке получить металлический вольфрам. Восстановление начинается при 650°С. Сначала появляются низшие окислы; свободный от кислорода конечный продукт образуется лишь при температуре выше 1500°С. При получении карбидов с определенным содержанием углерода следует учитывать, что количество углерода, необходимое для протекания реакции  $WO_3 + 3C = W + 3CO$  или  $WO_3 + 4C = WC + 3CO$ , должно практически составлять лишь 80—90% теоретического количества, так как образующаяся CO участвует в реакции.

Чистый карбид вольфрама  $W_2C$  можно получить также прокаливанием смеси порошка металлического вольфрама с необходимым количеством углерода в электрической печи при 1000—1600°С в атмосфере водорода [439, 450]. Необходимы определенные меры предосторожности во избежание избыточного науглероживания или обезуглероживания. В зависимости от условий все же образуются смеси W и WC или W,  $W_2C$  и WC. Чистый  $W_2C$  получают при температуре выше 2000°С в вакуум-

ной угольной трубчатой печи или, что лучше, расплавлением соответствующей смеси W — С.

Опыт применения хлорсодержащих газов, способствующих реакции при карбидизации  $TiO_2$ , побудил Г. Хюттига и В. Фаттингера [25] изучить этот вопрос при получении карбида вольфрама. Порошок металлического вольфрама тщательно смешивали с сажей в молярном отношении 1 : 1 и смесь карбидизировали в течение 4 ч при  $1100^\circ C$  в муфельной трубчатой печи в различных газовых средах. Полноту реакции определяли по содержанию углерода в образцах. Вакуум оказывает тормозящее действие; это объясняется тем, что реакция при низкой температуре протекает главным образом через газовую фазу. Влияние добавок водородно-галогидных соединений к атмосфере защитного газа относительно невелико, однако в случае йодистого водорода все же существенно.

Влияние газовой среды становится заметнее, если вместо вольфрамового порошка используется  $WO_3$ . В этом случае карбидизация происходит в зависимости от температуры по одному из следующих уравнений.

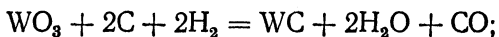


Требуемое количество углерода определяется для любой реакционной температуры. При 1-ч карбидизации при  $1100^\circ C$  наиболее выгодной является добавка 3,1 моль сажи к 1 моль  $WO_3$ . Совершенно очевидно, что влияние добавок водородно-галогидных соединений в данном случае сильнее, чем при карбидизации вольфрама. Кроме того, не столь велика разница между нагревом в вакууме и при атмосферном давлении, причиной чему является, по-видимому, способствующее реакции действие образующихся газов ( $CO$ ,  $CH_4$ ).

Добавки галогидов к газовой атмосфере при получении карбида вольфрама не приводят к значительному ускорению процесса, в отличие от аналогичного процесса получения карбида титана. Так как WC не реагирует с галоидами, отсутствуют промежуточные реакции, способствующие ускорению процесса.

К. Агте и И. Хруска [103] подробно исследовали непосредственную карбидизацию  $WO_3$  сажей и отметили

влияние газовой атмосферы. В среде водорода протекает реакция



при добавке около 12% С к газовой смеси при 1600°С получают WC почти теоретического состава. В среде азота карбидизация протекает более инертно.

В. Фрейндлих и Ф. Жозьен [452] получили карбид  $\text{W}_2\text{C}$  наряду с металлическим титаном в результате взаимодействия WC и  $\text{TiO}_2$  при 1450°С согласно уравнению



Лабораторное получение монокарбида вольфрама карбидизацией вольфрамового порошка в твердом состоянии проводилось и описано многими авторами. Советские авторы [145, 215, 453] особо тщательно исследовали механизм диффузии.

Метод наращивания. Для получения вольфрамовой проволоки так называемым методом замещения А. Юста и Ф. Ханамана равномерный слой вольфрама осаждается на тонкой раскаленной угольной нити из газовой фазы, содержащей гексахлорид вольфрама и водород. При этом, согласно данным [398], начиная с определенной температуры образуется WC. При нагреве до более высоких температур угольная нить реагирует с вольфрамом, образуя карбид вольфрама. При последующем спекании в среде влажного водорода удаляются все остатки углерода и углеводородов и появляется трубочка из чистейшего вольфрама. Этот метод является предшественником метода наращивания А. Ван. Аркеля [66] и К. Моерса [59]. Вследствие требующихся весьма высоких температур нити осаждение чистого карбида вольфрама из паров галоидных соединений вольфрама в присутствии углеводородов полностью не удается. При осаждении вольфрама разложением паров карбонила вольфрама при определенных условиях образуется, по мнению Дж. Ландера и Л. Гермера [420], также кубический гранцентрированный  $\text{W}_2\text{C}$ . По-видимому, речь идет, так же как у определенных образцов из MoC (см. стр. 108), о стабилизированной кислородом модификации.

По данным [61], покрытия из карбида вольфрама можно выделить из смеси паров карбонила вольфрама и водорода при 300—800°С и давлении 1333 н/м<sup>2</sup>

(10 мм рт. ст.). Д. Хёрд [454] отметил, что порошок WC с величиной зерна от 1 до 20 мкм (для производства твердых сплавов) может быть получен разложением карбонила вольфрама при 800—1250°С.

Электролиз расплавов. Подобно карбидам молибдена (см. стр. 103), карбиды вольфрама  $W_2C$  и WC также можно получать электролизом расплава солей карбонат — борат — фторид — окисел металла. При этом решающее влияние на содержание углерода в продукте осаждения оказывает отношение в электролите  $WO_3:CO_2$ . При отношении  $CO_2:WO_3=3,3:6$  образуется карбид  $W_2C$  (3,16% C); если это отношение больше 12, то появляется карбид WC (6,13% C). При промежуточных отношениях образуются смеси из обоих карбидов. Если же отношение больше 16, то карбид не образуется.

Фасонные изделия. Изготовление тиглей и фасонных изделий из WC обычным или горячим прессованием исследовалось в многочисленных работах [102, 103, 258]. Г. В. Самсонов и др. [104, 155] особо тщательно исследовали процессы, происходящие при горячем прессовании, и свойства практически плотных тел из WC.

## Промышленное получение карбида вольфрама

Карбид вольфрама WC для производства твердых сплавов в промышленном масштабе получают карбидизацией порошка металлического вольфрама сажей в угольных трубчатых печах или открытых высокочастотных печах в среде водорода, а также в больших муфельных печах, отапливаемых газом или коксом. Исходным материалом для получения порошка вольфрама является чистая трехокись вольфрама, вольфрамовая кислота или паравольфрамат аммония. Величина зерна, свойства и насыпной объем исходных материалов оказывают большое влияние на свойства порошка металлического вольфрама и карбида вольфрама. Величина зерна карбида сильно влияет на твердость и вязкость готовых твердых сплавов. Дополнительное измельчение карбида до определенного минимального размера зерна — весьма сложная задача.

Получение порошка металлического вольфрама из  $WO_3$  и других исходных материалов подробно описано в литературе [455].  $WO_3$  восстанавливают, например, во-



дородом при 750—900° С в методических печах с молибденовыми нагревателями, в многотрубчатых печах, отопляемых газом, в печах с шагающим подом или во вращающихся печах со стальными, фарфоровыми или глиноземными трубами. Режимы восстановления значительно влияют на свойства металлического порошка и получаемого из него карбида.

Практика восстановления  $WO_3$  до металлического порошка для получения пластичного вольфрама позволяет сделать следующие практические выводы.

Для получения тонких порошков следует применять высокодисперсную вольфрамовую кислоту; восстановление начинают при низкой температуре, медленно повышая ее и пропуская с большой скоростью сухой водород. Для получения крупнозернистого порошка используют крупнозернистую вольфрамовую кислоту, которую восстанавливают при высокой температуре в среде влажного водорода.

Б. Копельман [456] подробно исследовал изменение величины зерна во время восстановления вольфрамовой кислоты и низших окислов вольфрама водородом. Влияние температуры восстановления и его продолжительности, а также влажности водорода на разных стадиях может быть весьма различным. При восстановлении конкурируют два фактора. С одной стороны, при переходе от окисла к металлу значительно уменьшается объем, с другой стороны, мелкие частицы весьма склонны к росту. При восстановлении может происходить как измельчение частиц, так и их агломерация.

Примеси в исходном порошке вольфрама для производства металлокерамических твердых сплавов не должны превышать 0,2% ( $<0,05\%$  Fe,  $<0,05\%$   $SiO_2 + Al_2O_3$ ,  $<0,05\%$  щелочей и пр.). В качестве карбидизатора в большинстве случаев применяют чистую сажу (99% С,  $<0,1\%$  золы,  $<0,5\%$  летучих и  $<0,2\%$  влаги), реже — обугленный сахар или графит.

В зависимости от содержания кислорода в порошке вольфрама его смешивают всухую с 6,3—6,8% сажки в шаровых мельницах. Необходимо следить за тем, чтобы не образовывалось расслаивание смеси вследствие различной плотности, в частности при использовании крупнозернистого порошка вольфрама. Смесь в прессованном виде или насыпью прокаливается в угольных трубчатых

или высокочастотных печах. Графитовые лодочки, наполненные смесью, непрерывно продвигаются через угольную трубчатую печь при 1400—1600°С. Медленно проходящий через печь водород сгорает у загрузочного конца. Измерение температуры производят оптическим путем.

Большие однородные партии получают в открытых высокочастотных печах [148]. Шихта находится в графитовом тигле, закрытом крышкой с отверстиями. Теплоизоляцией графитового тигля от высокочастотной катушки служит окись циркония. Отверстия в крышке предназначены для подвода и отвода водорода, удаления реакционных газов и оптического измерения температуры. После быстрого нагрева печи дается 2-ч выдержка при 1430—1500°С; затем карбид охлаждается в течение 10 ч в среде водорода. Науглероживание начинается при 850°С и заканчивается при 1400—1410°С. Охлажденный карбид в виде спекшихся светло-серых блоков вынимают из печи, измельчают и просеивают на обычных установках. Карбид должен содержать 6,1—6,25%  $C_{\text{общ}}$ , в том числе 0,05—0,15%  $C_{\text{своб}}$ .

В производственном масштабе карбид вольфрама можно получать из  $WO_3 + C$  в печах, отапливаемых газом или углем и применяемых для получения технически чистого вольфрама. Процесс можно вести, конечно, и в две стадии, карбидизируя технический вольфрам сажей при высоких температурах.

К. Ли и М. Дайс<sup>1</sup> предложили получать карбид вольфрама из руды, содержащей окиси вольфрама, путем восстановления углеродом в присутствии железистолюминистых лигатур при 1420°С. Этот метод представляет практический интерес; он сходен с методом Р. Киффера<sup>2</sup> по непосредственному получению сплавов карбид вольфрама — связующий металл из вольфрамовых руд. В этом же направлении проводили исследования А. Шретъен и др. [457], которые карбидизировали непосредственно вольфрамовую руду и после обработки кислотой выделили почти чистый WC.

Производственное получение литого карбида вольфрама  $W_2C$ . Карбид вольфрама

<sup>1</sup> Патенты (США) № 2515463, 1948; № 2535217, 1948.

<sup>2</sup> Патент (герм.) № 661842, 1936.

$W_2C$  является единственным металлоподобным тугоплавким соединением, получаемым плавлением в промышленном масштабе. Сварочные электроды, наполненные литым карбидом в виде крупки, применяют для наплавки износостойких покрытий на буровые коронки, ковши экскаваторов и т. п. Можно отливать и фасонные детали. Исходным материалом является технически чистый порошок вольфрама с величиной зерна 50—500 *мкм*, который смешивают с 3% графита и 5% Fe и прессуют в брикеты. На практике к смеси нередко добавляют до 60% отходов карбида вольфрама, металлического вольфрама и до 5% сложного карбида тантала и ниобия для улучшения литейных свойств [458].

Плавление смеси производят при 3000—3250°С в горизонтальных поворотных угольных трубчатых печах сопротивления особой конструкции или в вертикальных высокочастотных печах. Расплавляемый материал помещают в графитовый тигель, непосредственно возле которого находится литейная форма. При плавлении в горизонтальных печах расплавленным материалом заполняют форму, наклоняя печь. В вертикальных печах в тигле имеется отверстие, через которое расплавленный материал по достижении соответствующей температуры стекает в расположенную под тиглем форму. При промышленном получении литого карбида вольфрама, требующем особо высоких температур, возникают значительные трудности в отношении конструкции печей, такие как теплоизоляция плавильной камеры, охлаждение тоководов при использовании токов весьма большой силы, крепление и конструкция литейных форм, измерение температуры и др. О свойстве литого карбида и его свойствах уже говорилось выше.

Для получения беспористых фасонных изделий из литого карбида вольфрама с успехом может быть использовано центробежное литье; применяют вращающиеся угольные трубчатые печи сопротивления [458].

## Система вольфрам — углерод

Критическому сопоставлению весьма многочисленных работ по системе W—C и карбидам вольфрама посвящено исследование М. Хансена [369], в котором обсуж-

дается также вопрос о  $W_2C$  и  $WC$  и других возможных карбидах.

В классической работе В. Сайкса [439] приведена диаграмма состояния системы  $W-C$ , показанная на рис. 10. Диаграмма построена на основе определений температур плавления и весьма широких металлографических наблюдений, а также высококачественных рентгенографических исследований литых и спеченных сплавов вольфрам — углерод.

Получение и исследование этих сплавов связано с большими трудностями вследствие особо высоких температур плавления и не поддающемуся контролю легкого разложения  $WC$ . Тем не менее, учитывая результаты предыдущих исследований, в частности работы [22, 53, 54, 60, 370, 450, 459], эту диаграмму можно считать вполне достоверной.

При  $2400^\circ C$  вольфрам растворяет около  $0,05\% C$ . О. Руфф и Р. Вунш [22] определяют растворимость до  $0,12\% C$ . Первая эвтектика между твердым раствором, богатым вольфрамом, и карбидом  $W_2C$  образуется при  $1,5\% C$  и  $2475^\circ C$  [329]. Температура плавления карбида  $W_2C$  ( $3,16\% C$ ), существование которого доказано в многочисленных работах, составляет  $2650-2750^\circ C$ . В табл. 14 приведены температуры плавления, полученные другими исследователями.

П. Раутала и Дж. Нортон [460] рентгенографически исследовали область гомогенности  $W_2C$ -фазы выше  $1400^\circ C$ ; отклонения от системы Сайкса оказались весьма незначительными. Авторы показали, что состав  $W_2C$ , так же как  $Ta_2C$ , не является точно стехиометрическим и имеется недостаток по углероду в  $2\%$  (ат.) ( $WC_{0,45}-WC_{0,5}$ ). Эти данные согласуются с результатами Х. Но-

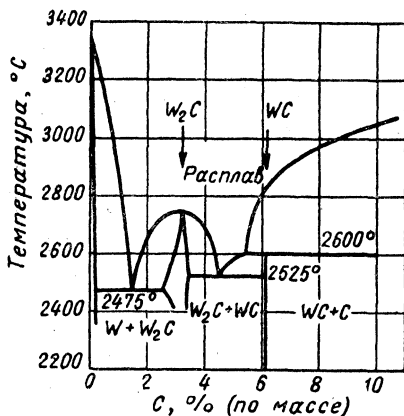


Рис. 10. Диаграмма состояния системы  $W-C$

Температуры плавления  $W_2C$  и  $WC$ , °C, по различным данным

$W_2C$	$WC$	Литература
—	2600—2700	[22]
2880	2780	[54]
—	2880(разлагается)	[23]
$2860 \pm 50$	$2870 \pm 50$	[94]
$2730 \pm 15$	—	[444]
$2700 \pm 50$	2780 (разлагается)	[439]
—	$2720 \pm 20$	[329]

вотного и др. [172].  $W_2C$ -фазу исследовали рентгенографически в области гомогенности и было установлено уменьшение оси  $c$  решетки  $W_2C$ . Наблюдается некоторый разброс данных, однако выражена тенденция к сокращению решетки при уменьшении содержания углерода.

При исследовании вольфрамовой проволоки, науглероженной из газовой фазы, Ф. Скаупи [53] и К. Беккер [55] обнаружили наряду с  $WC$  и  $W_2C$  появление новой фазы, которую К. Беккер на основании рентгенографических и физических измерений определил как полиморфную модификацию гексагонального карбида  $W_2C$ . Превращение  $\beta$ - $W_2C$  в  $\alpha$ - $W_2C$  при  $2400^\circ C$  сопровождается хорошо слышимым металлическим звоном. При механической обработке нестабильный  $\beta$ - $W_2C$  переходит в  $\alpha$ - $W_2C$ . Строение решетки стабильной высокотемпературной модификации не удалось выяснить. Рентгенограмма фазы  $\beta$ - $W_2C$  в сравнении с устойчивой при  $20^\circ C$  фазой  $\alpha$ - $W_2C$  показывает несколько более упрощенный характер линий. Почти все линии  $\beta$ - $W_2C$  совпадают с линиями  $\alpha$ - $W_2C$ ; устраняя некоторые линии в диаграмме  $\alpha$ - $W_2C$ , можно получить диаграмму  $\beta$ - $W_2C$ . Создается впечатление, что  $\beta$ - $W_2C$  образуется из  $\alpha$ - $W_2C$  простым перемещением атомов. В. Сайкс [439], в своей диаграмме не учитывал полиморфии  $W_2C$ , поэтому диаграмму следует дополнить соответствующей линией превращения.

То же самое справедливо и для кубического гранцентрированного  $WC$  ( $a=0,423$  нм), обнаруженного К. Кирнером<sup>1</sup> рентгенографически в быстро охлажденных наплавленных покрытиях  $WC$ — $W_2C$ .

<sup>1</sup> Частное сообщение, 1957.

Вторая эвтектика  $W_2C$  и  $WC$  плавится при  $2525^\circ C$  и содержит около 4,5%  $C$ . Перитектически образующийся карбид  $WC$  (6,12%  $C$ ), температура плавления которого определялась различными авторами (см. табл. 14), разлагается при  $2600^\circ C$  на богатый вольфрамом сплав  $W_2C$  и углерод.

## Свойства

Свойства карбида вольфрама  $WC$ . Монокарбид вольфрама  $WC$  с 6,13%  $C$  получают в виде серого металлического порошка. С кислотами  $WC$  взаимодействует медленно [396]; в отличие от  $W_2C$ ,  $WC$  не растворяется смесью  $HNO_3-HF$  [22]; устойчив против хлора до  $400^\circ C$  [450] и взаимодействует с ним лишь при  $600-800^\circ C$  [461]; с фтором взаимодействует на холоду с образованием пламени. При фторировании образуются летучие соединения фтор — углерод [173].

При нагреве на воздухе или в кислороде  $WC$  медленно окисляется до  $WO_3$ . В среде водорода  $WC$  устойчив вплоть до очень высоких температур [175]. Подробные исследования о поведении  $WC$  при нагреве в среде различных технических газов были проведены Х. Боосом [176]. Детально изучено также обезуглероживание  $WC$  влажным водородом [462] и его окислительная стойкость [179, 186, 187, 447].

$WC$  легко растворяется в щелочном растворе железосинеродистого калия [437]. По данным О. Майера [258], тигли из  $WC$  неустойчивы против жидкого шлака.

Свойства карбида вольфрама  $W_2C$ . Карбид вольфрама  $W_2C$  с 3,16%  $C$  устойчив на холоду против минеральных кислот и растворяется в  $HNO_3$  при нагреве. В отличие от  $WC$ ,  $W_2C$  легко растворяется в смеси  $HNO_3-HF$  (1:4) [22]; взаимодействует с хлором при  $400^\circ C$ , образуя  $WCl_6$  и графит [450]; с фтором взаимодействует на холоду. В кислороде  $W_2C$  сгорает при  $500^\circ C$ , образуя  $WO_3$ .

В табл. 15 приведены свойства карбидов  $WC$  и  $W_2C$ .

## Применение

Монокарбид вольфрама является важнейшим компонентом современных металлокерамических твердых спла-

## Свойства карбидов вольфрама

Свойства	W <sub>2</sub> C(3,16% C)		WC(6,13% C)	
	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Гексагональная [459] компактная L' 3	[55, 60, 290, 420, 449, 450, 463]	Простая [60] гексагональная*	[60, 189, 290, 303, 443, 459, 464, 475]
Период решетки, <i>нм</i>	$a=0,298$ [60] $c=0,471$	[138, 145, 172, 448, 450, 452]	$a=0,2900$ [60] $c=0,2831$	[138, 172, 189] [35, 95, 139, 195—197, 202—207, 413, 445, 465]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> :				
расчетная . . . . .	17,23	—	15,67	
экспериментальная	17,2	[290]	15,7 [60]	[22, 72, 102, 104, 290]
Микротвердость [500 <i>мн</i> (50 Г)], <i>Мн/мм<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) .	19900 (1990) [217]	[23, 145, 186, 210]	20800 (2080) [217]	[85, 97, 102, 202, 204, 210, 212—214, 216, 466—467] [155]
Хрупкость . . . . .	—	—	—	
Модуль упругости, <i>Мн/мм<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) .	428000(42800)	[220]	727000 (72700) [220]	[216]
Предел прочности при растяжении, <i>Мн/мм<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	< WC	—	350[35]	[468]
Предел прочности при изгибе, <i>Мн/мм<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	< WC	—	560 (56)	[102]

Свойства	W <sub>2</sub> C(3,16% C)		WC(6,13% C)	
	данные	литература	данные	литература
Температура плавления, °C . . . . .	2700±50[439]	[54,444]	2600[439]	[22, 23, 54, 94, 329]
Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	$a=1,2$ $c=11,4$ [290]	— [256]	$a=5,2$ $c=7,3$ [290]	— [216, 256]
Теплопроводность, <i>вт (м · град)</i> [ <i>кал/(см · сек · град)</i> ]	—	—	121,8(0,29)	[474]
Удельная теплоемкость, <i>дж/(моль · град)</i> [ <i>(кал./моль · град.)</i> ]	—	—	0,14(0,035)	[176]
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	—	[229, 234]	—35,2(—8,4)[229]	[176, 216, 232, 233, 291, 437, 469]
Удельное электросопротивление, <i>мком · см</i> . . . . .	80[55]	[54, 186]	22 [236]	[253, 254]



Свойства	W <sub>2</sub> C(3,16% C)		WC(6,13% C)	
	данные	литература	данные	литература
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	2,74[434]	[470]	1,28 [434]	[239, 241, 470]
Постоянная Холла .	—	—	+20,7 [254]	[242]
Термоэлектродвижу- щая сила . . . . .	—	—	—	—
Электронная эмиссия	—	[245, 430, 444]	—	[238, 430, 436, 471]
Магнитная восприим- чивость . . . . .	—	—	—	[249, 250]
Рекристаллизация .	—	—	—	[251, 472]
Структура . . . . .	—	[439, 459, 473]	—	[206, 439, 459, 473]

\* Для кубической модификации со структурой В1 приводится период решетки 0,423 нм (К и р н е р К. Частное сообщение, 1957)

вов (потребление около 5000 т/год). Его используют в этих высокопроизводительных режущих материалах как самостоятельно, так и в виде твердых растворов с  $TiC$  и  $TaC$ . По объему потребления  $WC$  находит наибольшее применение при изготовлении пластинок для инструментов ударного бурения и сердечников снарядов.  $WC$  используют также наряду с карбидами молибдена и титана в качестве присадки к минералокерамике (режущей керамике) [476].

Спеченные фасонные твердосплавные изделия, порошкообразный карбид вольфрама и литой карбид в виде крупки или фасонных буровых вставок применяют для армирования и наплавки бурового инструмента и т. п.

В сравнении с этими основными областями применения все остальные предложения и возможности имеют второстепенное значение [477].

Покрытия из  $W_2C$  на нижней стороне вращающегося анода в рентгеновской трубке повышают энергетический к. п. д. [478].

## 10. Карбид тория

### Получение

Карбид тория  $ThC_2$  был впервые получен Л. Трустом [7], а также Х. Муассаном и А. Этардом [6] в электрической дуговой печи из окиси тория и углерода.

Позднее Х. Вильхельм и др. [479, 480] для исследования системы готовили образцы из  $ThC$  и  $ThC_2$  спеканием предварительно прессованной смеси из порошков тория и графита и взаимодействием расплавленного тория с графитом. Получение  $ThC_2$  взаимодействием  $ThO_2$  с углеродом исследовали К. Прескотт и В. Хинке [265]. Г. В. Самсонов и др. [52] описали получение  $ThC$  и  $ThC_2$  вакуумной карбидизацией  $ThO_2$  при  $1800^\circ C$ .

Н. Бретт и др. [481] получали  $ThC_2$  из смесей тория и графита при  $1800^\circ C$  в среде аргона, исключая возможность попадания влаги и кислорода. После охлаждения полученный продукт немедленно заключается в парафин.

Д. Петерсон [482] исследовал диффузионные слои, образующиеся при нагреве компактного металлического тория в контакте с графитом при  $1000-1200^\circ C$ .

## Система торий — углерод

Систему Th—C подробно исследовали Х. А. Вильгельм и др. [479, 480] методами термического, микроскопического и рентгенографического анализов. Диаграмма состояния, показанная на рис. 11, основана на этих работах, но изменена согласно данным Ф. Рафа и В. Чабба [15]. В частности, учтено аллотропическое превращение  $\text{ThC}_2$ ; предполагаемое состояние в области между ThC и  $\text{ThC}_2$  (куб.) обозначено пунктирной линией. В соответствии с более ранними данными Н. Бенцигера и Д. Трика существует карбид ThC. Карбид  $\text{ThC}_2$  образует моноклинную и кубическую (по типу  $\text{CaF}_2$ ) модификацию. Температура превращения составляет около  $1800^\circ\text{C}$ . При содержании 12,6% C  $\text{ThC}_2$  и графит образуют эвтектику с температурой плавления

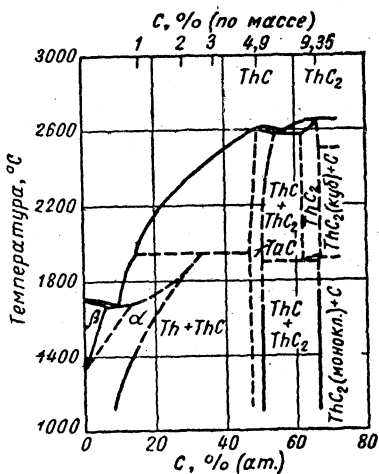


Рис. 11. Диаграмма состояния системы Th—C

$2500^\circ\text{C}$ . Растворимость углерода в тории, определенная рентгенографически, составляет при комнатной температуре 6,4% (ат.), при  $1215^\circ\text{C}$  — 15,2% (ат.) [483, 484]. В последних работах приводятся как более низкие значения растворимости [485], так и более высокие [482].

### Свойства

Литой карбид  $\text{ThC}_2$  9,37% C быстро разлагается слабыми кислотами [52]. С водой он образует углеводороды, преимущественно метан. При нагреве в токе аммиака образуется нитрид тория. Монокарбид тория ThC более устойчив, чем почти солеобразный карбид  $\text{ThC}_2$ .

По мнению Е. Фридериха и Л. Зиттига [23], металлический характер  $\text{ThC}_2$  подтверждается его электропро-

водностью. Основываясь на структурных данных, Е. Хант и Р. Рундле [486] считают, что ThC также имеет металлический характер. Однако Р. Киффер [268] отмечает, что ThC<sub>2</sub> не смачивается кобальтом и не образует сложных карбидов с другими карбидами тугоплавких металлов, на что указывал уже в свое время С. Хойт [370]; кроме того, ThC<sub>2</sub> разлагается водой. Поэтому он не пригоден для производства твердых сплавов.

В последних исследованиях Х. Новотного и др. [487] авторы установили полную смешиваемость кубического ThC с UC. Поскольку UC образует непрерывный ряд твердых растворов с ZrC, NbC и TaC [205], можно думать, что и ThC в некоторой степени растворим в этих твердых растворах [488].

## Применение

Карбид тория и твердые растворы тория не применяются в производстве твердых сплавов. Твердые растворы ThC—UC, ThC—PuC и другие комплексные твердые растворы карбидов могут приобрести в будущем значение в реакторной технике [205, 487, 488].

В табл. 16 приведены свойства карбидов тория.

## 11. Карбид урана

### Получение

Согласно Х. Муассану [6], при восстановлении окиси урана U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> углеродом в дуговой печи при соответствующем соотношении окиси и углерода образуется, по-видимому, карбид U<sub>2</sub>C. Позднее П. Лебо [489], а также О. Руфф и Е. Шиллер [338] получили литой карбид U<sub>2</sub>C. О. Хойслер [384] подтвердил существование карбида с такой химической формулой, получая его при взаимодействии UO<sub>2</sub> с твердым углеродом при различных температурах и давлениях; Г. Хэгг [313] подтвердил это рентгенографически.

Р. Рундле и др. [494], а также Х. Вильхельм и др. [479] получали UC и UC<sub>2</sub> взаимодействием чистого урана или окиси урана с соответствующим количеством углерода при высоких температурах в графитовом тигле высокочастотного нагрева. UC можно выделить обработкой низконауглеродистого урана соляной кислотой и перекисью

## Свойства карбидов тория

Свойства	ThC(4,92% C)		ThC <sub>2</sub> (9,37% C)	
	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Кубическая гранецентрированная B1	[480]	Моноклинная [486] кубическая C1	[480, 481, 490]
Период решетки, <i>нм</i>	0,534[480]	[481, 485, 487, 491]	$a=0,653$ [480] $b=0,424$ $c=0,656$ $\beta=104^\circ$	[52, 480, 481]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> , расчетная . . . . .	10,646	—	8,655	—
Температура плавления, $^\circ\text{C}$ . . . . .	2625	[480]	2625[480]	[265]
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	—	—	189,1(44,8) [492]	[231, 265, 234]
Сверхпроводимость на $1^\circ\text{K}$ . . . . .	—	[240]	—	—
Электронная эмиссия	—	—	—	[243, 493]
Структура . . . . .	—	[480, 481, 485]	—	[480, 481]

водорода. П. Чиотти [98] получал UC из  $\text{UH}_3$  и графита при  $825^\circ\text{C}$  в атмосфере гелия.

Х. Новотный и др. [205, 286, 487, 495], а также многие другие исследователи [14, 15, 47, 105] получали UC почти стехиометрического состава вакуумной карбидизацией или прокаливанием смесей из  $\text{UO}_2$  и сажи при температурах  $1700\text{—}1900^\circ\text{C}$ .

У. Эш и А. Шнайдер [496] готовили смеси из порошка металлического урана и сахарного угля в разных соотношениях, прессовали из них брикеты и спекали их в угольных лодочках при  $1800^\circ\text{C}$  в угольной трубчатой печи сопротивления в среде аргона. Для рентгенографического исследования чувствительные к воздуху спеченные образцы измельчали в атмосфере аргона. При низком содержании углерода в исходной смеси углерод частично поглощается из материала лодочки. При  $1800^\circ\text{C}$  наугле-

роживание UC удавалось лишь до UC<sub>1,56</sub>. При 2300° С можно получить UC<sub>2</sub>.

По данным [481], при нагреве в среде аргона (1 ч, 1400° С) смеси из порошков урана и графита образуется UC<sub>2</sub>. Следы UC исчезают при дальнейшем нагреве до 1500° С. Из смесей UO<sub>2</sub> и графита (80 : 20) при 1800° С образуются смеси из UC<sub>2</sub> и UC [497]. При избытке графита образуется только UC<sub>2</sub>.

М. Маллет и др. [13] получали карбид U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> нагревом смеси UC и UC<sub>2</sub> при 1250—1800° С в вакууме.

При карбидизации металлургического урана метаном получают преимущественно монокарбид урана UC [14, 15, 49]. По мнению К. Моро [51], проводившего термогравиметрический анализ реакции между металлическим порошком урана и метаном, необходимо весьма строго придерживаться режимов науглероживания, так как реакция не заканчивается на образовании UC; образуется разлагаемый водой UC<sub>2</sub>, что нежелательно с точки зрения ядерной техники.

В последних работах по получению карбидов урана применяют главным образом дуговую плавку [13—21, 498—504]. Вместо вольфрамового электрода используют в большинстве случаев графитовый электрод, а в качестве защитной атмосферы — гелий. При этом U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> можно стабилизировать лишь путем последующего прокаливания слитков и закалки [498].

Для точного определения периодов решетки Дж. Вилльямс и др. [505] готовили образцы многократным дуговым плавлением смесей и вакуумным прокаливанием при 1300° С. В. Чабб и В. Филлипс [506] также применяли для получения UC и UC<sub>2</sub> дуговую плавку, причем для полной гомогенизации образцы переплавляли шесть раз. U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> был получен после 1-й нагрева в вакууме при 1550° С образцов стехиометрического состава.

При соприкосновении графита с расплавленным ураном при 1150—1300° С он покрывается слоем UC. При 1400° С и продолжительном контакте образуется также UC<sub>2</sub> [507]. После продолжительного диффузионного нагрева урана и графита при температуре выше 1800° С образуются слои из карбидов UC и UC<sub>2</sub>, а также твердого раствора обоих карбидов [506].

В металлическом уране, переплавленном в графитовых тиглях, ряд авторов идентифицировали метал-

логографически и рентгенографически включения UC и UN или U(C, N) [508—511].

По мнению Е. П. Полушкина [512], в урановой стали существуют карбиды  $U_2C_3$  и UC.

Многими исследователями подробно описано получение компактных изделий из UC (применяемых в ядерной технике) путем обычного спекания и спекания под давлением при 2000—2100°С, гидростатического прессования и плавления [15, 17, 21, 47, 105, 500, 513, 514]. Согласно данным [50], почти чистый UC и фасонные изделия из него можно получить спеканием под давлением смеси уран — углерод в вакууме при 900—1000°С. Например, шарики получают горячим прессованием UC с небольшим количеством урана или гидрида урана.

В настоящее время еще трудно сказать, который из методов получения карбидов урана и переработки их на топливные элементы получит применение. Этим проблемам посвящен ряд работ [15, 515—521].

### Система уран — углерод

Системе U—C (рис. 12) посвящены работы [13, 479, 494, 496, 506]. Существует кубический гранецентрированный карбид UC, который изоморфен UN и UO; поэтому он легко образует с ними твердые растворы. Согласно Р. Рундле и др., спорный карбид  $U_2C_3$  существует лишь при температуре выше 2000°С. В резко охлажденных образцах рентгенографически обнаруживают также лишь UC и  $UC_2$ . По данным В. Маллетта и др.,  $U_2C_3$  устойчив вплоть до 1800°С; затем он разлагается на UC +  $UC_2$ . Рентгенографические исследования спеченных образцов в области UC— $UC_2$ , проведенные М. Бурдиком и др. [522], а также А. Аустинном и А. Гердсом [18], позволили с большой точностью установить область равновесия фазы  $U_2C_3$ .

По мнению У. Эша и А. Шнайдера, карбид  $UC_2$  имеет широкую область гомогенности, достигающую состава  $U_{0,35}$ . Углерод растворяется в дикарбиде при высоких температурах и может быть удержан в растворе закалкой. В незакаленных образцах наряду с UC выделяется углерод.

Высокотемпературные рентгенографические исследования [501 и 523] посвящены вопросам превращения  $UC_2$

и взаимной растворимости  $UC$  и  $UC_2$ . Тетрагональный  $UC_2$  (типа  $CaC_2$ ) переходит при  $1820^\circ C$  в кубическую модификацию (типа  $CaF_2$ ). При  $1840^\circ C$   $U_2C_3$  распадается на кубический  $UC_2$  и  $UC$ . На основании высокотемпературных измерений периодов решетки можно с относительной точностью определить также растворимость  $UC$  в  $UC_2$ .

Согласно подробным исследованиям [506], проведенным на образцах, полученных электродуговой плавкой, и на диффузионных слоях,  $UC$  и  $UC_2$  (типа кубического  $CaF_2$ ) не образуют, как полагали, непрерывного ряда твердых растворов. Эвтектика образуется при 6,4% (по массе)  $C$  и  $2350^\circ C$ . Эвтектоид  $UC-UC_2$  был обнаружен при 7—7,5% (по массе)  $C$  и температуре около  $1800^\circ C$ . Превращение тетрагональной формы  $UC_2$  в кубическую следует отнести, по-видимому, за счет перитектоидной реакции при  $1820^\circ C$  (см. рис. 12).

По мнению Б. Блюменталя [524], подробно исследовавшего урановый угол системы, эвтектика между  $U$  и  $UC$  образуется при 0,98% (ат.)  $C$ , причем растворимость в  $\gamma$ -уране составляет 0,30% (ат.). Растворимость углерода в  $\alpha$ -и  $\beta$ -уране очень незначительна.

### Свойства<sup>1</sup>

Полученный Х. Муассаном литой карбид урана состава  $U_2C_3$  имеет металлический блеск и кристалличе-

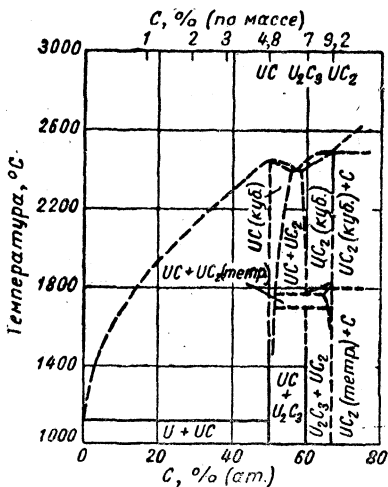


Рис. 12. Диаграмма состояния системы  $U-C$

<sup>1</sup> Hausner H. H., Friedemann H. C., Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol, 1961.



## Свойства карбидов урана

Свойства	UC(4,8% C)		U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (7,03% C)		UC <sub>2</sub> (9,16% C)	
	данные	литература	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Кубическая гранецентрированная B1	[494]	Кубическая D5 <sub>c</sub> [494]	[13]	Тетрагональная C11 <sub>a</sub> [313] Кубическая C <sub>1</sub> [501]	[479, 494, 496, 523] [13, 18, 49, 313, 479, 481, 494, 496, 501, 522, 523, 545]
Период решетки, нм . . . . .	0,49598[498]	[13, 15—17, 37, 49, 50, 205, 208, 276, 285, 286, 330, 479, 487, 491, 494—496, 498, 501, 505, 522, 523, 530]	0,8088[13]	[494, 498, 501, 522]	$a=0,3509$ $c=0,5980$ $a=0,547$	[498] — [501]
лотность, г/см <sup>3</sup> : расчетная . . . . .	13,606	[15, 17—19, 21, 47, 50, 105, 530, 545]	12,856	—	11,680	[15, 18, 527]
экспериментальная . . . . .	13,63[16]	—	12,7[13]	[18]	11,86	[496]
Твердость HV, Мн/м <sup>2</sup> (кГ/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	4600(460) [47]	[15, 19, 21, 50, 530, 546]	—	—	6200(620)	[21]
Модуль упругости, Мн/м <sup>2</sup> (кГ/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	218000 (21800)[19]	[15, 17]	—	—	—	—
Прочностные свойства . . . . .	—	[15, 47]	—	—	—	—
Термостойкость . . . . .	—	[17, 50, 522, 530]	—	—	—	—

Свойства	UC(4,8% C)		U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (7,03% C)		UC <sub>2</sub> (9,16% C)	
	данные	литература	данные	литература	данные	литература
Температура плавления, °C . . . . .	2520[277]	[13, 16, 17, 98, 232, 506, 547, 548]	2500[13]	[232]	2500(разлага- ется) [13]	[98, 338, 472, 496, 506]
Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	9,1[17]	[19, 21, 47, 256, 503, 530, 549, 550]	—	[256]	—	[256]
Теплопроводность вт/(м·град) [кал/(см· сек·град) . . . . .	25,2 (0,06) [17]	[15, 19, 530, 547, 549]	—	—	—	—
Термодинамические дан- ные — $\Delta H_{298}$ , кдж/моль (ккал/моль)	88,2 (21) [499]	[15, 21, 232, 234, 518]	—	[21, 232, 234, 518]	71,4±2,5(17± ±2,5) [37]	[21, 234, 431, 496, 518]
Удельное электроспро- тивление, мком·см . . . . .	40[15]	[15, 19, 530, 549, 551]	—	—	90 [15]	—
Сверхпроводимость на 1°K . . . . .	—	[240]	—	—	—	—
Электронная эмиссия . . . . .	—	[280, 493, 552—555]	—	—	—	—
Структура . . . . .	—	[13, 15—17, 19— 21, 50, 105, 205, 481, 502, 505, 506, 514, 521, 549, 556—558, 520]	—	[13, 15—17, 98]	—	[13, 15—17, 20, 47, 105, 481, 502, 506, 557]

ский излом. При измельчении на воздухе он сразу воспламеняется. Карбиды  $UC$  и  $UC_2$  — серые металлические порошки — также пирофорны.

$UC$  и  $UC_2$  разлагаются водой с образованием углеродородов [21]. Компактный  $UC_2$  не разлагается на влажном воздухе при комнатной температуре. В среде влажного аргона окисление начинается с  $300^\circ C$ , в то время как на воздухе уже при  $200^\circ C$  образуется  $U_3O_8$  [481, 525, 526]. По данным М. Маллета и др. [13],  $U_2O_3$  не взаимодействуют с водой вплоть до  $75^\circ C$ .

В. Альбрехт и Б. Кель [527] исследовали взаимодействие  $UC_2$  с азотом и кислородом и наблюдали нитридные слои [21]. При нагреве  $UC$  в атмосфере  $CO_2$  начинается окисление [528, 529].

Коррозионная стойкость монокарбида урана против жидких металлов, в частности против алюминия, исследовалась рядом авторов [15, 20, 522, 525, 530—534].

Подробно изучалось также поведение карбидов урана при их облучении, что представляет интерес для реакторной техники; здесь приводится лишь новейшая литература [15, 502, 535—544].

В табл. 17 приведены свойства карбидов урана.

## Применение

Несмотря на слабо выраженный металлический характер и ограниченную способность к образованию твердых растворов с другими карбидами тугоплавких металлов<sup>1</sup> [205, 277], карбид урана из-за пирофорности и малой химической стойкости до сих пор не нашел применения в производстве твердых сплавов<sup>2</sup> [370]. Р. Киффер [268] считает, что присадка карбида урана к твердым сплавам  $WC-Co$  так же неудовлетворительна, как и присадка карбида тория.

Однако в настоящее время монокарбид урана представляет интерес как атомное топливо, причем наряду с физическими свойствами следует особо отметить простоту его получения, высокую стабильность и легкую перерабатываемость [47, 495, 530, 531, 559 и др.]. При этом

<sup>1</sup> Патент (австр.) № 165868, 1948.

<sup>2</sup> Р. К и ф ф е р. Неопубликованные работы 1930—1934, 1943—1944 и 1947—1949 гг.

карбид в виде спеченного тела заключен в графитовую оболочку [16, 20, 560—562, 586—588] или диспергирован в металлах [531, 563—567].

## 12. Карбид плутония

Несколько карбидов плутония было получено взаимодействием окисла, металла или гидрида металла с углеродом [568, 569] и рентгенографически идентифицировано.  $\text{PuC}$  (4,7% C) обладает структурой  $B1$  ( $a=0,4910$  нм, плотность  $13,99$  г/см<sup>3</sup>).  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  (6,9% C) имеет кубическую объемноцентрированную решетку ( $D5_c$ ,  $a=0,8129$  нм, плотность  $12,70$  г/см<sup>3</sup>).

В полупромышленном масштабе  $\text{PuC}$  можно получать из  $\text{PuO}_2$  и углерода в танталовой трубчатой печи в среде азота при  $1100—1450^\circ\text{C}$  [570].

$\text{PuC}$  изоморфен  $\text{UC}$  и, по-видимому, обладает полной растворимостью. В большинстве исследованных твердых растворов  $\text{PuC}$  мог бы, очевидно, заменить  $\text{UC}$ .

## 13. Карбид нептуния

Карбиды нептуния были получены в весьма малых количествах взаимодействием  $\text{NpO}_2$  или  $\text{NpF}_3$  с углеродом [571]. Рентгенографически были идентифицированы:  $\text{NpC}$  (4,8% C),  $B1$ ,  $a=0,5004$  нм;  $\text{Np}_2\text{C}_3$  (7,0% C) и  $\text{NpC}_2$  (9,1% C). [572].

# Сложные карбиды

## 1. Введение

Карбиды металлов  $\text{IVa—VIa}$  групп периодической системы представляют большой интерес не только сами по себе, но и в их сочетании, в частности в виде двух- и многокомпонентных сплавов, содержащих твердые растворы. Твердые растворы карбидов, значение которых впервые отметили П. Шварцкопф и И. Хиршль<sup>1</sup>, а также К. Беккер [573], составляют основу тех твердых сплавов, которые предназначены для обработки резанием

<sup>1</sup> Патент (герм.) № 720502, 1929.

материалов, дающих сливную стружку. Поэтому знание структуры, свойств и поведения сложных карбидов имеет большое практическое значение. Вместе с тем возможности применения новых карбидных систем в различных вариантах сплавов далеко не исчерпаны. Развитие трех- и четырехкомпонентных твердых сплавов аналогично развитию легированных сталей.

Способность интересующих нас карбидов образовывать твердые растворы давно известна и для некоторых бинарных соединений была в свое время доказана. При этом было замечено, что образование твердых растворов способствует повышению твердости и приводит к самоочищению карбидов от свободного графита, окислов и нитридов [574]. Поэтому применение в производстве твердых сплавов сложных карбидов и их смесей с отдельными карбидами имеет ряд преимуществ в сравнении с не легированными карбидами.

### Твердые растворы карбидов металлов IVa и Va групп

Непрерывный ряд твердых растворов всегда образует карбиды гомологичных элементов и карбиды с одинаковой структурой решетки (изоморфные карбиды), если разница периодов решетки не слишком велика. На рис. 13 [95] видно, что карбиды металлов IVa и Va групп периодической системы образуют между собой внутри группы непрерывный ряд твердых растворов. Карбиды металлов этих групп изоморфны и имеют кубическую решетку (типа каменной соли). Следовательно, можно думать, что карбиды металлов обеих групп

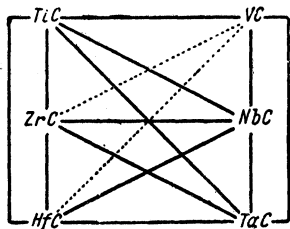


Рис. 13. Растворимость изоморфных карбидов:  
 ————— — полная растворимость;  
 ..... — ограниченная растворимость

образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Это действительно имеет место, за исключением  $ZrC-VC$ .

По мнению В. Юм-Розери [575], для образования простых бинарных твердых растворов решающее значение

## Разница в периодах решетки изоморфных карбидов

Пары карбидов	Разница в периодах решетки карбидов, %	Разница в диаметре атомов металлов, %
TiC—ZrC	8,5—7,9	13,0—11,5
TiC—HfC	7,1—6,6	10,9—9,8
TiC—VC	3,7—3,8	5,5—6,0
TiC—NbC	3,5—3,4	5,1—4,8
TiC—TaC	3,1—3,0	4,8—4,6
ZrC—HfC	1,3—1,4	2,0—2,1
ZrC—VC	11,2—12,6	16,7—19,9
ZrC—NbC	4,8—5,0	7,1—7,6
ZrC—TaC	4,9—5,2	7,2—7,8
HfC—VC	10,1—11,1	15,0—17,6
HfC—NbC	3,5—3,6	5,2—5,5
HfC—TaC	3,8—3,9	5,6—6,0
VC—NbC	7,2—6,7	11,7—10,5
VC—TaC	7,1—6,6	11,1—10,0
NbC—TaC	0—0	0—0

имеет размер атомов обоих компонентов. На основании эмпирического закона образование твердого раствора возможно лишь в том случае, если разница в размерах атомов растворяющих и растворяемых компонентов составляет менее 15%, в противном случае растворимость ограничена. По разнице периодов решеток (табл. 18) видно, что у ZrC—VC и HfC—VC она близка к пределу; следовательно, можно ожидать лишь ограниченную растворимость. В системе TiC—ZrC разница в периодах решеток также относительно велика, т. е. и в этом случае можно было бы предполагать ограниченную растворимость, однако эта пара карбидов обладает полной растворимостью.

Дж. Нортон и А. Маури [96] определили разницу диаметров металлических атомов в решетках карбидов. Данные, приведенные в табл. 18, а также данные собственных вычислений для систем, включающих HfC, полностью согласуются с правилом Юм-Розери.

### Твердые растворы карбидов металлов IVa и Va групп с карбидами металлов VIa группы

Карбиды металлов IVa и Va групп, с одной стороны, и карбиды металлов VIa группы, с другой, вследствие

различной кристаллической структуры обладают лишь ограниченной взаимной растворимостью. Карбиды металлов VIa группы даже при высоких температурах растворяют весьма малые количества карбидов металлов IVa и Va групп, тогда как карбиды металлов IVa и Va групп растворяют при комнатной температуре до 70%, а

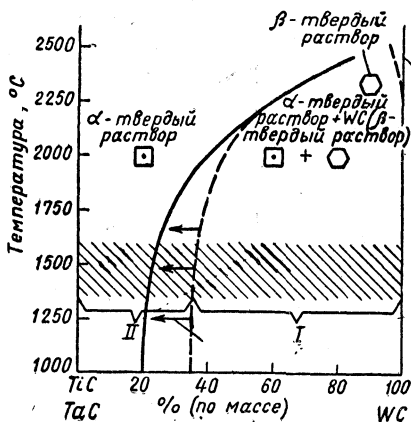


Рис. 14. Схема появления фаз в твердых сплавах на основе сложных карбидов в зависимости от состава и температуры

при повышенной температуре — до 95% карбидов металлов VIa группы; именно сюда относятся весьма важные для техники системы WC—TiC и WC—TaC. В связи с этим вопрос о границах взаимной растворимости является весьма важным и ему посвящены многочисленные исследования.

На рис. 14 схематически показано появление фаз в твердых сплавах, состоящих из карбидов металлов IVa и Va групп и карбида вольфрама, являюще-

гося типичным карбидом металла VIa группы. Предполагается большая, зависящая от температуры растворимость WC в карбидах металлов IVa и Va групп и малая растворимость карбидов с кубической решеткой в WC при высоких температурах. Заштрихована область спекания в присутствии кобальта; в гетерогенной области I лежат обычные твердые сплавы для обработки резанием материалов, дающих сливную стружку, а также универсальные марки твердых сплавов; в области II лежат специальные сплавы, бедные карбидом вольфрама.

Из карбидов металлов VIa группы особый технический интерес представляет лишь монокарбид вольфрама WC. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C и изоморфный W<sub>2</sub>C применяют в большинстве случаев только как присадочные карбиды в количестве 0,5—10%. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> используют, правда, как основу

для кислотоупорных твердых сплавов и в виде присадок к жаропрочным твердым сплавам на основе карбида титана, однако лишь в очень незначительном объеме.

Хрупкий  $W_2C$  изоморфен  $Mo_2C$  и  $V_2C$  и образует с ними твердые растворы, но не представляет интереса для твердосплавной промышленности. Монокарбид вольфрама практически не растворяет другие карбиды в области температур  $1200—1600^\circ C$  (область спекания в присутствии металлической связи). Способность образовывать неустойчивые твердые растворы (например,  $MoC—WC$ ) при температуре, близкой к температуре плавления, вряд ли может быть практически использована. Тенденция монокарбида вольфрама кристаллизоваться в гипотетической кубической решетке ( $a=0,430 \text{ нм}$ ) и вследствие этого растворять при  $2300—2500^\circ C$  от 80 до 90% карбидов с кубической решеткой ( $TiC$ ,  $NbC$  и  $TaC$ ) может быть технически использована лишь для получения пересыщенных твердых растворов (см. рис. 27). Однако последние снова распадаются в области спекания в присутствии кобальта с выпадением карбида вольфрама вдоль линии равновесия (см. стр. 170). Другими словами, фазу карбида вольфрама в металлокерамических твердых сплавах практически невозможно улучшить путем образования твердых растворов. Таким образом, почти все твердые сплавы, применяемые для обработки резанием материалов, дающих сливную стружку, лежат в гетерогенной области  $WC +$  твердый раствор с кубической решеткой.

Благодаря исследованиям О. Рюдигера и Дж. Хиннубера [399] систем, содержащих  $Cr_3C_2$  и  $Cr_7C_3$  (см. стр. 156), и последним исследованиям Х. Новотного и сотр. [207] систем, содержащих карбид гафния, удалось ликвидировать почти все пробелы в карбидных системах, представляющих интерес в техническом отношении. Особо перспективными являются твердые растворы, содержащие карбид гафния [33].

## 2. Получение сложных карбидов

Известны следующие способы получения твердых растворов карбидов:

1. Тонкоизмельченные смеси окислов металлов нагревают с сажей или углеродом до температуры образова-



ния карбидов. Исходным материалом могут служить также металлические окислы, полученные совместным химическим осаждением. При известных условиях карбидизация, или получение твердых растворов, повторяется несколько раз.

2. Тщательно перемешанные порошкообразные смеси металлов нагревают с сажей или углеродом до температуры образования карбидов. Этот метод можно комбинировать с первым методом. При известных условиях карбидизация повторяется несколько раз.

3. Тонкие смеси готовых карбидов нагревают до температуры образования карбидов. Процесс целесообразно повторить несколько раз. Этот метод можно комбинировать с первым и вторым методом.

4. Смеси окисел металла — углерод, металл — углерод или смеси карбидов нагревают до температуры образования твердых растворов с добавлением ускоряющих диффузию присадок 0,5—5% металлов, окислов или карбидов (например, Co, Ni, Fe, W, CoO, MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>C, VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и др.). Металлы группы железа можно затем удалить обработкой соляной кислотой или высокотемпературным нагревом в вакууме.

5. Твердые растворы карбидов выделяют из науглероженных комплексных ферросплавов, в известных случаях добавляя избыточные металлы (Ni, Co, Al) или свободные карбиды к литым или спеченным ферросплавам.

6. Сплавляют карбиды, плавящиеся без разложения.

7. Осаждают электрическим путем из соляных расплавов соответствующего состава.

## Получение сложных карбидов карбидизацией смесей окислов металлов

Карбидизацию с одновременным образованием твердых растворов производят при относительно низких температурах нагревом соответствующих смесей окислов с углеродом. Этот метод нашел техническое применение в производстве твердых сплавов для обработки стали, когда П. Шварцкопфом и др. были разработаны сплавы из сложного карбида Mo<sub>2</sub>C—TiC на никелевой связке. Смеси из MoO<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub> нагревали с соответствующим количеством сажи в угольной трубчатой печи в токе во-

дорода при 1500—2000° С\*. В дальнейшем этот способ был заменен методом получения сложных карбидов из готовых карбидов.

Для получения сложного карбида WC—TiC, на основе которого изготавливают твердые сплавы для обработки стали, могут быть использованы, согласно К. Балльхаузену [149], окислы металлов. WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и сажу (в количестве, необходимом для восстановления и карбидизации) весьма тщательно перемешивают и прессуют в брикеты, которые прокаливают в высокотемпературных печах при 1600—1700° С. Образовавшийся сложный карбид весьма чистый и содержит лишь 0,5—0,6% свободного графита. Избыток углерода удаляется дополнительным нагревом с порошком вольфрама.

Само собой разумеется, что при получении WC—TiC в виде окисла может применяться только один из компонентов (в большинстве случаев титан); исходным материалом могут быть смеси W—TiO<sub>2</sub>—C или WC—TiO<sub>2</sub>—C, которые нагреваются в угольной трубчатой печи в токе водорода при 1600° С [140, 148, 576]. Согласно Х. Франссену [577], по этому методу (так называемому методу Кника) получают твердые растворы для производства твердых сплавов WC—TiC—Co. Г. А. Меерсон [125] восстанавливал сначала тонкие смеси WO<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> водородом при 850° С; во второй стадии процесса в образовавшуюся смесь W—TiO<sub>2</sub> добавляли сажу и смесь нагревали для получения твердого раствора. После 2-ч выдержки при 1500—1550° С происходила почти полная карбидизация TiO<sub>2</sub> и одновременно образовывался твердый раствор.

Карбидизацию смесей окислов металлов с успехом применяют и в тех случаях, когда один из компонентов чувствителен к окислению, например ThC в системе ThC — UC [487, 491].

### Получение сложных карбидов карбидизацией смесей металлов

Процесс одновременной карбидизации и получения твердых растворов из смесей порошков металлов и углерода является выгодным с точки зрения диффузии,

\* Патент (австр.) № 160172, 1931.

однако его применяют редко, например для получения сложных карбидов  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$  и  $\text{MoC}-\text{WC}$ <sup>1</sup> [193, 574]. При исследовании систем исходными материалами в большинстве случаев служат также чистейшие металлические компоненты [160, 172, 428]. Применяемые для промышленного производства сложных карбидов металлы-титан, тантал, цирконий, гафний, ванадий и ниобий в чистом виде относительно дороги. Следует, однако, учесть, что такие материалы, как порошки титана и циркония, становятся все более доступными и по цене, и в количественном отношении [578, 579]. Рассматриваемый способ можно рекомендовать для получения чистых препаратов сложных карбидов.

### Получение сложных карбидов из смесей карбидов отдельных металлов

Классическим способом получения сложных карбидов является нагрев смеси карбидов отдельных металлов до температуры образования твердых растворов. Этот способ, предложенный в свое время П. Шварцкопфом и И. Хиршлем<sup>2</sup> применяется в настоящее время для получения сложных карбидов  $\text{WC}-\text{TiC}$ ,  $\text{WC}-\text{TaC}(\text{NbC})$ ,  $\text{WC}-\text{TiC}-\text{TaC}(\text{NbC})$ ,  $\text{WC}-\text{VC}-\text{TaC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{TiC}$ ,  $\text{TiC}-\text{VC}$  и других бинарных и тройных твердых растворов для производства безвольфрамовых (или с малым содержанием вольфрама) твердых сплавов [35, 195, 210, 215, 268, 399, 574, 580, 581].

Карбиды отдельных металлов подвергают тщательному сухому или мокрому смешению с необходимым количеством углерода; смесь нагревают в течение 2 ч до температуры образования твердых растворов (1600—2200°С) в угольных трубчатых печах в атмосфере защитного газа или в высокочастотных вакуумных печах. При этом скорость образования твердых растворов в большей степени зависит от скорости диффузии компонентов и температуры, и в меньшей степени — от продолжительности нагрева. Небольшие присадки других металлов или карбидов ускоряют процесс образования твердых растворов и самоочищения.

<sup>1</sup> Патент (США) № 1959879, 1929.

<sup>2</sup> Патент (герм.) № 720502, 1929.

По мнению А. Е. Ковальского и Е. Я. Вржеш [581], существует тесная зависимость между продолжительностью гомогенизации и размером радиусов металлов, участвующих в данном процессе: чем больше радиус, тем продолжительнее процесс и выше температура нагрева.

По данным Е. Руди и Ф. Бенезовского [236], при получении сложных карбидов из карбидов отдельных металлов горячим прессованием и гомогенизацией даже при длительном нагреве при температуре выше  $2000^{\circ}\text{C}$  не удастся изготовить образцы из сложных карбидов достаточной плотности, необходимой для определения, например, некоторых физических свойств. Микропористость объясняется своего рода эффектом Киркендаля. Измельчая образцы сложных карбидов и подвергая их повторному горячему прессованию, можно получить почти беспористые образцы большой плотности.

Получение сложных карбидов, в частности WC—TiC, для промышленных целей и исследований систем подробно описывается в ряде работ [138, 148, 196, 204, 206, 576] (см. стр. 160), однако ничего существенно нового в них нет.

### **Получение сложных карбидов с применением присадок, ускоряющих процесс диффузии**

Получение сложных карбидов из смесей окисел металла — углерод, металл — углерод, гидрид металла — углерод или смесей карбидов отдельных металлов с присадками материалов, ускоряющих процесс диффузии (например, кобальта, никеля, окисла кобальта, карбида молибдена и др. в количестве 0,5—5%), путем нагрева до температуры образования твердых растворов часто применяется в промышленности и для научно-исследовательских работ. При этом в короткий срок получают весьма чистые сложные карбиды благодаря эффекту самоочищения, которому способствует в данном случае появление жидкой фазы. Получаемые спеченные тела обладают довольно высокой плотностью, что особенно важно при технологических исследованиях, например при определении твердости, предела прочности при изгибе и др. Незначительное количество посторонних металлов или карбидов не влияет на свой-

ства конечного продукта. Для получения чистых сложных карбидов примеси металлов группы железа удаляют испарением или химической обработкой [95, 97].

По Х. Новотному и Р. Кифферу [95], получение сложных карбидов может производиться следующим образом. Порошки карбидов зернистостью  $< 0,06$  мм тщательно перемешивают с присадкой 0,5% порошка кобальта в шаровых мельницах сухим или мокрым способом; после просева порошок прессуют в пластины при давлении около  $50 \text{ Мн/м}^2$  ( $500 \text{ кг/см}^2$ ) и нагревают в течение 2 ч в вакууме при  $1500\text{—}1600^\circ \text{С}$ . Таким путем получают твердые растворы систем, содержащих  $\text{VC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Для спекания диффузионно инертных карбидов такая низкая температура спекания недостаточна. В этом случае Х. Новотный и Р. Киффер проводили спекание смеси карбидов с 1% порошка кобальта при  $2100 \pm 100^\circ \text{С}$  прямым пропусканием тока в обычной установке горячего прессования, причем продолжительность нагрева составляла около 5 мин. При образовании твердых растворов решающее значение имеет температура спекания, что наблюдалось, в частности, на системах с  $\text{ZrC}$ . Х. Новотному и Р. Кифферу удалось в некоторых случаях получить твердые растворы при относительно низких температурах и большой продолжительности спекания. Брикетты из смеси карбидов и 5%  $\text{Co}$  подвергали кратковременному горячему прессованию при  $1550^\circ \text{С}$  и спеканию по способу Р. Киффера [582] в течение 110 ч при  $1400 \pm 50^\circ \text{С}$ . Образующийся твердый раствор является несколько пористым вследствие испарения кобальта; внешние зоны несколько обезуглерожены. Однако образуются хорошо сформированные и крупные кристаллиты, которые особенно пригодны для определения, например, микротвердости.

Исследуя образование твердых растворов карбидов металлов IVa и Va групп, Дж. Нортон и А. Маури [96] весьма тщательно смешивали исходные карбиды также с 1% порошка кобальта в шаровых мельницах из нержавеющей стали в присутствии органических растворителей; высушенную и просеянную смесь прессовали в брикетты, которые спекали в высокочастотной вакуумной печи в течение 3 ч при  $2100^\circ \text{С}$ . Высокая температура и большая продолжительность спекания обеспечивали образование твердых растворов. При этом кобальт поч-

ти полностью испарялся, образцы находились в состоянии равновесия и были рентгенографически гомогенны. Лишь в системе  $ZrC-VC$  наблюдалась, согласно изложенной выше теории, ограниченная растворимость, на что в свое время указывали Х. Новотный и Р. Киффер [95]. В аналогичной системе  $HfC-VC$ , согласно правилу Юм-Розери, наблюдается также весьма малая взаимная растворимость [207].

При исследовании двойных и тройных карбидных систем с  $UC$  и  $HfC$  также успешно применяли присадки кобальта для ускорения процессов диффузии и самоочищения [38, 205].

### Получение сложных карбидов выделением из расплавов

Получение сложных карбидов  $WC-TiC$  по методу Мак-Кенна [86] с успехом применяют в твердосплавном производстве США. В никелевую ванну (никель может быть частично или полностью заменен железом, кобальтом или алюминием) вводится металлический вольфрам, ферротитан, двуокись титана или титан и графит; взаимодействие происходит при  $2000^\circ C$  \*. П. Мак-Кенна предполагал при стехиометрическом составе шихты получить двойной карбид  $WTiC_2$  путем обработки измельченного в порошок продукта царской водкой. Однако карбидный сплав, являющийся якобы двойным карбидом  $WTiC_2$ , представляет собой твердый раствор карбида вольфрама и карбида титана в соотношении 1 : 1 [96]. Из никелевой ванны можно получать твердые растворы  $WC-TiC$ ,  $WC-TaC$  и  $TiC-NbC-TaC$  [88] любого состава. Они характеризуются низким содержанием окислов, нитридов и графита и поэтому особенно пригодны для производства беспористых металлокерамических твердых сплавов. При получении твердых растворов  $TiC-NbC-TaC$ , используемых в качестве присадок к высокожаропрочным и окалиностойким сплавам на основе  $TiC-Co$ , можно применять непосредственно феррониобий (ферротитан) или ферротантал (феррониобий), минуя трудный процесс разделения тантала и ниобия [88].

---

\* Патенты (США) № 2113353—2113356, 1937; 2124509, 1935; 2515463, 1948.

Согласно Р. Кифферу<sup>1</sup>, твердый раствор TaC—NbC можно выделить обработкой соляной кислотой высокоуглеродистого ниобиевого ферротантала, причем он будет отличаться таким же низким содержанием графита, кислорода и нитрида, как и сложный карбид, полученный по методу Мак-Кенна.

### Получение сложных карбидов осаждением из газовой фазы

Различные методы осаждения карбидов из газовой фазы, описанные на стр. 32, применимы и для получения сложных карбидов. В том случае, если вместо твердых растворов осаждаются смеси, необходим соответствующий диффузионный отжиг при 1800—2500° С для получения гомогенных твердых растворов. О результатах практического применения этого метода литературных данных нет.

### Получение сложных карбидов сплавлением

Из карбидов, не разлагающихся при плавлении, сложные карбиды можно получить классическим методом сплавления. Здесь следует отметить первые литые твердосплавные волокна из карбидов вольфрама и молибдена. К. Агте и Х. Альтертум [94] определили температуры плавления систем  $W_2C-TaC$ ,  $W_2C-NbC$ ,  $W_2C-ZrC$ ,  $NbC-TaC$ ,  $NbC-ZrC$ ,  $TaC-ZrC$  и  $TaC-NfC$  в зависимости от соотношения компонентов смеси и исследовали литые сложные карбиды микроскопически и рентгенографически. Для этой цели из порошкообразных карбидных смесей прессовали штабики, которые подвергали затем высокотемпературному спеканию; температуру плавления сложного карбида определяли на образцах с высверленными отверстиями (см. стр. 40). По равномерному повышению температуры при постоянном подводе энергии можно сделать заключение, что в ряде твердых растворов не образуются новые соединения (двойные карбиды) и что в данной карбидной системе имеет место лишь ограниченная растворимость.

---

<sup>1</sup> Патент (австр.) № 157947, 1938.

Литые сложные карбиды вследствие своей хрупкости применяются только в качестве наплавочных твердых сплавов. Здесь следует указать на обширную литературу [573] о литых твердых сплавах, относящуюся ко времени зарождения твердосплавного производства. Многие сплавы того времени, наряду с промежуточными железосодержащими фазами, содержали, по видимому, более или менее определенные твердые растворы карбидов.

### Получение сложных карбидов электролизом расплавов

Добавляя по методу Г. Вайсса и Л. Андриё [90, 91] к расплаву солей метаборат — фторид — карбонат несколько окислов металлов, способных при данных условиях к карбидообразованию, можно получить продукт осаждения в виде тонкодисперсных смесей карбидов или при последующем диффузионном отжиге сложных карбидов.

## 3. Двойные карбидные системы

### Карбид титана — карбид циркония

Несмотря на относительно большую разницу в периодах решеток  $TiC$  и  $ZrC$ , в этой системе наблюдается полная растворимость. На основании измерений периодов решеток Х. Новотный и Р. Киффер [95] показали, что образцы, содержащие 25 или 75%  $ZrC$ , остальное  $TiC$  с присадкой 0,5%  $Co$  и спекавшиеся в вакууме в течение 2 ч при  $1600^\circ C$ , имели гетерогенную структуру и те же периоды решеток, что и компоненты. Образцы же, содержащие 25 или 75%  $ZrC$  и подвергнутые горячему прессованию и кратковременному спеканию при  $2100^\circ C$ , были практически однородными. Авторы полагают,

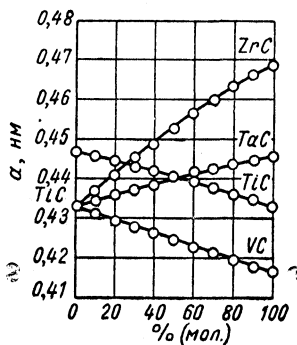


Рис. 15. Периоды решеток твердых растворов  $TiC-ZrC$ ,  $TiC-VC$ ,  $TiC-NbC$  и  $TiC-TaC$ .



что характер изменения периодов решеток позволяет предполагать наличие непрерывного ряда твердых растворов и весьма медленное установление равновесия.

Дж. Нортон и А. Маури [96] провели точное исследование образцов  $\text{TiC—ZrC}$  с 1%  $\text{Co}$ , спеченных в течение 3 ч в вакууме при  $2100^\circ\text{C}$ . Значения периодов решеток, измеренные с интервалом 10% (мол.)  $\text{ZrC}$ , имели небольшое отклонение на плюс от прямой Вегарда (рис. 15). Эти данные подтверждают предположение Х. Новотного и Р. Киффера [95] о полной взаимной растворимости этих карбидов. Более поздние исследования М. Томбрела [35], а также А. Е. Ковальского и Е. Я. Вржещ [581] дали те же результаты.

Согласно данным Г. В. Самсонова [215], твердый раствор с 75% (мол.)  $\text{TiC}$  обладает микротвердостью  $30860 \text{ Мн/м}^2$  ( $3086 \text{ кг/мм}^2$ ). Электрическое сопротивление системы  $\text{TiC—ZrC}$  исследовано Е. Руди и Ф. Бенезовским [236]. Величина магнитной восприимчивости также имеет линейный переход [257].

### Карбид титана — карбид гафния

Х. Новотный и др. [208, 286, 287] доказали, что  $\text{TiC}$  и  $\text{HfC}$  изоморфны и обладают полной растворимостью.

Твердые растворы  $\text{TiC—HfC}$  получают горячим прессованием смеси карбидов с присадкой 1%  $\text{Co}$ , с последующим отжигом при  $2000^\circ\text{C}$  в течение 4 ч в угольной трубчатой печи сопротивления в токе водорода. Рентгеновский анализ показал, что после такой обработки образцы становятся однородными. На рис. 16 показана зависимость периодов решеток.

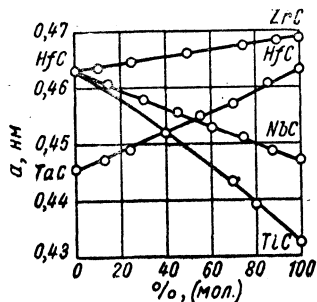


Рис. 16. Периоды решеток твердых растворов  $\text{HfC—TiC}$ ,  $\text{HfC—ZrC}$ ,  $\text{HfC—NbC}$  и  $\text{HfC—TaC}$

Электрическое сопротивление системы  $\text{TiC—HfC}$  исследовано Е. Руди и Ф. Бенезовским [236].

Магнитная восприимчивость является линейной величиной [257].

## Карбид титана — карбид ванадия

Согласно Х. Новотному и Р. Кифферу [95], при 2-ч спекании смесей  $TiC-VC$  с присадкой 0,5%  $Co$  уже при  $1500^{\circ}C$  образуется твердый раствор. Основываясь на значениях периодов решетки, сделали заключение, что  $TiC-VC$  образует непрерывный ряд твердых растворов [208].

Х. Крайнер и К. Конопицкий [138] также исследовали твердые растворы  $TiC-VC$  и рентгенографически определили периоды решеток в зависимости от содержания углерода.

В сталях, легированных титаном и ванадием, также можно рентгенографически установить образование твердых растворов, богатых карбидом титана или карбидом ванадия.

Измерения периодов решеток с интервалом 10% (мол.)  $VC$ , проведенные Дж. Нортонем и А. Маури [96] на образцах твердых растворов  $VC-TiC$ , спеченных в вакууме, подтвердили полную растворимость в этой системе (см. рис. 28).

Исследования системы  $TiC-VC$  имеют практическое значение, так как, по Р. Кифферу<sup>1</sup>, из богатых карбидом титана твердых растворов с присадкой кобальта или никеля получают безвольфрамовые твердые сплавы для обработки резанием. К. Беккер<sup>2</sup> предлагает изготовлять из твердых растворов, богатых  $VC$ , сопла для пескоструйных аппаратов.

Электрическое сопротивление системы  $TiC-VC$  исследовано Е. Руди и Ф. Бенезовским [236]. Х. Биттнер и Х. Горецкий [257] определили магнитную восприимчивость системы.

## Карбид титана — карбид ниобия

По мнению А. Е. Ковальского и Я. С. Уманского [195], а также Х. Новотного и Р. Киффера [95], значения периодов решеток твердых растворов  $TiC-NbC$  точно совпадают с прямой Вегарда. Поэтому можно думать,

<sup>1</sup> Патент (герм.) № 748933, 1938.

<sup>2</sup> Патент (швейц.) № 167854, 1933.

что TiC и NbC образуют непрерывный ряд твердых растворов. Это было подтверждено Дж. Нортон и А. Маури [96], определявших периоды решеток с интервалом 10% (мол.) NbC на образцах, спеченных в вакууме при 2100° С. Полученные ими значения слегка отклонялись на плюс от прямой Вегарда (см. рис. 15).

Электрическое сопротивление системы TiC—NbC исследовано Е. Руди и Ф. Бенезовским [236]. Кривая магнитной восприимчивости имеет, по мнению Х. Биттнера и Х. Горецкого [257], минимум при 40—50% (мол.) NbC.

### Карбид титана — карбид тантала

Поскольку значения периодов решеток сплавов TiC—TaC различных составов довольно точно ложатся на прямую Вегарда, А. Е. Ковальский и Я. С. Уманский [195], а также Х. Новотный и Р. Киффер [95] считают, что эта система обладает полной растворимостью.

Дж. Нортон и А. Маури [96] получили в интервале 10% (мол.) TaC твердые растворы с TiC и на основании измерения периодов решеток также обнаружили полную растворимость. Согласно рис. 15, периоды решеток лишь незначительно отклоняются на плюс от прямой Вегарда.

Дж. Мак-Муллин и Дж. Нортон [160] при построении диаграммы трехкомпонентной системы Ti—Ta—C (рис. 17) еще раз исследовали сечение TiC—TaC при 1800° С и подтвердили все результаты прежних работ. При сни-

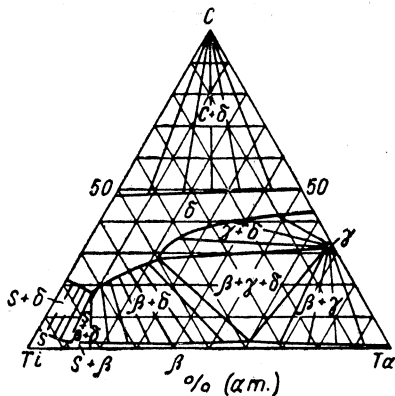


Рис. 17. Диаграмма состояния системы Ti—Ta—C, сечение при 1820° С

Данные Л. Браунли и др. [148] об ограниченной растворимости в системе TiC—TaC несомненно следует объяснить неравновесным состоянием системы.

Дж. Мак-Муллин и Дж. Нортон [160] при построении диаграммы трехкомпонентной системы Ti—Ta—C (рис. 17) еще раз исследовали сечение TiC—TaC при 1800° С и подтвердили все результаты прежних работ. При сни-

жении содержания углерода в  $\delta$ -фазе уменьшается период решетки.

В значениях микротвердости между TiC и TaC наблюдается непрерывный переход [202, 215]. Электрическое сопротивление системы TiC—TaC исследовано Е. Руди и Ф. Бенезовским [236]. Что касается магнитной восприимчивости, то, по мнению Х. Биттнера и Х. Горецкого [257], наблюдается некоторая особенность в том смысле, что твердые растворы с 40—50% (мол.) TaC становятся диамагнитными.

## Система титан — тантал — углерод

Дж. Мак-Муллин и Дж. Нортон [160] подробно исследовали трехкомпонентную систему Ti—Ta—C. Образцы получали из гидридов металлов высокой чистоты и сажи 3-ч отжигом при 1820°С.

Для трех бинарных систем были приняты с незначительными изменениями система W—C по В. Сайксу (см. рис. 10), система Ta—C по Ф. Эллинджеру (см. рис. 7) и система Ti—C по И. Кадоффу и Дж. Нильсену (см. рис. 2). На рис. 18 показаны линии насыщения в трехкомпонентной системе Ti—Ta—C.

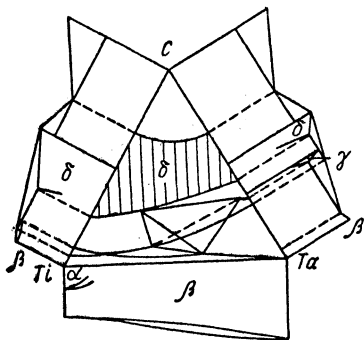


Рис. 18. Линии насыщения в системе Ti—Ta—C

Диаграмма состояния в сечении при 1820°С, представленная на рис. 17, позволяет сделать следующие выводы: появляются лишь те фазы, которые известны в трех бинарных системах. Была обнаружена инвариантная плоскость при 2025°С, где происходит реакция  $\beta + \delta \rightleftharpoons \gamma + \text{расплав}$ . Растворимость титана в Ta<sub>2</sub>C не наблюдается. Состав Ta<sub>2</sub>C аналогично W<sub>2</sub>C несколько ниже стехиометрического. TiC и TaC образуют хорошо известный непрерывный ряд твердых растворов (см. стр. 154).

Поскольку хром образует три карбида:  $\text{Cr}_4\text{C}$  ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) с 5,33% С,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  с 9,0% С и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  с 13,33% С, возможны три сечения карбид титана — карбид хрома в системе  $\text{Ti}-\text{Cr}-\text{C}$ . Система  $\text{TiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2$  исследовалась Л. П. Мальковым и И. В. Виккер [580], Дж. Хиннюбером и О. Рюдигером [399] и особо тщательно А. Картером [203].

Что касается растворимости в  $\text{TiC}$ , то можно думать, что в направлении  $\text{Cr}-\text{Cr}_4\text{C}-\text{Cr}_7\text{C}_3-\text{Cr}_3\text{C}_2$  с увеличением содержания углерода повышается растворимость в карбиде титана. По данным О. Рюдигера [204], растворимость  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  в  $\text{TiC}$  при  $1600^\circ\text{C}$  составляет 5% (по массе), тогда как растворимость  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в  $\text{TiC}$  при  $1700^\circ\text{C}$  составляет 30% (по массе). А. Картер [203] обнаружил, на закаленных образцах растворимость 51% (по массе)  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в карбиде титана при  $1725^\circ\text{C}$ . Примечательна большая температурная зависимость растворимости, которая проявляется в значительном уменьшении периода решетки карбида титана. Диаграмма состояния показана на рис. 19.

Карбиды хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , так же как и  $\text{WC}$ , практически не растворяют карбида титана. Микротвердость [202—204] карбида титана  $30000 \text{ Мн/м}^2$  ( $3000 \text{ кг/мм}^2$ ) повышается при содержании 5%  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  до  $35000 \text{ Мн/м}^2$  ( $3500 \text{ кг/мм}^2$ ), а при 30%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  — до  $40000 \text{ Мн/м}^2$  ( $4000 \text{ кг/мм}^2$ ).

Горячепрессованные сплавы  $\text{TiC}$  с 5%  $\text{Cr}$ , который присутствует, по-видимому, частично в виде карбида хрома, вследствие наличия свободного углерода в карбиде титана являются весьма твердыми и износостойкими. Сплавы  $\text{TiC}-\text{Cr}$  и  $\text{TiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2$  на металлической связке были предложены Р. Киффером [210] для изго-

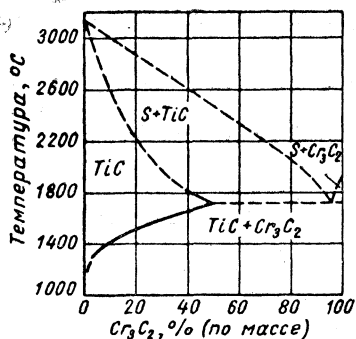


Рис. 19. Диаграмма состояния системы  $\text{TiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2$

товления пескоструйных сопел. Присутствие хрома или карбида хрома в количествах более 10% делает сплавы исключительно твердыми, однако весьма хрупкими, что позволяет применять эти присадки лишь в ограниченном количестве.

При небольших присадках  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  получают карбид титана в виде особо чистого и твердого продукта (см. стр. 54). Окись хрома действует как рафинирующее средство для свободного углерода и переходит, вероятно, через промежуточно образующийся карбид хрома в раствор в карбиде титана.

Твердые сплавы на основе  $\text{TiC}$  со связкой никель — хром, кобальт — хром или никель — кобальт — хром приобретают все большее значение как высокожаропрочные и окалиностойкие материалы [153, 177]. В этих сплавах при наличии достаточного количества свободного углерода хром частично встроен в решетке  $\text{TiC}$  [583]. То же самое наблюдается в окалиностойких материалах, полученных прессованием и спеканием смесей  $\text{TiC}$ — $\text{Cr}_3\text{O}_2$  и  $\text{TiC}$ — $\text{Cr}_3\text{C}_2$  [178, 583], и в материалах, полученных пропиткой карбида титана хромом [584].

### Карбид титана — карбид молибдена

На основе  $\text{TiC}$ — $\text{Mo}_2\text{C}$  П. Шварцкопф, И. Хиршль и Р. Киффер<sup>1</sup> разработали в 1930 г. первый металлокерамический твердый сплав для обработки стали.

Твердые растворы  $\text{TiC}$ — $\text{Mo}_2\text{C}$  можно получать нагревом смесей из  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и сажи в угольной трубчатой печи сопротивления в токе водорода при 1500—2000° С. Можно также нагревать смеси из отдельных карбидов до температуры образования твердых растворов.

Несмотря на определенное значение сплавов  $\text{TiC}$ — $\text{Mo}_2\text{C}$  на металлической связке, система  $\text{TiC}$ — $\text{Mo}_2\text{C}$  не является полностью изученной. Вследствие различной кристаллической структуры можно ожидать ограниченной растворимости. Согласно исследованиям М. Шварца<sup>2</sup>,  $\text{TiC}$  растворяет при 1900° С до 50%  $\text{Mo}_2\text{C}$ , а  $\text{Mo}_2\text{C}$  — лишь максимально 20%  $\text{TiC}$ . В. Зандер [574] определил

<sup>1</sup> Патент (австр.) № 160172, 1931.

<sup>2</sup> Неопубликованные работы 1931—1932 гг.

период решетки твердого раствора  $\text{TiC—Mo}_2\text{C}$  при соотношении 1 : 1 в 0,4231 нм (для чистого  $\text{TiC}$  0,433 нм). Металлокерамический твердый сплав с 65%  $\text{TiC}$ , 15%  $\text{Mo}_2\text{C}$ , 10%  $\text{WC}$  и 8%  $\text{Co}$ , также обладающий чистой решеткой  $\text{TiC}$ , имеет период решетки 0,4277 нм.

Согласно рентгенограммам Л. П. Малькова и И. В. Веккера [580],  $\text{TiC}$  растворяет при повышенной тем-

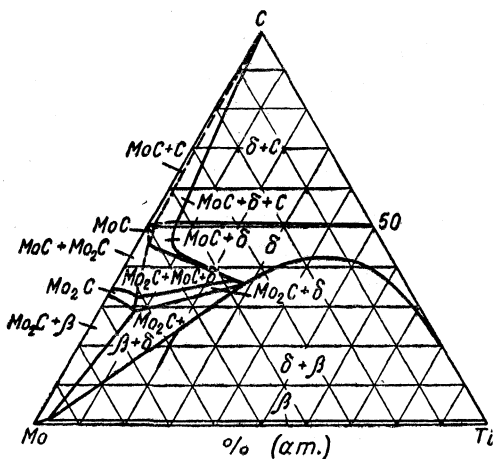


Рис. 20. Диаграмма состояния системы  $\text{Ti—Mo—C}$ , сечение при  $1710^\circ\text{C}$

пературе до 85%  $\text{Mo}_2\text{C}$ . О растворимости  $\text{TiC}$  в  $\text{Mo}_2\text{C}$  данных нет. По мнению Я. С. Уманского [585],  $\text{TiC}$  растворяет при  $2600^\circ\text{C}$  90% (мол.)  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Твердый раствор из 75%  $\text{Mo}_2\text{C}$  и 25%  $\text{TiC}$  обладает, согласно А. Е. Ковальскому и Л. А. Кановой [586], микротвердостью  $21400 \text{ Мн/м}^2$  ( $2140 \text{ кг/мм}^2$ ).

Причиной большого различия в данных о растворимости карбида молибдена в  $\text{TiC}$  является тот факт, что как  $\text{Mo}_2\text{C}$ , так и  $\text{MoC}$  могут растворяться в  $\text{TiC}$  при высоких температурах и достаточном количестве углерода; вместе с тем растворимость  $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $\text{MoC}$ ) в большей степени зависит от температуры [ср. с системой  $\text{HfC—Mo}_2\text{C}$  ( $\text{MoC}$ ), стр. 180].

Из диаграммы состояния трехкомпонентной системы  $\text{Ti—Mo—C}$ , исследованной Х. Альбертом и Дж. Нор-

тоном (рис. 20), видно, что молибден обладает большой растворимостью в TiC, на что указывает широкое поле  $\delta$  (кубический твердый раствор TiC).

### Система титан — молибден — углерод

Х. Альберт и Дж. Нортон [428] исследовали трехкомпонентную систему Ti—Mo—C на тщательно приготовленных образцах. Исходным материалом являлись порошки молибдена, титана, карбида титана (высокой чистоты) и порошокобразный спектральный уголь наряду с сажей высокой чистоты. Образцы подвергали мокрому размолу с последующей гомогенизацией в течение нескольких часов в вакуумной печи сопротивления при 1700° С.

На рис. 20 показано изотермическое сечение системы Ti—Mo—C при 1710° С, основанное на рентгенографических данных.

Поле  $\beta$  в нижней части диаграммы нанесено приблизительно. Титан растворяется лишь в небольших количествах в Mo<sub>2</sub>C и еще меньше в MoC. Молибден растворяется в значительной степени в карбиде титана, на что указывает широкое поле  $\delta$ . Растворимость молибдена в  $\delta$ -фазе повышается с увеличением содержания углерода до 50% (ат.). Содержание титана в  $\delta$ -фазе может снизиться до 7% (ат.), причем сплавы остаются однофазными.

При добавлении молибдена к  $\delta$ -фазе период решетки уменьшается. В связи с трудностью установления высокотемпературного равновесия вблизи MoC границы фаз в этой части диаграммы нанесены пунктирной линией; по мнению авторов, эти линии весьма близки к действительному положению при 1700° С.

Изменение области гомогенности в сечении при 2000° С или 2200° С лишь предположительно; по-видимому, область гомогенности  $\delta$ -фазы и фазы MoC расширится.

### Карбид титана — карбид вольфрама

П. Шварцкопф и др., а также К. Беккер показали значительное преимущество сложных карбидов при изготовлении металлокерамических твердых сплавов для



обработки материалов, дающих сливную стружку; с тех пор для этой цели применяют почти исключительно сплавы  $WC—TiC—Co$  и  $WC—TiC—TaC—Co$ , содержащие твердые растворы. Поскольку большую часть карбидов применяют в виде твердых растворов, существенно влияющих на свойства твердого сплава, большое практическое значение имеет знание условий изготовления твердых растворов  $TiC—WC$  и строения псевдобинарной системы  $TiC—WC$ .

Получение твердых растворов  $TiC—WC$ . Исходными материалами для получения опытных образцов твердых растворов  $TiC—WC$  являются в большинстве случаев чистые карбиды титана и вольфрама. Для исследований системы  $TiC—WC$  А. Меткалф [196] получал опытные сплавы 1-ч нагревом смеси карбидов в графитовых лодочках в угольной трубчатой печи сопротивления в токе сухого водорода при  $2000^{\circ}C$ ; твердые растворы содержали до 60% (мол.)  $WC$  [83% (по массе)]. Для получения твердых растворов с большим содержанием  $WC$  требуются очень высокие температуры или добавки кобальта, ускоряющие достижение равновесного состояния. Чистейшие твердые растворы можно получить также плавкой в высокочастотных печах; однако разложение  $WC$  затрудняет управление процессом получения твердых растворов  $TiC—WC$  или  $TiC—W_2C$ .

Получение твердых растворов  $TiC—WC$  диффузионным нагревом отдельных карбидов использовалось многими авторами, в частности при исследовании систем [138, 194, 206, 576, 580, 587, 588].

По данным Г. А. Меерсона [135], при относительно низких температурах удастся получить твердые растворы, если вести процесс в две стадии. Сначала проводится восстановление тонких смесей  $WO_3$  и  $TiO_2$  в токе водорода при  $850^{\circ}C$ ; затем к образовавшейся высокоактивной смеси  $W—TiO_2$  добавляется определенное количество сажи и производится карбидизация при  $1500—1550^{\circ}C$ . Рекомендуется проводить повторный нагрев тонкоизмельченных порошков твердых растворов при  $1700—2000^{\circ}C$  в целях их полного раскисления.

Образование твердых растворов и раскисление может быть ускорено также добавлением небольших количеств кобальта,  $Mo_2C$ ,  $Cr_3C_2$  и других веществ, способствующих диффузии [95, 587].

Для получения чистейших препаратов  $TiC-WC$  наиболее выгодным является карбидизация смесей  $Ti-W-C$ , поскольку в настоящее время порошок металлического титана изготовляют в чистом виде промышленным способом. До сих пор таким путем получали лишь  $TiC$ , однако несомненно, что таким же образом можно производить практически чистые по кислороду и азоту продукты, имеющие большое значение для исследований микроструктуры.

Промышленное получение сложных карбидов  $TiC-WC$ . Исходным материалом для получения сложных карбидов  $TiC-WC$  являются в настоящее время почти исключительно отдельно полученные карбиды. Твердые растворы изготовляют в соотношениях от 20 : 80 до 80 : 20, главным образом 50 : 50 и 65 : 35 [148]. Исходные карбиды весьма тщательно смешивают в шаровых мельницах сухим или мокрым способом. Порошкообразную смесь загружают в графитовые тигли и нагревают в течение 2 ч в высокочастотных вакуумных печах при  $1800^{\circ}C$  (ср. получение чистого  $TiC$ , стр. 51). Спеченную массу охлаждают в токе водорода, затем измельчают и просеивают. Сложный карбид (50 : 50) содержит, например,  $13,1 \pm 0,1\%$   $C_{общ}$ , в том числе  $12,7-12,8\%$   $C_{связ}$ .

По К. Балльхаузену [589], сложный карбид  $TiC-WC$  можно изготовлять нагревом смесей  $WO_3-TiO_2-C$  при  $1600-1700^{\circ}C$  в высокочастотной печи, причем получается весьма чистый продукт, который содержит, правда, некоторое количество свободного углерода.

Можно применять также смеси, в которых только один компонент присутствует в виде окисла (в большинстве случаев титан). По так называемому методу Кника смеси  $W-TiO_2-C$  нагревают в угольной трубчатой печи при  $1600^{\circ}C$  в токе водорода [577].

В США по методу П. Мак-Кенна получают в промышленном масштабе сложные карбиды  $TiC-WC$  в большинстве случаев в соотношении 1 : 1. Взаимодействие компонентов происходит в перегретой никелевой ванне; твердый раствор, отличающийся чистотой по графиту, кислороду и азоту, получают обработкой измельченного продукта царской водкой. В литературе приве-

дены лишь общие данные, касающиеся метода [86, 88], и патенты<sup>1</sup>. Технические подробности метода мало известны [87].

## Система карбид титана — карбид вольфрама

С тех пор, как сложные карбиды TiC—WC начали применять в производстве твердых сплавов, не было недостатка в исследованиях псевдобинарной системы TiC—WC. Многие авторы пытались (в частности, на основе рентгенографических исследований) определить структуру этих твердых растворов и температурную зависимость растворимости WC в TiC и TiC в WC. Нередко причиной большого расхождения результатов являлись трудности получения чистого TiC и чистых по кислороду и азоту препаратов твердых растворов, насыщенных углеродом и находящихся в равновесии. Кроме того, для получения гомогенных образцов и определения температурной зависимости растворимости приходится работать в сложных условиях при температурах 1700—2500° С; к этому еще надо добавить обнаруженную Дж. Хинньюбером и В. Кинна [206] исключительную устойчивость твердых растворов, образованных при высоких температурах и закаленных. Такие твердые растворы склонны к пересыщению при температурах ниже 1600° С. Склонность TiC к образованию дефектной решетки и полная растворимость TiC с TiO и TiN (см. стр. 276) усложняют положение; нередко имеется дефицит по углероду твердых растворов, богатых карбидом титана, кроме того, трудно установить равновесное состояние в области температур 1400—1700° С образцов, полученных при температурах выше 2100° С. Если границы растворимости и изменения периодов решетки на стороне TiC можно считать надежными, то данные на стороне WC являются еще спорными.

По мнению К. Сайкса и Р. Киффера<sup>2</sup>, на рентнограмме твердых растворов TiC—WC (температура образования 1500—1900° С) чистая решетка TiC наблюдается лишь при содержании более 30—35% (по массе)

<sup>1</sup> Патенты (США) № 2113353—2113356, 1937; 2124509, 1935; 2515463, 1948.

<sup>2</sup> Неопубликованные работы 1932—1934 гг.

TiC, из чего можно заключить, что при 1500—1900° C TiC растворяет в зависимости от температуры 65—70% (по массе) WC. Твердый раствор в соотношении 1 : 1 показывает чистую решетку TiC с периодом 0,4251 нм в отличие от 0,4317 нм для чистого TiC. Кроме того, авторы нашли, что добавки кобальта до 6% значительно облегчают образование твердых растворов. В системе TiC—W<sub>2</sub>C были обнаружены явления растворимости, аналогичные наблюдаемым в системе TiC—WC на стороне TiC.

В результате внедрения небольших количеств TiC в решетку WC, по мнению В. Цумбуша и В. Зандера<sup>1</sup>, наступает сокращение решетки WC: для *a*—с 0,2898 до 0,2857 нм и для *c*—с 0,2827 до 0,2818 нм; таким образом, *c/a* составляет не 0,972, а 0,986.

Все эти результаты на стороне карбида вольфрама необходимо проверить на спеченных образцах WC<sub>1-x</sub> с 0,5—5% TiC<sub>1-x</sub> и 0,1—0,5% Co, закаленных при 2200—2500° C и подвергнутых соответствующему диффузионному отжигу. На литых образцах, которые, бесспорно, были богаты графитом и содержали W<sub>2</sub>C, А. Меткалфу [196] не удалось получить убедительных данных о растворимости TiC в WC. По предположению автора, растворимость в W<sub>2</sub>C более высокая [3].

По данным Р. Киффера, у сплавов WC—TiC на кобальтовой связке при содержании 5—30% TiC образуются чистый WC и твердые растворы с решеткой WC наряду с твердыми растворами с решеткой TiC [574, 582].

На основании рентгенограмм твердых растворов WC—TiC, спеченных при 2000° C и находящихся в равновесии, Л. П. Мальков и И. В. Виккер [580] определили максимальную растворимость 82,2% (по массе) WC [около 55% (мол.)] в TiC. При этом период решетки использованного TiC (17% C<sub>связ</sub>), равный 0,428 нм, уменьшился до 0,422 нм у предела растворимости.

Я. С. Уманский и С. С. Хидекель [194] рентгенографически исследовали температурную зависимость растворимости WC в TiC на спеченных смесях обоих карбидов. Для установления максимальной растворимости образцы закаливали с 2500° C и определяли изменение

<sup>1</sup> Неопубликованные работы 1942 г.

периода решетки в зависимости от состава. Примечательно, что до содержания 40% (мол.) WC [70% (по массе)] период изменялся мало, а затем резко уменьшался. Максимальная растворимость при различных температурах определялась измерениями периода решетки на отпущенных образцах. По этим данным судили о температурной зависимости растворимости WC в TiC. При 1500°С растворялось 75% (по массе) WC [47,8% (мол.)], при 2500°С 90% (по массе) [73,4% (мол.)]. Твердый раствор, плавящийся при 2700°С, показал максимальную растворимость 97% (по массе) WC [91,8% (мол.)]. А. Г. Меткалф [196] определил температуру плавления этого предельного твердого раствора в 2760°С. Поскольку у двухфазных сплавов период решетки WC не меняется, Я. С. Уманский и С. С. Хидекель [194] считают, что TiC практически не растворяется в WC. Высокую растворимость WC в TiC авторы объясняют аллотропным превращением в присутствии TiC гексагонального WC в кубический WC. Такой псевдокубический WC может образовывать с TiC почти непрерывный ряд твердых растворов.

Если присутствует обедненный углеродом и загрязненный TiC, т. е. твердый раствор Ti(C, O, N), то периоды решеток твердого раствора WC—TiC меняются не так, как у чистых сплавов WC—TiC; обычно они значительно меньше по величине. К такому же выводу пришел Х. Крайнер (см. стр. 169).

При растворении WC в бедном по углероду TiC, в последнем увеличивается содержание углерода. При содержании 25—30% (мол.) WC [50—60% (по массе)] науглероживание заканчивается и период решетки достигает нормальной величины. При этом науглероживание бедного углеродом TiC (при условии, что отсутствует другой углерод) происходит за счет углерода WC, который переходит в W<sub>2</sub>C, что может быть доказано рентгенографически.

М. Освальд [588], определявший зависимость периодов решеток твердого раствора TiC—WC, полученного спеканием при температурах выше 1600°С, считает, что при увеличении содержания WC до твердого раствора 1 : 1 период решетки уменьшается почти линейно и незначительно, а затем резко падает до величины предельного твердого раствора — 80,5±0,5% (по массе) WC

[55% (мол.) WC]. О растворимости TiC в WC данные отсутствуют. По мнению М. Освальда [588] и А. Меткалфа [196], большой разброс данных, полученных Л. П. Мальковым и И. В. Виккер [580] для периодов решеток твердых растворов TiC—WC, является результатом применения TiC, содержавшего азот и кислород.

При нагреве карбидов титана, содержащих кислород и азот, с WC происходит процесс самоочищения [574, 590] и внедрение WC, сопровождающееся выделением окиси углерода и азота. Эти газы в случае производства твердых сплавов не из готовых сложных карбидов могут быть причиной повышенной пористости, которая приводит к снижению механических свойств твердых сплавов (см. замечание А. Меткалфа [196] о пористости частиц TiC—WC).

Х. Крайнер и К. Конопицкий [138] исследовали взаимную растворимость TiC—WC на промышленных сложных карбидах из 75% WC и 25% TiC и твердых сплавах на кобальтовой связке. Период решетки WC-твердого раствора  $a$ , равный 0,28985—0,29000 нм, был определен рентгенографически; отношение осей  $c/a$  соответствовало значению чистого WC. Периоды решеток WC-твердых растворов в пределах небольшого разброса зависят от условий изготовления, что не позволяет сделать вывод о растворимости TiC в WC.

Периоды решеток TiC—WC-твердого раствора (состав 25/75), содержащего в зависимости от условий получения различные количества WC в твердом растворе, лишь в незначительной степени отличаются от значений периодов решеток исходного TiC, что было отмечено в работах [194, 580, 587, 588]. На основании рентгенограмм и предполагая, что TiC совсем не растворяется или лишь в незначительной степени растворяется в WC, максимальная растворимость в TiC составляет 72% (по массе) WC при 1500° С, что соответствует температуре спекания кобальта. Твердые растворы текущего производства содержат от 65 до 71% растворенного WC в зависимости от того, проводился ли диффузионный отжиг один раз или два. Сложные карбиды, содержащие в твердом растворе значительно меньше WC, приводят к получению твердых сплавов с неудовлетворительными свойствами [3]. Примечательна связь между периодом решетки TiC-твердого раствора (или растворимостью

WC в TiC) и режущими свойствами твердого сплава с 6% Co.

Х. Новотный и Г. Гленк [587] получали в интервале 5% твердые растворы TiC—WC из промышленных TiC и WC двукратным (по 1 ч) спеканием при 1700° С в вакууме. Чтобы получить для микроскопических исследований образцы высокой плотности, их подвергали горячему прессованию с присадкой 5% Co.

В связи с особой склонностью карбидов к образованию дефектных решеток твердые растворы тщательно исследовали на содержание в них углерода. Результаты анализа ясно показывают, что при исследовании сечения TiC—WC в трехкомпонентной системе Ti—W—C (см. стр. 174) речь идет о более или менее широкой области в непосредственной близости от линии TiC—WC. Этим объясняются противоречивые результаты, полученные ранее различными авторами. Без точного указания содержания связанного углерода невозможно определить систематическую зависимость периодов решеток TiC-твердого раствора, поскольку изменение ячейки обусловлено как недостатком углерода, так и замещением атомов титана атомами вольфрама. Кроме того, остатки не полностью прореагировавших продуктов, в частности еще присутствующие окислы и нитриды, могут исказить результаты измерений.

Рентгенографическое исследование твердых растворов проводили методом порошков. Качественный анализ показал, что линии TiC появляются, начиная с содержания TiC 10%. С увеличением содержания TiC линии WC становятся все слабее; при 30% TiC линии WC еще заметны, при 40% они полностью исчезают. Таким образом, согласно визуальному наблюдению, карбид титана растворяет 60—70% (по массе) WC при 1700° С.

Измерение периодов решеток твердых растворов TiC—WC осложняется небольшой разницей атомных радиусов титана и вольфрама в решетке TiC. Необходима очень высокая точность определения периодов решеток. Примечательно, что измеренные величины не позволяют определить ни зависимость от концентрации, ни границы фаз. В среднем можно констатировать незначительное уменьшение периодов решетки, причем при 70—90% (по массе) WC происходит скачкообразное уменьшение периода до наименьшего значения. Таким обра-

зом, вероятной границей растворимости являются 70—78% WC при 1700° С.

Растворимость TiC в WC составляет менее 10% (по массе). Объем элементарной ячейки WC-твердого раствора несколько увеличивается при поглощении до 5% (по массе) TiC, после чего заметно уменьшается.

А. Меткалф [196] провел подробное исследование (на основе весьма точных рентгенографических и микрографических анализов) растворимости WC в TiC при 1400—2800° С на спеченных и литых образцах, насыщенных углеродом. Изменение периода решетки в зависимости от состава твердых растворов, полученных при 2100° С, приведено в работе [3]. Эти данные хорошо согласуются с результатами Дж. Хинньюбера и В. Кинна [206], а также Х. Новотного и др. [172]. Периоды TiC-твердого раствора незначительно уменьшаются до содержания около 45% (мол.) WC, затем кривая резко падает до значений предельного твердого раствора.

Закалив сложные карбиды от различных температур (при низких температурах для достижения равновесия необходимы предварительные длительные отжиги и присадки кобальта, способствующие диффузии) и определив периоды, можно сделать выводы о максимальной растворимости при данной температуре. Как видно из рис. 19, в определенных пределах концентрации углерода период решетки изменяется незначительно. Если продолжить горизонтальную линию, соединяющую эти значения периодов решетки, до пересечения с кривой зависимости периодов решетки от концентрации, как это показано на рис. 21, то можно определить величину растворимости для данной температуры. При этом на период решетки не влияют при-

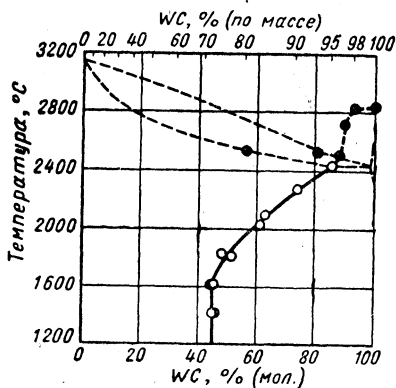


Рис. 21. Диаграмма состояния системы TiC—WC



## Периоды решеток твердых растворов WC—TiC

WC, % (мол.)	Содержание углерода, % от теоретического	Период решетки, нм
0	98,1	0,43189
20,7	99,0	0,43157
31,3	91,5	0,43153
41,0	97,6	0,43135
44,7	94,2	0,43121
45,8	94,6	0,43091
46,1	89,6	0,43093
46,9	94,5	0,43095
50,8	90,6	0,43031
52,0	96,4	0,43018
56,0	91,8	0,42970
56,2	96,4	0,42979

садки кобальта, необходимые для ускорения диффузии при низких температурах спекания [3].

Для получения твердых растворов или слитков с содержанием более 90% (по массе) [73% (мол.)] WC необходимы температуры выше 2300°С. На основании данных о температурах плавления и растворимости в твердом состоянии, определенной рентгенографически [3], А. Меткалф [196] построил диаграмму состояния системы TiC—WC. Согласно этим данным, растворимость WC в TiC при 1400°С составляет 73% (по массе) WC. При 2450±50°С достигается максимальная растворимость в 95,5% (по массе) WC ( $a=0,4239\pm 0,0005$  нм). Растворимость TiC в WC определить трудно; изменения периодов решеток соответствующих литых сплавов лежат, согласно работе [3], в пределах ошибок. По мнению А. Меткалфа, растворимость TiC в WC наблюдается лишь при очень высоких температурах, что отмечено в диаграмме состояния. Предполагается, что в W<sub>2</sub>C растворимость несколько выше.

Результаты рентгенографического определения плотности твердых растворов TiC—WC значительно отличаются от экспериментальных данных (табл. 20). Это расхождение, как отмечает М. Освальд [588], следует объяснить наличием мелких пор в частицах твердого раствора, которые образуются, по-видимому, в результате

**Рентгенографическая и пикнометрическая плотность  
твердых растворов TiC—WC**

WC, % (мол.)	Рентгенографическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>
0	4,908	4,902
20,7	7,32	7,26
45,8	9,96	9,57

выделения газа в процессе образования твердого раствора.

Л. Браунли и др. [148] проверили взаимную растворимость WC и TiC на технических карбидных смесях. Для непрессованных исходных карбидов, не находящихся в состоянии равновесия, максимальная растворимость при 2000° C составляла 75% (по массе) WC в TiC. При прессовании исходных карбидов до спекания может быть достигнута максимальная растворимость 80—82% WC. О растворимости TiC в WC данных нет. Если такая существует, предполагается, что она составляет менее 2% TiC.

Изучая трехкомпонентную систему Ti—W—C, Х. Новотный и др. [172] еще раз исследовали растворимость в разрезе WC—TiC и в псевдобинарном разрезе W<sub>2</sub>C—TiC (см. стр. 172). При изучении псевдотройной системы WC—TiC—TaC [591] также исследовали разрез WC—TiC на образцах, подвергнутых отжигу в течение нескольких часов при 1450—2200° C; при 1450° C растворимость составляла 52% WC в TiC, при 2200° C — около 70% WC. Эти данные хорошо согласуются с результатами, приведенными в работах [148, 196, 206].

Полученные Х. Крайнером [139] рентгенографическим путем данные о растворимости WC в TiC в зависимости от температуры хорошо согласуются с результатами А. Меткалфа [196]. Период решетки твердого раствора WC—TiC значительно уменьшается в присутствии не насыщенного углеродом TiC, т. е. твердого раствора Ti (C, O, N), что было обнаружено также Я. С. Уманским и С. С. Хидекем [194] (см. стр. 163). Поскольку не насыщенный углеродом TiC сильно ухудшает свой-

ства твердых сплавов WC—TiC—Co, рентгенографическое определение периода решетки является быстрым методом контроля качества сплавов.

Для выяснения причины довольно противоречивых данных о растворимости WC в TiC Дж. Хиннубер и В. Кинна [206] провели подробное исследование разреза WC—TiC в системе W—Ti—C. Авторы подтвердили большинство результатов точных исследований А. Меткалфа. В частности, они установили, что образованный при высокой температуре твердый раствор при охлаждении в области температуры спекания, обычно применяемой для сплавов TiC—WC—Co, весьма, неполно распадается. Кроме того, при помощи электронномикроскопических исследований структуры авторы обнаружили, что пересыщенные TiC-твердые растворы в большинстве случаев имеют сердцевину, богатую карбидом вольфрама (отсутствие равновесия). При получении сложных карбидов WC—TiC нагревом до температуры спекания образуются ненасыщенные твердые растворы с сердцевиной, бедной карбидом вольфрама. Для установления равновесия применяют обычно небольшие добавки кобальта или механическую деформацию, например измельчение твердых растворов.

Большая температурная зависимость растворимости WC в TiC позволяет думать, что при закалке твердых растворов, например от температуры 2500°С, и отпуске при 1500°С возможно дисперсионное твердение в результате тонко распределенных выпадений WC в основной массе твердых растворов. Этим вопросом занимались также В. П. Львовская и Я. С. Уманский [576], получавшие твердые растворы при 2300—2350°С и рентгенографически исследовавшие их распад, т. е. повторное выпадение тонкораспределенного WC в остаточном твердом растворе в зависимости от продолжительности отжига при 1600°С.

Р. Киффер [590] доказал микроскопически выпадение WC при отпуске закаленных твердых растворов WC—TiC состава 80/20 и 90/10. Смеси WC—TiC состава 70/30, 80/20, 90/10 и 95/5 подвергали мокрому размолу и горячему прессованию в течение 15 мин при 2100°С; затем брикеты отжигали в течение 35 ч при 2200—2300°С и закаливали в воде. Все твердые растворы после закалки имели однофазную структуру

(рис. 22). При отпуске пересыщенных твердых растворов в течение 25 ч при  $1500^{\circ}\text{C}$  в случае насыщенного твердого раствора состава 70/30 WC практически не выпадает; у твердого раствора состава 80/20 выпадает избыточное количество WC (5—10%), а у твердого раствора состава 90/10 — весь избыточный WC (около 20%). На рис. 22 показана такая стеллитообразная структура. Совершенно ясно, что такой процесс выпадения

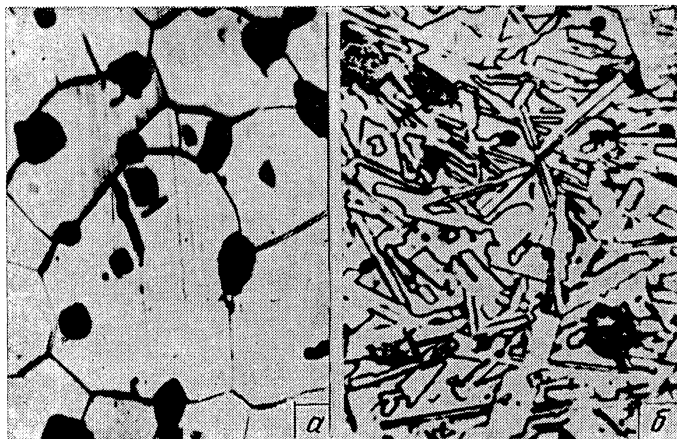


Рис. 22. Структура твердого раствора WC—TiC состава 90 : 10 после закалки (а) и отпуска (б).  $\times 2000$

является обратимым. Изменение микротвердости весьма мелкозернистых хрупких компонентов определить не удалось.

### Система титан — вольфрам — углерод

Одним из важнейших компонентов твердых сплавов на основе TiC—WC—Co является твердый раствор TiC—WC трехкомпонентной системы Ti—W—C. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию системы TiC—WC (см. стр. 168), до последнего времени отсутствовало законченное исследование

всей трехкомпонентной системы в целом. Х. Новотный и др. [172] исследовали сечение системы на основе рентгенографического анализа и измерений температур плавления горячепрессованных образцов, прокаленных при  $1900^{\circ}\text{C}$  в вакууме (см. рис. 25).

Система  $\text{W}-\text{C}$  была исследована В. Сайксом [439] еще в 1930 г. (см. рис. 10), в то время как исследования

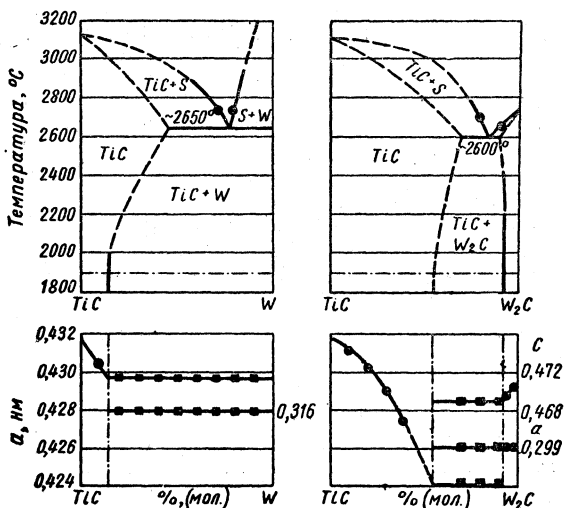


Рис. 23. Квазибинарные сечения  $\text{TiC}-\text{W}$  и  $\text{TiC}-\text{W}_2\text{C}$  и характер изменения периодов решеток

систем  $\text{Ti}-\text{W}$  [592] и  $\text{Ti}-\text{C}$  [9] (см. рис. 2) были проведены лишь в 1953 г. Квазибинарные сечения  $\text{TiC}-\text{W}$  и  $\text{TiC}-\text{W}_2\text{C}$ , а также характер изменения кривой периода решетки показаны на рис. 23. Эвтектики в обеих системах лежат в области  $2600^{\circ}\text{C}$ . Растворимость вольфрама в  $\text{TiC}$  повышается с увеличением содержания углерода.  $\text{W}_2\text{C}$  обладает небольшой, но вполне определенной способностью растворять  $\text{TiC}$ . Сечение  $\text{TiC}_{0,95}-\text{WC}$  (рис. 24), не являющееся квазибинарным, лучше отвечает состоянию равновесия, чем более ранняя диаграмма А. Меткалфа (см. рис. 21).

Рис. 24. Сечение  
TiC—WC

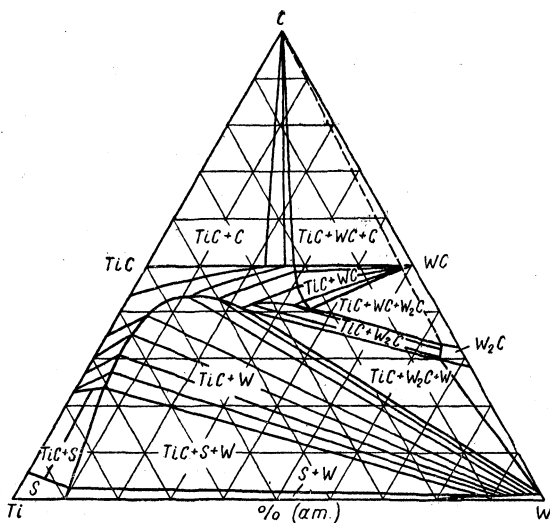
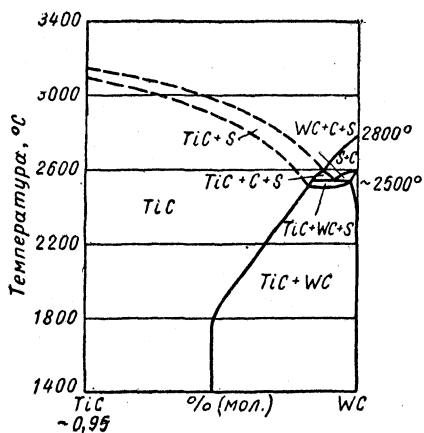


Рис. 25. Диаграмма состояния системы  
Ti—W—C, сечение при 1900°С

На рис. 25 показано распределение фазовых полей в трехкомпонентной системе Ti—W—C. Фазовые границы в области WC показаны пунктирной линией, поскольку вопрос о растворимости TiC в WC до настоящего времени еще не вполне ясен.

На рис. 26 показан предполагаемый характер линий пересечения поверхностей ликвидуса. Совершенно очевидно, что основной фазой в трехкомпонентной системе

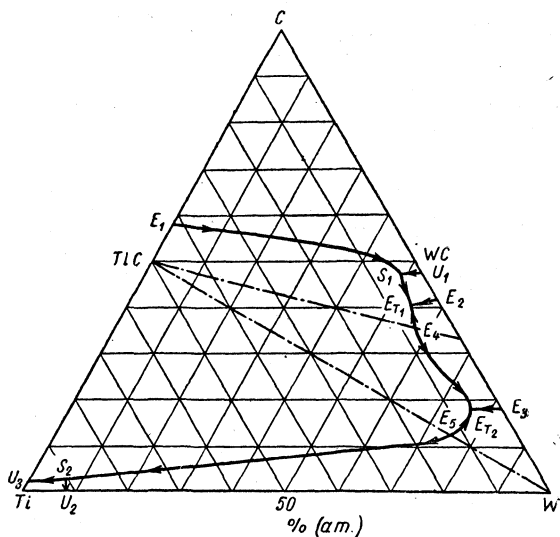


Рис. 26. Диаграмма системы Ti—W—C

является TiC или твердый раствор на его основе. Поверхность ликвидуса этой фазы проходит по большей части области Ti—W—WC—TiC. Следующая по величине поверхность ликвидуса отвечает первичной кристаллизации углерода. Поверхность ликвидуса, соответствующая кристаллизации вольфрама, значительно меньше. Равновесным состоянием можно считать две тройные эвтектики и две перитектические реакции.

На рис. 27 показана схема пространственной модели системы Ti—W—C со стороны каждой из бинарных систем, построенная на основании изложенных выше результатов.

## Карбид циркония — карбид гафния

Изоморфные карбиды  $ZrC$  и  $HfC$  обладают полной взаимной растворимостью согласно данным [208, 286, 287] (см. рис. 16). Для гомогенизации смеси карбидов подвергали горячему прессованию и 4-ч прокаливанию при  $2000^{\circ}C$  в угольной трубчатой печи в токе водорода. Результаты второй серии опытов [286], лишь незначительно отличающиеся от результатов первых исследований [286, 287], показали практически линейную зависимость. Структура  $ZrC$ — $HfC$ -твердых растворов является однофазной [287].

Электрическое сопротивление системы  $ZrC$ — $HfC$  исследовали Е. Руди и Ф. Бенезовский [236]. По мнению Х. Битнера и Х. Горецкого [257], кривая магнитной восприимчивости твердых растворов имеет линейный характер.

## Карбид циркония — карбид ванадия

Карбиды  $ZrC$  и  $VC$ , несмотря на их изоморфность, не образуют твердых растворов. Теоретически это явление можно объяснить большой разницей размеров периодов решетки, составляющей около 12%. Согласно исследованиям Х. Новотного и Р. Киффера [95], на основании определения периодов решетки было установлено, что образцы из смеси обоих карбидов, спекавшихся как при низких, так и при высоких температурах, не содер-

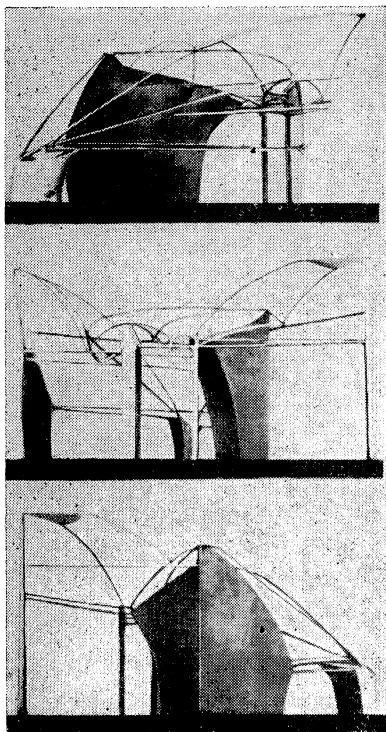


Рис. 27. Пространственная модель системы  $Ti-W-C$



жат твердых растворов. Эти данные хорошо согласуются с результатами Дж. Нортон и А. Маури [96], определивших практическое отсутствие растворимости в образцах, спекавшихся при  $2100^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч. На стороне VC предполагается растворимость менее 1%, а на стороне ZrC — около 5%. По мнению К. Куо [593], существует богатый металлом  $\eta_1$ -карбид с формулой  $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{C}$ .

### Карбид циркония — карбид ниобия

По данным К. Агте и Х. Альтертума [94], температуры плавления карбидов ZrC—NbC (в соотношении 1:1, 1:2 и 1:4) практически одинаковы. Предполагается наличие непрерывного ряда твердых растворов.

Согласно рентгенографическим исследованиям [95, 195], сплавы ZrC—NbC образуют непрерывный ряд твердых растворов при условии достижения равновесного состояния.

На основании определения периодов решеток образцов, спекавшихся при  $2100^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч, Дж. Нортон и А. Маури [96] совершенно определенно подтвердили полную взаимную растворимость в системе ZrC—NbC. Значения периодов лишь незначительно отклоняются на минус от прямой Вегарда.

Микротвердость [215], электропроводимость [236, 237] и магнитная восприимчивость [250] ZrC—NbC-твердых растворов исследовали различные авторы.

### Карбид циркония — карбид тантала

К. Агте и Х. Альтертум [94] определяли температуры плавления системы ZrC—TaC в зависимости от состава и установили наличие максимума. Температура плавления смеси 4 TaC + ZrC составляет  $3930^{\circ}\text{C}$ , т. е. на 60 град выше температуры плавления чистого TaC. Характер кривой указывает на наличие непрерывного ряда твердых растворов. Рентгенографические определения периодов решеток твердых растворов 4 TaC + ZrC и TaC + ZrC согласуются с правилом Вегарда, что является доказательством полной взаимной растворимости. А. Е. Ковальский и Я. С. Уманский [195] также подтверждают полную растворимость спеченных смесей TaC—ZrC.

Измерения периодов решеток системы  $ZrC-TaC$  в интервале 10% (мол.) после спекания образцов при  $2100^{\circ}C$ , проведенные недавно Дж. Нортон и А. Маури [96], подтвердили полную взаимную растворимость. Значения периодов лишь незначительно отклоняются на минус от прямой Вегарда.

Микротвердость  $ZrC-TaC$ -твердого раствора определена Г. В. Самсоновым [215]. Электрическое сопротивление системы  $ZrC-TaC$  исследовалось Е. Руди и Ф. Бenezовским [236].

### Карбид циркония — карбид хрома

Система  $ZrC-Cr_3C_2$  до сих пор подробно не исследована. Некоторые указания имеются лишь в работе Р. Киффера и Ф. Кельбля [210]. По аналогии с исследованиями Дж. Хинньюбера и О. Рюдигера [204, 399] систем  $TiC-Cr_7C_3$  и  $TiC-Cr_3C_2$  можно предположить, что растворимость в карбиде циркония карбидов, богатых хромом, бóльшая, чем карбидов, бедных хромом. Карбиды хрома, вероятно, не растворяют  $ZrC$ .

### Карбид циркония — карбид молибдена

Система  $ZrC-Mo_2C(MoC)$  еще недостаточно изучена. Наблюдается большая температурная зависимость растворимости карбида молибдена в  $ZrC$ . Согласно рентгенографическим исследованиям Я. С. Уманского [585], при  $2600^{\circ}C$  в  $ZrC$  растворяется до 90% (мол.) карбида молибдена.

Х. Новотный и Р. Киффер [95] также определяли рентгенографически границы растворимости. Образцы, спеченные при  $1600^{\circ}C$ , показали растворимость около 20% (мол.)  $Mo_2C$ . В образцах, спеченных при  $2100^{\circ}C$ ,  $ZrC$ -твердый раствор растворяет большее количество  $Mo_2C$ , однако строение решеток карбидов выражено слабее. Здесь, так же как в системе  $VC-Mo_2C$  (см. стр. 181), происходит распад карбидов, т. е. поглощение углерода при высоких температурах и выделение графита при охлаждении. Положение точек указывает на неравновесное состояние, что затрудняет определение границы растворимости. По-видимому, она близка к 15% (мол.)  $Mo_2C$ , поскольку спеченный при высокой темпе-

ратуре образец с 35% (по массе)  $\text{Mo}_2\text{C}$  является практически гомогенным.

Для получения ясной картины о растворимости в системе  $\text{ZrC—Mo}_2\text{C}(\text{MoC})$  необходимо провести исследование трехкомпонентной системы  $\text{Zr—Mo—C}$ , учитывая, в частности, вероятную нестабильность твердых растворов  $\text{ZrC—MoC}$  и то обстоятельство, что с увеличением содержания углерода и повышением температуры возможно повышение растворимости  $\text{MoC}$  в  $\text{ZrC}$  [ср. с системами  $\text{Ti—Mo—C}$  и  $\text{HfC—Mo}_2\text{C}(\text{MoC})$ ].

### Карбид циркония — карбид вольфрама

К. Агте и Х. Альтертум [94] пытались определить температуры плавления смесей карбидов  $\text{ZrC}$  и  $\text{WC}$  состава 1:1 и 4:1. Однако при плавлении прессованных штабиков прямым пропусканием тока наблюдалось раслаивание (образование капель), из чего авторы заключили, что твердый раствор не образуется. Микроструктура также показала наличие двух фаз.

На основании рентгенографических исследований Я. С. Уманский [585] определил температурную зависимость растворимости на спеченных образцах  $\text{ZrC—WC}$ . При  $2000^\circ\text{C}$  растворяется около 30% (мол.), при  $2500^\circ\text{C}$  — около 50% (мол.)  $\text{WC}$ . Растворимость  $\text{ZrC}$  в  $\text{WC}$  при температурах  $1500—1800^\circ\text{C}$  почти не поддается измерению.

Х. Новотный и Р. Киффер [95], учитывая характер изменения периодов решеток образцов, спеченных при  $1600^\circ\text{C}$ , считают, что растворимость  $\text{WC}$  составляет около 15—20% (мол.), если она не зависит от температуры. Однако высокотемпературные ( $2100^\circ\text{C}$ ) образцы с 25, 30, 35 и 50%  $\text{WC}$  не обладают равновесным состоянием. Рентгенограммы образцов, спеченных при высокой температуре (дополнительное спекание), показали полную гомогенность. Таким образом, при  $2100^\circ\text{C}$  растворимость составляет более 35% (мол.)  $\text{WC}$ . Вопрос о границах растворимости  $\text{ZrC}$  в  $\text{WC}$  авторами не был разрешен из-за отсутствия гомогенных высокотемпературных образцов. По мнению Я. С. Уманского [585],  $\text{WC}$  растворяет значительно меньше  $\text{ZrC}$ , чем  $\text{TiC}$ .

Исследования М. Томбрела [35] псевдотройной системы  $\text{TiC—ZrC—WC}$  показали несколько большую раство-

римость WC в ZrC, а именно: 26% (мол.) при 1700°С и 58% (мол.) при 2550°С. При этом периоды решеток ZrC-твердого раствора изменяются линейно.

По данным А. Е. Ковальского и Л. А. Кановой [586], средняя микротвердость твердого раствора из 75% ZrC и 25% WC составляет 32300 Мн/м<sup>2</sup> (3230 кг/мм<sup>2</sup>).

Получение сложных карбидов ZrC—WC и изготовление из них беститановых твердых сплавов подробно описано Р. Киффером [268].

### Карбид гафния — карбид ванадия

Эта система исследована рентгенографически Х. Новотным и др. [286, 287] на горячепрессованных образцах, подвергнутых гомогенизации в течение 4 ч при 2000°С. Все сплавы были гетерогенные, хотя изменения периодов решетки показали небольшую взаимную растворимость. Согласно более точному определению, она составляет 2,5—3% (ат.) [208]. Структура сплавов HfC—VC, спеченных под давлением, является двухфазной [35].

Электрическое сопротивление системы HfC—VC исследовалось Е. Руди и Ф. Бенезовским [236].

### Карбид гафния — карбид ниобия

На основании определения периодов решеток образцов, полученных горячим прессованием смесей и 28-ч гомогенизацией при 2050°С, была установлена полная взаимная растворимость (см. рис. 16) [208, 286, 287].

Электрическое сопротивление системы HfC—NbC исследовалось Е. Руди и Ф. Бенезовским [236].

### Карбид гафния — карбид тантала

Исследуя температуры плавления системы HfC—TaC в зависимости от состава, К. Агте и Х. Альтертум [3, 94] определили максимум при температуре около 3930°С при соотношении компонентов смеси 1:4. Эта температура является наивысшей из всех известных в настоящее время температур плавления твердых тел. Рентгенографически была установлена полная взаимная растворимость в этой системе. Это подтверждается новейшими рентгенографическими исследованиями, проведенными

на образцах, полученных горячим прессованием и 28-ч прокаливанием при  $2050^{\circ}\text{C}$ ; на рис. 16 показан характер изменения периодов решеток [208, 286, 287].

Изменение электрического сопротивления системы  $\text{HfC—TaC}$  исследовалось Е. Руди и Ф. Бенезовским [236].

### **Карбид гафния — карбид хрома**

Рентгенографические исследования [286, 287] показали, что, в отличие от  $\text{TiC}$ , карбид гафния не растворяет  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , и наоборот.

### **Карбид гафния — карбид молибдена**

Рентгенографическое исследование этой системы было проведено Х. Новотным и др. [286, 287] на образцах, подвергнутых горячему прессованию и гомогенизации в течение 4 ч при  $2000^{\circ}\text{C}$ . Характер изменения периодов решетки показывает, что  $\text{HfC}$  может растворить до 90% (мол.)  $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $\text{MoC}$ ), причем период уменьшается до 0,424 нм. Эта величина приближается к величине периода решетки кубического  $\text{MoC}$ . Насколько удалось установить по образцам  $\text{Mo}_2\text{C}$ , последний не растворяет  $\text{HfC}$ ; в  $\text{MoC}$  наблюдается некоторая растворимость.

### **Карбид гафния — карбид вольфрама**

По мнению Х. Новотного и др. [286, 287], в  $\text{HfC}$  наблюдается значительная растворимость  $\text{WC}$ , что согласуется с данными по системе  $\text{ZrC—WC}$ . При определенных условиях получения (4 ч при  $2000^{\circ}\text{C}$ ) растворяется около 40% (мол.)  $\text{WC}$ .

### **Карбид ванадия — карбид ниобия**

Согласно рентгенографическим исследованиям Дж. Нортон и А. Маури [96] высокотемпературных образцов, спеченных из смесей  $\text{VC—NbC}$  при  $2100^{\circ}\text{C}$ , эти карбиды обладают полной взаимной растворимостью. Периоды решеток, определенные в интервале 10% (мол.)  $\text{NbC}$ , лишь незначительно отклоняются на плюс от прямой Вегарда. Полная взаимная растворимость подтверждается рядом работ [208, 581].

Микротвердость твердых растворов VC—NbC и VC—TaC, содержащих 60—70% (мол.) VC, выше микротвердости отдельных карбидов [215]. Изменение электрического сопротивления системы VC—NbC исследовалось Е. Руди и Ф. Бенезовским [236].

По мнению К. Куо [593], ванадий, ниобий и углерод образуют в присутствии металлов группы железа двойные карбиды со структурой  $\eta_1$ -фазы.

### Карбид ванадия — карбид тантала

По данным Х. Новотного и Р. Киффера [95], высокотемпературные образцы из смесей VC—TaC с 25% (мол.) TaC ( $2100^\circ\text{C}$ ) являются гомогенными. Согласно измерениям периодов решетки, образуется непрерывный ряд твердых растворов. Дж. Нортон и А. Маури [96] на основании рентгенографических исследований высокотемпературных смесей ( $2100^\circ\text{C}$ ) определили полную растворимость в системе VC—TaC. Значения периодов решетки, измеренные в интервале 10% (мол.), лишь незначительно отклоняются на плюс от прямой Vegарда. Неограниченная растворимость подтверждается рядом авторов [208, 581].

Изменение электрического сопротивления системы VC—TaC исследовалось Е. Руди и Ф. Бенезовским [236].

### Карбид ванадия — карбид хрома

Система VC—Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub> пока не исследована. По аналогии с системами Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>—TaC и Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—TaC, исследованными О. Рюдигером [204], можно предположить, что существует небольшая растворимость карбидов хрома в карбиде ванадия, увеличивающаяся с повышением содержания углерода. Карбиды хрома, по-видимому, или совсем не растворяют карбида ванадия, или лишь в весьма незначительном количестве.

### Карбид ванадия — карбид молибдена

Согласно рентгенографическим исследованиям Л. П. Малькова и И. В. Виккер [580], при  $1600^\circ\text{C}$  растворяется около 76% (по массе) Mo<sub>2</sub>C в VC.

Подробное рентгенографическое исследование системы  $VC-Mo_2C$  проведено Х. Новотным и Р. Киффером [95]. Область твердых растворов на основе  $VC$  в низкотемпературных образцах ( $1500^\circ C$ ) простирается примерно до 25% (мол.)  $Mo_2C$ . Примечательно, что при высокотемпературном спекании эти карбиды распадаются (ср. с системой  $ZrC-Mo_2C$ ). На рентгенограмме высокотемпературного образца с 25% (по массе)  $Mo_2C$  наряду с сильно размытым фоном почти отсутствуют интерференционные линии. В высокотемпературных образцах с 50% (по массе)  $Mo_2C$  образование твердого раствора слабо выражено. Только подробное исследование трехкомпонентной системы  $V-Mo-C$  позволит дать определенный ответ о растворимости молибдена в карбиде ванадия в зависимости от температуры и содержания углерода.

### Карбид ванадия — карбид вольфрама

По данным рентгенографических исследований Л. П. Малькова и И. В. Виккер [580], карбид ванадия растворяет около 76% (по массе)  $WC$  при  $1900^\circ C$ . По мнению Я. С. Уманского и В. Н. Головановой [585], растворимость  $WC$  в  $VC$  в значительной степени зависит от температуры. При  $2000^\circ C$  растворяется около 60% (мол.)  $WC$ . При температуре выше  $2300^\circ C$  наблюдается также растворимость  $VC$  в  $WC$  примерно до 10% (мол.).

На основании измерений периодов решеток у низкотемпературных образцов ( $1500^\circ C$ ), Х. Новотный и Р. Киффер [95] считают, что на стороне  $VC$  область твердого раствора простирается примерно только до 12% (мол.)  $WC$ . Высокотемпературные образцы ( $2100^\circ C$ ) с 25, 27 и 30%  $WC$  обладают большей растворимостью. Последние рентгенографические исследования М. А. Гуревича и Б. Ф. Ормонта [594] подтверждают растворимость при низких температурах и определяют границу растворимости при  $2200^\circ C$  в 50% (мол.)  $WC$ .

### Карбид ниобия — карбид тантала

Проведенные К. Агте и Х. Альтертумом [94] определения температур плавления нескольких смесей  $NbC-$

TaC позволяют сделать вывод о полной взаимной растворимости.

Рентгенографическое исследование системы NbC—TaC сопряжено со значительными трудностями, так как периоды решеток лишь незначительно отличаются друг от друга. По мнению Х. Новотного и Р. Киффера [95], периоды решеток можно определить только по линии [440]. Высокотемпературные образцы (2100°С) с 15—65% (мол.). TaC имеют одну решетку, что свидетельствует о значительной области гомогенности. Последние исследования Дж. Нортон и А. Маури [96] подтвердили полную взаимную растворимость NbC и TaC. Значения периодов решеток твердых растворов, полученных при 2100°С, лежат на прямой Вегарда.

Микротвердость, электропроводность [215, 237] и магнитная восприимчивость [250] твердых растворов NbC—TaC исследовались Г. В. Самсоновым. Электрическое сопротивление системы NbC—TaC определено Е. Руди и Ф. Бенезовским [236]. Х. Биттнер и Х. Горецкий [257] установили линейный характер кривой магнитной восприимчивости.

### Карбид ниобия — карбид хрома

Система NbC—Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> до сих пор не исследована. По-видимому, она аналогична системам VC—Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и TaC—Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Можно думать, что ограниченная растворимость хрома в карбиде ниобия зависит от температуры и содержания углерода. По мнению К. Куо [593], существует богатый металлом η<sub>1</sub>-карбид с формулой Nb<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>C.

### Карбид ниобия — карбид молибдена

По данным Х. Новотного и Р. Киффера [95], NbC растворяет до 55% (мол.) Mo<sub>2</sub>C. Высокотемпературные образцы (2100°С) с 75% (по массе) Mo<sub>2</sub>C не обладают равновесным состоянием. Существуют одновременно две кубические решетки, периоды которых мало отличаются. При высокотемпературном спекании содержание Mo<sub>2</sub>C уменьшается, однако он содержится в достаточном количестве. Таким образом, граница растворимости лежит около 60% (мол.) Mo<sub>2</sub>C. Я. С. Уманский [585] считает,



что при  $2600^{\circ}\text{C}$  растворяется до 90% (мол.) карбида молибдена.

Более точные данные о растворимости молибдена в карбиде ниобия, зависящей, несомненно, от температуры и содержания углерода, могут быть получены лишь при исследовании трехкомпонентной системы  $\text{Mo-Nb-C}$ .

### Карбид ниобия — карбид вольфрама

Температуры плавления смесей  $\text{NbC-W}_2\text{C}$  были определены К. Агте и Х. Альтертумом [94]. Кривая температуры плавления аналогична кривой для системы  $\text{TaC-WC}$  и имеет минимум; при охлаждении наблюдается распад. По мнению А. Е. Ковальского и Я. С. Уманского [195], в системе  $\text{NbC-WC}$  наблюдается температурная зависимость растворимости (рис. 28). Растворимость  $\text{NbC}$  в  $\text{WC}$ , также зависящая от температуры, незначительна и составляет при высоких температурах лишь 1—2%.

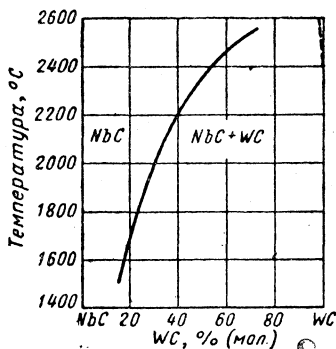


Рис. 28. Растворимость в системе  $\text{NbC-WC}$

На основании рентгенографических исследований низкотемпературных образцов ( $1500^{\circ}\text{C}$ ) Х. Новотный и Р. Киффер [95] определили растворимость около 15% (мол.)  $\text{WC}$ . Высокотемпературные образцы ( $2100^{\circ}\text{C}$ ) являются полностью гомогенными. Низкотемпературные образцы из твердых растворов с 50—75%  $\text{WC}$  не находятся еще в равновесном состоянии. Поэтому авторы предполагают, что граница образования твердых растворов лежит значительно дальше 30%  $\text{WC}$ .

### Карбид тантала — карбид хрома

Системы  $\text{TaC-Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{TaC-Cr}_3\text{C}_2$  исследованы рентгенографически О. Рюдигером [204]. Растворимость карбидов хрома в карбиде тантала незначительная и увеличивается с повышением содержания углерода. Карбиды хрома не растворяют карбида тантала.

Микротвердость карбида тантала повышается при образовании твердых растворов (4%  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) до  $24\,000 \text{ Мн/м}^2$  ( $2400 \text{ кг/мм}^2$ ) и до  $25\,000 \text{ Мн/м}^2$  ( $2500 \text{ кг/мм}^2$ ) при содержании 10%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

С ванадием и хромом, а также металлами группы железа тантал образует, по данным К. Куо [593], богатый металлом карбид со структурой  $\eta_1$ -фазы.

### Карбид тантала — карбид молибдена

Согласно рентгенографическим исследованиям Л. П. Малькова и И. В. Виккер [580], образцы  $\text{TaC—Mo}_2\text{C}$  [40% (по массе)  $\text{TaC}$ ], полученные при  $2100^\circ\text{C}$ , обладают лишь решеткой  $\text{TaC}$ . По мнению Х. Новотного и Р. Киффера [95], при низких температурах ( $1500^\circ\text{C}$ ) в  $\text{TaC}$  растворяется около 40% (мол.)  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Высокотемпературные образцы ( $2100^\circ\text{C}$ ) с 40% (по массе)  $\text{Mo}_2\text{C}$  находятся, по-видимому, в равновесном состоянии и содержат свободный  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Поэтому можно считать, что область гомогенности  $\text{TaC}$ -твердого раствора простирается до 60—65% (мол.)  $\text{Mo}_2\text{C}$ . О растворимости  $\text{TaC}$  в  $\text{Mo}_2\text{C}$  данных нет. Согласно Я. С. Уманскому [585], при  $2600^\circ\text{C}$  в  $\text{TaC}$  растворяется до 90% карбида молибдена.

Зависимость растворимости молибдена в карбиде тантала от температуры и содержания углерода может быть полностью выяснена лишь при исследовании трехкомпонентной системы  $\text{Mo—Ta—C}$ .

### Карбид тантала — карбид вольфрама

Для определения температур плавления К. Агте и Х. Альтертум [94] нагревали прямым пропусканием тока прессованные штабики из смесей  $\text{TaC+W}_2\text{C}$  в различных соотношениях. Кривая температур плавления имеет минимум; авторы оставили открытым вопрос, связано ли это с наличием эвтектики или же с образованием твердого раствора. Микроструктура быстро охлажденных образцов (молярное соотношение 1:1) обнаруживает наличие двух структурных составляющих, что указывает на распад твердого раствора. Это подтверждается рентгенографическим исследованием: при высоком содержании  $\text{W}_2\text{C}$  имеются линии обоих карбидов, а начиная с

80% (мол.) TaC — линии только этого карбида. Следовательно, можно сделать вывод, что при плавлении происходит по меньшей мере частичное расслаивание.

На основании рентгенографических исследований образцов из смесей TaC—WC, спеченных при различных температурах, А. Е. Ковальский и Я. С. Уманский [195] определили температурную зависимость растворимости.

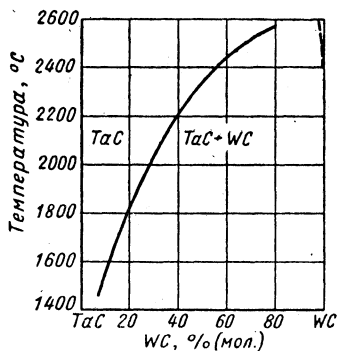


Рис. 29. Растворимость в системе TaC—WC

Как видно из рис. 29, растворимость в значительной степени зависит от температуры. При 2540° С TaC растворяет более 80% (мол.) WC, при 2400° С — около 25% (мол.), при 1500° С — лишь около 10% (мол.). Растворимость TaC в WC также зависит от температуры и составляет не более 1—2%.

Измеряя периоды решеток низкотемпературных образцов (1500° С), Х. Новотный и Р. Киффер [95] определили границу растворимости

25% (мол.) WC. При кратковременном высокотемпературном (2100° С) спекании образцов с 10, 15 и 25% (мол.) WC растворимость составляет около 17% (мол.) WC.

Бинарная система TaC—WC была тщательно изучена Х. Новотным, Р. Киффером, и О. Кнотеком [591] при исследовании ими псевдотройной системы TiC—TaC—WC. При 1500° С растворимость составляла 15%, при 2000° С — около 30% (мол.). При более высоких температурах (2200—2500° С) наблюдается еще более высокая растворимость WC в TaC, что подтверждают А. Е. Ковальский и Я. С. Уманский.

С данными последних хорошо согласуются результаты, полученные в работе [148], в которой приводится растворимость WC, равная при 2000° С 27% (мол.). Растворимость TaC в WC весьма незначительна.

Сложные карбиды TaC—WC имеют большое значение в производстве твердых сплавов для обработки материалов, дающих сливную стружку.

По данным А. Е. Ковальского и Л. А. Кановой [586], микротвердость сложного карбида  $TaC-WC$  составляет  $18370 \text{ Мн/м}^2$  ( $1837 \text{ кг/мм}^2$ ).

### Карбид хрома — карбид молибдена

Эти системы пока не исследованы. Предполагается, что они аналогичны системам, содержащим карбид вольфрама.

### Карбид хрома — карбид вольфрама

Согласно Л. П. Малькову и И. В. Виккер [580], рентгенограммы спеченных при  $1800^\circ\text{C}$  смесей  $Cr_3C_2-WC$  обнаруживают линии новой тетрагональной фазы, представляющей собой, по-видимому, двойной карбид [413]; твердым сплавам этот карбид придает хрупкость [210].

О. Рюдигер и Дж. Хиннюбер [202, 399] подробно исследовали растворимость  $WC$  в  $Cr_7C_3$  и  $Cr_3C_2$ . Тогда как оба карбида хрома растворяют некоторое количество  $WC$ , последний не обладает способностью растворять карбиды хрома. В средней области обеих систем появляется тройная фаза со структурой, аналогичной структуре  $W_2C$  [202, 204]. Микротвердость  $WC$  значительно повышается при добавках  $Cr_3C_2$  [204].

### Карбид молибдена — карбид вольфрама

Несмотря на то что системы  $Mo_2C(MoC) - (WC)W_2C$  представляют значительный интерес, они были подробно исследованы лишь в последнее время [428]. Прежде считалось<sup>1</sup>, что в соответствии с растворимостью изоморфных металлов карбиды молибдена и вольфрама также должны обладать полной взаимной растворимостью и что, в частности, монокарбид вольфрама может быть улучшен путем образования твердого раствора. В действительности же полной взаимной растворимостью обладают лишь карбиды  $Mo_2C$  и  $W_2C$ , твердый раствор которых мало интересен с точки зрения твердосплавного производства и применяется в литых сплавах (рис. 30).

Монокарбид вольфрама  $(WC)$  является весьма плохим растворителем других карбидов ( $>0,5 - 2\%$   $TiC$ ,  $NbC$  или  $TaC$ ). При высоких температурах  $WC$  раство-

<sup>1</sup> Патент (герм.) № 720502, 1929.

ряет значительное количество монокарбида молибдена ( $\text{MoC}$ ), образуя нестабильные твердые растворы [193], которые можно путем закалки ненадолго стабилизировать, однако не на время спекания со связующим металлом.

По данным Л. П. Малькова и И. В. Виккер [580],  $\text{Mo}_2\text{C}$  растворяет при  $1900^\circ\text{C}$  до 53% (по массе)  $\text{WC}$ .

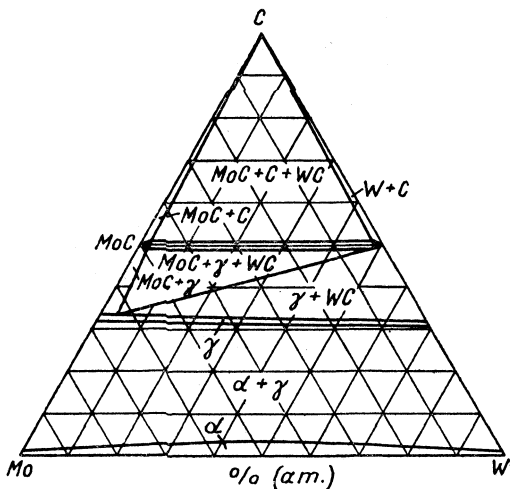


Рис. 30. Диаграмма состояния системы  $\text{Mo}-\text{W}-\text{C}$ , сечение при  $1710^\circ\text{C}$

В. Давиль [193] получал твердые растворы  $\text{WC}-\text{MoC}$ , готовя образцы из смесей  $\text{WC}$  или вольфрама с молибденом и углеродом, в ряде случаев с присадкой кобальта. Прессованные брикеты спекали в угольной засыпке при различной продолжительности процесса в угольной трубчатой печи в атмосфере водорода при  $1600-2000^\circ\text{C}$ . Поскольку теоретическое содержание углерода составляет 6,13% в  $\text{WC}$  и 5,89% в  $\text{Mo}_2\text{C}$ , количество связанного углерода в смесях, спекавшихся при  $2000^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и при  $1600^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, показывает, что существует карбид молибдена с большим содержанием углерода.

Х. Альберт и Дж. Нортон [428] исследовали трехкомпонентную систему  $\text{Mo}-\text{W}-\text{C}$  в сечении при  $1710^\circ\text{C}$ .

Сечение соответствует равновесному состоянию карбидных фаз (область спекания  $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$ ), которое устанавливается при спекании со связующим металлом. Сечения при  $2000\text{--}2400^\circ\text{C}$  значительно изменяются и усложняются, что видно по результатам В. Давиля [193], Л. П. Малькова и И. В. Виккер [580] при  $1900\text{--}2000^\circ\text{C}$ . Взаимная растворимость монокарбидов молибдена и вольфрама, так же как растворимость монокарбида вольфрама в  $\text{Mo}_2\text{C}$ , возрастает. Однако все эти нестабильные комбинации карбидов не пригодны для использования их в металлокерамических твердых сплавах на металлической связке.

### Система молибден — вольфрам — углерод

Х. Альберт и Дж. Нортон [428] исследовали трехкомпонентную систему на спеченных образцах, полученных тем же способом, что и образцы системы  $\text{Ti—Mo—C}$  (см. стр. 159); однако часть образцов спекали в атмосфере очищенного азота в индукционной печи, поскольку компоненты этой системы при  $1700^\circ\text{C}$  не подвержены воздействию азота.

Все три двухкомпонентные системы давно изучены. Молибден и вольфрам обладают полной взаимной растворимостью; в системах  $\text{W—C}$  и  $\text{Mo—C}$  (см. рис. 10 и рис. 9) образуются карбиды  $\text{W}_2\text{C}$  и  $\text{WC}$  или  $\text{Mo}_2\text{C}$  и высокотемпературная фаза  $\text{MoC}$ . Последняя распадается при медленном охлаждении на  $\text{Mo}_2\text{C}$  и графит.

На рис. 30 показана предложенная Х. Альбертом и Дж. Нортон диаграмма состояния для изотермического сечения при  $1710^\circ\text{C}$ , построенная по результатам рентгенографических исследований.

Молибдено-вольфрамовые твердые растворы растворяют некоторое количество углерода ( $\alpha$ ).  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{W}_2\text{C}$  образуют непрерывный ряд твердых растворов ( $\gamma$ ). Образующаяся  $\text{MoC}$ -фаза распадается при охлаждении на  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{C}$ ; поэтому она не наблюдалась в некоторых образцах, в которых можно было бы ожидать ее появления.  $\text{MoC}$  растворяет лишь малое количество вольфрама, а  $\text{WC}$  — лишь небольшое количество молибдена. Область гомогенности обеих фаз весьма мала, поэтому и двухфазная область  $\text{MoC} + \text{WC}$  очень узкая. Определить границы области  $\text{WC—C}$  трудно, так как при боль-

шом содержании  $WC$  трудно определить малое количество  $Mo_2C$  ( $MoC$ ). Данные Х. Новотного и др. [172] о высокотемпературной фазе  $MoC$  были полностью подтверждены.

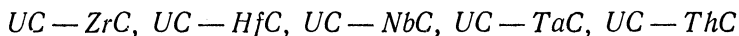
### Карбид тория — карбиды металлов IVa—VIa групп

Несмотря на определенный интерес к этим системам с точки зрения ядерной физики, исследованы лишь системы  $ThC—ZrC$  [595] и  $ThC—UC$ .  $ThC$  растворяет некоторое количество  $ZrC$ , обратная растворимость отсутствует. Другие системы карбида тория с изоморфными карбидами со структурой  $B1$  обладают очень ограниченной растворимостью или же она совсем отсутствует вследствие различия размеров элементарных ячеек [488].

### Карбид урана — карбиды металлов IV—VI групп

Системы карбида урана и твердые растворы с другими карбидами не применяют в производстве твердых сплавов; однако для получения ядерной энергии они несомненно представляют интерес. Это побудило Х. Новотного, Р. Киффера, Ф. Бенезовского и др. провести исследования растворимости монокарбида урана и карбидов металлов IVa—VIa групп. Вместо карбида урана из природного урана был использован карбид урана, полученный из изотопа  $U^{235}$ . Поведение монокарбида плутония  $PuC$  аналогично поведению  $UC$  [596].

Системы можно разделить на три группы: а) полной растворимости, б) ограниченной растворимости, в) с тройной фазой.



Согласно закону объемных отношений, карбид урана  $UC$  обладает полной растворимостью с указанными карбидами, имеющими кубическую гранцентрированную решетку типа  $B1$ , что было определено рентгенографически Х. Новотным и др. [37, 205, 286, 487, 495].

Образцы готовили горячим прессованием карбидных смесей и 4-ч гомогенизацией при  $2000^\circ C$  в токе аргона. Все пары карбидов обладают полной растворимостью; лишь пара  $UC—HfC$  [208, 285—287] имеет интервал, ко-

торый может быть ликвидирован при более продолжительном высокотемпературном отжиге. Присадка 10% (мол.) ZrC приводит к образованию непрерывного ряда твердых растворов [208] (см. стр. 202). Результаты исследований систем UC—ZrC (TaC, NbC) подтверждаются данными Л. Браунли [277], показавшим непрерывность изменения температур плавления. Неограниченная растворимость в системе UC—ZrC [595, 597] подтверждается результатами работ [276], а в системе UC—NbC — данными [330]. К. Шрамм и др. [598] предполагают, что в системе U—Ta—C существует  $UTa_{10}C_4$ ; однако, по мнению Е. Партэ и Дж. П. Пемслера [599], это соединение представляет собой  $Ta_2C$ , растворивший уран.

В. Чабб [596], основываясь на литературных данных, установил распределение фаз в трехкомпонентных системах U(Th)—Ti(Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)—C. Однако для многих систем эти данные не соответствуют фактическому положению. В частности, Ф. Бенезовский и Е. Руди [37] отметили стабильность ZrC(HfC, NbC, TaC)—UC — твердых растворов, что является важным практическим выводом с точки зрения реакторной техники.

Способность к термоэлектронной эмиссии ZrC—UC — твердых растворов состава 80/20 неоднократно исследовалась [280, 554]. Это свойство играет большую роль при термоионной выработке электроэнергии [493, 552, 555].

### UC—ThC

Согласно Х. Новотному и др. [487], а также рентгенографическим исследованиям В. Кирилли и К. Бризи [491], монокарбиды UC и ThC образуют непрерывный ряд твердых растворов. Вследствие большой чувствительности ThC образцы готовили по способу, отличному от ранее описанных. Смеси окислов подвергали непосредственной карбидизации, горячему прессованию и 2-ч прокаливанию при  $1900^\circ C$ .

По данным рентгенографических и металлографических исследований Д. Ливея, Н. Бретта и др. [600], в спеченных и литых сплавах наблюдается растворимость дикарбидов  $UC_2$  и  $ThC_2$ ; в средней области рефлекссы весьма диффузные, что может быть связано с процессами превращения. В отличие от этого Ф. Бенезовский и



Е. Руди [601] наблюдали лишь ограниченную растворимость, которая составляла 30% (мол.)  $UC_2$  в ThC, и наоборот [602].

Твердые растворы UC—ThC и  $UC_2$ —ThC<sub>2</sub> перспективны с точки зрения реакторов-размножителей [603—605] (см. стр. 131). Правда, их неустойчивость на воздухе вызывает необходимость в защитных покрытиях (например, из пиролитического углерода), наносимых методом вихревого напыления. Подобные покрытия задерживают также продукты распада, образующиеся в частицах топлива во время работы реактора.

### *UC — TiC, UC — VC*

Согласно закону объемных отношений, в этих системах растворимость должна отсутствовать. Однако, по мнению Х. Новотного, Р. Киффера, Ф. Бенезовского и Е. Лаубе [205, 286], существует ограниченная взаимная растворимость. Структура сплавов UC—TiC, спеченных под давлением, является двухфазной [205].

### *UC — Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, UC — Mo<sub>2</sub>C, UC — WC*

По данным [205, 286, 495], UC растворяет карбиды металлов VIa группы, обратная же растворимость практически отсутствует [595]. В средней области во всех трех системах при избытке углерода появляется изоморфная тройная фаза с формулой  $U(Cr, Mo, W)C_2$ , структура которой определена [285].

## **4. Тройные и многокомпонентные карбидные системы**

Возможности сочетания карбидов тугоплавких металлов в тройных и более сложных системах исключительно велики. Несмотря на большое техническое значение ряда систем (см. стр. 139), подробно изучены из них лишь некоторые. В большинстве случаев ограничивались исследованием свойств твердых сплавов, полученных из этих твердых растворов или смесей карбидов.

Ф. Бенезовский и Е. Руди [488] составили возможные комбинации карбидов в псевдотройных системах. В общем различаются две группы сплавов, представляющих технический интерес. Возможны комбинации карбидов металлов IVa и Va групп между собой и друг

с другим [210]. Поскольку все эти карбиды изоморфны, можно предполагать, что в трехкомпонентных и более сложных системах будет происходить полная взаимная растворимость. У сплавов, содержащих наряду с третьим карбидом преимущественно  $ZrC + VC$  или  $HfC + VC$ , может иметь место более или менее ярко выраженная ограниченная растворимость (см. рис. 31 и 40). Между карбидами металлов IVa и Va групп, с одной стороны, и VIa группы, с другой, возможна, как и в бинарных системах, лишь ограниченная растворимость. Твердые растворы металлов IVa и Va групп с повышением температуры растворяют все большие количества карбидов металлов VIa группы. Растворимость может быть значительно увеличена или уменьшена путем добавки соответствующего третьего карбида металла IVa или Va группы, что дает ряд преимуществ в сравнении с бинарными сплавами с точки зрения их получения и применения. Так, например, добавки  $NbC$  или  $TaC$  к  $WC - TiC$ -твердым растворам снижают растворимость  $WC$  в  $TiC$ . Растворимость в карбиде металла VIa группы будет малой или относительно небольшой.

Получение многокомпонентных сложных карбидов аналогично получению двойных систем (см. стр. 143). При промышленном производстве смеси из отдельных карбидов нагревают до температуры образования твердых растворов. При изготовлении технических сплавов и препаратов целесообразна присадка веществ, способствующих диффузии [95]. Практическое значение имеет также получение многокомпонентных карбидных систем в никелевой ванне и химическое выделение [88].

**Карбид титана (карбид ниобия, карбид тантала) — карбид циркония — карбид ванадия**

Псевдобинарная система  $VC - ZrC$  обладает лишь ограниченной растворимостью [95, 96]. Интересно проследить, как изменяется растворимость в результате добавки третьих карбидов металлов IVa и Va групп периодической системы. Дж. Нортон и А. Маури [606] рентгенографически исследовали образцы систем  $VC - ZrC - TiC$ ,  $VC - ZrC - TaC$  и  $VC - ZrC - NbC$ , спеченных при  $2000^\circ C$  в течение 12 ч, и определили границы растворимости (рис. 31). Однофазная область значительно рас-

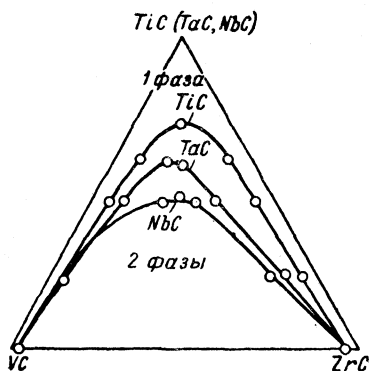


Рис. 31. Границы фазовых областей в системе VC—ZrC—TiC (TaC, NbC), сечение при 2000° С

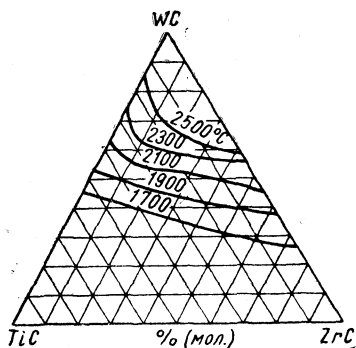


Рис. 32. Диаграмма состояния системы TiC—ZrC—WC

ширится при добавке NbC и лишь немного — при добавке TiC. Максимумы граничных кривых между гомогенной и гетерогенной областями соответствуют 77% (мол.) TiC, 64% (мол.) TaC и 51% (мол.) NbC.

### Карбид титана — карбид циркония — карбид вольфрама

Псевдобинарная система TiC—ZrC—WC подробно исследована рентгенографически М. Томбрелом [35] в сечении при 1700—2500° С; полученные результаты аналогичны изложенным ниже результатам для систем TiC—NbC—WC и TiC—TaC—WC (рис. 32). К TiC—ZrC-твердым растворам состава 75/25, 50/50 и 25/75 добавляли до 60% (мол.) карбида вольфрама. Для бинарной системы ZrC—WC была получена большая растворимость WC в ZrC, чем указывается в литературе (см. стр. 178). На стороне WC—TiC использовались данные А. Меткалфа [196]. Резюмируя, можно сказать, что добавки ZrC снижают растворимость WC в TiC.

### Карбид титана — карбид циркония — карбид урана

Рентгенографические и металлографические исследования показывают, что сплав 92UC—5ZrC—3TiC является гомогенным [597].

## Карбид титана — карбид ниобия — карбид тантала

При диффузионном прокаливании этих трех карбидов образуется (так же как в системе  $TiC-TaC$ ) очень быстро твердый раствор, богатый  $TiC$ , и одновременно (но медленнее) твердый раствор, богатый  $TaC-NbC$ . Гомогенизация этих твердых растворов до однофазного тройного твердого раствора протекает медленно.

Результаты исследования [95], а также [148] позволяют сделать заключение об отсутствии ограниченной растворимости. Продолжительный 4—10-ч нагрев при 2000—2500°С и двукратный отжиг измельченных продуктов диффузии приводят к гомогенным конечным продуктам; в данном случае образуется гомогенный тройной твердый раствор  $TiC-NbC-TaC$ .

Твердые растворы с 7%  $Ti$ , 50%  $Nb$ , 32,5%  $Ta$  и 10,5%  $C$ , применяемые в качестве присадок к высокожаропрочным и окалиностойким твердым сплавам на основе  $TiC-Co$ , были получены Дж. Редмондом [88] по методу П. Мак-Кенна (см. стр. 149). При этом ниобий и тантал вводили в никелевую ванну в виде измельченного феррониобийтантала, содержащего оба металла в нужном соотношении, что исключает трудное разделение ниобия и тантала. Полученный Дж. Редмондом продукт являлся гомогенным  $TiC-NbC-TaC$ -твердым раствором с решеткой каменной соли.

## Карбид титана — карбид ниобия — карбид вольфрама

Систему  $TiC-NbC-WC$  исследовали рентгенографически. А. Е. Ковальский и Я. С. Уманский [195]. Сплавы получали спеканием смесей карбидов при температуре 1500—2550°С. На диаграмму состояния псевдотройной системы  $TiC-NbC-WC$  (рис. 33) нанесены границы гомогенных областей кубического твердого раствора при различных температурах. Для бинарных систем авторы приняли определенные значения растворимости. Растворимость  $WC$  в  $TiC-NbC$ -твердом растворе ( $\alpha$ ) значительно увеличивается с повышением температуры спекания, так что при 2550°С остается лишь небольшая гетерогенная область. Малая растворимость  $NbC-TiC$  в  $WC$  не исследовалась, однако должен существовать и твердый раствор ( $\beta$ ).

Из рис. 33 также видно, что присадка карбида ниобия уменьшает растворимость WC в TiC.

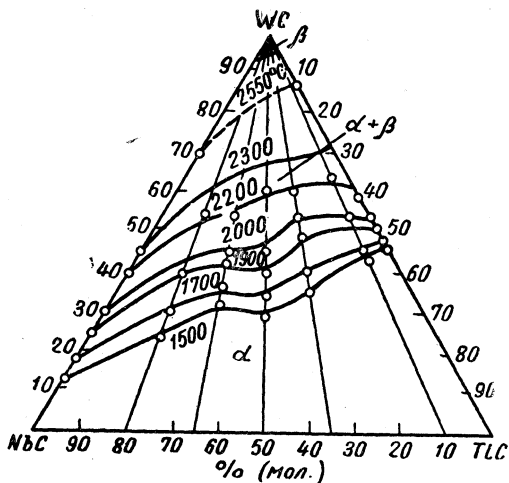


Рис. 33. Расположение фазовых областей в системе TiC—NbC—WC при различных температурах

### Карбид титана — карбид тантала — карбид вольфрама

В последние годы заметно возросло значение твердых сплавов WC—TiC—TaC—Co с 2—40% TiC и 5—20% TaC, полученных впервые Г. Комстоком<sup>1</sup>. Эти сплавы почти полностью вытеснили твердые сплавы WC—TiC—Co в США и в значительной степени в Европе. Поэтому исследование системы TiC—TaC—WC имеет большое практическое значение. Х. Новотный и др. [591, 592] впервые построили диграмму состояния квазитройной системы TiC—TaC—WC на основе микроскопических и рентгенографических исследований. Твердые растворы были получены следующим способом. Из смесей готовых карбидов с присадкой кобальта прессовали брикеты и спекали их в течение 1,5 ч при 1450°С в вакууме или в токе водорода, а также при 2200°С в токе водорода-

<sup>1</sup> Патент (США) № 1973428, 1932.

да. Для достижения максимально равновесного состояния при более низких температурах образцы, спекавшиеся под давлением при  $1500^{\circ}\text{C}$ , подвергали 40-ч спеканию при  $1450^{\circ}\text{C}$ . Такие образцы имеют очень благоприятную форму кристаллов для микроскопического исследования. На рис. 34 в сплаве с 48%  $\text{TiC}$ , 20,6%  $\text{TaC}$ , 31,4%  $\text{WC}$  и 8%  $\text{Co}$  наряду с цементирующей фазой виден твердый



Рис. 34. Структура твердого сплава  $\text{WC-TiC-TaC-Co}$  с гомогенной карбидной фазой,  $\times 1000$ :

1 — фаза твердого раствора; 2 — цементирующая фаза

раствор трех карбидов. Микрофотография сплава с 4,2%  $\text{TiC}$ , 13,5%  $\text{TaC}$ , 82,3%  $\text{WC}$  и 8%  $\text{Co}$  (рис. 35) обнаруживает фазу твердого раствора и  $\text{WC}$ -фазу. В некоторых образцах с гетерогенной карбидной фазой, несколько обезуглероженных вследствие длительного спекания, наблюдалась еще третья, недостаточно исследованная фаза, вероятно, двойной карбид типа  $\text{CoW}$  ( $\text{Ta}$ ,  $\text{Ti}$ )  $\text{C}_2$  (рис. 36). На основании рентгенографических исследований, хорошо согласующихся с микроскопическими, была построена диаграмма состояния квазитройной системы  $\text{TiC-TaC-WC}$  в сечении при  $1450$  и  $2200^{\circ}\text{C}$  (рис. 37 и 38). На диаграммах имеется область гомогенных  $\text{TiC-TaC-WC}$ -твердых растворов и область, в которой наряду с насыщенным твердым раствором присутствует практически чистый  $\text{WC}$ . При повышении

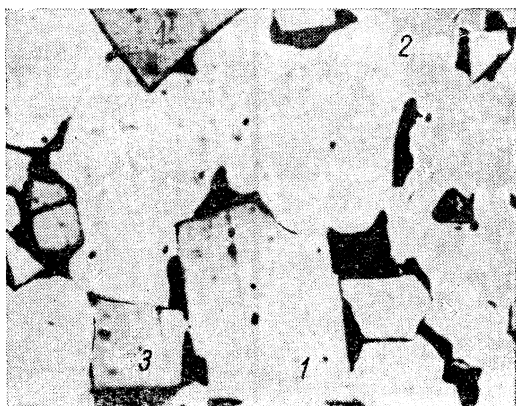


Рис. 35. Структура твердого сплава WC—TiC—TaC—Co с гетерогенной карбидной фазой,  $\times 1000$ :

1 — WC-фаза; 2 — фаза твердого раствора; 3 — цементирующая фаза

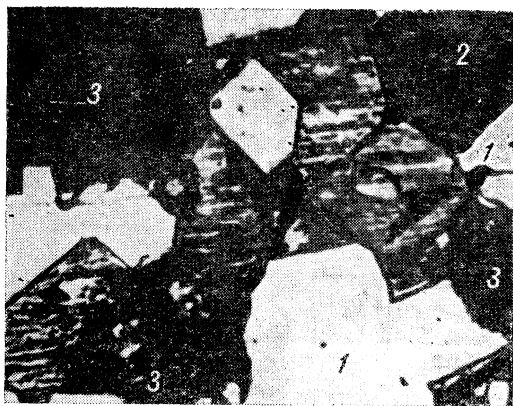


Рис. 36. Структура гетерогенного твердого сплава WC—TiC—TaC—Co с хрупкой фазой,  $\times 1000$ :

1 — WC-фаза; 2 — фаза твердого раствора; 3 — хрупкая фаза

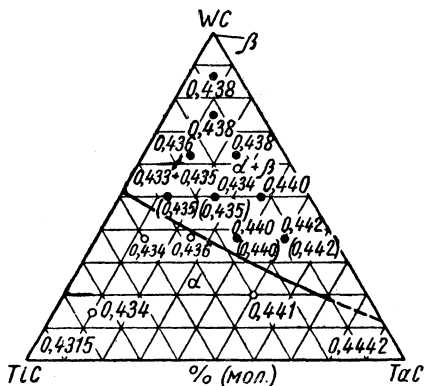


Рис. 37. Расположение фазовых областей в системе TiC—TaC—WC при 1450° С с периодами решеток кубического твердого раствора (нм) (цифры в скобках — значения периодов после длительного спекания)

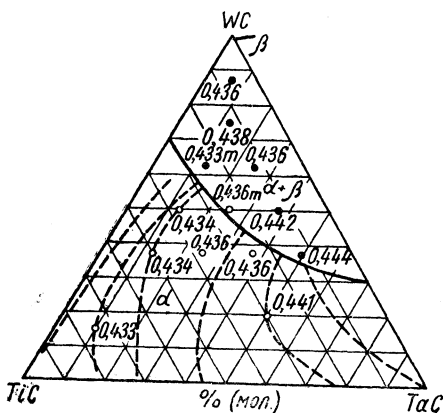


Рис. 38. Расположение фазовых областей в системе TiC—TaC—WC при 2200° С с периодами решеток кубического твердого раствора (нм) (*m* означает среднюю величину). Изохоры нанесены в гомогенной области пунктирной линией



температуры граница гомогенности сдвигается в сторону большей растворимости WC в TiC-TaC-твердом растворе неограниченной растворимости. Гетерогенная область  $\alpha + \beta$  на рис. 37 должна значительно сузиться при температуре 2500°С. Весьма узкая область WC-твердого раствора на рис. 37 и 38 обозначена лишь приблизительно.

Полученные значения периодов решетки также нанесены на рис. 37 и 38; коноды лишь обозначены на рис. 38. Они не поддаются точному определению из-за разброса данных, что объясняется в некоторых случаях неполным равновесием или дефицитом по углероду. Весьма примечательна зависимость периодов решетки, заметно отклоняющаяся от аддитивности в гомогенной области. В то время как в квазибинарных системах TiC-WC и TaC-WC образование твердых растворов сопровождается сжатием решетки, решетка твердых растворов TiC-TaC средней концентрации скорее расширяется вследствие внедрения WC.

По величине периодов решетки вблизи двойных систем можно судить о взаимной растворимости соответствующих пар карбидов. Для системы TiC-WC эти данные хорошо согласуются с литературными, для бинарной системы TaC-WC — менее удовлетворительно. Результаты А. Е. Ковальского и Я. С. Уманского [195] о растворимости при 1450°С более или менее совпадают с приведенными значениями. По мнению этих авторов, растворимость при 2200°С составляет около 50% WC (см. стр. 184). Однако Х. Новотный и Р. Киффер [95] определили растворимость при 2100°С в 17% WC (см. стр. 184). Согласно проведенным в последнее время исследованиям, растворимость при 2200°С составляет около 30%. Следует заметить, что в связи с исключительной трудностью достижения равновесия все эти данные нельзя считать абсолютно точными.

К. Уайтхед и Л. Д. Браунли<sup>1</sup> также провели подробное рентгенографическое исследование системы TiC-TaC-WC. Их результаты хорошо согласуются с данными [591].

Исследование О. Рюдигером [202] микротвердости системы TiC-TaC-WC не дало неожиданных резуль-

---

<sup>1</sup> Частное сообщение, 1952.

татов. Были получены значения твердости, являющиеся средними величинами твердости исходных карбидов.

### **Карбид титана — карбид хрома — карбид вольфрама**

Система  $TiC - Cr_3C_2 - WC$  исследовалась О. Рюдигером [202] металлографически и рентгенографически. Существует довольно большая однофазная область в углу  $TiC$ . Проведенные измерения микротвердости показали, что сплав, содержащий около 56% (по массе)  $TiC$ , 23%  $WC$  и 21%  $Cr_3C_2$  обладает максимумом твердости  $43\ 000\ Мн/м^2$  ( $4300\ кГ/мм^2$ ).

### **Карбид циркония — карбид ниобия — карбид тантала**

Попытки К. Агте и Х. Альтертума [94] получить сплав системы  $ZrC - NbC - TaC$  с более высокой температурой плавления не привели к желаемым результатам; температуры плавления всех вариантов сплавов лежали между температурами плавления компонентов.

Температура плавления литого образца состава  $1ZrC, 2NbC$  и  $4TaC$  составляла  $3740^\circ C$ , и он был двухфазным. Однако можно предположить, что в результате образования непрерывного ряда твердых растворов в бинарных системах при достаточно высокой температуре прокаливания возможна полная взаимная растворимость трех карбидов в твердом состоянии.

### **Карбид циркония — карбид тория — карбид урана**

Рентгенографические исследования В. Е. Иванова и Т. А. Бадаевой [595] показывают, что ограниченная растворимость в системе  $ZrC - ThC$  может быть ликвидирована при добавке достаточного количества  $UC$  (рис. 39).

### **Карбид гафния — карбид ванадия — карбид титана (карбид тантала, карбид ниобия)**

Эти системы представляют интерес с точки зрения структуры, поскольку  $HfC - VC$ , так же как  $ZrC - VC$  (см. стр. 179), обладающая лишь частичной растворимостью, при добавке третьего карбида обладает полной

взаимной растворимостью. Результаты рентгенографических исследований, проведенных Е. Руди и др. [208] на образцах, полученных горячим прессованием карбидных компонентов с последующим гомогенизирующим от-

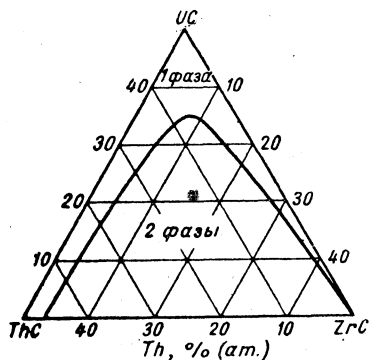


Рис. 39. Диаграмма состояния системы ThC—ZrC—UC

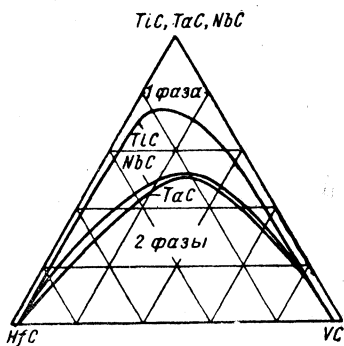


Рис. 40. Диаграмма состояния системы HfC—VC—TiC(NbC, TaC), сечение при 2050°С

жигом при 2050°С, приведены на рис. 40. Необходимое для полной взаимной растворимости количество третьих карбидов уменьшается в последовательности TiC, NbC, TaC.

Результаты рентгенографического анализа подтверждаются металлографическими исследованиями [488].

### Карбид гафния — карбид урана — карбид циркония (карбид ниобия, карбид тантала)

Несмотря на правильно взятое соотношение объемов для пары Hf—UC, длительное прокаливание при высокой температуре не приводит к полной растворимости [286] (см. стр. 190). Поэтому интересно изучить влияние третьего карбида, обладающего полной взаимной растворимостью как с HfC, так и с UC на растворимость HfC—UC. Результат рентгенографических исследований [208] образцов, полученных горячим прессованием карбидных компонентов с последующей гомогенизацией при 2050°С, приведен на рис. 41. Даже небольшие присадки третьего карбида (ZrC, NbC или TaC) приводят к полной растворимости; можно предположить, что при

более высокой температуре образуется непрерывный ряд твердых растворов, из чего следует, что и  $\text{HfC}-\text{UC}$  обладает полной взаимной растворимостью.

### Карбид ванадия — карбид ниобия — карбид тантала

На основании определений периодов решеток низкотемпературных образцов ( $1500^\circ\text{C}$ ) из смесей этих карбидов Х. Новотный и Р. Киффер [95]

предполагают наличие непрерывного ряда твердых растворов. Высокотемпературные ( $2100^\circ\text{C}$ ) образцы являются гомогенными, что свидетельствует о полной взаимной растворимости этих трех карбидов.

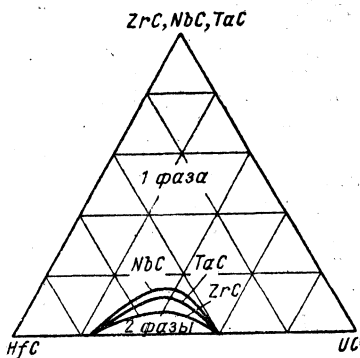


Рис. 41. Диаграмма состояния системы  $\text{HfC}-\text{UC}-\text{ZrC}$  ( $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ), сечение при  $2050^\circ\text{C}$

### Карбид ниобия — карбид тантала — карбид молибдена

Согласно определениям периодов решеток Х. Новотным и Р. Киффером [95] на смесях карбидов  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}$  (отношение  $\text{TaC}:\text{NbC}$  примерно 3:2), низкотемпературные ( $1500^\circ\text{C}$ ) образцы не находятся в равновесном состоянии. Сообразно с этим растворимость при  $1500^\circ\text{C}$  составляет 10—20% (мол.)  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Высокотемпературные ( $2100^\circ\text{C}$ ) образцы, содержащие 20, 40 и 60%  $\text{Mo}_2\text{C}$ , являются равновесными и гомогенными. Таким образом, растворимость при  $2000^\circ\text{C}$  составляет по крайней мере 60% (мол.)  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Зависящая от температуры растворимость  $\text{Mo}_2\text{C}$  в твердом растворе  $\text{NbC}-\text{TaC}$  соответствует растворимости в двухкомпонентных системах с  $\text{Mo}_2\text{C}$  (см. стр. 183). О растворимости  $\text{NbC}-\text{TaC}$  в  $\text{Mo}_2\text{C}$  данных нет. Растворимость молибдена и карбидов молибдена в твердом растворе  $\text{TaC}-\text{NbC}$  должна увеличиваться при более высоких температурах в направлении  $\text{Mo}\rightarrow\text{Mo}_2\text{C}\rightarrow\text{MoC}$ .

## Карбид ниобия — карбид тантала — карбид вольфрама

Согласно определениям периодов решеток Х. Новотного и Р. Киффера [95] на смесях из карбидов NbC, TaC и WC (отношение TaC:NbC примерно 3:2), низкотемпературные (1500°С) образцы являются неравновесными. Примечательно, что твердый раствор имеет одинаковый с исходным период решетки, что свидетельствует о малом насыщении при низкой температуре. Растворимость при 2100°С должна быть значительно выше, очевидно, около 40% (мол.) WC. Однако поскольку в высокотемпературных образцах не было достигнуто равновесного состояния, невозможно точно установить границу растворимости. Тем не менее можно с уверенностью считать, что в твердом растворе NbC—TaC растворяется WC не больше, чем в отдельных карбидах NbC и TaC (см. стр. 183). О растворимости на стороне WC данных нет.

## Карбид тантала — карбид молибдена — карбид вольфрама

Эта система представляет особый интерес со структурно-химической точки зрения, поскольку все три бинарные системы обладают ограниченной растворимостью и при высоких температурах возможно образование кубического MoC. Можно предполагать, что в углу TaC находится большая однофазная область, которая при высоких температурах будет расширяться в сторону угла WC и еще сильнее — в сторону угла Mo<sub>2</sub>C (MoC). Сплавы, применяемые для обработки резанием, лежат, по-видимому, в двухфазной области, богатой WC, — между углом WC и углом TaC.

По мнению Л. П. Малькова и И. В. Виккер [580], образцы из 21,5% (по массе) TaC, 40% (по массе) Mo<sub>2</sub>C и 38,5% (по массе) WC, спеченные при 2100°С, имеют лишь решетку TaC.

## Карбид титана — карбид ванадия — карбид ниобия — карбид молибдена

Согласно исследованиям Р. Киффера и Ф. Кельбля [210], техническое и экономическое значение имеют чет-

верные твердые сплавы состава 45—65% TiC, 5—10% VC, 3—25% NbC и 1—20% Mo<sub>2</sub>C. Твердые растворы такого состава являются гомогенными и имеют кубическую решетку, что справедливо почти для всех многокомпонентных сплавов, содержащих менее 20% Mo<sub>2</sub>C при 1500°С.

### Карбид титана — карбид ванадия — карбид молибдена — карбид вольфрама

Смеси с 50—58% (по массе) TiC, 5—22% VC, 5—9% Mo<sub>2</sub>C и 22—28% (по массе) WC, спеченные при 1950°С, имеют, по данным [508], лишь решетку TiC.

Сплавы для обработки резанием лежат, как в угле TiC, так и в двухфазном угле WC.

### Литература

1. Jander G., Spandau H. Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie. Springer-Verlag, Berlin, 1960.
2. Moissan H. Der elektrische Ofen. Berlin, 1960.
3. Киффер Р., Шварцкопф П. Твердые сплавы. Metallurgиздат, 1957.
4. Honigschmid O. Karbide u. Silizide. W. Knapp, Halle—Saale, 1914.
5. Damiens A., Morette A. In: P. Lebeau. Les hautes temperatures et leurs utilisation en chimie. Masson, Paris, 1950, № 1, p. 525.
6. Moissan H. Compt. Rend., 1893, v. 116, p. 1225.; 1894, v. 119, p. 185; 1895, v. 120, p. 290, 1320; 1896, v. 122, p. 573, 651, 1297; 1896, v. 123, p. 13; 1897, v. 125, p. 839.
7. Troost L. Compt. Rend., 1865, v. 61, p. 109; 1893, v. 116, p. 1227.
8. Parke R. M., Ham J. L. Am. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ., 1946, № 2052.
9. Cadoff I., Nielsen J. P. J. Metals, 1953, v. 5, p. 248.
10. Cadoff I. u. a. 2. Plansee Seminar, Reutte-Tirol, 1955, S. 50.
11. Rostoker W., Yamamoto A. Trans. Amer. Soc. Metals, 1954, v. 46, p. 1136; Metallurgy of Vanadium, J. Wiley, N. Y., 1958, № 48.
12. Pochon M. L. e. a. Reactive Metals, Intersci. Publ. N. Y., 1959, № 2, p. 327.
13. Mallet M. W. a. o. J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 505; 1952, v. 99, p. 197, AECD 1950, № 3060, 1951, № 3226.
14. Kalish H. S. a. o. NYO, 1959, № 2684; 1960, № 2685, 2688, 2689, 2690; 1961, № 2691.
15. Rough F. A., W. Chubb. BMI, 1959, № 1370; 1960, № 1441, 1488; TID, 1960, № 7589.

16. Gray R. J. a. o. Metal Progress, 1958, v. 74, p. 1, 65; ORNL, 1958, № 2446.
17. Secrest A. C. a. o. BMI, 1958, № 1273, 1280; 1959, № 1309.
18. Austin A. E., Gerds A. F. BMI, 1958, № 1272.
19. Smith C. A., Rough F. NAA SR 1959, № 3625.
20. Thurber W. C., Beaver R. J. ORNL 1959, № 2618; J. Nucl. Mat. 1959, v. 1, p. 226.
21. Tripler A. B. a. o. BMI, 1959, № 1313, 1383.
22. Ruff O., Wunsch R. Z. anorg. allg. Chem. 1914, Bd. 85, S. 292.
23. Friederich E., Sittig L. Z. anorg. allg. Chem. 1925, Bd. 144, S. 169.
24. Agte C., Moers K. Z. anorg. allg. Chem., 1931, Bd. 196, S. 129; 1931, Bd. 198, S. 233.
25. Hüttig G. F. a. o. Powder Met. Bull., 1950, v. 5, p. 30.
26. Fattinger V. Physics of Powder Metallurgy, McGraw, Hill, N. Y., 1951, p. 295.
27. Самсонов Г. В. ЖПХ, 1958, т. 28, с. 1018; Укр. хим. ж. 1957, т. 23, с. 287.
28. Куцев В. С., Ормонт Б. Ф. ЖФХ, 1955, т. 29, с. 597; 1957, т. 31, с. 1866.
29. Куцев В. С. и др. ДАН СССР, 1955, т. 104, с. 567; ЖФХ, 1955, т. 29, с. 629.
30. Меерсон Г. А., Самсонов Г. В. ЖПХ, 1952, т. 25, с. 744.
31. Cotter P. G., Kohn J. A., J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, p. 415.
32. Curtis C. E. a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, p. 458; ORNL, 1954, № 1681.
33. Kieffer R. u. a. Metall, 1959, Bd. 13, S. 919.
34. Glaser F. W. a. o. J. Metals, 1953, v. 5, p. 1119; Powder Met. Bull., 1953, v. 6, p. 178.
35. Tombrel M. T. La chimie des hautes temperatures, Paris, 1955, p. 141; 2. Plansee Seminar, Reutte — Tirol, 1955, S. 205.
36. Самсонов Г. В., Розина Н. С. Изв. сект. физ.-хим. anal., 1956, т. 27, с. 126.
37. Benesovsky F., Rudy E. Planseeber. Pulvermetallurgi, 1960, Bd. 8, S. 66; 1961, Bd. 9, S. 65.
38. Nowotny H. u. a. Mh. Chem. 1958, Bd. 89, S. 700; 1959, Bd. 90, S. 669; 1960, Bd. 91, S. 176, 348.
39. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф. ДАН СССР, 1954, т. 96, с. 1165; ЖНХ, 1957, т. 2, с. 1566, 2581; 1958, т. 3, с. 403; ФММ, 1957, т. 4, с. 1, 88.
40. Schönberg N., Acta Chem. Scand. 1954, v. 8, p. 624.
41. Brauer G. u. a. Z. anorg. Chem. 1954, Bd. 277, S. 249, Z. Metallkunde, 1959, Bd. 50, S. 8, 487.
42. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф. ДАН СССР, 1954, т. 96, с. 557; ЖФХ, 1956, т. 30, с. 1327.
43. Самсонова Г. В., Рукина В. Б. ДАН УССР, 1957, т. 25, с. 247.
44. Lesser R., Brauer G. Z. Metallkunde, 1958, Bd. 49, S. 622.
45. Зарубин Н. М., Трубников Р. А. Редкие металлы, 1955, т. 4, с. 38.
46. Косолапова Т. Я., Самсонов Г. В. ЖПХ, 1959, т. 32, с. 55, 1505; 1960, т. 33, с. 1704.

47. Barnes E. e. a. In: Progress in Nuclear Energy, Pergamon Press, L., 1956, p. 5, 435; Proc. Genf, 1958, p. 6, 538.
48. Nowotny H. u. a. Planseeber. Pulvermetallurgie, 1957, Bd. 5, S. 33, 102; Mh. Chem., 1957, Bd. 88, S. 336; 1959, Bd. 90, S. 669.
49. Lutz L. M. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 1718.
50. Dubuisson J. e. a. Rev. metallurgie, 1959, v. 56, p. 55; Proc. Genf., 1958, № 6, p. 550.
51. Moreau C. Planseeber. Pulvermetallurgie, 1960, Bd. 8, S. 22.
52. Самсонов Г. В. и др. ЖПХ, 1960, т. 33, с. 1661.
53. Skaupy F. Z. Elektrochem., 1927, Bd. 33, S. 487.
54. Andrews M. R., Dushman S. J. Franklin Inst., 1921, v. 192, p. 545; J. Chem. Phys. 1923, v. 27, p. 270; 1925, v. 29, p. 462.
55. Becker K. Z. Elektrochem. 1928, Bd. 34, S. 640; Z. Metallkunde, 1928, Bd. 20, S. 437; Z. Physik, 1928, Bd. 51, S. 481.
56. Becker K., Ewest H. Z. techn. Physik, 1930, Bd. 11, S. 148, 216.
57. Van Arkel A. E., DeBoer J. H. Z. anorg. allgem. Chem., 1925, Bd. 148, S. 345.
58. DeBoer J. H., Fast J. D. Z. anorg. allgem. Chem., 1926, Bd. 153, S. 1; 1930, Bd. 187, S. 177, 193.
59. Moers K. Z. anorg. allgem. Chem., 1931, Bd. 198, S. 243, 262.
60. Westgren A., Phragmen G. Z. anorg. allgem. Chem., 1926, Bd. 156, S. 27; 1930, Bd. 187, S. 401; Metallwirtsch., 1930, Bd. 9, S. 33, 919.
61. Campbell I. E. e. a. J. Electrochem. Soc., 1949, v. 96, p. 318; Vapor-Plating, Wiley, N. Y., 1955, p. 71.
62. Niessner M., Fitzer E. I. Internat. pulvermet, Tagung, Graz, 1948, Ref. 45.
63. Hilpert S., Ornstein M. Ber. dtsh. chem. Ges., 1913, Bd. 46, S. 1669.
64. Koref F. Z. Elektrochem. 1922, Bd. 28, S. 511.
65. Fischvoigt H., Koref F. Z. techn. Physik, 1925, Bd. 6, S. 296.
66. Van Arkel A. E. Physica. 1923, v. 3, p. 76, 1924, v. 4, p. 286.
67. Burgers W. G., Basart J. C. Z. anorg. allgem. Chem., 1934, Bd. 216, S. 209.
68. Münster A. u. a. Z. Elektrochem., 1953, Bd. 57, S. 558, 564, 571, 1959, Bd. 63, S. 807.
69. Münster A. Z. angew. Chem., 1957, Bd. 69, S. 281.
70. Wiegand H., Ruppert W. Metalloberfläche, 1960, Bd. 14, S. 229.
71. Shimer P. W. Chem. News, 1887, v. 55, p. 156.
72. Williams P. Compt. Rend., 1898, v. 126, p. 1722; 1898, v. 127, p. 410.
73. Moissan H., Hoffman M. K. Compt. Rend., 1904, v. 138, p. 1358; Ber. dtsh. chem. Ges., 1904, Bd. 37, S. 3324.
74. Arnold J. O., Read A. A. J. Iron and Steel Inst., 1911, v. 83, p. 249; 1912, v. 85, p. 215; Proc. Inst. Mech. Eng, 1914, № 2, p. 223.
75. Takei T. Sci. Rep. Tohoku Univ., 1928, v. 17, p. 939.
76. Klinger P., Koch W. Arch. Eisenhüttenwesen, 1937—38, Bd. 11, S. 569.
77. Houdremont E. P. u. a. Arch. Eisenhüttenwesen, 1941—42, Bd. 15, S. 257.



78. Klinger P., Koch W. Beiträge zur metallkundl. Analyse, Verl. Stahleisen, Düsseldorf, 1950, S. 49.
79. Koch W. Stahl und Eisen, 1949, Bd. 69, № 1, S. 73.
80. Blickwede D. J., Cohen M. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1949, v. 185, p. 578.
81. Crafts W., Lamont J. L. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1950, v. 188, p. 561.
82. Beeghly H. F. Analytical Chem., 1952, v. 24, p. 1713.
83. Andrews K. W., Hughes H. Iron and Steel, 1959, v. 32, p. 654.
84. Kuo K. Research, 1952, v. 5, p. 339; Acta metallurgica, 1953, v. 1, p. 301; Iron and Steel, 1956, v. 29, p. 666; J. Iron and Steel Inst., 1953, v. 173, p. 363; 1953, v. 174, p. 223; 1956, v. 184, p. 258; 1957, v. 185, p. 297; Jernkontorets ann., 1952, v. 136, p. 156; 1953, v. 137, p. 139, 141, 149; 1956, v. 140, p. 24; 1957, v. 141, p. 146, 206; J. Metals, 1956, v. 8, p. 1373.
85. Sato T., a. o. Tetsu to Hagane, 1956, v. 42, p. 1118; 1957, v. 43, p. 485; 1958, v. 44, p. 146, 1959, v. 45, p. 409, 511, 608, 1346; 1960, v. 46, p. 1549; Nippon Kinzoku Gakkai—Si, 1957, v. 21, p. 662; 1958, v. 22, p. 141, 1959, v. 23, p. 403; 1960, v. 24, p. 395, 469, 473.
86. McKenna P. M. Metal Progr., 1939, v. 36, p. 152.
87. Wambold J. In: R. J. Tinklepaugh, W. B. Crandall. Cermets, Reinhold Publ., N. y., 1960, v. 56.
88. Redmond J. C., Smith E. N. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1949, v. 185, p. 987.
89. Andrieux J. L. In: P. Lebeau, Les hautes températures et leurs utilisation en chimie, Masson, Paris, 1950, p. 1, 375.
90. Weiss G. Ann. Chim., 1946, v. 1, p. 446.
91. Andrieux L., Weiss G. Compt. Rend., 1927, v. 184, p. 91; Bull. Soc. Chim. France, 1948, v. 15, p. 598.
92. Andrieux L. Rev. metallurgie, 1948, v. 45, p. 49.
93. Pirani M., Alterthum H. Z. Elektrochem., 1923, Bd. 29, S. 5.
94. Agte C., Alterthum H. Z. techn. Physik, 1930, Bd. 11, S. 182.
95. Nowothy H., Kieffer R. Metallforschung, 1947, Bd. 2, S. 257.
96. Norton J. T., Mowry A. L. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1949, v. 185, p. 133, 891.
97. Foster L. S. e. a. J. Amer. Ceram. Soc., 1950, v. 33, p. 27.
98. Chiotti P. J. Amer. Ceram. Soc., 1952, v. 35, p. 123.
99. Glaser F. W., Ivanick W. J. Metals, 1952, v. 4, p. 387.
100. Watt W. e. a. Métaux, 1953, v. 28, p. 222.
101. Самсонов Г. В. и др. ДАН СССР, 1955, т. 104, с. 405; Изв. АН СССР, ОТН, Metallургия и топливо, 1959, № 4, с. 143; ДАН УССР, 1959, № 1, с. 46.
102. Williams A. E. Metal Treatm. and Drop Forging, 1951, v. 18, p. 445.
103. Agte C. u. a. Hutnicke listy, 1953, sv. 8, s. 249; 1954, sv. 9, s. 642.
104. Самсонов Г. В., Ковальченко М. С. Изв. АН СССР, ОТН, Metallургия и топливо, 1959, № 4, с. 143; ДАН СССР, 1955, т. 104, с. 405.

105. Accary A., Caillat R. *Internat. Powder Met. Conf.* N. Y., 1960.
106. Ruff O. *Z. anorg. allg. Chem.* 1913, Bd. 82, S. 373.
107. Hanzel R. W. a. o. *WAL*, 1953, № 401—84—25.
108. Griest A. J. e. a. *Trans. Amer. Soc. Met.*, 1954, v. 46, p. 257; NP 1953, № 4929.
109. Hanzel R. W. *Metal Progr.*, 1954, v. 65, № 3, p. 89.
110. Bungardt K., Rüdiger K. *Z. Metallkunde*, 1956, Bd. 47, S. 577.
111. Vogel R. *Ferrum*, 1917, v. 14, p. 177.
112. Tofaute W., Büttinghaus A. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1935—36, Bd. 9, S. 607; 1938, Bd. 12, S. 33.
113. Northott L. *J. Iron and Steel Inst. Spec. Rep.*, 1939, v. 24, p. 107.
114. Fishel W. P., Robertson B. *Am. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ.*, 1944, № 1763.
115. Hume-Rothery W. a. o. *J. Iron and Steel Inst.*, 1942, v. 145, p. 129.
116. Beattie H. J., Ver Snyder F. L. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1953, v. 45, p. 397.
117. Cihal. *Hutnické listy*, 1956, sv. 11, s. 151.
118. Murakami y. a. o. *Trans. Nat. Res. Inst. Metals*, 1959, v. 1, p. 7.
119. Hagel W. C., Beattie H. J. *J. Iron and Steel Inst. Spec. Rep.*, № 64, L., 1959, p. 98, 108.
120. Schrader A., Krosch A. *J. Iron and Steel Inst., Spec. Rep.*, № 64, L., 1959, p. 225, 272.
121. Chang W. H. *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1960, v. 218, p. 254.
122. Narita K. *Nippon Kagaku Zassi*, 1959, v. 80, p. 266.
123. Лукашевич-Дуванова Я. Т., Уразова В. А. *Изв. АН СССР, ОТН Metallургия и топливо*, 1959, № 5, с. 127.
124. Гуревич Я. Г. *Изв. вузов. Черная металлургия*, 1960, № 6, с. 59.
125. Меерсон Г. А. *Редкие металлы*, 1935, т. 4, № 4, с. 6.
126. Меерсон Г. А., Липкес Я. М. *ЖПХ*, 1939, т. 12, с. 1759; 1941, т. 14, с. 291, 1945, т. 18, с. 251.
127. Brantley L. R., Beckmann A. O. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, v. 52, p. 3956.
128. Junker E. *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 1936, Bd. 228, S. 97.
129. Белякова Е. П. и др. *Металлург*, 1939, т. 14, № 4/5, с. 23; 1940, т. 15, № 4, с. 5.
130. Nakagawa M. *Kogyo Kagaku Zassi*, 1957, v. 60, p. 379.
131. Nishimura H., Kimura K. *Bull. Eng. Res. Inst. Kyoto Univ.*, 1954, № 6, p. 19.
132. Baukloh W., Durrer R. *Stahl und Eisen*, 1940, Bd. 60, S. 12.
133. Меерсон Г. А. и др. *ЖПХ*, 1940, т. 13, № 1, с. 66.
134. Hunter M. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1910, v. 32, p. 330.
135. Меерсон Г. А. *Редкие металлы*, 1935, т. 4, № 4, с. 6; *Изв. сект. физ-хим. анал.*, 1943, т. 16, № 1, с. 197; *ЖПХ*, 1945, т. 18, с. 251.
136. Меерсон Г. А., Крейн О. Е. *ЖПХ*, 1952, т. 25, с. 134.

137. Kubo T. a. o. J. Chem. Soc. Japan Ind. Sect., 1959, v. 62, p. 512; 1960, v. 63, p. 575.
138. Krainer H., Konopicky K. Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1947, Bd. 92, S. 166.
139. Krainer H. Arch. Eisenhüttenwesen, 1949, Bd. 20, S. 197; 1950, Bd. 21, S. 119.
140. B. I. O. S. Final Rep. 1945, v. 1385, p. 26, 40, 63, 64.
141. Hüttig G. F., Sedlatschek K. Z. anorg. allg. Chem., 1942, Bd. 250, S. 23.
142. Schwab G. M. Handbuch der Katalyse, Bd VI. Springer—Verlag, Wien, 1943.
143. Hüttig G. F., Kohla K. I. Plansee-Seminar, Reutte—Tirol, 1952, S. 259; Z. anorg. allg. Chem., 1952, Bd. 270, S. 33.
144. Ogawa K., Bando Y. J. Japan Soc. Powder Metallurgie, 1959, v. 6, p. 160.
145. Самсонов Г. В., Латышева В. П. ДАН СССР, 1956, т. 109, с. 582; ФММ, 1956, т. 2, с. 309, 582; Бор. Госхимиздат, 1958, с. 74; Изв. сект. физ.-хим. анал., 1956, т. 27, с. 97.
146. Wagner F. C. a. o. Trans. Amer. Soc. Metals, 1956, v. 48, p. 742, NP 1954, № 5066.
147. Trainor W. W. In: R. J. Tinklepaugh a. W. B. Crandall, Cermets. Reinhold Publ., N. Y., 1960, p. 55.
148. Brownlee L. D. a. o. J. Iron and Steel Inst., Spec. Rep. 38, L., 1947, p. 73.
149. Ballhausen C. B. I. O. S. Final Rep., 1945, v. 1385, p. 87; 925, App. 11.
150. Kawai N. Rep. Gov. Ind. Res. Inst. Nagoya, 1958, v. 7, p. 146.
151. Ивенсен В. А. ЖТХ, 1947, т. 17, с. 1301.
152. Gangler J. J. a. o. NACA Techn. Note, 1949, N. 1911; J. Amer. Ceram. Soc., 1950, v. 33, p. 367.
153. Kieffer R., Kölbl F. Berg- und Hüttenmänn. Monatsch, 1950, Bd. 95, S. 49.
154. Hall A. R. a. o. Métaux, 1953, v. 28, p. 222.
155. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. ДАН СССР, 1955, т. 104, с. 405.
156. Самсонов Г. В., Кислый П. С. ДАН УССР, 1959, № 1, с. 46.
157. Самсонов Г. В. и др. Огнеупоры, 1959, т. 25, с. 35.
158. Jacobson B., Westgren A. Z. physik. Chem., 1933, Bd. 20, S. 361.
159. Ehrlich P. Z. anorg. Chem., 1949, Bd. 259, S. 1.
160. McMullin J. G., Norton J. T. J. Metals, 1953, v. 5, p. 1205; Disk. 1954, v. 6, p. 673.
161. Rengstorff G. P. W. Master Thesis, Mass. Inst. Techn., Cambridge, 1957.
162. Ragone D. V. Master Thesis, Mass. Inst. Techn., Cambridge, 1951.
163. Ehrlich P. Z. Elektrochem., 1939, Bd. 45, S. 362; Z. anorg. allg. Chem., 1941, Bd. 247, S. 53.
164. Bickerdike R. L., Hughes G. J. Less-Common Met., 1959, v. 1, p. 42.
165. Jaffee R. I. a. o. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1950, v. 188, p. 1261; Métaux, 1951, v. 26, p. 329.

166. Gee E. A. a. o. *Industr. and Engrg Chem.*, 1950, v. 42, p. 243.
167. Finlay W. L., Snyder J. A. *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1950, v. 188, p. 277.
168. Stone L., Margolin H. J. *Metals*, 1953, v. 5, p. 1498.
169. Speiser R. e. a. *J. Metals*, 1952, v. 4, p. 275; *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1955, v. 47, p. 493.
170. Ogden H. R. a. o. *J. Metals*, 1955, v. 6, p. 73.
171. Stover E. a. o. *J. Metals*, 1953, v. 5, p. 1205.
172. Nowothy H. u. a. *Z. Metallkunde*, 1954, Bd. 45, S. 97.
173. Schumb W. C., Aronson J. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 806.
174. Pollard F. H., Woodward P. *Trans. Faraday Soc.*, 1950, v. 46, p. 190.
175. May C. E. a. o. *NASA Mem.* 1959, № 3—5—59 E.
176. Booss H.—*J. Metall*, 1956, Bd. 10, S. 130; 1957, Bd. 11 S. 22.
177. Kieffer R., Kölbl F. *Z. anorg. Chem.*, 1950, Bd. 262, S. 229.
178. Roach J. D. *J. Electrochem. Soc.*, 1951, v. 98, p. 160.
179. Webb W. W. a. o. *J. Electrochem. Soc.*, 1956, v. 103, p. 112.
180. Самсонов Г. В., Голубева Н. К. *ЖФХ*, 1956, т. 30, с. 1258.
181. Glenny E., Taylor T. A. *Powder Metallurgie*, 1958, N. 1/2, p. 189.
182. Watt W. *Powder Metallurgy*, 1958, № 1/2, p. 227.
183. MacDonald N. F., Ransley C. E. *Powder Metallurgy*, 1959, N. 3, p. 172.
184. Münster A. *Z. Elektrochem.*, 1959, Bd. 63, S. 807.
185. Еременко В. Н., Натансон Я. В. *Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов*. Изд. АН УССР, 1959, № 7, с. 7.
186. Самсонов Г. В. *Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов*. Изд. АН УССР, 1959, № 7, с. 72.
187. Клименко В. Н. *Инф. листок*, 1960, № 226.
188. Nikolaïski E. *Z. phys. Chem.*, 1960, Bd. 24, S. 405.
189. Becker K., Ebert F. *Z. Physik*, 1925, Bd. 31, S. 269.
190. Brantley L. R. *Z. Kristallogr.*, 1931, Bd. 77 S. 505.
191. Schwarz M., Summa O. *Z. Elektrochem.*, 1932, Bd. 38, S. 743; *Metallwirt.*, 1933, Bd. 12, S. 298.
192. Hofmann W., Schrader A. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1936—37, Bd. 10, S. 65.
193. Dawihl W. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1940, Bd. 244, S. 191; 1950, Bd. 262, S. 212.
194. Уманский Я. С., Хидекель С. С. *ЖФХ*, 1941, т. 15, с. 983, 997.
195. Ковальский А. Е., Уманский Я. С. *ЖФХ*, 1946, т. 20, с. 769, 773, 929; *Твердые сплавы*. Металлургиздат, 1959, т. I, с. 305.
196. Metcalfe A. G. *J. Inst. Metals*, 1947, v. 73, p. 591; *Metal Treatm. and Drop Forging*, 1946, v. 13, p. 127.
197. Sidhu S. S. *J. Appl. Phys.*, 1948, v. 19, p. 639.
198. Goldschmidt H. J. *Metallurgia*, 1949, v. 40, p. 103; *Iron and Steel*, 1949, v. 22, p. 239; 1952, v. 170, p. 189; *Nature*, 1948, v. 162, p. 855.

199. Duwez P., Odell F. J. *Electrochem. Soc.*, 1950, v. 97, p. 299.
200. Ковальский А. Е., Макаренко Т. Г. *Микротвердость*. Изд. АН СССР, 1951, с. 187, 197; *ЖТХ*, 1953, т. 23, с. 265.
201. Münster A., Sagel K. *Z. Electrochem.*, 1953, Bd. 57, S. 571; *Angew. Chem.*, 1957, Bd. 69, S. 281; *Z. Physik*, 1956, Bd. 144, S. 139; *Nature*, 1954, v. 174, p. 1154.
202. Rüdiger O. *Metall*, 1953, Bd. 7, S. 967; *Techn. Mitt. Krupp*, 1954, Bd. 12, S. 22.
203. Carter A. J. *Inst. Metals*, 1955, v. 83, p. 481.
204. Rüdiger O. *Techn. Mitt. Krupp*, 1956, Bd. 14, S. 136.
205. Nowothy H. u. a. *Mh. Chem.* 1957, Bd. 88, S. 336; *Rev. metallurgie*, 1958, v. 55, p. 453.
206. Hinnüber J., Kinna W. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1958, Bd. 29, S. 391.
207. Nowothy H. u. a. *Mh. Chem.*, 1959, Bd. 90, S. 669; *Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1959, Bd. 7, S. 79.
208. Rudy E. u. a. *Mh. Chem.*, 1960, Bd. 91, S. 176, 348.
209. Naylor B. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, v. 68, p. 370, 1077.
210. Kieffer R., Kölbl F. *Powder Met. Bull.*, 1949, v. 4, p. 4.
211. Blumenthal H., Silberman R. *J. Metals*, 1953, v. 7, p. 317.
212. Thibault N. W., Nyquist H. L. *Trans. Amer. Soc. Met. Prepr.*, 1946, v. 23; 1947, v. 38, p. 271.
213. Hinnüber J. *VDI—Zeitschrift*, 1950, Bd. 92, S. 111.
214. Ковальский А. Е., Петрова Л. А. *Микротвердость*. Изд. АН СССР, 1951, с. 170.
215. Самсонов Г. В. *Изв. Сект. физ.-хим. анал.*, 1956, т. 27, с. 97.
216. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. *Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов*. Изд. АН УССР, 1958, № 5, с. 3; № 7, с. 72; *ФММ*, 1957, т. 4, с. 181; *ЖФХ*, 1956, т. 30, с. 2057; *ИФЖ*, 1958, т. I, с. 30.
217. Самсонов Г. В. и др. *ФММ*, 1959, т. 8, с. 622.
218. Пилянкевич А. П., Францевич И. Н. *ФММ*, 1959, т. 7, с. 470.
219. Францевич И. Н., Пилянкевич А. Н. *Труды Семинара по жаростойким материалам*. Изд. АН УССР, 1960, № 5, с. 28.
220. Köster W., Rauscher W. *Z. Metallkunde*, 1948, Bd. 39, S. 111.
221. Верейкина Л. Л. и др. *Мет. инф. листок*, № 19, Киев, 1959; *Заводская лаборатория*, 1960, т. 40, № 5, с. 620.
222. Bridgman P. W. *Proc. Am. Acad.*, 1932, v. 66, p. 255.
223. Forrer R. *J. Phys. Radium*, 1938, v. 9, p. 411.
224. Geach G. A., Jones F. O. *2. Plansee Seminar, Reutte—Tirol*, 1955, S. 80.
225. Mott W. R. *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1919, v. 34, p. 255.
226. Elliott R. O., Kempter C. P. *J. Phys. Chem.*, 1958, v. 62, p. 630.
227. Engberg Ch. J., Zehms E. H. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1959, v. 42, p. 300.

228. Vasilos T., Kingery W. D. J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, p. 409; NYO, 1953, № 3649.
229. Kelley K. K. US Bur. Mines Bull., 1937, № 407; Industr. and Engng Chem., 1944, v. 36, p. 865.
230. Humphrey G. L., J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 2261; 1954, v. 76, p. 978.
231. Roth W. A., Becker G. Z. phys. Chem., 1930, Bd. 145, S. 461; 1932, Bd. 159, S. 1.
232. Brewer L. e. a. In: L. L. Quill. Chemistry a. Metallurgy of Miscellaneous Materials-Thermodynamics. McGraw Hill, N. Y., 1950, p. 40.
233. Richardson F. D., J. Iron and Steel Inst., 1953, v. 175, p. 33.
234. Гаев И. С. ЖНХ, 1956, т. I, с. 193.
235. Чурка е. а. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 611.
236. Rudy E., Benesovsky F. Planseeber. Pulvermetallurgie, 1960, Bd. 8, S. 66, 72.
237. Самсонов Г. В. ЖТХ, 1956, т. 26, с. 716.
238. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Изд. АН УССР, 1959, № 7, с. 99.
239. Meissner W. u. a. Z. Physik, 1930, Bd. 65, S. 30; 1932, Bd. 75, S. 521.
240. Hardy G. F., Hulm J. K. Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 1004.
241. Ziegler W. T., Young R. A. Phys. Rev., 1953, v. 90, p. 115.
242. Самсонов Г. В., Стрельникова Н. С. Укр. физ. ж., 1958, т. 3, с. 135.
243. Haddad R. E. a. o. J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 886, 1130; 1951, v. 22, p. 70.
244. Morgan F. H. J. Appl. Phys., 1951, v. 22, p. 108.
245. Krautz E. Lautz G. Abh. Braunschweig. Wiss. Ges., 1950, Bd. 2, S. 192.
246. Вайнштейн Э. В., Васильев Ю. Н. ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 741.
247. Вайнштейн Э. Е. и др. ДАН СССР, 1958, т. 122, с. 365.
248. Серебрякова Т. И. и др. Оптика и спектроскопия, 1960, т. 8, с. 410.
249. Klemm W., Schüth W. Z. anorg. allg. Chem., 1931, Bd. 201, S. 24.
250. Самсонов Г. В. и др. ДАН УССР, 1958, № 8, с. 838; Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов, Изд. АН УССР, 1960, № 8, с. 90.
251. Горелик С. С. и др. Изв. вузов, 1958, № 11, с. 153.
252. Кислый П. С., Самсонов Г. В. Изв. АН СССР. ОТН, Металлургия и топливо, 1959, № 8, с. 133.
253. Коломеев Н. В. и др. ЖТХ, 1958, т. 28, с. 2382.
254. Львов С. Н. и др. ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 577.
255. Нешпор В. С. и др. Укр. физ. ж. 1960, т. 5, с. 839.
256. Krikorian O. H. UCRL, 1960, № 6132.
257. Bittner H., Goretzki H. Mh. Chem., 1960, Bd. 91, S. 616.
258. Meyer O. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1930, Bd. 11, S. 333, Arch. Eisenhüttenwesen, 1930, Bd. 4, S. 193.
259. Ervin G., a. o. J. Electrochem. Soc., 1959, v. 106, p. 144.

260. Cibula A. J. *Inst. Metals*, 1951, v. 80, p. 1.
261. Thury W. *Metall*, 1955, Bd. 9, S. 580; *Z. Metallkunde*, 1955, Bd. 46, S. 488.
262. Wedekind E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1910, Bd. 43, S. 290; *Chem. Ztg.* 1906, Bd.30, S. 938; 1907, Bd. 31, S. 654.
263. Ruff O., Wallstein R. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1923, Bd.128, S. 96.
264. Nowotny H. u. a. *Mh. Chem.*, 1960, Bd. 91, S. 348, 963; *Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1960, Bd. 8, S. 66.
265. Prescott C. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, v. 48, p. 2534; 1927, v. 49, p. 2744.
266. Guldner W. G., Wooten L. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1948, v. 93, p. 223.
267. Vogel R. u. a. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1930—31, Bd. 4, S. 487; 1934, Bd. 7, S. 473.
268. Kieffer R. *Metall*, 1950, Bd. 4, S. 132.
269. Kroll W. J. e. a. *Trans. Electrochem. Soc.*, 1947, v. 92, p. 187.
270. Zintl E. u. a. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1940, Bd. 245, S. 1.
271. Ruff O., Wallstein R. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1923, Bd.128, S. 96.
272. Anderson C. T. e. a. *Bur. Mines Rep. Inv.*, 1950, № 4658.
273. Shelton S. M. *AF*, 1949, № 5932.
274. Pfeil P. C. L. *AERE M/TN*, 1952, № 11.
275. Уманский Я. С. Карбиды твердых сплавов. *Металлургиздат*, 1947, с. 32.
276. Wittman W. G. a. o. *LA*, 1958, № 2159.
277. Brownlee L. D., J. *Inst. Metals*, 1958, v. 87, p. 58, *J. Brit. Nuclear Energy* 1959, v. 4, p. 35.
278. Bobrowski A. R. *Trans. Amer. Soc. Méch. Eng.*, 1949, v. 71, p. 621.
279. Mah A. D., Boyle B. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 6512.
280. Pidd R. W. e. a. *J. Appl. Phys.*, 1959, v. 30, p. 1575, 1881.
281. Lang S. M. *Nat. Bur. Stand. Mon.*, 1960, p. 6.
282. Kempter C. P., Friess R. *J. Analyt. Chem.*, 1960, v. 32, p. 570, 1898.
283. Noguchi S., Sato T. *J. Phys. Soc. Japan*, 1960, v. 15, p. 2359.
284. Kieffer R., Benesovsky F. *Z. Metallkunde*, 1951, Bd. 42, S. 97.
285. Nowotny H. u. a. *Mh. Chem.*, 1958, Bd. 89, S. 692, 701.
286. Nowotny H. u. a. *Mh. Chem.*, 1957, Bd. 88, S. 336, 1959, Bd. 90, S. 86, 669.
287. Nowotny H. u. a. *Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1959, Bd. 7, S. 79.
288. Самсонов Г. В., Уманский Я. С. Твердые соединения тугоплавких металлов. *Металлургиздат*, 1957, с. 118.
289. Nowotny H. u. a. *Radex-Rundschau*, 1960, S. 367.
290. Becker K., *Z. Physik*, 1933, Bd. 34, S. 185; 1928, Bd. 51, S. 481.
291. McKenna P. M. *Industr. Engng Chem.*, 1936, v. 28, p. 767.
292. Grisaffe S. J. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1960, v. 43, p. 494.
293. Ruff O., Martin W. *Z. angew. Chem.*, 1912, Bd. 25, S. 49.
294. Maurer E. u. a. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1939—40, Bd. 13, S. 337.

295. Powers R. W., Doyle M. V. *Acta metallurgica*, 1958, v. 6, p. 643.
296. Pütz P. *Metallurgie*, 1906, Bd. 3, S. 6.
297. Maurer E. *Stahl und Eisen*, 1925, Bd. 45, S. 1629.
298. Morette A. *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, v. 5, p. 1063.
299. Osawa A., Oya M. *Kinzoku no Kenkyu*, 1928, v. 5, p. 434; *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 1930, v. 19, p. 95.
300. Onitsch-Mold E. M. *Proc. Internat. Symposium Reactivity of Solids*, Göteborg, 1952, p. 1079.
301. Kralik F. *Hutnické listy*, 1956, sv. 11, s. 230.
302. Bungardt K. u. a. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1956, Bd. 27, S. 61.
303. Koch W. u. a. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1957, Bd. 28, S. 445, *J. Iron and Steel Inst., Spec. Rep.* 64, L., 1959, p. 272.
304. Schrader A. u. a. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1957, Bd. 28, S. 461.
305. Foldyna V., Wozniak J. *Hutnické listy*, 1960, sv. 25, s. 33.
306. Backer R. G., Nutting J. *J. Iron and Steel Inst., Spec. Rep.*, 64, L., 1959, p. 1.
307. Honeycombe R. W., Seal A. K. *J. Iron and Steel Inst. Spec. Rep.* 64, L., 1959, p. 44.
308. Pearson W. B. *J. Iron and Steel Inst.*, 1950, v. 164, p. 149.
309. Rostoker W. a. o. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1956, v. 48, p. 560.
310. Wever F. u. a. *Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf*, 1936, Bd. 18, S. 239.
311. Bischof W. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1934—35, Bd. 8, S. 255.
312. Tammann G., Schönert K. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1922, Bd. 122, S. 27.
313. Hägg G. *Z. physik. Chem.*, 1933, Bd. 12, S. 33, 42.
314. King E. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, p. 316.
315. Журавский Е. А., Вайнштейн Э. Е. *ДАН СССР*, 1959, т. 127, с. 534.
316. Алексеев В. И., Шварцман Л. А. *ДАН СССР*, 1960, т. 133, с. 1331.
317. Joly A. *Compt. Rend.*, 1876, v. 82, p. 1195; *Bull. Soc. Chim. France*, 1876, v. 25, p. 506.
318. Storms E. K., Krikorian N. H. *J. Phys. Chem.*, 1959, v. 63, p. 1747; 1960, v. 64, p. 1471.
319. Powers R. W., Doyle M. V. *J. Metals*, 1957, v. 9, p. 1285.
320. Blocher J. M. e. a. *BMI*, 1958, № 1296.
321. Eggers H., Peter W. *Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch.*, 1938, Bd. 20, S. 205.
322. Begley R. T., Lewis A. I. *Columbium Symposium, Met. Soc. Conf.*, v. 10, *Intersci. Publ.*, N. Y., 1961, p. 53.
323. Simpkinson T. V. *Metallurgia*, 1953, v. 47, p. 18.
324. Kirkby H. W., Truman R. J. *J. Iron and Steel Inst., Spec. Rep.* 64, L., 1959, p. 242.
325. Brauer G. *Z. Elektrochem.*, 1940, Bd. 46, S. 397.
326. Kempter C. P., Nadler M. R. *J. Chem. Phys.*, 1960, v. 32, p. 1477; 1960, v. 33, p. 1873.
327. Elliott R. P. *Armour Res. Found. Rep.*, 1959, № 2120—4.
328. Уманский Я. С. *ЖФХ*. 1940, т. 14, с. 332.
329. Nadler M. R., Kempter C. P. *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 1468.



330. Roof R. B., Lombardo J. J. *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1958, v. 212, p. 50.
331. Silbert M. E., Steinberg M. A. *Reactive Metals*, v. 2, Intersc., Publ., N. Y., 1959, p. 171.
332. Корсунский М. И., Генкин Я. Е. *Труды Семинара по жаростойким материалам*. Изд. АН УССР, 1960, № 5, с. 15.
333. Storms E. K. a.o. *Anal. Chem.* 1960, v. 32, p. 1722.
334. Гельд П. В., Кусенко Ф. Г. *Изв. СО АН СССР*, 1960, с. 46.
335. Колчин О. П., Чувелева Н. П. *Цветные металлы*, 1959, т. 32, № 2, с. 60.
336. Miller G. L. *Tantalum and Niobium*. Butterworth, L., 1959, p. 181.
337. Kieffer R., Braun H. *Vanadin, Niob und Tantal*. Springer-Verlag Berlin — Göttingen — Heidelberg.
338. Ruff O., Schiller E. *Z. anorg., allg. Chem.*, 1911, Bd. 72, S. 63, 329.
339. Kelley F. C. *Trans. Amer. Soc. Steel Treat.* 1932, v. 19, p. 233.
340. Ellinger F. H. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1943, v. 31, p. 89.
341. Мальков Л. П., Хохлова А. В. *Редкие металлы*, 1935, т. 4, с. 1, 10, 24.
342. Powers R. W., Doyle M. V. *J. Appl. Phys.*, 1957, v. 28, p. 255.
343. Tng-Sui Ke. *Phys. Rev.*, 1948, v. 74, p. 9, 16.
344. Andrews M. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, v. 54, p. 1845.
345. Geiss W., van Liempt J. A. *Z. Metallkunde*, 1924, Bd. 16, S. 317.
346. Mitsche R. *Berg- and Hüttenmänn Monatsch.*, 1939, Bd. 87, S. 185.
347. Myers R. H., Greenwood J. N. *Proc. Australasien. Inst. Min. Met.*, 1943, № 129, p. 41.
348. Genders R., Harrison R. J. *Iron and Steel Inst.*, 1936, № 2, p. 202.
349. Vaughan D. A. u. a. *BMI*, 1960, № 1472.
350. Robins D. A. *The Physical Chemistry of Metallic Solutions a. Intermetallic Compounds*. L., 1959, N. 2, Paper 7B.
351. Norton J. T., Mowry A. L. *Trans. Metallurg. Soc. AIME.*, 1949, v. 185, p. 133; *J. Metals*, 1953, v. 5, p. 1205.
352. Kelley R. K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, v. 62, p. 818.
353. Wever R., Koch W. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1950, Bd. 21, S. 143; *Stahl und Eisen*, 1954, Bd. 74, S. 989.
354. Brown J. F., Clark D. *Nature*, 1951, v. 167, p. 728.
355. Kinzel A. B. *J. Metals*, 1952, v. 4, p. 469.
356. Bowers J. E. *J. Iron and Steel Inst.*, 1956, v. 183, p. 268.
357. Westbrook J. H. *J. Metals*, 1957, v. 9, p. 1277.
358. Koutsky J., Jezek J. *Hutnické listy*, 1958, sv. 13, s. 1098.
359. Pickering F. B. *J. Iron and Steel Inst., Spec. Rep.*, 64, L., 1959, p. 23.
360. Nileshwar V. B., Quarrell A. G. *J. Iron and Steel Inst., Spec. Rep.*, 64, L., 1959, p. 259.
361. Baker L. *Rev. metallurgie*, 1960, v. 57, p. 527.
362. Ruff O., Foehr T. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1918, Bd. 104, S. 27.
363. Bloom D. S., Grant N. J. *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1950, v. 188, p. 41.

364. Косолапова Т. Я. Инф. листок 241, Киев, 1960.
365. Owen B. V., Webber R. T. Am. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ., 1948, p. 2306.
366. Архаров В. И., Немнонов С. А. Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgia и топливо, 1943, с. 32.
367. Архаров В. И., Конев В. Н. Вестник машиностроения, 1955, т. 35, с. 11, 55; Исследования по жаропрочным сплавам. Изд. АН СССР, 1957, т. 3, с. 142; 1960, т. 5, с. 37.
368. Конев В. Н. ФММ, 1958, т. 6, с. 942.
369. Hansen M., Anderko K. Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill, N. Y., 1958, p. 351, 391.
370. Hoyt S. L. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1930, v. 89, p. 9.
371. Goldschmidt H. J. J. Iron and Steel Inst., 1948, v. 160, p. 345; 1952, v. 170, p. 189.
372. Carnot A., Goutal E. Compt. Rend., 1898, v. 126, p. 1240.
373. Hempel W. Z. angew. Chem., 1904, Bd. 17, S. 296, 321.
374. Baraduc-Muller L. Rev. metallurgie, 1910, v. 7, p. 657.
375. Murakami T. Sci. Rep. Tohoku Univ., 1918, v. 7, p. 217.
376. Edwards C. A. a. o. J. Iron and Steel Inst. 1920, v. 101, p. 403.
377. Honda K., Murakami T. Sci. Rep. Tohoku Univ., 1918, v. 6, p. 235; 1920, v. 9, p. 143.
378. Nischk K. Z. Elektrochem., 1923, Bd. 29, S. 373.
379. Ruff O. Z. Electrochem., 1923, Bd. 29, S. 469.
380. Hedvall A., Norström E. Svensk. Kem. Tidskr., 1925, Bd. 37, s. 166; Z. anorg. allg. Chem., 1926, Bd. 154, S. 1.
381. Westgren A., Phragmen G. Sv. Vetenskapsakad. Hdl., 1926, Bd. 2, N. 5, s. 1.
382. Westgren H. a. o. J. Iron and Steel Inst., 1928, v. 117, p. 383; Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 1928, v. 13, p. 539.
383. Vegesack A. Z. anorg. allg. Chem., 1926, Bd. 154, S. 30.
384. Heusler O. Z. anorg. allg. Chem., 1926, Bd. 154, S. 353.
385. Kraiczek R., Sauerwald F. Z. anorg. allg. Chem., 1929, Bd. 185, S. 193.
386. Friemann E., Sauerwald F. Z. anorg. allg. Chem.: 1931, Bd. 203, S. 64.
387. Sauerwald F., Wintrich A. Z. anorg. allg. Chem., 1933, Bd. 210, S. 21.
388. Hatsuta K. Kinzoku no Kenkuy, 1931, v. 8, p. 81, Sci. Rep. Tohoku Univ., 1932, v. 10, p. 680.
389. Schenk R. u. a. Z. anorg. allg. Chem., 1932, Bd. 203, S. 159, 183.
390. Adcock F. J. Iron and Steel Inst., 1931, v. 124, p. 99.
391. Westgren A. Jernkontorets. ann., 1933, Bd. 117, s. 501; 1935, bd. 119, s. 231.
392. Hellbom K., Westgren A. Svensk. Kem. Tidskr. 1933, bd. 45, s. 141.
393. Testut R. Compt. Rend., 1936, v. 203, p. 1007.
394. Jette E. R., Andersen A. G. Am. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ., 1937, № 852.
395. Smith W. H. J. Metals. 1957, v. 9, p. 47.
396. Shimodaira S., Sawada Y. Nippon Kinzoku Gakkai-Si, 1957, v. 21, p. 271.

397. Косолапова Т. Я., Разиковская С. В. Заводская лаборатория, 1960, т. 26, № 2, с. 138.
398. Pring J. N., Fielding W. J. Chem. Soc., 1909, v. 95, p. 1497.
399. Hinnüber J., Rüdiger O. Arch. Eisenhüttenwesen, 1953, Bd. 24, S. 267; J. Iron and Steel Inst., Spec. Rep. 58, L., 1956, p. 53; Techn. Mitt. Krupp, 1954, Bd. 12, S. 22; 1956, Bd. 14, S. 136; Metall, 1953, Bd. 7, S. 967.
400. Lidman W. G., Hamjian H. J. NACA Techn. Note, 1951, № 2491, p. 38.
401. Boericke F. S. U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., 1944, № 3747.
402. Kelley K. K. e. a. U.S. Bur. Mines, Techn. Paper, 1944, № 662.
403. De Sorbo W. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1825.
404. Oriani R. A., Murphy W. K. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 343.
405. Самсонов Г. В. ЖФХ, 1956, т. 30, с. 2057.
406. Немнонов С. А., Меньшиков А. З. Труды Семинара по жаростойким материалам. Изд. АН УССР, 1960, № 5, с. 21.
407. Meinhardt D., Krisement O. Z. Naturforschung, 1960, Bd. 15a, S. 880.
408. Nowothy H. u. a. Mh. Chem., 1954, Bd. 85, S. 225.
409. Tutiya H. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio, 1932, v. 19, p. 384.
410. Nowothy H., Kieffer R. Z. anorg. allg. Chem., 1952, Bd. 267, S. 261.
411. Sykes W. P. a. o. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1935, v. 117, p. 173; Am. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ., 1935, № 647.
412. Gerds A. F., Mallet M. W. Trans. Amer. Soc. Met., 1960, v. 52, p. 1027.
413. Adelsköld B. u. a. Z. anorg. allg. Chem., 1933, Bd. 212, S. 401.
414. Ferro A. e. a. Metallurgia Ital., 1956, v. 49, p. 361.
415. Cadek J. Hutnické listy, 1957, sv. 13, s. 277.
416. Sato T. a. o. Tetsu-to-hagané. J. Iron and Steel Inst. Japan, 1959, v. 45, p. 409, 511, 1346; 1960, v. 46, p. 1549.
417. McLean D., Hale K. F. Acta metallurgica, 1959, v. 7, p. 438.
418. Campbell R. F. e. a. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1960, v. 218, p. 723.
419. Collette G. Compt. Rend., 1960, v. 251, p. 2017.
420. Lander J. J., Germer L. H. Am. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. 1947, Nr. 2259.
421. Равдель А. А. Ж. русск. физ.-хим. общ., 1930, т. 62, с. 515.
422. Архаров В. И. и др. ФММ, 1960, т. 9, с. 695.
423. Bas E. B., Helv. Phys. Acta, 1956, v. 29, p. 231; Planseeber. Pulvermetallurgie, 1957, Bd. 5, S. 42.
424. Bas E. B. u. a. Z. Metallkunde, 1957, Bd. 48, S. 516.
425. Few W. E., Manning G. K. J. Metals, 1952, v. 4, p. 271.
426. Olds L. E., Rengstorff G. W. J. Metals, 1956, v. 8, p. 150.
427. Spacil H. S., Wulff J. In: The Metal Molybdenum. Am. Soc. Met., Cleveland, 1958, p. 262.
428. Albert H. J., Norton J. T. Planseeber. Pulvermetallurgie, 1956, Bd. 4, S. 2.

429. Куо К., Hägg G. *Nature*, 1952, v. 170, p. 245.
430. Комар А. П., Галанин Ю. Н. *Изв. АН СССР, сект, физ.*, 1958, т. 22, с. 580.
431. Bückle H. *Metall*, 1955, Bd. 9, S. 1067.
432. Browning L. C., Emmett P. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, p. 4773.
433. Kempter C. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 6209.
434. Matthias B. T., Hulm J. K. *Phys. Rev.*, 1952, v. 87, p. 799.
435. Hudson R. P., Lark-Horowitz K. *Us Nat. Bur. Stand. Circ*, 1952, v. 516, p. 61.
436. Bas-Taymaz E. *Z. angew. Math. Phys.*, 1951, Bd. 2, S. 49.
437. Booss H. —J. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1957, Bd. 292, S. 232.
438. Hultgren A. *Metallographic Study of Tungsten Steels*. N. Y., 1920.
439. Sykes W. P. *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, 1930, v. 18, p. 968.
440. Thanheiser G., Paulus R. *Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch.*, 1940, Bd. 22, S. 217.
441. Takeda S. *Techn. Rep. Tohoku Univ.*, 1931, v. 9, p. 483, 488, 627.
442. Koshiha S. a. o. *Tetsu-to-hagane*, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1958, v. 44, p. 1186; 1959, v. 45, p. 338, 608; *Nippon Kinzoku Gakkai-Si*, 1960, v. 24, p. 437.
443. Pfau H., Rix W. *Z. Metallkunde*, 1954, Bd. 45, S. 116.
444. Barnes B. T. *J. Phys. Chem*, 1929, v. 33, p. 688.
445. Okubo D., Ogawa K. *J. Japan Soc. Powder Metallurgie*, 1960, v. 4, Nr. 1, p. 106.
446. Horstig C. W. *J. Appl. Physics*, 1947, v. 18, p. 95.
447. Newkirk A. E., Aliferis I. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 4521; 1957, v. 79, p. 4629.
448. Swalin R. A. *Acta Cryst.*, 1957, v. 10, p. 473.
449. Menzel-Kopp Ch. *Z. Naturforschung*, 1957, Bd. 12a, S. 1003.
450. Becker K., Höbling R. *Z. angew. Chem.*, 1927, Bd. 40, S. 512.
451. Pirani M., Sandor J. *J. Inst. Metals*, 1947, v. 73, p. 385.
452. Freundlich W., Josien F. A. *Bull. Soc. Chim. France*, 1957, p. 557; 1960, p. 281.
453. Креймер Г. С. и др. *ЖТФ*, 1952, т. 22, с. 858, 874.
454. Hurd D. T. a. o. *Ind. Eng. Chem.*, 1952, v. 44, p. 2432.
455. Agte C., Vacek J. *Wolfram und Molybden*. Akad. Verl. Berlin, 1959.
456. Korelman B. *Am. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ.* 1946, N. 2100.
457. Chrétien A. e. a. *Compt. Rend.*, 1952, v. 234, p. 2608.
458. BIOS Final Rep. 1076.
459. Gregg J. L., Küttner C. W. *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 1929, v. 88, p. 581.
460. Rautala P., Norton J. T. 1. *Plansee Seminar, Reutte—Tirol*, 1952, S. 303.
461. Iitaka I., Aoki Y. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1932, v. 7, p. 108.
462. Booss H. —J. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1959, Bd. 30, S. 761.
463. Davey W. P. *General Electr. Rev.*, 1922, v. 25, p. 565.

464. Schönberg N. *Acta metallurgica*, 1954, v. 2, p. 427.
465. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф. *Металловедение и обработка металлов*, 1958, № 1, с. 7.
466. Engle E. W. *Powder Metallurgy*. J. Amer. Soc. Met., Cleveland, 1942, p. 436.
467. Bückle H. *Rev. metallurgie*, 1951, v. 48, p. 957.
468. Agte C. *Metallwirtsch.*, 1930, Bd. 9, p. 401.
469. McGraw L. D. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 329.
470. McLennan A., Wilhelm C. *Trans. Roy. Soc. Canada*, 1931, v. 25, sect. 3, p. 1.
471. Bennet W. H. *Phus. Rev.*, 1931, v. 37, p. 582.
472. Горелик С. С., Уманский Я. С. *Изв. АН СССР, сект. физ.*, 1956, т. 20, с. 650.
473. Schröter K. *Z. Metallkunde*, 1928, Bd. 20, S. 31.
474. Rüdiger O., Winkelmann A. *Techn. Mitt. Krupp*, 1960, Bd. 18, S. 19.
475. Буторина Л. Н. *Кристаллография*, 1960, т. 5, с. 233.
476. Agte C. u. a. *Schneidkeramik*, Akad.-Verl., Berlin, 1959.
477. Luszak A. *Österr. Chem. Ztg.*, 1951, Bd. 52, S. 72.
478. Griffoul R., Schram A. 3. *Plansee Seminar*, Reutte — Tirol, 1958, S. 89.
479. Wilhelm H. A. e. a. J. Chem. Soc., 1949, Suppl. 2, p. 318; *AECD M*, 1956, № 3105.
480. Wilhelm H. A., Chiotti P. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1950, v. 42, p. 1295; *AECD*, 1949, № 2718; 1950, № 3072.
481. Brett N. a. o. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 13, p. 44; *AERE M/R*, 1958, № 2574.
482. Peterson D. T. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1961, v. 53, p. 765.
483. Grenell L. H., Saller H. A. *TID*, 1946, N. 1071.
484. Mickelson R., Peterson D. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1958, v. 50, p. 340.
485. Smith M. D., Honeycombe R. W. J. *Nuclear Materials*, 1959, v. 1, p. 345.
486. Hunt E. B., Rundle R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 4777; *AECD*, 1950, N. 3021.
487. Nowotny H. u. a. *Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1957, Bd. 5, S. 102; *Mh. Chem.*, 1958, Bd. 89, S. 312.
488. Benesovsky F., Rudy E. *Metall*, 1960, Bd. 14, S. 875.
489. Lebeau P. *Compt. Rend.*, 1911, v. 152, p. 955; 1913, v. 156, p. 1987.
490. Stakelberg M. *Z. Physik. Chem.*, 1930, Bd. B9, S. 437.
491. Cirilli V., Brisi C. *Ricerca Sci.*, 1958, v. 28, p. 1431.
492. Kubaschewski O., Evans E. L. *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, L., 1958, p. 276.
493. Kmetko E. A. *Phys. Rev.*, 1959, v. 116, p. 695.
494. Rundle R. E. e. a. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 99.
495. Kieffer R. u. a. *Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1957, Bd. 5, S. 33.
496. Esch U., Schneider A. *Z. anorg. Chem.*, 1947, Bd. 257, S. 254.
497. Livey D. T. e. a. *Powder Metallurgy*, 1960, v. 5, p. 130.
498. Austin A. E. *Acta Cryst.*, 1959, v. 12, p. 159.
499. Farr J. D. e. a. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1455.

500. Turner D. H. NAA SR, 1959, № 4378; 1960, № 4904, 5346.
501. Wilson W. B. J. Amer. Ceram. Soc., 1960, v. 43, p. 77.
502. Hare A. W., Rough F. A. BMI, 1960, № 1452; 1961, № 1491.
503. Snyder M. J., Tripler A. B. In: Materials in Nuclear Applications. Am. Soc. Test. Mat., Spec. Publ., 1960, p. 276.
504. Corzine P. D. NMI, 1960, № 1261, p. 66.
505. Williams J. a. o. J. Less-Common Metals, 1959, v. 1, p. 217; 1960, v. 2, p. 352.
506. Chubb W., Phillips W. M. Trans. Amer. Soc. Metals, 1961, v. 53, p. 465.
507. Swarts E. L. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1959, v. 215, p. 553; KAPL, 1957, № 1765.
508. Dickerson R. F. a. o. J. Metals, 1956, v. 8, p. 456.
509. Kehl G. L. e. a. Trans. Amer. Soc. Metals, 1959, v. 51, p. 717.
510. Meredith K. E., Waldron M. B. J. Inst. Metals, 1959, v. 87, p. 311.
511. Dickerson R. F. Trans. Amer. Soc. Met., 1960, v. 52, p. 748.
512. Poluschkin E. P. J. Iron and Steel Inst., 1920, v. 10, p. 129; Rev. metallurgie, 1920, v. 17, p. 421.
513. Phillips W. M. a. o. J. Less-Common Metals, 1960, v. 2, p. 451.
514. Korchinsky M. TID, 1960, № 7589, p. 70.
515. Rough F. A. BMI, 1958, № 1267.
516. Taylor K. M. ORO 1959, № 212, 213, 221; 1960, № 267, 276, 319; TID, 1960, № 6591, 7598.
517. Accary A., Blum P. Nuclear Power, 1960, v. 5, p. 122.
518. Ward J. J., Cunningham G. W. BMI, 1960, № 1441, p. 58.
519. Kizer D. E., Keller D. L. BMI, 1960, № 1441, p. 64.
520. Fackelmann J. M., Keller D. L. BMI, 1960, № 1441, p. 77.
521. Boesser B. C., Foster E., BMI, 1960, № 1441, p. 70.
522. Burdick M. D. e. a. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1955, v. 54, p. 217.
523. Bredig M. A. J. Amer. Ceram. Soc., 1960, v. 43, p. 493.
524. Blumenthal B. J. Nucl. Mat., 1960, v. 2, p. 197; ANL 1956, № 5623; 1957, № 5717; 1959, № 5958.
525. Phillips W. M. BMI, 1960, № 1441, p. 49, 89.
526. Schumar J. F. TID, 1960, № 7589, p. 22.
527. Albrecht W., Koehl B. G. Proc. Genf., 1958, № 6, p. 116.
528. Murray P., Williams J. Proc. Genf., 1958, № 6, p. 538.
529. Antill J. E. AERE M/M, 1957, № 158.
530. Boettcher A., Schneider G. Proc. Genf, 1958, № 6, p. 561.
531. Paprocki S. J. a. o. BMI, 1957, № 1184.
532. Carroll J. M. NAA TDR, 1958, № 2673.
533. Borchardt H. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 12, p. 113.
534. Creach J. W., Drell I. L. TID, 1960, № 7589, p. 30.
535. Smith C. R. NAA SR, 1958, № 729.
536. Leitten C. F., Thurber W. C. CF, 1958, № 58—10—20.
537. Alfant S. BMI, 1958, № 1304.
538. Lieberman R. BMI, 1958, № 1286.

539. Pearlman H. NAA SR, 1959, № 4631.
540. Smalley A. K. BMI, 1960, № 1483.
541. Morgan J. G., Osborne M. F. CF, 1960, № 60—6—78.
542. Price R. B. e. a. BMI, 1958, № 1259, 1304; 1960, № 1425.
543. Janes M. TID, 1960, № 7589, p. 34.
544. Gardner E. L., Barnes S. G. NAA SR, 1960, № 4333.
545. Atoji M., Medrud R. C. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 332.
546. Vaughan D. A. BMI, 1957, № 1175.
547. Allison A. G., Duckworth W. H. BMI, 1956, № 1009.
548. Newkirk H. W., Bates J. L., HW, 1959, № 59468.
549. Accary A., Caillat R. In: Nuclear Fuel Elements. Reinhold Publ. N. Y., 1959, p. 257.
550. Nowothy H., Laube E. Planseeber. Pulvermetallurgie, 1961, Bd. 9, S. 54.
551. Nichols R. W. Nuclear Engng., 1958, v. 3, p. 327.
552. Grover G. W. e. a. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 1575.
553. Haas G. A., Jensen J. T. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 1231.
554. Kuczynski G. C. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 1500.
555. Salmi W. E. J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, p. 1013.
556. Armstrong D. a. o. J. Nucl. Mater., 1959, v. 1, p. 127.
557. Jones T. I. TID, 1956, № 7567.
558. Kalish H. S. TID, 1960, № 7589, p. 59.
559. Rough F. A., Dickerson R. F. Nucleonics, 1960, v. 18, № 3, p. 74.
560. Schulten R. u. a. Atomwirtschaft, 1959, Bd. 4, S. 377.
561. Matz G. Atomwirtschaft, 1959, Bd. 4, S. 384.
562. Boettcher A. In: Nuclear Fuel Elements. Reinhold Publ. N. Y., 1959, p. 267.
563. Dayton R. W., Tipton C. R. BMI, 1957, № 1226, 1232, 1238; 1958, № 1253, 1256, 1259, 1262, 1267, 1280, 1286, 1294, 1301; 1959, № 1315, 1324, 1340, 1357, 1377, 1381; 1960, № 1366, 1403, 1409.
564. Shinhartz I. SCNC, 1959, № 273; Trans. Amer. Nucl. Soc., 1959, v. 2, p. 131.
565. Westinghouse Electric Comp.: AECD, 1959, № 4289.
566. Kroehler J. NAA SR, 1959, № 4579.
567. Hammond J. P. ORNL, 1960, № 2988, p. 443.
568. Zachariasen W. H. Acta Cryst., 1949, v. 2, p. 388; 1952, v. 5, p. 17; AECD, 1949, № 2195; ANL, 1950, № 4552; 1951, № 4631.
569. Drummond J. L. e. a. J. Chem. Soc., L., 1957, p. 4785.
570. Lied R. C. TID, 1960, № 7589, p. 3.
571. Sheft I., Fried S. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1236; AECD, 1949, № 2731.
572. Templeton D. H., Dauben C. H. AECD, 1952, № 3443; UCRL 1952, № 1886.
573. Becker K. Hochschmelzende Hartstoffe und ihre techn. Anwendung. Verl. Chemie, Berlin, 1933, S. 120, Patentzusammenstellung, 125, Nachtrag 1933—1934, S. 6, Nachtrag, 1935, S. 4.
574. Kieffer R., Hotop W. Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, 2. Aufl. Springer-Verl., Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1948, S. 298, 301.

575. Hume-Rothery W. The Structure of Metals a. Alloys. Inst. of Metals Monograph, L., 1936, p. 52.
576. Львовская В. П., Уманский Я. С. ЖТФ, 1950, т. 20, с. 1167.
577. Fransson H. Arch. Eisenhüttenwesen, 1948, Bd. 19, S. 79.
578. Kieffer R., Benesovsky F. Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1956, Bd. 101, S. 292.
579. Kroll W. J. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1950, v. 188, p. 1445.
580. Мальков Л. П., Виккер И. В. Вестник металлопромышленности, 1936, т. 16, с. 75.
581. Ковальский А. Е., Вржещ Е. Я. Твердые сплавы, Металлургиздат, 1959, т. 1, с. 305.
582. Kieffer R. Z. Metallkunde, 1944, Bd. 46, S. 9; Metallforschung, 1947, Bd. 2, S. 236; Powder Metallurgy. Bull., 1947, v. 2, p. 104.
583. Trent E. M. a. o. Metallurgia, 1950, v. 42, p. 111.
584. Engel W. J. Metal Progr., 1951, v. 59, p. 664.
585. Уманский Я. С. Изв. сект. физ-хим. анал., 1943, т. 16, с. 127.
586. Ковальский А. Е., Канова Л. А. Заводская лаборатория, 1950, т. 16, с. 1362.
587. Nowotny H., Glenk G. Metallforschung, 1947, Bd. 2, S. 265.
588. Oswald M. Chim. et Ind. Fasc. 1942, v. 980, Dez., p. 49.
589. Ballhausen C. Stahl und Eisen, 1951, Bd. 71, S. 1090.
590. Kieffer R. I. Plansee Seminar, Reutte — Tirol, 1952, S. 268.
591. Nowotny H. u. a. Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1951, Bd. 96, S. 6.
592. Mauck D. J. a. o. J. Metals, 1953, v. 5, p. 231.
593. Kuo K. Acta Metallurgica, 1953, v. 1, p. 301.
594. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф. Металловедение и обработка металлов, 1958, № 1, с. 7.
595. Inayov V. E., Badajeva T. A. Proc. Genf., 1958, № 6, p. 139.
596. Chubb W. BMI, 1960, № 1441, p. 11, 30.
597. Brayer R. C., Gale R. H. TID, 1960, № 7589, p. 19.
598. Schramm C. H. a. o. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1950, v. 188, p. 195; AECD, 1949, № 2686.
599. Parthé E., Pemsler J. P. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1959, v. 215, p. 1070.
600. Livey D. T. a. o. J. Inorg. Nuclear Chem., 1960, v. 13, p. 44.
601. Benesovsky F., Rudy E. Mh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 1176.
602. Brisi C. Atti. Accad. Sci. Torino, 1957—1958, № 92.
603. Goeddel W. V. TID, 1959, № 6339.
604. General Atomics: GA 1959, № 1235.
605. Gilli P. V. Österr. Ing. Z., 1962, Bd. 5, S. 1.
606. Norton J. T., Mowry A. L. J. Metals, 1951, v. 3, p. 923.



# Нитриды

Все встречающиеся в периодической системе соединения азота приведены в табл. 21. Эта таблица, основанная на данных Г. Яндера и Х. Шпандау [1], была усовершенствована. Было выделено положение нитридов металлов групп IVa—VIa, а также неметаллических алмазоподобных нитридов. Нитриды металлов групп I—III имеют характер солей, а нитриды металлов групп VIIa и VIII обладают металлическим характером. Нитриды лантанидов и актинидов занимают промежуточное положение.

Распределение соединений азота

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII		
H <sub>3</sub> N									
Li <sub>3</sub> N	Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>								
Na <sub>3</sub> N	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>								
K <sub>3</sub> N	Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	ScN	Ti <sub>2</sub> N TiN	V <sub>2</sub> N VN	Cr <sub>2</sub> N CrN	Mn <sub>4</sub> N Mn <sub>2</sub> N Mn <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Fe <sub>4</sub> N Fe <sub>2</sub> N	Co <sub>3</sub> N Co <sub>2</sub> N	Ni <sub>3</sub> N Ni <sub>2</sub> N
Rb <sub>3</sub> N	Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	YN	ZrN	Nb <sub>2</sub> N Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> NbN NbN <sub>1+x</sub>	Mo <sub>3</sub> N MoN				
Cs <sub>3</sub> N	Ba <sub>2</sub> N Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	LaN*	Hf <sub>2</sub> N HfN	Ta <sub>2</sub> N TaN	W <sub>2</sub> N WN	Re <sub>2</sub> N			
		**							
			*	CeN	PrN	NdN		SmN	EuN
			**	ThN Th <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	PaN <sub>2</sub>	UN U <sub>2</sub> N <sub>3</sub> UN <sub>2</sub>	NpN	PuN	

ние. Соединения элементов групп IVb—VIIb с азотом в большинстве случаев являются газообразными веществами.

Нитриды металлов групп IVa—VIa периодической системы обладают металлическим характером и (особенно нитриды групп IVa и Va) характеризуются значительной твердостью и высокой точкой плавления. Устойчивость нитридов падает от группы IVa до группы VIa, а внутри группы VIa — от относительно устойчивых нитридов хрома до менее устойчивого нитрида молибдена и, наконец, до совершенно неустойчивого нитрида вольфрама. Относительно мягкие, по сравнению с карбидами, нитриды молибдена и вольфрама разлагаются при температурах выше 700—1200°С с выделением азота.

Таблица 21

по периодической системе

Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0
			BN	(CN) <sub>2</sub>	N	O <sub>2</sub> N и др.	Fe <sub>3</sub> N
			AlN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	PN и др.	SN и др.	Cl <sub>3</sub> N
Cu <sub>3</sub> N	Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	GaN	Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AsN	SeN	Br <sub>3</sub> N	
Ag <sub>2</sub> N	Cd <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	InN	Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SbN	TeN	J <sub>3</sub> N	
	Hg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	TlN	Pb <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	BiN			
GdN	TbN	DyN	HoN	ErN	TmN	YbN	LuN

При изучении отдельных нитридов, а также системы металл — азот нужно принять во внимание, что при высоких концентрациях азота и особенно при высоких температурах как в твердом состоянии, так и тем более в жидком они сильно зависят от давления (см.  $Ti-N$ ,  $Zr-N$ ,  $Nb-N$  и т. д.). Для обеспечения устойчивого равновесия приходится в ряде случаев работать при высоком давлении азота.

В структурно химическом отношении обращает на себя внимание тот факт, что моонитрид тантала  $TaN$  кристаллизуется с образованием гексагональной решетки<sup>1</sup>, тогда как другие нитриды [в подлиннике «карбиды» (*Прим. перев.*)] металлов групп IVa и Va, как и изоморфные им карбиды, обладают кубической гранцентрированной решеткой. Моонитрид ниобия  $NbN$  встречается в виде кубической высокотемпературной модификации и по меньшей мере в виде одной гексагональной модификации при комнатной температуре.

Значение нитридов в чистом виде в технике не так велико, как карбидов. Они встречаются преимущественно в качестве неизбежных примесей или спутников соответствующих карбидов [2].

## Получение нитридов

Нитриды металлов групп IVa—VIa периодической системы можно получить, как правило, путем воздействия азота или газов, выделяющих азот, на металлы, окислы, гидриды и другие соединения. Существуют следующие методы получения нитридов:

1. Азотирование<sup>2</sup> окислов металлов азотом или аммиаком в присутствии углерода.
2. Азотирование металлов или гидридов металлов азотом или аммиаком.
3. Обменное разложение хлоридов или оксихлоридов металлов с аммиаком, разложение аммиачных соединений.
4. Выделение из газовой фазы (метод наращивания).

---

<sup>1</sup> Синтезом под высоким давлением удалось получить  $TaN$  с кубической гранцентрированной решеткой.

<sup>2</sup> В настоящее время Г. Брауэр предложил термин «нитрирование». По практическим соображениям (азотированные стали) мы придерживаемся старой терминологии.

## **1. Азотирование окислов металлов азотом или аммиаком в присутствии углерода**

Получение нитридов путем нагрева смеси окисел металла — углерод в присутствии азота или аммиака обходится недорого благодаря применению в качестве исходного материала окислов; однако при этом получают относительно загрязненные продукты, т. е. нитриды, содержащие кислород и углерод. Метод основан на том, что нитриды металлов групп IVa и Va, а частично также группы VIa образуются при нагреве в токе азота уже при таких температурах, которые намного ниже температуры образования соответствующих карбидов. Получение можно проводить также и в электропечи с фарфоровой трубой в присутствии углерода. При взаимодействии окислов металлов со свободным азотом в присутствии углерода требуются температуры, начиная примерно с  $1250^{\circ}\text{C}$ . При этих температурах восстановление соответствующего окисла до металла еще не происходит. Играет роль сильное сродство, особенно металлов группы IVa периодической системы к азоту. У металлов группы Va и VIa процесс, несомненно, приводит к незначительному карбидообразованию.

Е. Фридерих и Л. Зиттиг в своей работе [3] описали процесс получения нитридов титана, циркония, ванадия и ниобия из их окислов в присутствии углерода путем обработки азотом высокой чистоты. Этим методом несомненно можно получить также и нитрид гафния из смеси  $\text{HfO}_2 + \text{C} + \text{N}_2$ . При получении нитрида тантала возникают трудности вследствие образования карбидов. Этот дешевый метод в настоящее время применяют лишь в ограниченных случаях, так как при этом получают относительно загрязненные продукты реакции. Однако для промышленного изготовления технически чистых сырых нитридов следует придерживаться этого метода. Наиболее целесообразно применять второй метод, предназначенный исключительно для получения препаратов высокой чистоты.

## **2. Азотирование металлов или гидридов металлов азотом или аммиаком**

Получение нитридов путем нагрева чистого порошкообразного металла или гидрида в атмосфере азота или

аммиака высокой чистоты обладает тем преимуществом, что поскольку используют чистые исходные материалы, при этом образуются нитриды высокой чистоты, не содержащие карбидов или кислорода. Температуры реакции составляют около  $1200^{\circ}\text{C}$ . Это означает, что можно без затруднений работать в электропечах с фарфоровыми трубами или же в высокочастотных вакуумных печах и печах непрерывного действия.

К. Агте и К. Моерс [4] получали нитриды титана, циркония и тантала путем нагрева металлического порошка в азоте высокой чистоты в молибденовых лодочках в печи с фарфоровой трубой. При работе с танталом особо требуется применять азот, совершенно не содержащий углерода, во избежание образования карбидов. Взаимодействием металлов с азотом или аммиаком многочисленные исследователи получали нитриды титана [5—9], циркония [6, 7, 10], гафния [11—13], ванадия [14], ниобия [15—17], тантала [3, 6, 18, 19] и хрома [20].

Молибден и вольфрам реагируют с молекулярным азотом при требующихся низких температурах обменного разложения слишком медленно. Здесь необходимо применять аммиак высокой чистоты. Благодаря значительной реакционной способности выделяющегося при этом азота удается получать нитриды молибдена и вольфрама с допустимой длительностью и при низких температурах [21].

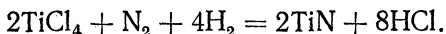
Исходными материалами для получения нитридов могут служить также легко получаемые гидриды металлов, например титана, циркония, ниобия, тантала и урана, которые обрабатывают азотом или аммиаком. В качестве промежуточного продукта при обработке гидридов азотом образуется аммиак. Таким путем получают препараты высокой чистоты для рентгеновского анализа; при этом во всех случаях применяют температуры  $1200\text{—}2000^{\circ}\text{C}$ .

### 3. Обработка соединений металлов

Взаимодействием хлоридов или оксихлоридов металлов с аммиаком или разложением аммиачных соединений можно получить нитриды очень высокой чистоты. Так,  $\text{TiN}$  был получен из смеси  $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3$  [8, 24, 25].  $\text{VN}$  — из  $\text{VOCl}_3 + \text{NH}_3$  [26] или  $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{NH}_3$  [27], нитрид хрома — из смеси  $\text{CrCl}_3$  или  $\text{CrO}_3\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$ .

#### 4. Выделение из газовой фазы (наращивание)

Как и карбиды, нитриды можно получать методом наращивания, описанным А. Ван Аркелем [28], в наиболее чистом и особенно подходящем для физического исследования виде (см. стр. 32). Нитриды титана, хрома, гафния, ванадия, ниобия и тантала выделяют на раскаленной вольфрамовой нити из смеси паров галоидных соединений соответствующих металлов в присутствии азота высокой чистоты или аммиака и водорода. Реакция идет примерно по уравнению



Согласно данным [29—31], методом наращивания можно получить нитриды титана, циркония и тантала. К. Моерс в одной из своих опубликованных работ [32] приводит достаточно полные данные об условиях выделения. При совместном присутствии азота и углерода удается разделить смесь  $\text{TaN} + \text{TaC}$ . Одновременное выделение нитрида и карбида титана или циркония невозможно по ранее приведенным причинам (см. стр. 35).

И. Кэмпбелл и др. [33] в поисках высокожаропрочных и окалиностойких покрытий получали нитриды методом наращивания. В специальной аппаратуре могут также быть выделены нитридные покрытия.

Получением твердых и износостойких покрытий из  $\text{TiN}$  на стали и других материалах занимались А. Мюнстер и В. Рупперт [31].

#### 5. Электролитическое выделение

Получить  $\text{Cr}_2\text{N}$  и нитриды молибдена удалось также путем электролитического выделения из легированных хромом и молибденом сталей (см. стр. 256 и 259).

#### 6. Очистка нитридов и получение спеченных изделий

Согласно К. Агте и К. Моерсу [4], для очистки нитридов и получения плотных изделий из них порошкообразные исходные материалы прессовали в штабики под давлением  $0,2 \text{ Мн/см}^2$  ( $2 \text{ Т/см}^2$ ), иногда с добавкой 2—5% чистого металла, переходящего как при предварительном, так и при окончательном спекании в азоте в нитрид, и затем нагревали в печи с вольфрамовой трубой в атмосфере азота высокой чистоты. После измельчения

спеченных штабиков всю процедуру полностью повторяли. Во время операции по очистке нужно тщательно избегать поглощения кислорода и особенно углерода, так как в большинстве случаев легкоплавкие окислы удаётся удалить лишь с трудом, а карбиды с их высокой точкой плавления вообще невозможно удалить. При спекании нитридного штабика погружение в порошок нитрида (геттерование) обеспечивает эффективную защиту против поверхностного окисления. Спекание нитридных штабиков при высокой температуре для получения чистого и по возможности плотного продукта, т. е. для улечивания загрязнений, производят при прямом пропускании тока в чистом азоте. Процесс нужно проводить при температуре, близкой к точке плавления нитрида.

Изготовление из нитридов титана, циркония, тантала, тория и урана фасонных изделий для высокотемпературного применения обычным прессованием, гидростатическим прессованием или шликерным литьем с последующим спеканием описывали неоднократно [8, 38—40].

Этот процесс весьма сходен с получением плотных фасонных изделий из карбидов. В зависимости от устойчивости нитрида спекание можно производить в вакууме, в азоте с пониженным давлением, аргоне, токе азота, в азоте с повышенным давлением [0,1—5  $Mn/m^2$  (1—50 ат)].

## Нитриды отдельных металлов

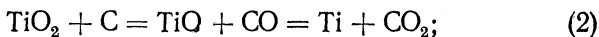
### 1. Нитрид титана

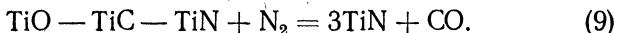
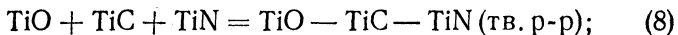
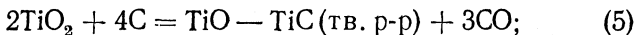
#### Получение

При прокаливании смеси двуокиси титана с углем в атмосфере азота образующийся в процессе реакции металл реагирует с азотом; весь процесс в целом идет согласно следующей схеме:



При этом могут протекать и побочные реакции:





Так как карбид титана образуется только при температурах, значительно более высоких, чем те, при которых происходит образование нитрида, получаемый порошок почти не содержит карбида.

Таким путем получали препараты нитрида титана многие исследователи [26, 41—47]. Так, например, Е. Фридерих и Л. Зиттиг [3] весьма тщательно смешивали  $\text{TiO}_2$  или рутил с прокаленной сажей и нагревали смесь в молибденовых или вольфрамовых лодочках в печи с фарфоровой трубой в чистом азоте в течение 3 ч при  $1250^\circ\text{C}$ . Полученный продукт состоял из 76,1% Ti, 21,9% N и 1,96% нерастворимого остатка (теоретический состав  $\text{TiN}$ : 77,4% Ti, 22,6% N). Нерастворимый в царской водке остаток состоял из  $\text{SiO}_2$  и небольшого количества синего окисла титана.

$\text{TiO}_2$  можно обрабатывать аммиаком, что и делали многие исследователи для получения  $\text{TiN}$  [42, 48—50].  $\text{TiN}$  получают также путем обработки гидрида титана чистым азотом при  $1800$ — $1900^\circ\text{C}$  [7, 13]. Его можно обрабатывать и чистым аммиаком, что обеспечивает получение чистых препаратов уже при  $1000^\circ\text{C}$  [8].

Так как в настоящее время мы располагаем достаточными количествами металлического титана в виде титановой губки или отходов титановой жести, этот материал можно подвергать и непосредственному азотированию [4, 38, 42, 48, 51—53]. П. Эрлих [5] нагревал крупные титановые стружки (99,9% Ti) в течение 2—3 ч при  $1200^\circ\text{C}$  в атмосфере азота высокой чистоты в корундовых трубках. При однократном азотировании он получал продукт с формулой  $\text{TiN}_{0,95}$ , а после пульверизации и повторной обработки получался нитрид состава  $\text{TiN}_{1,0}$ . Продукты, содержащие более высокое количество азота, не обнаруживались ни в одном случае. Препараты с меньшим содержанием азота можно получить путем



смешивания нитрида  $TiN$  и чистого титанового порошка с последующим нагревом смеси в вольфрамовых лодочках.

А. Пальти и др. [9] для изучения системы готовили образцы преимущественно путем дуговой плавки ранее полученного нитрида.

Цементация поверхности титана и титановых сплавов путем азотирования азотом, аммиаком и цианидами (причем слои  $TiN$  являются носителями твердости) описана в многочисленной литературе [54—68].

Работы по диффузии азота в титане и определению константы диффузии и энергии активации проведены многими авторами [69—74].

Согласно определению О. Руффа и Ф. Эйснера [75], можно получать нитрид титана по А. Брагеру [24] путем обменного разложения четыреххлористого титана с аммиаком<sup>1</sup>. Если этим методом работать при температурах ниже  $1400^{\circ}C$ , то получается нитрид, в титановой решетке которого имеется 15—20% вакансий; это обуславливает сильное изменение периодов решетки. Согласно Л. Фостеру [8], взаимодействие наблюдается уже при  $250—330^{\circ}C$ . Для удаления образующегося  $NH_4Cl$  нужно при второй стадии нагревать смесь до  $1000^{\circ}C$ . И. Крайцер и И. Ньюхэм [25] также получали по этому методу чистый  $TiN$  путем двойного обменного разложения при  $350$  или  $600^{\circ}C$  ими были получены плотные изделия из  $TiN$ .

Препараты из нитрида титана высокой чистоты получают методом наращивания (см. стр. 229). Можно выделить на вольфрамовой нити нитрид титана из газовой смеси  $TiCl_4$ ,  $N_2$  и  $H_2$ . Этот метод для получения нитрида титана был впервые упомянут А. Ван Аркемем и Ж. Де Боером [28, 29].

Х. Фишва и Ф. Корефу [30] во время попыток получения титана или карбида титана удалось получить наращенные пленки, содержащие нитрид титана. Согласно К. Моерсу [32], выделение при температуре нити  $1400—2000^{\circ}K$  легче всего происходит при одновременном присутствии азота и водорода. Можно получить как монокристаллические проволоки, так и поликристаллические наращивания с оттенками от медного до золотого. Со-

---

<sup>1</sup> Патент (США) № 2413778, 1947.

гласно данным [76], наилучшими условиями выделения TiN из газовой фазы являются следующие: температура проволоки около  $1450^{\circ}\text{C}$ , общее давление газа  $0,04\text{—}0,053\text{ Мн/м}^2$  ( $300\text{—}400\text{ мм рт. ст.}$ ) при парциальном давлении  $\text{TiCl}_4$  около  $2000\text{ н/м}^2$  ( $15\text{ мм рт. ст.}$ ), отношение  $\text{H}_2:\text{N}_2=1:1$ . И. Кэмпбелл и др. [33] описали процесс получения пленок нитрида титана из смеси  $\text{TiCl}_4\text{—N}_2\text{—H}_2$  при  $1100\text{—}1700^{\circ}\text{C}$ .

Метод напыления был применен А. Мюнстером и В. Руппертом [31] также для получения износостойких пленок TiN на сталях.

Для технических целей можно подвергать дуговой плавке титановый порошок в атмосфере азота. При этом получается очень твердый нитрид титана, являющийся заменителем алмаза [77].

Изготовление фасонных изделий из TiN описывалось неоднократно [6, 8, 39, 75, 78]<sup>1</sup>. Т. Василос и В. Кинжери [40] применяли для этой цели шликерное литье. Вопросами прессуемости порошка TiN занимались Г. В. Самсонов и В. С. Нешпор [79].

### Система титан — азот

Работы Ф. Велера [80], К. Фриделя и Дж. Гверина [42], Е. Шнейдера<sup>2</sup>, Х. Гейзова<sup>3</sup> и Н. Вайтехоузе [26], в которых приводятся нитриды состава  $\text{Ti}_5\text{N}_6$ ,  $\text{Ti}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiN}_2$ , уже утратили значение благодаря современным данным о структурах внедрения и твердых растворах вычитания. Согласно данным [3, 28, 32, 44, 75, 81], в системе титан — азот имеется только соединение TiN с кубической решеткой (типа каменной соли B1) и широкой областью существования. Дж. Нильсен [82] приводит в одной гипотетической, построенной по литературным данным, диаграмме состояния системы титан — азот и другие фазы, рассматриваемые как неустановленные (см. рис. 42).

П. Эрлих [5] на препаратах TiN, полученных путем взаимодействия титана высокой чистоты с азотом, изучил систему рентгенографически и провел точные опре-

<sup>1</sup> Патенты (герм.) № 282748 и 289992, 1913.

<sup>2</sup> Schneider E. Diss., München, 1902.

<sup>3</sup> Geisow H. Diss., München, 1902.

деления плотности. Область гомогенности фазы TiN, в которой 4% мест решетки являются вакантными, простирается примерно до TiN<sub>0,42</sub>. С увеличением содержания азота дефекты в металлической подрешетке исчезают и получают чистые твердые растворы вычитания. Между TiN<sub>0,33</sub> и TiN<sub>0,25</sub> лежит двухфазная область.

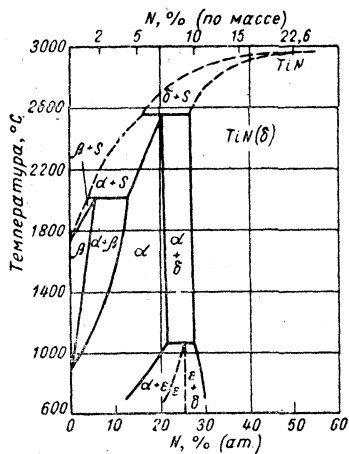


Рис. 42. Диаграмма состояния системы Ti—N

Лишь при меньшем содержании азота рентгеноанализ обнаруживает только чистую металлическую фазу. Азот, таким образом, растворяется в титане лишь до состава TiN<sub>0,2</sub>. Количественная расшифровка рентгенограммы дала для TiN период решетки в 0,4234 нм. Со снижением содержания азота период решетки уменьшается линейно до 0,4213 нм при TiN<sub>0,42</sub>. А. Брагер [24] на нитридах титана, которые были получены путем разложения аммиаката четыреххлористого титана (TiCl<sub>4</sub>·4NH<sub>3</sub>) при различных температурах, обнаружил, что область гомогенности фазы TiN распространяется до TiN<sub>1,16</sub>.

Авторы [83] выявили у содержащих железо продуктов соотношение Ti : N до 1 : 1,052. Согласно П. Эрлиху [5], со снижением содержания азота период решетки на границах фаз уменьшается с 0,4235 до 0,4213 нм. Судя по изменению периода решетки в гексагональной металлической фазе, его верхняя граница должна была бы лежать у TiN<sub>0,23</sub>.

Чтобы установить область существования кубического  $\delta$ -TiN и обнаруженной П. Эрлихом фазы TiN (TiN<sub>0,25</sub>—TiN<sub>10,23</sub>) и затем определить растворимость азота в  $\alpha$ - и  $\beta$ -титане, А. Пальти, Х. Марголин и Дж. Нильсен [9] использовали образцы, изготовленные дуговой плавкой, и получили предварительные данные о диаграмме состояния. Окончательно построенная диаграмма состояния показана на рис. 42, при этом наиболее

подробно рассмотрена титановая сторона. Твердые растворы в  $\alpha$ - и  $\beta$ -титане образуются перитектически. Примечательна стабилизация  $\alpha$ -титана азотом до наиболее высоких температур. Одновременно образованная перитектически  $\epsilon$ -фаза (преимущественно тетрагональная решетка,  $a=0,292$ ,  $c=0,561$  нм) занимает по своему составу промежуточное положение между  $Ti_4N$  и  $Ti_3N$ . Конгруэнтно плавящаяся фаза  $\delta$ -TiN обладает широкой областью существования между 30 и 50% (ат.) N.

Использованный TiN не вполне соответствовал стехиометрическому составу; кроме того, значительная часть нитридных препаратов с большим содержанием азота во время дуговой плавки терялась вследствие перегрева.

По этим причинам диаграмма состояния на титановой стороне оказывается значительно более точной, чем близ  $\delta$ -фазы, где речь идет о качественном выявлении. Целесообразно некоторое дополнительное изучение системы при более высоком давлении азота.

Растворимость азота в титане, кинетика взаимодействия и влияние на свойства титана описаны в многочисленной литературе [70, 84—95].

## Свойства

Нитрид титана с химической формулой TiN, содержащий 22,63% N, обычно встречается в виде порошка от светло-коричневого до бронзового цвета. Спеченные при высокой температуре штабики TiN пористы и обладают бронзовым изломом. Соляная, азотная и серная кислоты на него не действуют, напротив, в царской водке он растворяется легко [96, 97]. При нагревании с натронной известью или при кипячении со щелочами выделяется аммиак.

TiN, полученный методом наращивания, разлагается в вакууме при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$ . При этом наряду с азотом выделяется и поглощенный водород [129]. При нагреве в водороде TiN также не устойчив [130].

Данные о взаимодействии TiN с промышленными газами приводит О. Боос [114]. Окалиностойкость была изучена А. Мюнстером и др. [31, 131].

## Свойства нитрида титана TiN (22,63% N)

Свойства	Данные	Литература
Решетка . . . . .	Кубическая гра- нецентрирован- ная B1	[28]
Период решетки, <i>нм</i> . . . . .	0,423 [28]	[5, 7, 9, 13, 19, 24, 31, 47, 73, 74, 81, 96, 98—102]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> :		
расчетная . . . . .	5,432	[29, 81, 103, 104]
экспериментальная . . . . .	5,213 [5]	—
Микротвердость <i>HV</i> [50 <i>мн</i> (50 Г)], <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	24500 (2450) [105]	[7, 24, 25, 74, 102]
Хрупкость . . . . .	—	[79, 125]
Модуль упругости, <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	256000 (25600)	[107]
Предел прочности при из- гибе . . . . .	—	[25]
Температура плавления, °C	2950±50 [3]	[4, 9]
Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	9,35 [21]	[102]
Теплопроводность, <i>вт/(м ·</i> <i>град)</i> [ <i>кал/(см · сек · град)</i> ]	29,4 (0,07)	[36—40]
Термодинамические дан- ные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	337,6 (80,4) [108]	[31, 51, 52, 87, 107, 109—115]
Удельное электросопротив- ление, <i>мком · см</i> . . . . .	25,0 [120]	[3, 4, 31, 40, 102—106, 115— 118, 126, 127]
Сверхпроводимость на 1°K	4,86 [119]	[117, 120, 121]
Постоянная Холла . . . . .	—0,67 [127]	—
Рентгеновский спектр . . . . .	—	[128]
Электронная эмиссия . . . . .	—	[118, 122]
Магнитная проницаемость	+0,08 [123]	[117, 124]
Структура . . . . .	—	[9, 25, 31, 73, 74, 102]

TiN неустойчив в отношении оксидных шлаков; напротив, жидкая медь, алюминий и железо на него совершенно не действуют [39, 78]. В отношении расплавов хлоридов при электролизе в расплавленной среде он устойчив [133]. Остальные данные о свойствах моонитрида титана приведены в табл. 22. О  $\epsilon$ -фазе (тетрагональная решетка,  $a=0,292$ ,  $c=0,561$  нм) никаких примечательных данных нет.

## Применение

Так как изделия из TiN не подвергаются воздействию жидкой меди, алюминия и железа, его рекомендуется применять в качестве материала для тиглей и лодочек.

## 2. Нитрид циркония

### Получение

Е. Фридерих и Л. Зиттиг [3] получали нитрид циркония, нагревая эквивалентную смесь чистой  $ZrO_2$  с сажей в угольных или вольфрамовых лодочках в атмосфере чистого азота при температуре около  $1300^\circ C$ . В противоположность нитриду титана, полученные продукты относительно загрязнены и содержат значительные количества непрореагировавшего окисла  $[ZrN(C, O)]$ .

Л. Фостеру [8] и П. Чиотти [6] удалось получить чистый ZrN из гидрида циркония и аммиака при  $1000^\circ C$ . П. Дувец и Ф. Одеэль [7] использовали для получения своих препаратов гидрид циркония, который они азотировали, пропуская сухой азот при  $2000^\circ C$  [6]. Т. Бэкер [134] получил путем нагрева циркониевого порошка в атмосфере азота в лодочках из  $Al_2O_3$  уже при  $1250^\circ C$  почти чистый ZrN. С целью изучения системы Р. Домагала, Д. Макферсон и М. Хансен [135] приготавливали сплавы Zr—N из йодистого циркония и циркониевой губки путем азотирования разреженным азотом при  $800$ — $1000^\circ C$ . Образцы с низким содержанием азота подвергали дуговой плавке.

Данные о скорости диффузии азота в цирконии и энергии активации процесса приводят Г. В. Самсонов и

В. П. Латышева [71]. Многочисленные работы по кинетике поглощения азота цирконием приведены в литературе в конце раздела.

При азотировании полученных дуговой плавкой сплавов  $\text{Mo}+1\% \text{Zr}$  азотом или аммиаком при  $1300\text{—}1500^\circ\text{C}$  в поверхностном слое образуется  $\text{ZrN}$ , действующий как дисперсионный упрочнитель [132, 136].

Подобно  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$  можно получать путем взаимодействия  $\text{ZrCl}_4$  с аммиаком [8].

А. Ван Аркель и Дж. де Боер [29, 137] упоминают о выделении  $\text{ZrN}$  методом наращивания. Согласно К. Мореру [32], можно без затруднений выделить монокристаллы и поликристаллические слои золотистого цвета на накаливаемой вольфрамовой проволоке. Если в реакционной газовой смеси, помимо  $\text{ZrCl}_4$ , присутствует только чистый азот, то температура нити должна быть не ниже  $3000^\circ\text{C}$ . При применении аммиака или смеси азот—водород достаточны температуры  $2000\text{—}2400^\circ\text{C}$ . Образование нитрида циркония в результате азотирования циркониевой проволоки, полученной методом наращивания, азотом высокой чистоты при температуре близ точки плавления циркония идет весьма медленно. И. Кэмпбелл и др. [33] сообщают о получении жаропрочных и окалистойких пленок нитрида циркония методом наращивания [8, 40].

## Система цирконий — азот

Единственным соединением в системе цирконий — азот, обладающим структурой внедрения и широкой областью существования, является  $\text{ZrN}$ . Подобно  $\text{TiN}$ , он образует твердые растворы вычитания. Ранее определенные формулы  $\text{Zr}_3\text{N}_2$  [138],  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  [139],  $\text{ZrN}_3$  [140, 141] и  $\text{Zr}_3\text{N}_8$  считаются устаревшими.

Согласно Ишии [142], в металлическом цирконии могут присутствовать  $\alpha\text{-ZrN}$  и  $\beta\text{-ZrN}$ , обладающие неодинаковой растворимостью в разбавленной холодной плавиковой кислоте.

Р. Домагала, Л. Макферсон и М. Ханзен [135] (главным образом для изучения растворимости азота в  $\alpha$ - и  $\beta$ -Zr) построили диаграмму состояния  $\text{Zr—N}$ , распространяющуюся до фазы  $\text{ZrN}$  (рис. 43). Синтезированные образцы с  $10,5\text{—}13,5\%$  N закаляли с температуры

1600—1850°С, после чего определяли периоды решетки ZrN.

$\beta$ -цирконий растворяет при 1800°С 5,0% (ат.) N,  $\alpha$ -цирконий — максимально 25% (ат.) при 1985°С;  $\delta$ -ZrN характеризуется областью гомогенности от 46% (ат.) N при 1985°С практически до стехиометрического ZrN [13]. Область существования, по-видимому, меньше, чем у изоморфного TiN (см. стр. 233). При температуре выше 2000°С над ZrN отмечается ошутимое давление азота.

Растворимость азота в цирконии и кинетика образования нитридов описаны в работах [86, 90, 143—153].

### Свойства

Нитрид циркония ZrN с 13,3% N, обычно встречается в виде желто-коричневого порошка. Спеченные при высокой температуре штабики из ZrN хрупки и характеризуются лимонно-желтым изломом. ZrN нерастворим в азотной кислоте и трудно растворим в разбавленной соляной и серной кислотах.

В концентрированной серной кислоте хорошо растворяется [96, 97]. При нагреве с натровой известью или при кипячении со щелочами выделяется аммиак.

При нагреве в водороде ZrN устойчив до наиболее высоких температур [130]. Равновесие реакции разложения при пониженном давлении и высоких температурах изучали Е. И. Смагина и др. [161], а устойчивость в отношении промышленных газов — О. Боос [114].

Остальные данные по свойствам нитрида циркония приведены в табл. 23.

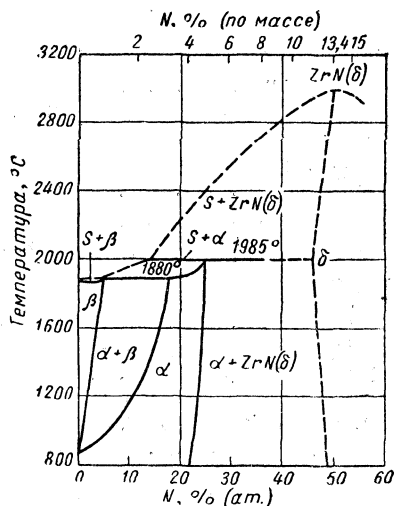


Рис. 43. Диаграмма состояния системы Zr—N



Свойства нитрида циркония  $ZrN$  (13,3% N)

Свойства	Данные	Литература
Решетка . . . . .	Кубическая гра- нецентрирован- ная $B1$	[28]
Период решетки, $nm$ . . . . .	0,456 [7]	[10, 13, 28, 81, 96, 134, 161]
Плотность, $g/cm^3$ :		
расчетная . . . . .	7,369	—
экспериментальная . . . . .	6,93 (пористая)	[3]
Микротвердость $HV$ [300 $mn$ (30 Г)], $Mn/m^2$ ( $кГ/мм^2$ ) . . . . .	19880 (1988) [154]	[96, 105]
Хрупкость . . . . .	—	[79]
Температура плавления, $^{\circ}C$	$2980 \pm 50$ [4]	[3, 10]
Теплопроводность, $вт/(м \cdot$ $\cdot \cdot \text{град})$ [ $кал/(см \cdot сек \cdot$ $\cdot \text{град})$ ] . . . . .	16,8 (0,04)	[40]
Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	6,06	[134]
Термодинамические дан- ные — $\Delta H_{298}$ , $кдж/моль$ ( $ккал/моль$ ) . . . . .	366,6 (87,3) [155]	[87, 109—112, 114, 154, 156—158]
Удельное электросопротив- ление, $мком \cdot см$ . . . . .	21,1 [127]	[3, 4, 40, 115, 116]
Сверхпроводимость на $1^{\circ}K$	9,05 [119]	[120, 121, 159]
Постоянная Холла . . . . .	-1,42	[127]
Электронная эмиссия . . . . .	—	[122, 160]
Магнитная проницаемость	+0,6 [123]	[162]
Структура . . . . .	—	[10, 13]

## 3. Нитрид гафния

## Получение

Подобно нитриду циркония, нитрид гафния можно получать прокаливанием смеси окись гафния — уголь в атмосфере азота или нагревом металлического гафния

или гидрида гафния в атмосфере азота или аммиака.

Так, Г. Гёмфри [12] получил  $\text{HfN}$  путем азотирования гафния азотом при  $1400\text{—}1500^\circ\text{C}$ .

Х. Новотный, Ф. Бенезовский и Е. Руди [13] использовали в качестве исходного продукта гидрид гафния и азотировали его в несколько стадий. Р. Эдварс и Г. Маллой [163] изучали кинетику азотирования компактного гафния при  $880\text{—}1030^\circ\text{C}$  и наблюдали прочно прилипающие золотисто-желтые пленки  $\text{HfN}$ .

Нитрид гафния может быть получен в таких же условиях, как и нитрид циркония, методом наращивания. Продукт, выделенный А. Ван Аркелем и Ж. де Боером [29], обладал металлическими свойствами. И. Кэмпбелл и др. [33] приводят температуры выделения  $1100\text{—}2700^\circ\text{C}$ .

### Система гафний — азот

Диаграмма состояния системы гафний — азот, по-видимому, должна быть весьма сходной с диаграммой системы цирконий — азот (см. стр. 239).

### Свойства

Нитрид гафния  $\text{HfN}$  с 7,3% N обладает золотисто-желтой окраской [29, 163]. По химическим свойствам он должен быть сходен с  $\text{ZrN}$ . При нагреве в водороде он устойчив до наиболее высоких температур [130].

Остальные свойства нитрида гафния приведены в табл. 24.

## 4. Нитрид ванадия

### Получение

Получение нитрида ванадия путем прокаливании смеси окись ванадия — углерод в токе азота связано с трудностями, так как нитрид в присутствии углерода переходит в карбид уже при температурах примерно  $1200^\circ\text{C}$ . Тем не менее Е. Фридриху и Л. Зиттигу [3] удалось путем нагрева смеси из 1 части  $\text{V}_2\text{O}_3$  и 3 частей сажи в молибденовой лодочке в печи с фарфоровой трубой при

## Свойства нитрида гафния (7,3% N)

Свойства	Данные	Литература
Решетка . . . . .	Кубическая гра- нецентрирован- ная $B1$	[11]
Период решетки, $\text{нм}$ . . . . .	4,51 [11]	[13, 163]
Плотность, $\text{г/см}^3$ :		
расчетная . . . . .	13,94	[163, 164]
экспериментальная . . . . .	13,84	[107]
Микротвердость $HV$ [500 $\text{мн}$ (50 Г)], $\text{Мн/м}^2$ ( $\text{кГ/мм}^2$ ) . . . . .	>20000 (> 2000)	—
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	$\sim 2700$	—
Термодинамические дан- ные — $\Delta H_{298}$ , $\text{кдж/моль}$ ( $\text{ккал/моль}$ ) . . . . .	370,4 (88,2) [12]	[107, 110]
Удельное электросопротив- ление, $\text{мком} \cdot \text{см}$ . . . . .	<26	—
Электронная эмиссия . . .	—	[160, 169]

1200° С в чистом азоте получить продукт с 78,3% V, 21,1% N и 0,5% SiO<sub>2</sub> (теоретический состав VN: 78,45% V, 21,55% N).

В некоторых работах описано препаративное получение нитрида ванадия путем нагрева VOCl<sub>3</sub> или V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в токе аммиака.

В. Эпельбаум и др. [167] получали VN путем взаимодействия ванадата аммония с NH<sub>3</sub> или со смесью N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> при 900—1100 или 600—1400° С. Этот же метод был использован Л. Фостером [8] и Х. Ганом [14] при получении препаратов высокой чистоты для проведения исследования в системе V—N. NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> нагревали в течение нескольких часов при 900—1000° С в токе тщательно высушенного аммиака. Препараты обладали в точности стехиометрическим составом. Х. Ган [14], а также П. Дувец и Ф. Оделл [7] азотировали, кроме того, в токе азота наиболее мелкозернистый порошок ванадия (99,7% V) [13]. С целью получения продуктов с меньшим содержанием азота Х. Ган нагревал прессованные смеси VN с

порошком металлического ванадия в запаянных кварцевых трубках в течение 24 ч при 1000—1100° С.

Согласно К. Моерсу [32], нитрид ванадия можно выделить на вольфрамовой проволоке методом наращивания из газовой смеси  $VCl_4-N_2-H_2$  при 1400—1600° С. Мелкокристаллическое отложение обладает коричнево-серым цветом. И. Кэмпбелл и др. [33] сообщают, что выделение пленок нитрида ванадия из газовой смеси хлористый ванадий — азот — водород следует проводить при температурах 1500—1570° С. Согласно данным [168], температуры выделения лежат в пределах 1500—1570° С.

В азотированных ванадиевых сталях можно было обнаружить под микроскопом частицы VN.

### Система ванадий — азот

В системе ванадий — азот существует полученное многочисленными исследователями соединение VN со структурой внедрения и, по-видимому, широкой областью гомогенности. Существование богатых азотом продуктов с формулой  $VN_2$ , которые, якобы, были обнаружены Х. Роскоэ [170] и Е. Урлаубом [165], маловероятно. Е. Урлауб [165], В. Мутман и др. [166] также упоминают о низших нитридах с формулами  $V_2N$  и  $V_3N$ . Эти соединения, однако, не были более точно подтверждены [171]. В. Ростокер и А. Ямамото [172] обнаружили в одном ванадиевом сплаве с 5% N тетрагональный нитрид, содержащий большое количество металла.

Х. Гану [14] удалось на основе рентгеноанализа тщательно приготовленных препаратов нитрида ванадия с различным содержанием азота выявить две хорошо различимые фазы — кубический гранцентрированный нитрид VN и гексагональный нитрид с меньшим содержанием азота (21,5% N), соответствующий примерно формуле  $V_3N$ . Кубический нитрид VN ( $\gamma$ -фаза) обладает широкой областью гомогенности, простирающейся от  $VN_{1,0}$  до  $VN_{0,71}$  (21,5 до 16,4% N). С уменьшением содержания азота период решетки также уменьшается. Начиная с 16,4% N, наряду с кубической фазой появляется вторая гексагональная  $\beta$ -фаза с плотноупакованной решеткой, обладающая структурой внедрения и широкой областью гомогенности. Двухфазная область ( $\beta + \gamma$ ) про-

стирается до  $VN_{0,43}$  (10,5% N). Между  $VN_{0,43}$  и  $VN_{0,37}$  (10,5—9,3% N) соответственно формулам  $V_2N$  и  $V_3N$  существует только гексагональная фаза. Период решетки этой фазы изменяется с изменением содержания азота. Начиная с  $VN_{0,37}$  (9,3% N), существует двухфазная область металлический ванадий ( $\alpha$ -фаза) + гексагональный нитрид. Азот почти нерастворим в металлической фазе.

Кинетику взаимодействия ванадия с азотом и аммиаком изучали многие исследователи [14, 179—183].

## Свойства

Нитрид ванадия VN, содержащий 21,5% N — в чистом виде порошок серо-коричневого цвета с фиолетовым оттенком. Х. Ган [14] указывает, что препараты с большим содержанием азота представляют собой металлические порошки бронзового цвета. При более низком содержании азота окраска переходит в стальную, серую. Нитрид ванадия нерастворим в соляной и серной кислотах и растворим в азотной кислоте. При длительном кипячении в концентрированной серной кислоте нитрид медленно переходит в раствор с выделением азота. Едкие щелочи разлагают нитрид с интенсивным выделением аммиака. Согласно Х. Гану, гексагональная фаза ( $V_{2-3}N$ ,  $V_3N$ ) менее устойчива химически, чем кубический нитрид VN.

Остальные данные по свойствам нитрида ванадия приведены в табл. 25.

## 5. Нитрид ниобия

### Получение

В ряде ранее опубликованных работ [184—189] описано получение нитрида ниобия неопределенного состава.

Мононитрид ниобия можно получать путем прокаливании смеси окись ниобия — углерод в токе азота. Е. Фридерих и Л. Зиттинг [3] восстанавливали  $Nb_2O_5$  в водороде до  $Nb_2O_3$  и превращали его обработкой азотом в присутствии углерода в нитрид с 87% Nb и 12,8% N (теоретически NbN содержит 87% Nb и 13% N). NbN можно получить также азотированием порошка металлического

## Свойства нитридов ванадия

Свойства	V <sub>2-3</sub> N(12,0—8,4% N)		VN (21,5% N)	
	данные	литература	данные	литература
Решетка . . . . .	Гексагональная (тетрагональная)	[14] [172]	Кубическая гранецентрированная B1	[81]
Период решетки, <i>нм</i>	$a = 0,2835$ [14] $c = 0,4541$	[172]	0,4126 [14]	[7, 13, 19, 81, 98, 167, 172, 173]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> :				
расчетная . . . . .	5,987	[14]	5,102 [14]	[3, 81]
экспериментальная	5,967	—	6,040	—
Твердость . . . . .	—	—	—	[173]
Температура плавления, °C . . . . .	—	—	2050 [3] (разлагается)	[174]
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	—	—	252 (60,0) [87]	[109, 111, 175—177]
Удельное электросопротивление, <i>мком · см</i> . . . . .	—	—	85,9 [4]	[3, 118, 127]
Сверхпроводимость на 1° K . . . . .	—	—	7,5 [119]	[120, 121]
Постоянная Холла . . . . .	—	—	+0,42	[127]
Электронная эмиссия . . . . .	—	—	—	[118]
Рентгеновский спектр . . . . .	—	—	—	[178]
Структура . . . . .	—	—	—	[172]

ниобия азотом [7, 13, 190]. Так, Г. Брауэр с сотр. [16, 191, 192] получали нитриды азотированием ниобиевой жести, а также порошка чистого ниобия или гидрида ниобия азотом при температурах 1250—1300°С, а в некоторых случаях — аммиаком при 800—1100°С. Нитрид Nb<sub>2</sub>N был получен путем взаимодействия NbN + Nb при 1700°С [15]. Аналогичным образом работали Р. Эллиот и С. Комьяти [17], которые, однако, подвергали дуговой

плавке пробы с небольшим содержанием азота. Х. Рёнгер [193] получал нитриды ниобия (предпочтительно NbN) взаимодействием с азотом под давлением  $0,02—4,2 \text{ Мн/м}^2$  ( $0,2—42 \text{ ат}$ ) и при температурах  $1300—1600^\circ \text{С}$ .

Н. Шёнберг [19] в качестве исходного продукта использовал порошок ниобия; он, однако, азотировал его аммиаком при  $700—1000^\circ \text{С}$ . Длительность азотирования была при этом меньше, чем при обработке азотом. А. Септье, М. Гауцит и П. Барух [194] азотировали ниобиевую проволоку при  $1400^\circ \text{С}$  аммиаком и получали при этом пленки NbN.

Согласно данным [168], NbN можно получить также путем выделения из газовой фазы при температуре  $1350^\circ \text{С}$ . В наращенных слоях, образующихся на поверхности ниобия, при обработке смесью  $\text{BCl}_3—\text{H}_2—\text{N}_2$  в температурном интервале  $800—1200^\circ \text{С}$  можно обнаружить рентгеновским анализом только NbN или  $\text{Nb}_2\text{N}$ . Если в газовой фазе имеется аммиак, то образуется лишь  $\text{NbN}_2^*$  [195].

Е. Гульбрансен и К. Эндрю [196] изучали процесс взаимодействия азота с ниобием при температурах  $500—850^\circ \text{С}$  в зависимости от длительности и давления.

### Система ниобий — азот

Ранее полученные данные [166, 202, 203] о фазах в этой системе уточнены и пополнены современными исследованиями Г. Брауэра и др. [15, 191, 197], а также Н. Шёнберга [19]. Некоторое расхождение между данными некоторых исследователей было объяснено Р. Эссельборном и Г. Брауэром [192]. Эти исследователи повторили свои эксперименты и некоторые работы других авторов, варьируя исходные продукты и условия азотирования. Система очень сложная. Наряду с твердым раствором азота в металлическом ниобии (кубическая объемноцентрированная  $\alpha$ -фаза Nb— $\text{NbN}_{0,025}$  [6—8, а также 86, 90, 142—150], имеется пять фаз нитрида ниобия, обладающих более или менее широкими областями гомогенности.

Сюда относятся: гексагональная  $\beta$ -фаза ( $\text{NbN}_{0,4}—\text{NbN}_{0,5}$ ), тетрагональная  $\gamma$ -фаза ( $\text{NbN}_{0,75}—\text{NbN}_{0,85}$ , гекса-

\* В подлиннике опечатка « $\text{NbV}_2$ ». — Прим. перев.

гональная  $\delta$ -фаза ( $\text{NbN}_{0,97}$ — $\text{NbN}_{0,98}$ ) со структурой антиникельарсенида, кубическая  $\delta$ -фаза ( $\text{NbN}_{0,88}$ — $\text{NbN}_{0,98}$ ) со структурой каменной соли и гексагональная  $\epsilon$ -фаза ( $\text{NbN}_{1,01}$ ).

При температуре выше  $1400^\circ\text{C}$  устойчивы только фазы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ ; ниже  $1320^\circ\text{C}$  могут существовать только фазы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\epsilon$ . Фаза  $\delta'$  неустойчива во всем изученном температурном интервале.

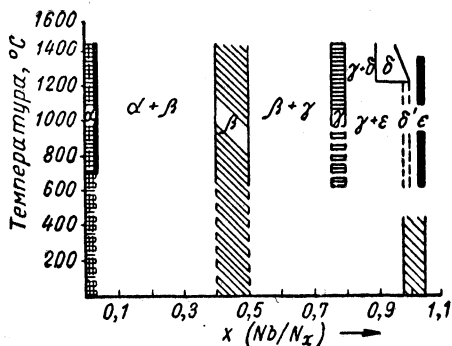


Рис. 44. Фазы в системе Nb—N

Специалисту по твердым сплавам при проведении работ с нитридом ниобия в области спекания с кобальтом приходится иметь дело с тремя фазами: устойчивым субнитридом  $\text{Nb}_2\text{N}$  ( $\beta$ ), а также с обеими высокотемпературными фазами  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  ( $\gamma$ ) и главным образом с кубическим  $\text{NbN}$  ( $\delta$ ). Этот последний способен образовывать устойчивые твердые растворы с другими кубическими карбидами и нитридами типа  $B1$ . Реже имеют дело с низкотемпературными фазами (с неустойчивой гексагональной  $\delta'$ -фазой и сверхструктурой —  $\epsilon$ -фазой).

Примерная диаграмма состояния системы ниобий — азот при температурах ниже  $1400^\circ\text{C}$  и при давлении азота, равном  $0,1 \text{ Мн/м}^2$  ( $760 \text{ мм рт. ст.}$ ), показана на рис. 44.

У твердых растворов нитрид — нитрид и карбид — нитрид при необходимых для образования твердых растворов высоких температурах возникает главным образом  $\delta$ -фаза, а при выделении азота в некоторых случаях —  $\gamma$ -фаза.



Рис. 45 дает представление о взаимном превращении различных нитридов ниобия в температурном интервале 1200—1400°С при соответствующем выделении и поглощении азота [192].

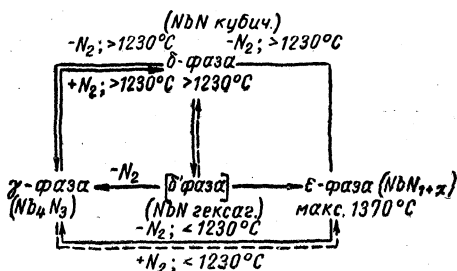


Рис. 45. Схема превращения нитрида ниобия

Аналогичные явления могут возникнуть также и у нитридных систем с фазами, чувствительными к температуре и давлению азота, например у нитридов металлов группы VIa, богатых азотом.

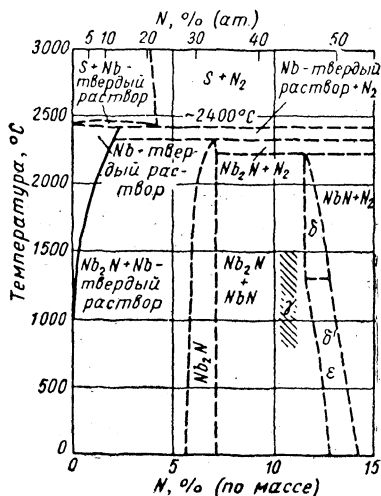


Рис. 46. Диаграмма состояния системы Nb—N

Р. Эллиот и С. Комьяти [17] путем спекания и плавления соответствующих проб вновь изучили систему Nb—N до соединения NbN и до точки плавления ниобия. При плавлении ниобия в атмосфере азота и при плавлении неустойчивых распадающихся нитридов неизменно получается литой сплав примерно с 3% N. Растворимость азота в ниобии сильно зависит от температуры; при 1200°С она составляет около 0,25% (по массе), а при 2400°С — около 2,5% (по массе).

Существование най-

Свойства нитридов ниобия  $Nb_2N$  и  $NbN$ 

Свойства	$Nb_2N$ (7,02% N)		$NbN$ (13,1% N)	
	данные	литература	данные	литература
Решетка . . . . .	Гексагональная $d \cdot g L' 3$ [15]	[191, 203]	Кубическая грани- центрированная) [15] $B1$	[191]
Период решетки, $nm$	$a = 0,3058$ [15] $c = 0,4961$	[16, 17, 19, 191, 192, 201, 202, 205]	0,4375 [191]	[7, 13, 15, 16, 17, 19, 81, 190—192, 197, 201, 203, 205]
Плотность, $g/cm^3$ :				
расчетная . . . .	8,31	[15, 19]	8,47	3,192
экспериментальная	8,33 [191]	1	8,2 [191]	[3,192]
Микротвердость $HV$ , $Мн/м^2$ ( $кГ/мм^2$ ) .	Как у $Nb_2C$	—	—	[198]
Температура плавления, $^{\circ}C$ . . . . .	—	[17]	Разлагается при 2300 $^{\circ}C$	[3,17]

Свойства	Nb <sub>2</sub> N (7,02% N)		NbN (13,1% N)	
	данные	литература	данные	литература
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , кДж/моль (ккал/моль) . . . . .	256,6 (61,1)	—	228 (56,8) [155]	[94, 107, 207, 208]
Удельное электросо- противление, мком· · см . . . . .	—	[205]	60 [127]	[3, 198, 205]
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	≤ 9,5 [190]	[121, 205, 209, 210]	15,2 [190]	[118, 119, 121, 159, 194, 205, 210—217]
Постоянная Холла .	—	—	—0,13	[127]
Электронная эмиссия	—	—	—	[118, 217]
Структура . . . . .	—	[205, 217]	—	[17, 194, 198, 205, 217]

денных Г. Брауэром фаз  $Nb_2N(\beta)$ ,  $Nb_4N_3(\gamma)$ , гексагонального  $\epsilon-NbN$  и далее кубического  $NbN(\delta)$  было подтверждено. Найденная Г. Брауэром, а также Н. Шёнбергом неустойчивая гексагональная  $\delta$ -фаза не была обнаружена. Р. Эллиот и С. Комьяти составили примерную диаграмму состояния при давлении  $0,1 \text{ Мн/м}^2$  (1 ат). Эта диаграмма близ состава  $NbN$  упрощает решение некоторых вопросов или же разъясняет их полностью (рис. 46). Согласно данным Г. Брауэра, область кубического  $NbN$  должна сужаться кверху, а область гексагонального  $NbN$  — книзу. Области существования неустойчивых фаз  $\gamma$  и  $\delta$ , из которых последняя склонна к распаду на  $\gamma$  и  $\epsilon$ , по-видимому, не были учтены.

### Свойства

Нитрид ниобия  $NbN$  с 13,1% N представляет собой порошок, окрашенный в светло-серый цвет с желтоватым оттенком. В соляной, азотной и серной кислотах он нерастворим даже при кипячении [97]. При нагреве в воздухе он окисляется с выделением азота до ниобиевой кислоты. При нагреве с натронной известью или при кипячении с концентрированными едкими щелочами выделяется аммиак.  $Nb_2N$  воздействию кислот не подвергается. При его нагреве с концентрированными щелочами выделяется чистый азот.

$NbN$  при нагреве в водороде устойчив до наиболее высоких температур [130].

Таблица 27

#### Структурные характеристики $\gamma$ -, $\delta'$ - и $\epsilon$ -нитридов

Нитридная фаза	Решетка	Параметр решетки <i>нм</i>	Литература
$Nb_4 N_3 (\gamma)$	Тетрагональная [21, 191, 192]; деформированная NaCl-тип	$a = 0,4376$ [191] $c = 0,4311$	[21, 192, 197]
$NbN (\delta')$	Гексагональная [21, 191, 192]; анти NiAs-тип	$a = 0,2961$ $c = 0,5536$ [192]	[21, 191, 202]
$NbN_{1,02} (\epsilon)$	Гексагональная [21, 191, 192]	$a = 0,2953$ $c = 1,1249$ [192]	[21, 191]

Остальные свойства нитрида ниобия  $Nb_2N$  и  $NbN$  приведены в табл. 26. Данные рентгеноанализа фаз  $\gamma$ ,  $\delta'$  и  $\epsilon$  приведены в табл. 27. Остальные свойства этих фаз либо вовсе не определяли, либо определяли недостаточно точно.

## 6. Нитрид тантала

### Получение

При прокаливании некоторого количества  $Ta_2O_5$  с соответствующим количеством углерода в атмосфере азота получается продукт, сильно загрязненный углеродом. Он содержал [3] 6,99% N (теоретически для  $TaN$  7,19% N). Нитриды состава  $Ta_3N_5$  и  $TaN_2$  были получены А. Джולי [218], а также В. Мутманном и др. [166]. В настоящее время, однако, представляется несомненным, что нитридов с большим содержанием азота, как  $TaN$ , не существует.

Нитриды тантала высокой чистоты получают путем нагрева танталового порошка в азоте высокой чистоты уже при 1100—1200°С [8, 13, 190]. Г. Брауэр и др. [18, 20] для изучения системы получали нитрид тантала путем азотирования порошка металлического тантала или гидрида тантала и азота при 1400°С. Н. Шёнберг [19] азотировал танталовый порошок аммиаком при 700—1100°С.

Поглощение азота танталовой проволокой с точки зрения изменения свойств было изучено Е. Гебхардтом, Х. Сегхеци и В. Дюршнабелем [219]. При длительном пропускании газа можно было обнаружить в структуре выделения нитрида тантала [220].

П. Чиотти [6] пытался получить  $TaN$ , пропуская  $NH_3$  над порошком металлического тантала при 900°С. При этом, однако, не было получено продуктов, которые содержали бы свыше 6,12% N. При нагреве продуктов реакции в вакууме до 2000°С образовывался гексагональный нитрид с 3,6% N, соответствующий формуле  $Ta_2N$ . Из этого  $Ta_2N$  путем прессования и спекания в высоком вакууме можно было изготавливать фасонные изделия.

Выделение нитрида тантала из газовой смеси  $TaCl_5N_2$  и  $H_2$  упоминается А. Ван Аркелем и Ж. де Боером [29] в их описании процесса выделения из газовой фазы. Со-

гласно К. Моерсу [32], выделение затруднено, так как в присутствии водорода выпадает металлический тантал. Лучшие результаты дают пропускание чистого азота и нагрев нити до высоких температур — примерно 2500—2800° С. Получение монокристаллического осадка связано с трудностями. Пленки из нитрида тантала можно получать простым нагревом танталовой проволоки в азоте [221], как это было опробовано И. Кэмпбеллом и др. [33].

Данные по скорости диффузии азота в тантале и энергии активации процесса проводятся Г. В. Самсоновым и В. П. Латышевой [71]. Кинетику взаимодействия тантала с азотом изучали Е. Гульбрансен и К. Эндрю [196].

### Система тантал — азот

Можно сказать с уверенностью, что в системе тантал — азот существует соединение  $TaN$  с плотноупакованной решеткой<sup>1</sup>. Существование соединений  $Ta_2N$  [203],  $Ta_3N$  [32] и  $TaN_2$  [166, 218] до настоящего времени ясно не доказано.  $Ta_3N$  должно соответствовать нижней границе существования  $Ta_2N$ . Недавно П. Чиотти [6] показал, что при высоких температурах  $TaN$  переходит в  $Ta_2N$  с выделением азота.

Г. Брауэр и К. Х. Цапп [222] изучали систему  $Ta-N$  по появляющимся фазам. Увеличивая период решетки, тантал растворяет азот до состава  $TaN_{0,03}$ . Н. Шёнберг [19] в качестве верхней границы фазы называет  $TaN_{0,05}$ . Е. Гебгарт с сотрудниками [219] получили на азотированной танталовой проволоке аналогичные результаты [220]. Согласно данным [222], образуются нитридные фазы  $Ta_2N$  с гексагональной решеткой и областью существования  $TaN_{0,4-0,5}$ , а также гексагональная фаза  $TaN$ , область существования которой невелика. Н. Шёнберг [19] обнаружил в образцах, азотированных аммиаком, в интервале  $TaN_{0,8-0,9}$  еще одну гексагональную фазу. По-видимому, речь идет о тройном соединении, стабилизированном кислородом.

Г. Брауэру и Р. Лессеру [16] удалось подтвердить существование в системе  $Ta-N$  ранее обнаруженных соединений ( $Ta_2N$ ,  $TaN$ ).

<sup>1</sup> Недавно путем синтеза при высоком давлении удалось стабилизировать кубическую гранецентрированную модификацию.

Нитрид тантала  $TaN$ , содержащий 7,19% N, получается обычно в виде порошка от матово-серого цвета до сизого. Спеченные штабики хрупки и характеризуются изломом сизого цвета. При высоких температурах, однако, они так же мягки и пластичны, как проволока с осажденным из газовой фазы нитридом тантала. При этом обнаружено, что плотно спеченные фасонные изделия из карбидов и нитридов в температурном интервале 2000—2500°С слабо поддаются деформированию. Спеченные штабики при этих температурах можно изгибать, а изделия цилиндрической формы подвергать легкой высадке без трещинообразования.

В отличие от нитридов остальных металлов групп IVa и Va, нитрид тантала кристаллизуется в гексагональной системе с плотной упаковкой (предположительно типа вурдит, как  $\delta'$ -NbN) NbN, как известно, существует в виде кубической высокотемпературной модификации ( $\delta$ ), которая обладает хорошей взаимной растворимостью с остальными кубическими нитридами и карбидами типа B1. Гексагональный нитрид тантала, по-видимому, подобно WC, может переходить при высоких температурах или при большем давлении в материал с кубической решеткой; это приводит к интенсивному образованию твердых растворов и даже к появлению непрерывных рядов твердых растворов с нитридами и карбидами типа B1 (см. стр. 283 и сноску на стр. 271).

В отношении разбавленной серной кислоты нитрид тантала относительно устойчив [96, 97]. При нагреве в водороде он не устойчив [130]. Взаимодействие  $TaN$  с промышленными газами изучал О. Боос [114].

Остальные данные по свойствам нитридов тантала приведены в табл. 28.

## 7. Нитрид хрома

### Получение

Соединения хрома с азотом представляют интерес, поскольку азот сильно влияет на точку плавления хрома, а также на температуру затвердевания и точки превращения сплавов с большим содержанием хрома [225,

## Свойства нитридов тантала

Свойства	Ta <sub>2</sub> N (3,7% N)		TaN (7,19% N)	
	данные	литература	данные	литература
Решетка . . . . .	Гексагональная $d \cdot g L' 3$	[222]	Гексагональная кубическая B1	[28]
Период решетки, нм	$a = 0,3048$ $c = 0,4917$ [222]	[19, 219, 220]	$a = 0,5191$ [222] $c = 0,2906$	[13, 16, 19, 28, 77, 219, 222]
Плотность, г/см <sup>3</sup> :				
расчетная . . . . .	15,86	[222]	14,36 [222]	[3]
экспериментальная	15,46	—	13,8	—
Микротвердость HV, Мн/м <sup>2</sup> (кГ/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	~30000 (3000)	[219]	32360 (3236) [96]	[219]
Температура плавления, °C . . . . .	~3000	—	3090±50	[4]
Термодинамические свойства — $\Delta H_{298}$ , кдж/моль (ккал/моль) . . . . .	283,7 (64,7)	[206]	59,0 [155]	[87, 107, 109, 111, 114, 185, 208]
Удельное электросо- противление мком· ·см . . . . .	—	—	135 [4]	[116, 118, 126, 127, 221]
Сверхпроводимость на 1° К . . . . .	9,5	[121]	≤1,88 [121] —0,41 [126]	[190]
Постоянная Холла . . . . .	—	—	—	—
Электронная эмиссия	—	—	—	[118, 160]
Структура . . . . .	—	[219, 220]	—	[219, 224]



226]. Азотирование хромистых сталей и значение, которое имеют нитриды хрома, ванадия, титана и тантала, уже давно привели к интенсивным исследованиям образования нитридов путем взаимодействия компонентов.

Согласно многочисленным литературным данным [227—232], можно получить сильно загрязненные нитриды хрома путем взаимодействия  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  с аммиаком, а также с нитридами щелочных или щелочно-земельных металлов.

Ф. Бриглеб и А. Гейтер [233] получали чистые препараты, пропуская аммиак над хромом при температуре около  $1400^\circ\text{C}$ . Не полностью азотированные части продукта выщелачивали соляной кислотой. Образовавшийся нитрид содержал 78,9% Cr, т. е. представлял собой практически чистый  $\text{CrN}$  (теоретически 78,8% Cr). Такой же нитрид получил Х. Фере [234] путем умеренного прокаливания пирофорного хромового порошка в атмосфере аммиака. Г. Гендерсон и Дж. Галлетэй [235] утверждают, что они получили азотированием хрома в аммиаке нитрид  $\text{Cr}_3\text{N}_2$  (15,22% N).

Согласно Е. Урлаубу [230], этот же продукт должен образоваться при сильном прокаливании нитрида хрома. Р. Бликс [20] для изучения системы получал препараты путем обработки хрома высокой чистоты аммиаком при  $800^\circ\text{C}$  с последующей гомогенизацией в вакууме при  $1100\text{—}1300^\circ\text{C}$ .

Чтобы определить теплоту образования, Б. Нейман, Ц. Крёгер и Х. Геблер [236] подвергли чистый электролитический хром и полученный из хромовой амальгамы пирофорный хромовый порошок воздействию азота при  $600\text{—}900^\circ\text{C}$  под давлением; при этом получался продукт состава  $\text{CrN}$ . А. Зейбольт и Р. Ориани [237], а также Д. Каплан с сотр. [238] изучили термодинамику азотирования хрома до образования  $\text{Cr}_2\text{N}$  и определили границы растворимости.

При азотировании или карбоазотировании хрома образуются пленки из  $\text{Cr}_2\text{N}$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  [239—243], а при азотировании порошка феррохрома — преимущественно  $\text{CrN}$  [244]. Е. Ольсон и др. [245] получили нитридные пленки на хrome и на сплавах хром — титан путем азотирования аммиаком и определили их электропроводность. Пленки из нитрида хрома благодаря своей твер-

дости могут защитить от износа хром и хромсодержащие сплавы [246, 247].

В материалах, выделенных из хромистых сталей и сплавов нагревательных элементов, многочисленным исследователям удалось обнаружить нитриды хрома [34, 35, 248—254].

Р. Кислинг и И. Лиу [253] описывают процесс образования  $\text{Cr}_2\text{N}$  и  $\text{CrN}$  при взаимодействии бориды хрома с  $\text{NH}_3$ . При  $735^\circ\text{C}$  получается только  $\text{CrN}$ , между  $800$  и  $1100^\circ\text{C}$   $\text{CrN}$  и  $\text{Cr}_2\text{N}$  и при  $1180^\circ\text{C}$  только  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

## Система хром — азот

Многочисленные исследователи пытались на основе физико-химических измерений (определения упругости диссоциации, измерения электропроводности) изучить систему хром — азот. Следует указать на критические сопоставления М. Хансена [254] и на некоторые другие работы [85, 255—258].

Р. Бликс [20] изучал рентгенографически сплавы хром — азот. Согласно рентгеновскому анализу, растворимость азота в хrome ( $\alpha$ ) может быть лишь незначительной. По данным Р. Брикка и Дж. Криви [259], жидкий хром при давлении  $1 \text{ Мн/м}^2$  ( $1 \text{ ат}$ ) растворяет 4% (по массе) N. Температурная зависимость растворимости азота в твердом хrome была в дальнейшем изучена авторами работ [260], а также [237].

Согласно Р. Бликсу [20], существуют две промежуточные фазы:  $\text{Cr}_2\text{N}$  и  $\text{CrN}$ . Промежуточная фаза ( $\beta$ ) с гексагональной плотноупакованной решеткой, соответствующая формуле  $\text{Cr}_2\text{N}$ , возникает между 11,3 и 11,9% N [соответственно 32—33,3% (ат.) N]; по данным С. Эриксона [261] — между 9,3 и 11,9% N. Атомы азота при этом произвольно внедрены в гексагональную плотноупакованную решетку хрома. Соединение  $\text{CrN}$  с 21,7% N ( $\gamma$ -фаза) обладает кубической решеткой (по типу каменной соли). Предполагавшийся авторами [235]  $\text{Cr}_3\text{N}_2$  не существует.

## Свойства

Нитриды хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$  (11,9% N) и  $\text{CrN}$  (21,2% N) представляют собой порошки серого цвета, весьма устойчивые против кислот.

## Свойства нитридов хрома

Свойства	Cr <sub>2</sub> N (11,8% N)		CrN (21,2% N)	
	данные	литература	данные	литература
Решетка . . . . .	Гексагональная $d \cdot gL^3$	[20]	Кубическая грани- центрированная B1	[20]
Периоды решетки, нм	$a=0,2751-0,2774$ [20] $c=0,4479-0,4438$	[34, 36, 239, 241, 243, 260, 261]	0,4148 [261]	[19, 20, 239, 243, 262, 267]
Плотность, г/см <sup>3</sup> :				
расчетная . . . . .	6,51	—	6,14	[261]
экспериментальная	—	—	6,1	
Твердость . . . . .	—	[246, 247]	—	[246, 247]
Температура плавления, °С . . . . .	Разлагается при 1500°С Cr <sub>2</sub> N→Cr	—	Разлагается при 1500°С CrN→Cr <sub>2</sub> N→Cr	—
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , кдж/моль (ккал/моль) . . . . .	129,3 (30,8) [268]	[111, 237—239, 260]	118,4 (28,2) [111]	[110, 111, 114, 177, 236, 239, 263—265]
Электропроводность	—	—	—	[85, 262]
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	—	—	—	[121]
Структура . . . . .	—	[237—239, 245, 250, 251, 269]	—	[239, 246, 251]
Спектр . . . . .	—	[243, 266]	—	[243, 266]

О. Боос [114] изучал поведение нитрида хрома в отношении промышленных газов и произвел термодинамический расчет устойчивости.

Остальные данные по свойствам нитрида хрома приведены в табл. 29.

## Применение

Нитриды хрома играют исключительно большую роль как носители твердости в азотированных сталях. В технологии твердых сплавов нитриды хрома до сих пор не приобрели какого-либо значения, если не считать пленки твердого хрома, которые при обычных условиях получения содержат азот. То же самое относится и к остальным нитридам металлов группы VIa периодической системы, распадающимся при температурах спекания твердосплавных смесей.

## 8. Нитрид молибдена

### Получение

Образование нитрида молибдена протекает еще медленнее, чем нитрида хрома. Высоких температур азотирования, увеличивающих скорость реакции, приходится, однако, избегать из-за распада нитрида.

Е. Урлауб [230], пропуская аммиак над  $\text{MoCl}_5$  или  $\text{MoO}_3$ , получал продукты, содержащие азот, А. Розенгайн и Х. Браун прокаливали  $\text{MoCl}_3$  в токе аммиака при  $340^\circ\text{C}$ . Повторно прокаленный при  $760^\circ\text{C}$  продукт содержал только молибден и азот. Ему была приписана формула  $\text{Mo}_3\text{N}_2$ . Г. Гендерсон и Дж. Галлетэй [235] обнаружили, что молибден при  $850^\circ\text{C}$  реагирует с аммиаком; при этом только незначительная часть металла переходит в нитрид. То же самое обнаружил М. Матис [271].

Г. Хэгг для изучения системы молибден — азот азотировал аммиаком порошок восстановленного молибдена высокой чистоты в печи с фарфоровой трубкой в течение 4 ч при  $275\text{—}400^\circ\text{C}$ . Таким путем были получены сплавы молибден — азот с 0,77—7,15% N. При температуре выше  $725^\circ\text{C}$  образовавшийся нитрид вновь диссо-

цирует. Более высокие концентрации азота (8,2—11,95% N) были достигнуты длительным азотированием (до 120 ч при 400°С). Аналогичным образом работали С. Гош [22] и Н. Шенберг [19]. В. И. Архаров с сотр. [269] обнаружили при азотировании молибдена аммиаком в температурном интервале 700—940°С нитрид MoN, а при температурах 950—1150°С — кубический гранецентрированный Mo<sub>2</sub>N.

В продуктах, выделяемых из хромомолибденовых сталей, можно было обнаружить Mo<sub>2</sub>N [249]. В напыленных слоях молибдена могут присутствовать нитриды молибдена, повышающие твердость.

### Система молибден — азот

Г. Хэгг [21] на основе рентгенографических исследований определил границы фаз в системе молибден — азот (рис. 47). Можно принять, что азот в молибденовой

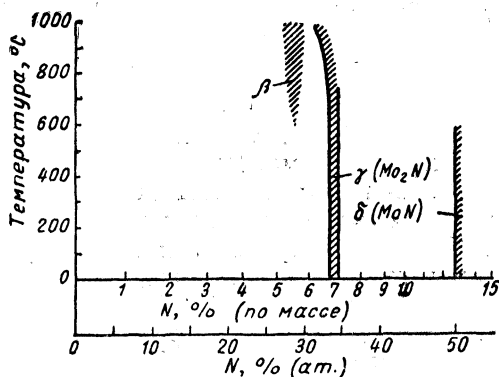


Рис. 47. Система Mo—N

фазе (α) мало растворим или почти нерастворим. Растворимость азота в молибдене недавно определили Ф. Нортон и А. Маршалл [272, 273].

По данным [274], в структуре полученного дуговой плавкой литого молибдена можно обнаружить выпадения Mo<sub>2</sub>N уже при 0,0008% N<sub>2</sub>.

Согласно Г. Хэггу, наиболее бедная азотом β-фаза, неустойчивая при комнатной температуре, лежит при

содержании азота около 28% (ат.). Она устойчива только при температуре выше 600°С и в охлажденных обычным путем препаратах не обнаруживается. Как показало изучение закаленных образцов, атомы молибдена расположены в виде гранцентрированной тетрагональной решетки [21, 22].

Следующая по содержанию азота нитридная фаза ( $\gamma$ ) обладает при температурах ниже 600—700°С узким интервалом гомогенности близ 33% (ат.) N; она, таким образом, соответствует формуле  $\text{Mo}_2\text{N}$ . При более высоких температурах область гомогенности сдвигается в сторону большего содержания молибдена. Атомы молибдена образуют кубическую гранцентрированную решетку [21, 22]. Атомы азота лежат, по-видимому, в наиболее крупных промежуточных пространствах молибденовой решетки.

Однако, согласно работам Д. Эванса и К. Джэка [275],  $\beta$ -фаза должна представлять собой тетрагональную высокотемпературную модификацию кубической  $\gamma$ -фазы с точкой превращения при 650°С, тем самым данные Г. Хэгга находят удовлетворительное объяснение [269].

Наиболее богатая азотом фаза ( $\delta$ ) существует при содержании азота, равном около 50% (ат.). Она, следовательно, соответствует формуле  $\text{MoN}$ . Атомы молибдена в ней образуют простую гексагональную решетку. Положение атомов азота не удалось определить. Структура этой фазы аналогична структуре карбида вольфрама. Н. Шенберг [19] подтвердил существование фаз, обнаруженных Г. Хэггом [21]. Однако для  $\delta$ -фазы он предположил новую структуру (гексагональную сверхструктуру с двойными длинами осей). Данных о внедренном в нитриды молибдена водороде нет. С. Гош [22] обнаружил гексагональную  $\delta$ -фазу только наряду с  $\beta$ -фазой.

## Свойства

Помимо структуры, не изучено почти ни одно свойство нитридов молибдена. Изменение прочности азотированной с поверхности молибденовой проволоки проведено П. Тюри и Ст. Краусцем [279]. Сродство азота с молибденом имеет значение для заполняемых азотом ламп и печей с молибденовыми нагревателями, защитной ат-

## Свойства нитридов молибдена

Свойства	Mo <sub>2</sub> N* (6,75% N)		MoN (12,7% N)	
	данные	литература	данные	литература
Решетка . . . . .	β—тетрагональная гранцентрирован- ная L'6 γ—кубическая гра- нецентрированная L'1	[21]	Гексагональная простая Bh [ 21]	[202—208, 277]
Периоды решетки, нм	β { a=0,4180 [21] c=0,4016 γ=0,4165 [277]	[22, 249, 275, 277, 280]	a=0,5725 [24] c=0,5608	[21, 22, 241] —
Плотность, г/см <sup>3</sup> :				
расчетная . . . . .	—	—	—	—
экспериментальная	8,04 [21]	—	8,16	[21]
Температура плавлени- я, °С . . . . .	Разлагается при t > 700°С Mo <sub>2</sub> N → Mo	[21]	Разлагается при t > 700°С MoN → Mo <sub>2</sub> N → Mo	[21]
Термодинамические данные —ΔH <sub>298</sub> , кДж/моль (ккал/моль) . . . . .	81,9 (19,5) [268]	[87, 109, 110, 278]	—	—
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	5,0 [209]	[119, 159]	12,0 [209]	[119, 199, 200]
Структура . . . . .	—	[249]	—	—

\* Фазы β и γ, по-видимому, являются аллотропическими модификациями, которые переходят друг в друга при температуре около 650°С.

мосферой которых служат азот, расщепленный аммиак или генераторный газ.

Некоторые свойства нитридов молибдена приведены в табл. 30.

## 9. Нитриды вольфрама

### Получение

Образование нитридов вольфрама при азотировании вольфрама аммиаком протекает еще медленнее, чем аналогичный процесс для молибдена. Это объясняет открытие Г. Гендерсона и Дж. Галлетэй [235], состоящее в том, что при пропускании аммиака над вольфрамом нитриды не образуются. А. Зивертс и Е. Бергнер [280] также обнаружили, что азот до  $1500^{\circ}\text{C}$  не реагирует с вольфрамовой проволокой. П. Лафитте и П. Грандодам [281] твердо установили, что вольфрам с азотом до  $900^{\circ}\text{C}$  не реагирует. С аммиаком же он реагирует уже при  $140^{\circ}\text{C}$ ; образующийся при этом нитрид при  $200^{\circ}\text{C}$  вновь восстанавливается водородом. М. Маттису [271] удалось из вольфрамового порошка и аммиака получить при  $700^{\circ}\text{C}$   $\text{W}_2\text{N}$ , который был весьма устойчив в отношении водорода при температуре до  $600^{\circ}\text{C}$ .

Дж. Лангмюр [282], а также С. Смителлс и Х. Руксби [283] обнаружили при нагреве вольфрамовой проволоки до  $2600^{\circ}\text{C}$  в атмосфере азота на стенках реакционного сосуда коричневый осадок, которому они приписали формулу  $\text{WN}_2$  (13,2% N). Согласно Г. Дэвису [284], при прокаливании вольфрамовой проволоки в атмосфере водорода с примесью аммиака уже спустя 10 мин при  $1200^{\circ}\text{C}$  создается сильное охрупчивание, которое удавалось устранить путем прокаливания в смеси  $\text{H}_2 - \text{N}_2$ . Причиной является образование  $\beta$ -нитрида ( $\text{W}_2\text{N}$ ).

А. Митташ и В. Франкенбургер [285] изучили механизм воздействия аммиака на тонкоизмельченный вольфрам. Они обнаружили, что при низких температурах ( $250-360^{\circ}\text{C}$ ) в качестве промежуточного соединения образуется вольфрамамид.

Г. Хэгг [21] для рентгенографических исследований в системе вольфрам — азот обрабатывал вольфрамовый порошок аммиаком в трубчатой печи при  $700-800^{\circ}\text{C}$ .



Несмотря на 48-и длительность реакции, максимальное содержание азота при этом составляло всего лишь 1,67% [18,2% (ат.) N], а граница гомогенности далеко не была достигнута. Аналогичным образом работал Н. Шенберг, получивший  $W_2N$ .

Согласно Дж. Нейгебауеру, А. Хегедюсу и Т. Мильнеру [286] при взаимодействии вольфрамата аммония с аммиаком образуется  $\beta$ -нитрид вольфрама. При обработке  $\beta$ -вольфрама аммиаком получается также новый нитрид формулы  $WN(\gamma)$ .

Р. Кисслинг и И. Лиу [253] при взаимодействии боридов вольфрама с аммиаком при 825—875°С обнаружили  $W_2N$  и еще одну нитридную фазу ( $\gamma$ ).

### Система вольфрам — азот

Рентгенограммы найденных Г. Хэггом [21] сплавов вольфрам — азот показывают только линии вольфрамовой фазы ( $\alpha$ ) и новой фазы ( $\beta$ ). Азот в вольфраме практически нерастворим.  $\beta$ -фаза, подобно  $\gamma$ -фазе в системе молибден — азот, обладает гранцентрированной кубической решеткой. По аналогии с системой молибден — азот следует принять, что  $\beta$ -фаза при содержании 33% (ат.) N гомогенна; это соответствует формуле  $W_2N$ . Р. Кисслинг и И. Лиу [253] обнаружили в системе  $W-N$  новую фазу ( $\gamma$ ), возникшую при температуре азотирования 825—875°С. Эта фаза кубическая и соответствует формуле  $W_2N$ .

Н. Шенбергу [19], который повторил и продолжил эксперименты Г. Хэгга [21], а также Р. Кисслинга и И. Лиу, удалось установить фазу  $W_2N$ , изоморфную  $Mo_2N$ ; кубическую  $\gamma$ -фазу он, однако, не обнаружил, но выявил гексагональную фазу  $WN$ , изоморфную  $WC$ . Данные о неизбежном внедрении кислорода или водорода (см. эксперименты А. Митташа и Ф. Франкенбургера) не приводятся. Р. Кисслингу и Л. Петерсону [289] удалось определить  $\gamma$ -фазу как оксинитрид. Упомянутый авторами [286]  $\gamma$ -нитрид  $WN$  также должен являться стабилизированным кислородным соединением.

### Свойства

Помимо структурных данных, сведений о свойствах нитрида вольфрама чрезвычайно мало (табл. 31).

## Свойства нитридов вольфрама

Свойства	W <sub>2</sub> N (3,67%N)		WN(O) (7%N)	
	данные	литература	данные	литература
Решетка . . . . .	Кубическая гранцецентриро- ванная L'1 [21]	[253, 276, 288]	Гексаго- нальная простая Bh [21]	[253, 286, 288]
Периоды решетки, нм	0,412 [21]	[253, 286]	a=0,2893 [21] c=0,2826	[286, 288]
Плотность, г/см <sup>3</sup> : расчетная . . . . .	—	—	12,12	[21]
экспериментальная	—	—	—	—
Температура плавления, °C . . . . .	Разлагает- ся при t > 700° C W <sub>2</sub> N → W	—	Разлагает- ся при t > 700° C WN → W <sub>2</sub> N → → W	—
Термодинамические данные — ΔH <sub>298</sub> , кдж/моль (ккал/моль) . . . . .	17,2 [287]	[87, 107]	—	[107]
Сверхпроводимость на 1°K	—	[121]	—	—

## Нитриды актинидов

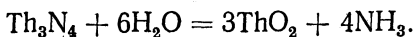
## 1. Нитрид тория

Дж. Хидениус [290] впервые упомянул о нитриде тория, образовавшемся при нагреве смеси хлорид тория — хлористый аммоний в токе хлористого водорода. Продукт реакции, порошок белого цвета, по-видимому, не был идентичен соединению Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученному позднее другими исследователями [291, 292] в виде коричневого порошка. Х. Муассан и А. Этард [291] сообщают об образовании нитрида при нагреве тория в токе аммиака. К. Матиньон [292] и В. Кольшюттер [293] наблюдали энергичную газовую абсорбцию при нагреве массы из ThO<sub>2</sub> и магния или алюминия в токе азота. В. Дюзинг и М. Хюнигер [294] обнаружили, что незначительные коли-

чества нитридов с низкой электропроводностью образуются и при разложении галоидных соединений тория на вольфрамовых ламповых нитях в атмосфере азота. Кроме того, Х. Муассан и А. Этард [291], а также К. Матиньон [292] получили путем нагрева металлического тория в азоте нитрид стехиометрического состава  $\text{Th}_3\text{N}_4$ . Быстрое охлаждение этого нитрида влечет за собой частичный распад. Р. Дандль [295] доказал существование не обнаруженного ранее кубического мононитрида  $\text{ThN}$  со структурой каменной соли и обладающего металлическим характером.

Согласно Л. Фостеру [8],  $\text{ThN}$  можно получать также путем обменного разложения  $\text{ThCl}_4$  с аммиаком или гидрида тория с аммиаком при  $1050^\circ\text{C}$ . П. Чиотти [6] обнаружил при пропускании аммиака над стружками тория кубический нитрид  $\text{ThN}$  и продукт с большим содержанием азота, примерно соответствующий формуле  $\text{Th}_2\text{N}_3$  с гексагональной структурой, неустойчивый при высоких температурах.  $\text{ThN}$  устойчив при температурах до  $2600^\circ\text{C}$ .

По данным А. Гердса и М. Маллета [312], в результате взаимодействия компактного тория с азотом высокой чистоты при температуре около  $1490^\circ\text{C}$  образуются пленки из серого  $\text{Th}_2\text{N}_3$  и золотисто-желтого  $\text{ThN}$ . Были определены скорость диффузии и энергия активации процесса, а также растворимость азота в тории при упомянутой температуре до 0,34% (по массе) N. Согласно М. Смиту и Р. Хонейкомбу [297], в структуре азотированного спеченного тория уже при незначительном содержании азота имеется  $\text{ThN}$ .  $\text{Th}_3\text{N}_4$  [301] разлагается водой по уравнению:



Согласно Г. Хэггу [302], он, однако, обладает металлическими свойствами.

Поскольку Х. Новотный, Р. Киффер и Ф. Бенезовский [303] доказали, что монокарбид урана и карбид тория обладают хорошей взаимной растворимостью, можно предположить также неограниченную взаимную растворимость между  $\text{ThN}$  и  $\text{UN}$ .

Данные по свойствам нитрида тория приведены в табл. 32.

## Свойства нитридов тория

Свойства	ThN (5,7%N)		Th <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (8,3%N)	
	данные	литература	данные	литература
Решетка . . . . .	Кубическая гранецен- трирован- ная B1	[295]	Гексаго- нальная $d \cdot gD5_2$	[295]
Периоды решетки, <i>нм</i>	0,521 [295]	[296, 297]	$a=0,387$ $c=0,616$	[295]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> : расчетная . . . . .	11,55	—	—	—
экспериментальная	—	—	—	—
Температура плавле- ния, °C . . . . .	2630±50	[295]	Разлагается при 2600° C $Th_2N_3 \rightarrow ThN$	—
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	—	—	1302 (310) [109]	[287, 298, 299]
Сверхпроводимость на 1°K . . . . .	—	[121, 223]	—	—
Структура . . . . .	—	[297, 300]	—	[300]

## 2. Нитрид урана

## Получение

Установленные авторами [293, 298, 304—307] формулы нитридов урана вызывают сомнение.

Л. Фостер [8] получил UN, обработав гидрид урана азотом при 900° C. Согласно данным Р. Рандля и др. [23], а также П. Чиотти [6], нитрид урана формулы UN получается при взаимодействии урана или гидрида урана с азотом или аммиаком. Можно также подвергать разложению в вакууме высшие нитриды урана или же заставлять взаимодействовать уран с высшими нитридами урана, затем восстанавливать высшие нитриды водородом. Авторы получали высшие нитриды урана, например U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, путем непосредственного взаимодействия урана или гидрида урана с азотом или аммиаком, а также

восстанавливая еще более высшие нитриды водородом. Нитрид формулы  $UN_2$  образовался в результате взаимодействия урана с азотом под давлением  $12,6 \text{ Мн/м}^2$  ( $126 \text{ ат}$ ).  $UN$  был получен Х. Мюллером и Х. Кноттом [308] путем взаимодействия с очищенным азотом гидрида урана при  $1000^\circ \text{C}$  или же металлического урана при  $1200^\circ \text{C}$ . Аналогичным образом проводили процесс Ч. Кемптер, Ж. Мак-Гвир и М. Надлер [309]. Согласно С. Папроцкому и его сотр. [310, 311, 321],  $UN$  образуется также при нагреве в вакууме при  $1300^\circ \text{C}$   $U_2N_3$  с распадом ( $U_2N_3$  был получен из металлического урана путем азотирования азотом при  $850^\circ \text{C}$ ).

Согласно М. Маллету и А. Гердсу [312], в результате поверхностной реакции между металлическим ураном и азотом при температурах  $780\text{—}900^\circ \text{C}$  образуются пленки, в которых рентгеноанализом можно обнаружить  $UN$ ,  $U_2N_3$  и  $UN_2$ .

Многочисленными авторами описаны включения в литом металлическом уране, выявленные металлографическим методом. Наряду с окислами и  $UC$  при этом, по-видимому, имеются  $UN$ , а также  $U(C, N)$  [313—315].

Согласно П. Чиотти, из всех трех нитридов урана при высоких температурах устойчив только  $UN$ . Из  $UN$  можно получить прессованием и в вакууме весьма жароупорные фасонные изделия.

## Система уран — азот

Система уран — азот была изучена рентгенографически Р. Рандлем с сотр. [23]. Доказать растворимость азота в уране не удалось. Наиболее бедная азотом фаза  $UN$  является кубической гранецентрированной и обладает структурой каменной соли. Следующая фаза  $U_2N_3$  является кубической объемноцентрированной и относится к типу  $M_2O_3$ . Граница фаз на богатой ураном стороне приходится строго у  $U_2N_3$ . На богатой азотом стороне наблюдается едва заметный переход в  $UN_2$  со структурой  $CaF_2$ . Во всяком случае азотирование при атмосферном давлении удается довести только до нитрида  $UN_{1,75}$ . Азотирование под давлением  $12,6 \text{ Мн/м}^2$  ( $126 \text{ ат}$ ) приводит при  $55\text{—}66\%$  (ат.)  $N$  к образованию двух фаз:  $UN$  и  $UN_2$ .  $UN_2$  трудно получаемый, а  $UN$  легко получаемый продукт. Это понятно, так как распад  $U_2N_3$  на

## Свойства нитридов урана

Свойства	UN (5,6% N)		U <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (8,1% N)		UN <sub>2</sub> (10,5% N)	
	данные	литература	данные	литература	данные	литература
Решетка . . . . .	Кубическая гранецентри- рованная B1	[23]	Гексагональ- ная <i>d·g</i> Кубическая объемноцен- трированная $a=0,369$ [316] $c=0,583$	[316] [23]	Кубическая гранецентри- рованная C1	[23, 316]
Параметры решетки, <i>нм</i>	0,489 [308]	[23, 309, 317—319]		[23, 317]	0,531 [23]	[316]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> : расчетная . . . . .	14,32 [23]	[317]	11,24 [23]	[317]	11,17	—
экспериментальная . . . . .	—	—	—	—	—	—
Твердость, <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кг/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	4550 (455) [311]	[315]	—	—	—	—
Температура плавления, °C . . . . .	2650±100 [6]	[322]	Разлагается U <sub>2</sub> N <sub>3</sub> →UN	—	Разлагается UN <sub>2</sub> →U <sub>2</sub> N <sub>3</sub> → →UN	—
Коэффициент линейного расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	7,51 [319]	[323]	—	—	—	—
Термодинамические дан- ные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	287,7 (68,5) [109]	[287, 311, 320]	—	—	—	—
Сверхпроводимость на 1°K . . . . .	—	[121]	—	—	—	—
Структура . . . . .	—	[312—315, 317, 318, 321]	—	[270, 312]	—	[311, 312]

UN+UN связан с уменьшением объема ячейки элемента на 13%. Д. Воган [316] приписывает  $U_2N_3$  гексагональную решетку (строение, изоморфное с  $Th_3N_3$ )

### Свойства

Свойства нитрида урана приведены в табл. 33.

### Применение

Согласно патентным данным<sup>1</sup>, нитрид урана состава от  $UN_{1,5}$  до  $UN_{1,75}$ , полученный путем пропускания аммиака над стружками урана при температуре около  $800^\circ C$ , пригоден для очистки азота. Нагретый до  $500—600^\circ C$  нитрид отнимает у азота весь кислород.

Может ставиться вопрос об использовании спеченных фасонных изделий из UN и порошка нержавеющей стали в качестве горючего в установках по получению атомной энергии [321, 324—327].

Образование твердых растворов между UN, UC и ThC, ThN см. на стр. 267.

## 3. Нитриды нептуния и плутония

Нитриды  $NpN$  и  $PuN$ , согласно В. Захарьязену [328], обладают кубической решеткой (типа каменной соли  $B1$ ) с периодами  $0,4897$  нм ( $NpN$ ) и  $0,4905$  нм ( $PuN$ ).  $NpN$  был получен в виде черного порошка И. Шефтом и С. Фридом [329] из  $NpH_3$  или  $NpCl_4$  путем взаимодействия с аммиаком.

Ф. Броун, Х. Оккенден и Г. Вельх [330] получили  $PuN$  в виде реактивного легко разлагаемого черного порошка путем нагрева гидрида плутония в атмосфере азота при температурах выше  $230^\circ C$ .

О возможном образовании твердых растворов  $NpN$  и  $PuN$  с моонитридами и монокарбидами урана и тория см. на стр. 286.

## Системы нитрид — нитрид

### 1. Общие сведения и получение

Нитриды металлов групп IVa и Va периодической системы до нитрида тантала обладают структурой камен-

<sup>1</sup> Патент (США) № 2487360, 1949.

ной соли (типа  $B1$ ). По аналогии с соответствующими карбидами металлов групп  $IVa$  и  $Va$  можно при расхождении в периодах решетки меньше 15% у изоморфных нитридов, учитывая, что эти нитриды устойчивы почти до точки плавления, допустить неограниченную взаимную растворимость [331]. Для неизоморфных пар нитридов с нитридом тантала по аналогии с системой  $TiC-WS$  можно предположить, что кубический нитрид растворим в гексагональном  $TaN^*$ , в то время как  $TaN$ , если и растворим в кубическом нитриде, то лишь в ограниченной мере [19].

Нитриды металлов группы  $VIa$ , по крайней мере молибдена и вольфрама, с точки зрения технологии твердых сплавов не представляют интереса, так как они легко разлагаются при высоких температурах. По этой причине они не попадают в рассматриваемую область.

Твердые растворы нитридов металлов групп  $IVa$  и  $Va$  периодической системы были получены П. Дувецом и Ф. Одедем [7] путем прокаливания в течение 2—4 ч прессованной смеси в азоте в высокочастотной печи или в печи сопротивления с угольной трубой при температурах свыше  $2000^\circ C$ . Системы, содержащие нитрид тантала, не были изучены вследствие неполной взаимной растворимости гексагонального нитрида с кубическим. Точно так же не попал в круг наблюдений  $HfN$ .

Только недавно Х. Новотным, Ф. Бенезовским и Е. Руди [13] были изучены твердые растворы гафния и тем самым заполнены пробелы в наших знаниях нитридных систем. В качестве исходных продуктов брали заранее приготовленные нитриды. Смеси их прессовали и нагревали в печи сопротивления с вольфрамовой трубой в атмосфере азота до  $2200^\circ C$  [311].

Н. Шенберг [19] в качестве исходных продуктов использовал спеченные лигатуры титана, ванадия, тантала и хрома и азотировал их аммиаком при  $650-950^\circ C$ .

---

\* Синтезом под высоким давлением получена кубическая гранцентрированная разновидность  $TaN$ . Можно принять, что эта разновидность, так же как кубический  $NbN$ , при соответствующих соотношениях давления и температуры образует непрерывный ряд твердых растворов с кубическими моонитридами металлов групп  $IVa$  и  $Va$  при условии соблюдения объемного правила.



## 2. Нитридные бинарные системы

### Нитрид титана — нитрид циркония

П. Дувец и Ф. Одедь [7] обнаружили рентгенографически на прокаленных при  $2600^{\circ}\text{C}$  прессовках полную взаимную растворимость. Периоды решетки отклоняются от прямых Вегарда в положительную сторону.

### Нитрид титана — нитрид гафния

Рентгенографически можно было обнаружить на образцах, прокаленных при  $2200^{\circ}\text{C}$ , неограниченную взаимную растворимость.

### Нитрид титана — нитрид ванадия

Смеси с 40—70% VN прокаливали при  $2425^{\circ}\text{C}$ , а остальные пробы — при  $2125^{\circ}\text{C}$ . Согласно рентгенограмме, имеет место неограниченная взаимная растворимость. Периоды решетки, согласно рис. 45, слегка отклоняются в положительную сторону от прямых Вегарда [7].

### Нитрид титана — нитрид ниобия

Смеси с содержанием нитрида ниобия до 50% нагревали при  $2550^{\circ}\text{C}$ , а прессовки с содержанием NbN свыше 50% — при  $2575^{\circ}\text{C}$ . Оба нитрида обладают неограниченной взаимной растворимостью. Периоды решетки немного отклоняются в положительную сторону от прямых Вегарда [7].

### Нитрид титана — нитрид тантала

Согласно Н. Шенбергу [19], TiN растворяет около 10% (ат.) Ta. Е. Руди<sup>1</sup> обнаружил, что при  $2100^{\circ}\text{C}$  растворяется 65% (мол.)  $\text{TaN}_{1-x}$  (см. сноску на стр. 271).

### Нитрид циркония — нитрид гафния

Образцы, нагреваемые при  $2000^{\circ}\text{C}$ , судя по ходу изменения параметров решетки, характеризуются непрерывным превращением [13].

<sup>1</sup> Rudy E. Diss., Techn. Hochschule, Wien, 1960.

## Нитрид циркония — нитрид ванадия

На образцах, подвергавшихся нагреву при  $2375^{\circ}\text{C}$ , а частично и при  $2550^{\circ}\text{C}$ , аналогично системе  $\text{ZrC} - \text{VC}$ , не удавалось обнаружить никакой заметной взаимной растворимости. Согласно данным рентгеноанализа,  $\text{VN}$  растворяет менее 1% (мол.)  $\text{ZrN}$ , а  $\text{Zr}_2\text{N}$  — около 5% (мол.) [7].

## Нитрид циркония — нитрид ниобия

Образцы нагревали при  $2550^{\circ}\text{C}$ . Температурный режим приходилось выдерживать с большой точностью, так как прессовки с 90%  $\text{NbN}$  плавятся уже при  $2600^{\circ}\text{C}$ . Согласно рентгенограмме, существует непрерывный ряд твердых растворов. Параметры решетки отклоняются слегка в положительную сторону от прямых Вегарда [7].

## Нитрид циркония — нитрид тантала

Согласно Е. Руди,  $\text{ZrN}$  растворяет при  $2100^{\circ}\text{C}$  около 40% (мол.)  $\text{TaN}$  (см. сноску на стр. 271).

## Нитрид гафния — нитрид ванадия

По объемному соотношению можно ожидать только ограниченную взаимную растворимость. В действительности, однако,  $\text{HfN}$  растворяет при  $1600^{\circ}\text{C}$  около 40% (мол.)  $\text{VN}$ , а  $\text{VN}$  также поглощает немного  $\text{HfN}$  [13]. Растворимость выражена яснее, чем в системе  $\text{HfC} - \text{VC}$  (см. стр. 152).

## Нитрид гафния — нитрид ниобия

Несмотря на то что объемное условие хорошо выполнено, на образцах, которые подвергали длительному нагреву при  $1900^{\circ}\text{C}$ , рентгеноанализом не обнаружено никакого изменения параметров решетки исходных компонентов [13]. Вполне возможно, что присутствие некоторого количества кислорода тормозит образование твердого раствора.

## Нитрид гафния — нитрид тантала

На образцах, полученных при  $1900^{\circ}\text{C}$ , область кубической фазы твердого раствора  $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{N}$  распространяется почти до 75 % (мол.)  $\text{TaN}$  [13] (см. также сноску на стр. 271).

## Нитрид ванадия — нитрид ниобия

Оба нитрида обладают неограниченной взаимной растворимостью [7]. Тем не менее у образцов, подвергавшихся нагреву в течение 2 ч при  $2150^{\circ}\text{C}$ , дублетное расщепление было нерезким; это, по всей вероятности, говорит о неустойчивой диффузии. При спекании образцов с 50 %  $\text{VN}$  уже при  $2225^{\circ}\text{C}$  имело место разложение. Некоторые образцы с 20 и 30 %  $\text{VN}$  еще раз нагревали при  $2400^{\circ}\text{C}$ , что, однако, не отражалось на резкости линий. Причину этого явления следовало искать в загрязнении применявшегося ванадия [13].

## Нитрид ванадия — нитрид тантала

Согласно Н. Шенбергу [19],  $\text{VN}$  растворяет около 25 % (ат.)  $\text{Ta}$  (см. сноску на стр. 271).

## Нитрид тантала — нитрид хрома

В этой системе, согласно Н. Шенбергу [19], имеется тройная фаза неизвестной структуры.  $\text{CrN}$  растворяет примерно 25 % (ат.)  $\text{Ta}$ .

## Нитрид хрома — нитрид молибдена

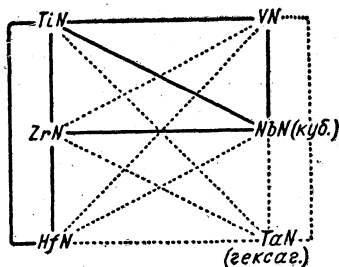
Х. Беатти и Ф. Ферснидер [332] сообщают о гексагональном двойном нитриде с формулой  $\text{CrMoN}_2$ , который был выделен из некоторых сплавов.

Если собрать вместе данные [7 и 13], то можно набросать схему взаимной растворимости нитридов металлов IVa и Va групп периодической системы (рис. 48). Сплошные линии означают непрерывные ряды твердых растворов, тогда как растворимость нитридов, соединенных пунктиром, ограничена. В системе  $\text{NbN}-\text{TaN}$  было бы особенно интересно установить, обладают ли гекса-

гональный TaN с гексагональной модификацией NbN неограниченной взаимной растворимостью и какова их

Рис. 48. Взаимная растворимость нитридов металлов IVa и Va групп периодической системы:

————— — соединения с неограниченной взаимной растворимостью; - - - - - — соединения с ограниченной взаимной растворимостью



взаимная растворимость при более высоких температурах, т. е. в области существования кубического NbN (см. стр. 247—248).

## Системы нитрид — карбид

### 1. Общие сведения и получение

С точки зрения технологии твердых сплавов известный интерес представляют только нитриды металлов групп IVa и Va периодической системы, особенно по той причине, что они в большинстве случаев являются спутниками соответствующих карбидов в обычных твердых сплавах. Например, TiC, ZrC, VC, NbC и TaC, а также твердые растворы этих карбидов часто содержат в твердом растворе до 10% нитридов. Системы из карбидов группы IVa и нитридов группы Va, карбидов группы Va и нитридов группы Va, а также карбидов группы Va и нитридов группы IVa были изучены надлежащим образом лишь в работах [4, 7]. Карбиды и нитриды групп IVa и Va до нитрида тантала включительно обладают структурой каменной соли (типа *BI*). Таким образом, можно было ожидать полной взаимной растворимости изоморфных нитридов и карбидов, тем более что незначительные расхождения в периодах решетки (исключение составляет система ZrN—HfN—VC) говорят о наличии твердого раствора. В системах, в которых участвует гексагональный нитрид тантала, а NbN переходит в твердый раствор в виде своей кубической высокотем-

пературной модификации, может иметь место лишь незначительная взаимная растворимость. При этом, так же как в системе WC—TiC, кубический компонент обладает значительной растворяющей способностью для гексагонального нитрида тантала. Напротив, нитрид тантала растворяет кубические компоненты в незначительном количестве и только лишь при высоких температурах.

Чтобы изучить строение этих сплавов, К. Агте и К. Моерс [4] подвергали частичной плавке смеси нитридов и карбидов титана и тантала в виде прессованных штабиков. П. Дувец и Ф. Одедь [7] получали твердые растворы нитридов и карбидов металлов групп IVa и Va периодической системы, спекая прессованные смеси в атмосфере азота в высокочастотной печи или в печи сопротивления с угольной трубой при очень высоких температурах (2200—2600° C), и подвергали их рентгеноанализу. Так как при температурах до 2400° C карбид циркония в азоте неустойчив, было проведено изучение этой группы систем. Система нитрид гафния — карбид гафния была изучена Х. Новотным, Ф. Бенезовским и Е. Руди [13]. Твердые растворы получали из предварительно приготовленных нитридов и карбидов путем горячего прессования и последующего нагрева при температурах до 2200° C в атмосфере азота или аргона в печи сопротивления с вольфрамовой трубой. Вопросу о давлении паров азота должно быть уделено особое внимание.

П. Дувец и Ф. Одедь не проводили исследований с гексагональным нитридом тантала в качестве компонента, так как в этом случае взаимная растворимость с другими компонентами может быть только ограниченной. Система TaC—Ta<sub>3</sub>N при температуре около 1200° C была изучена Г. Брауэром и Р. Лессером [16]. Они обнаружили интенсивное образование твердых растворов на стороне TaC.

## **2. Бинарные системы нитрид — карбид**

### **Нитрид титана — карбид титана**

Кристаллизующийся в кубической системе так называемый «доменный кубик», описанный Ф. Вёлером [80], представляет собой твердый раствор, состоящий из 20%

TiC и 80% TiN [333]. Об образовании этих твердых растворов в доменной печи или при изготовлении стали, а также о значениях соединений имеется обширная литература [334—336]. Система нитрид титана — карбид титана представляет значительный технический интерес, поскольку благодаря легкой взаимной растворимости обоих изоморфных компонентов во всех содержащих ти-

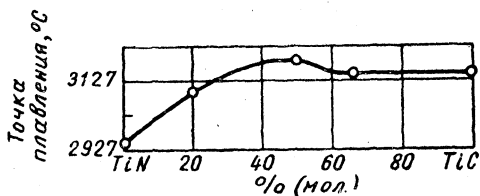


Рис. 49. Температура плавления в системе TiN—TiC

тан твердых сплавах, спеченных в производственных условиях, имеются твердые растворы нитрида титана и карбида титана.

К. Агте и К. Моерс [4] определили точки плавления смесей нитрид титана — карбид титана в зависимости от соотношения компонентов на спеченных штабиках. На рис. 49 показан ход кривой температуры плавления, имеющей максимум при соотношении 1:1. Структура образующегося сплава была однородной. Рентгеноанализ также показал на образование твердого раствора.

П. Дувец и Ф. Одель [7] точно установили рентгеноанализом на подвергшихся нагреву при 2425°С смесях TiN и TiC неограниченную взаимную растворимость обоих компонентов.

В связи с этим представляет интерес изучение взаимодействия карбида титана с азотом, проведенное А. Н. Зеликманом с сотр. [337, 338] при различных температуре и давлении, а также эксперименты по азотированию, выполненные Ц. Арай и др. [73] на титане в печи сопротивления с угольной трубой; при этом могут образовываться твердые растворы TiN—TiC.

О наличии твердых растворов Ti(C, N), Zr(C, N), а также Nb(C, N) в некоторых сплавах и сталях сообщалось неоднократно [332, 335, 339].

Электропроводность и магнитная проницаемость твердых растворов  $TiN-TiC$  были определены Г. В. Самсоновым с сотр. [116, 124].

Титановый угол системы  $Ti-N-C$ , как и свойства сплава, был тщательно изучен исследователями титана [92, 94].

### Нитрид титана — карбид циркония

Так как карбид циркония при требующихся для обменного разложения высоких температурах реагирует с азотом, получение твердого раствора нитрид титана — карбид циркония возможно лишь при умеренных температурах и весьма длительном нагреве, в некоторых случаях с использованием в качестве исходного материала смеси порошок металла — углерод. Разница в периодах решетки обоих изоморфных компонентов составляет около 10%; это заставляет предполагать о неограниченной взаимной растворимости (см.  $ZrN-TiC$ ).

### Нитрид титана — карбид гафния

Согласно данным [13] о ходе изменений параметров решетки при  $2100^{\circ}C$ , имеет место неограниченная взаимная растворимость.

### Нитрид титана — карбид ванадия

П. Дувец и Ф. Одель [7] нагревали смеси из  $TiN-VC$  с 70—90%  $VC$  при  $2325^{\circ}C$ , а остальные смеси — при  $2250^{\circ}C$ . При  $2100^{\circ}C$  обменное разложение было неполным. Согласно рентгеновскому анализу, в этой системе имеет место полная взаимная растворимость. Периоды решетки незначительно отклоняются на минус от прямых Вегарда.

### Нитрид титана — карбид ниобия

Прессовки из смесей обоих компонентов нагревали в течение 4 ч при  $2550^{\circ}C$ . При этой температуре обменное разложение неполное. Рентгеновский анализ показывает неограниченную взаимную растворимость обоих компонентов. Периоды решетки практически полностью укладываются в прямые Вегарда.

## Нитрид титана — карбид тантала

Эта система до настоящего времени еще не изучена. Основываясь на различии в периодах решетки, можно предполагать о значительной взаимной растворимости обоих твердых материалов.

## Нитрид циркония — карбид титана

Прессовки смеси обоих компонентов после нагрева при  $2425^{\circ}\text{C}$  оказались неравновесными. Точно так же образцы, подвергавшиеся нагреву в течение 1 ч при  $2650^{\circ}\text{C}$  или 2 ч при  $2600^{\circ}\text{C}$ , характеризовались нерезкой (уширенной) линией отражения [7]. Тем не менее на основе рентгеновского анализа можно сделать вывод о неограниченной взаимной растворимости. Величины параметров решетки слегка отклоняются на плюс от прямых Вегарда.

## Нитрид циркония — карбид гафния

Согласно данным [13], эти твердые материалы обладают при  $2100^{\circ}\text{C}$  неограниченной взаимной растворимостью.

## Нитрид циркония — карбид циркония

Эту систему по раннее изложенным причинам изучать трудно. Можно предположить неограниченную взаимную растворимость при высоком давлении азота и температуре ниже точки распада карбида. В сталях удалось обнаружить твердые растворы  $\text{Zr}(\text{C}, \text{N})$  [335].

## Нитрид циркония — карбид ванадия

В прессованных изделиях, подвергавшихся нагреву при  $2450^{\circ}\text{C}$ , обменное разложение не обнаруживалось ни при каком соотношении компонентов [7]. Отсутствие взаимной растворимости в этом случае заставляет предположить относительно большую разницу в периодах решетки (см. систему  $\text{ZrC}-\text{VC}$ ).



## Нитрид циркония — карбид ниобия

В противоречие с правилом Юм-Розери, согласно исследованиям П. Дувеца и Ф. Оделя [7], в этой системе у смесей, подвергавшихся нагреву при  $2450^{\circ}\text{C}$ , еще не было обнаружено обменного разложения. Причиной этого скорее всего является известная диффузионная инертность  $\text{ZrN}$ , содержащего кислород. При применении в качестве исходного материала смеси порошок металла — углерод можно ожидать большой взаимной растворимости. Это было подтверждено Е. Руди.

## Нитрид циркония — карбид тантала

Эта система до настоящего времени еще не изучена. Незначительная разница в периодах решетки заставляет предположить большую взаимную растворимость.

## Нитрид гафния — карбид титана (карбиды циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала)

Эти системы изучены Х. Новотным, Ф. Бенезовским и Е. Руди [13] рентгенографически на образцах, спеченных под давлением при температурах до  $2200^{\circ}\text{C}$ . Ход изменения периодов решетки показывает неограниченную взаимную растворимость, за исключением системы  $\text{HfN}-\text{VC}$ .

## Нитрид ванадия — карбид титана

В нагретых при  $2125^{\circ}\text{C}$  прессовках рентгеновским методом была выявлена полная взаимная растворимость. Периоды решетки практически соответствуют прямым Вегарда.

## Нитрид ванадия — карбид циркония

Эта система по упомянутым выше причинам еще не изучена. Различие в периодах решетки, однако, настолько велико, что взаимная растворимость невозможна.

## Нитрид ванадия — карбид гафния

Образцы, отожженные при  $2000^{\circ}\text{C}$  в атмосфере азота, были гетерогенны.

## **Нитрид ванадия — карбид ванадия**

После прокаливания смесей обоих компонентов при  $2200^{\circ}\text{C}$  рентгеновским анализом обнаружена полная взаимная растворимость. Величины периодов решетки попадают на прямые Вегарда [7].

## **Нитрид ванадия — карбид ниобия**

В прессованных изделиях, подвергшихся нагреву при  $2250^{\circ}\text{C}$ , происходило лишь неполное обменное разложение. У изделий, нагреваемых в течение 2 ч при  $2375^{\circ}\text{C}$ , линии были также нерезкими. Тем не менее, согласно данным [7], взаимную растворимость можно считать неограниченной, так как величины периодов решетки попадают на прямые Вегарда.

## **Нитрид ванадия — карбид тантала**

Эту систему до настоящего времени не изучали. Можно предположить значительную взаимную растворимость, насколько это видно из разницы в периодах решетки.

## **Нитрид ниобия — карбид титана**

При  $2425^{\circ}\text{C}$  взаимное растворение обоих компонентов еще неполное. Только образцы, подвергшиеся нагреву при  $2550^{\circ}\text{C}$ , характеризовались четко выраженными линиями на рентгенограмме. Величины периода решетки слегка отклоняются в положительную сторону от прямых Вегарда. Оба компонента обладают неограниченной взаимной растворимостью [7].

## **Нитрид ниобия — карбид циркония**

Эта система до настоящего времени еще не изучена из-за трудностей, возникающих вследствие неустойчивости карбида циркония в атмосфере азота при высоких температурах реакции. Неограниченная взаимная растворимость возможна по крайней мере при не слишком большой температуре и высоком давлении азота.

## Нитрид ниобия — карбид гафния

Согласно данным [13], у образцов, подвергавшихся нагреву при  $1800^{\circ}\text{C}$ , отмечается неограниченная взаимная растворимость.

## Нитрид ниобия — карбид ванадия

Образцы, подвергавшиеся нагреву при  $2250^{\circ}\text{C}$ , характеризовались размытыми линиями на рентгенограмме. Однако величины периодов решетки, которые слегка отклоняются от прямых Вегарда в положительную сторону, говорят о неограниченной взаимной растворимости.

## Нитрид ниобия — карбид ниобия

Рентгеновский анализ образцов, нагревавшихся при  $2125^{\circ}\text{C}$ , показал неограниченную взаимную растворимость. Величины периодов решетки слегка отклоняются в положительную сторону от прямых Вегарда. Г. Брауэр и Р. Лессер [16] также обнаружили в тройной системе Nb—C—N широкую область твердого раствора между NbN и NbC (см. стр. 284). К. Штормс и Н. Крикориан [340] приводят данные об изменении периодов решетки NbC с поглощением азота.

Твердый раствор NbC—NbN с содержанием 25—30% (мол.) NbC обладает, согласно Б. Маттиасу [159], наиболее высокой из известных до сих пор точкой перехода ( $17,8^{\circ}\text{K}$ ).

## Нитрид ниобия — карбид тантала

Эта система до настоящего времени еще не изучена. Судя по небольшой разнице в периодах решетки, можно предположить значительную взаимную растворимость.

## Нитрид тантала — карбиды металлов групп IVa и Va

У этих систем из-за гексагональной кристаллографической структуры либо вовсе не может быть взаимной растворимости с кубическими компонентами, либо, если

и может быть, то незначительная (см. сноску на стр. 271). Можно предположить, что по аналогии с системой  $TiC-WC$  кубические карбиды в зависимости от температуры растворяют значительные количества гексагонального нитрида тантала; в то же время и нитрид тантала обладает, хотя и незначительной, растворяющей способностью в отношении кубических карбидов. Можно даже представить себе, что гексагональный  $TaN$  стабилизируется неограниченно в виде кубического твердого раствора кубическими карбидами, за исключением  $TaC$ .

Е. Руди обнаружил на нагревавшихся при  $1800^\circ C$  образцах в системе  $TaN-TiC$  или  $TaN-NbC$  растворимость, равную 70% (мол.)  $TaN$ , а в системе  $TaN-HfC$  — около 75% (мол.)  $TaN$ . Результаты при этом могут быть искажены недостатком азота.

### Нитрид тантала — карбид тантала

К. Агте и К. Моерс [4] получили кривую точек плавления смесей нитрид тантала — карбид тантала (рис. 50). При соотношении 1 : 1 образцы оказались двухфазными. Рентгеновский анализ также показывает, что при обменном разложении чистый твердый раствор не образуется.

И. Кэмпбелл с сотр. [33] получили слои, состоящие из нитрида тантала и карбида  $Ta$ , путем выделения из газовой смеси, содержащей  $TaCl_5$ , азота и углеводородов.

Система  $TaN-TaC$  была исследована Г. Бауэром и Р. Лессером [16] при изучении тройной системы  $Ta-C-N$  (см. стр. 285).  $TaC$  поглощает заметные количества  $TaN$ . Напротив,  $TaN$  совершенно не растворяет  $TaC$ . Е. Руди обнаружил при  $1560^\circ C$  растворимость примерно 75% (мол.)  $TaN$ .

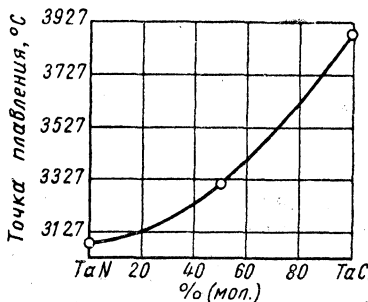


Рис. 50. Температура плавления в системе  $TaN-TaC$

## Система ниобий (тантал) — азот — углерод

О твердых растворах монокарбидов и мононитридов, т. е. о сечении  $\text{Nb}(\text{Ta})\text{N}-\text{Nb}(\text{Ta})\text{C}$  из тройной системы  $\text{Nb}(\text{Ta})\text{N}-\text{C}$ , говорилось в предыдущем разделе. Это сечение с точки зрения технологии твердых сплавов является очень важным, так как, с одной стороны, субкарбида и субнитриды почти непригодны для получения твердых сплавов со связкой, а с другой стороны, нитриды и карбиды металлов групп IVa—VIa с более высоким содержанием азота не образуют однофазных областей.

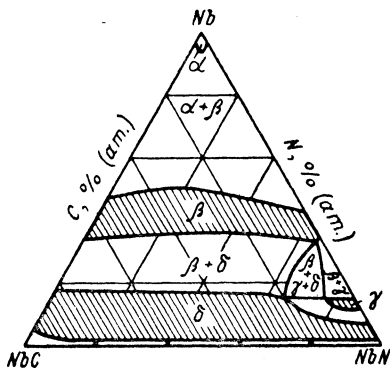


Рис. 51. Часть диаграммы состояния системы  $\text{Nb}-\text{N}-\text{C}$

Чтобы иметь достаточно ясное представление о важном в техническом отношении металлическом угле диаграммы и об области существования  $\delta$ -фазы (твердый раствор монокарбид — мононитрид), а также для изучения строения твердых материалов, Г. Брауэр и Р. Лессер [16] детально изучили тройные системы  $\text{Nb}-\text{N}-\text{C}$  и  $\text{Ta}-\text{N}-\text{C}$  в области  $\text{Nb}-\text{NbN}-\text{NbC}$  и  $\text{Ta}-\text{TaN}-\text{TaC}$ .

Г. Брауэр и сотр. проявили особую тщательность при изготовлении препаратов высокой чистоты и комбинировали аналитические и рентгенографические методы. Это особенно важно, так как у систем, содержащих ниобий и тантал, значительная часть кислорода и азота может быть удалена из исходных порошков в результате отжига. Только точный анализ на металл, азот и углерод, а в ряде случаев также на водород и кислород делает возможным точный выбор образца. Особенности экспериментального метода, применявшегося Г. Брауэром, приведены в его работах [16] и статьях по бинарным системам (см. литературу в конце раздела).

На рис. 51 показаны результаты исследования изотермического сечения системы  $\text{Nb}-\text{N}-\text{C}$  при  $1250-1450^\circ\text{C}$  и обнаруженные фазы в области  $\text{Nb}-\text{NbN}-\text{NbC}$ .

Можно считать установленным, что никакие фазы, кроме имеющихся в бинарных системах, не существуют. Как обе кубические, так и обе гексагональные фазы образуют гомогенные твердые растворы.

Система Ta—N—C, так же как и система Nb—N—C, была исследована рентгенографически на тщательно изготовленных и изученных аналитически Г. Брауэром и

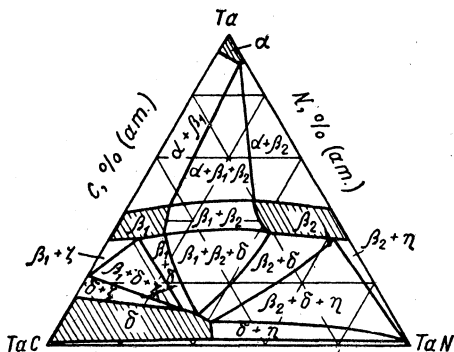


Рис. 52. Часть диаграммы состояния системы Ta—N—C

Р. Лессером [16] образцах. Изотермический разрез при температурах 1250—1450° С для области Ta—TaN—TaC приведен на рис. 52. В этом случае какие-либо фазы, кроме существующих в бинарных системах, также не обнаружены.

Существуют фазы  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\delta$ ,  $\xi$  и  $\mu$ . Богатая металлом  $\delta$ -фаза может растворять углерод и азот в количестве примерно до 5% (ат.);  $\beta$ -фаза в зависимости от преобладающего содержания углерода или азота может быть в виде  $\beta_1$  и  $\beta_2$  с некоторыми областями гомогенности. Структура  $\xi$ -фазы не изучена. Область существования  $\delta$ -фазы примыкает к стороне TaC.

В отношении равновесия при 2000—2500° С точных данных нет. Можно, однако, утверждать, что взаимная растворимость  $\beta_1$  и  $\beta_2$  в этой области неполная.

## Система молибден — азот — углерод

В результате азотирования молибдена аммиаком при температурах 1000—1200° С в присутствии паров углеводорода и водорода получается карбонитрид состава  $Mo_2(C_{1-x}N_y)$  со структурой  $Mo_2C$  [269].

## Система торий — азот — углерод

Согласно данным [341],  $ThN$  при температурах ниже 2100° С в присутствии  $ThC_2$  более устойчив, чем сам  $ThC_2$ .

## Нитрид урана — карбид урана

$UN$  и  $UC$ , согласно Р. Рандлю и др. [23], обладают неограниченной взаимной растворимостью. Это открытие подтверждено А. Аустинем и А. Гердсом [317], а также Дж. Вильямсом и Р. Самбеллем [342].

Включения твердого раствора  $U(NC)$  повторно выделены из плавленного загрязненного металлического урана и подвергнуты металлографическому и рентгеновскому анализу [313—315, 324—329].

## Система уран — азот — углерод

А. Аустин и А. Гердс [317] изучали эту систему, исходя из заранее полученных карбидов  $UC$ ,  $U_2C_3$  и  $UC_2$ , а также  $U_2N_3$ , на образцах, спеченных при 1800° С в атмосфере аргона. Новые фазы не возникают. В тройных системах в равновесии находятся только  $UC_2$ ,  $U(C, N)$  и графит [343].

## Нитрид плутония — карбид плутония

Так как  $PuC$  и  $PuN$  изоморфны и различие в периодах решетки невелико, взаимная растворимость обоих соединений должна быть неограниченной [343].

Если собрать вместе данные исследований по системам карбид—нитрид, то можно составить схему по взаимной растворимости (табл. 34).

Взаимная растворимость нитридов и карбидов переходных металлов групп IVa и Va периодической системы

	TiC	ZrC*	HfC	VC	NbC	TaC
TiN	●	(●)	●	●	●	(●)
ZrN	●	(●)	●	○	●	(●)
HfN	●	(○)	○	●	●	(●)
VN	●	(○)	○	●	●	(●)
NbN	●	(●)	●	(●)	●	(●)
TaN	●	(○)	●	(○)	●	(○)

Примечание. ● — неограниченная взаимная растворимость; ○ — взаимной растворимости либо нет вовсе, либо она весьма ограничена; (●) — система еще не изучена, предполагается неограниченная взаимная растворимость; (○) — система еще не изучена, предполагается ограниченная взаимная растворимость; (●) — образование твердых растворов на стороне кубической фазы; (○) — система еще не изучена, предполагается образование твердого раствора на стороне кубической фазы.

\* Карбид циркония при высоких температурах в азоте неустойчив.

## Литература

1. Jander G., Spandau H. Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinem Chemie, Springer — Verlag, Berlin, 1960, S. 212.
2. Самсонов Г. В., Уманский Я. С. Твердые соединения тугоплавких металлов. Metallurgizdat, 1957, с. 196—253.
3. Friederich E., Sittig L. Z. anorg. allg. Chem., 1929, Bd. 143, S. 293—320.
4. Agte C., Moers K. Z. anorg. allg. Chem., 1931, Bd. 198, S. 233—275.
5. Ehrlich P. Z. anorg. allg. Chem., 1949, Bd. 259, S. 1—41.
6. Chiotti P. J. Amer. Ceram. Soc., 1952, v. 35, p. 123—150.
7. Duwez P., Odell F. J. Electrochem. Soc., 1950, v. 97, p. 299—304.
8. Foster L. S. AECD, 1945, № 2942.
9. Palty A. E. a. o. Trans. Amer. Soc. Metals, 1945, v. 46, p. 312—328.
10. Domagala R. F. a. o. J. Metals, 1956, v. 8, p. 98—105.
11. Glaser F. W. a. o. J. Metals, 1953, v. 5, p. 1119—1120.
12. Humphrey G. L. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2806—2807.



13. Nowotny H. a. o. *Mh. Chem.*, 1960, Bd. 91, S. 348—356, 963—974.
14. Hahn H. *Z. anorg. Chem.*, 1949, Bd. 258, S. 58—68.
15. Brauer G. *Z. Electrochem.*, 1940, Bd. 46, S. 397—402.
16. Brauer G., Lesser R. *Z. Metallkunde*, 1959, Bd. 50, S. 487—492, 512—515.
17. Elliott R. P., Komjathy S. *Columbium Symposium, Met. Soc. Conf.*, v. 10, Intersci Publ., N. Y., 1961, p. 367—382.
18. Brauer G., Zapp K. H. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1954, Bd. 277, 129—139.
19. Schönberg N. *Acta Chem. Scand.*, 1954, v. 8, p. 199—203, 204—207, 208—212, 213—220.
20. Blix R. *Z. physik. Chem.*, 1929, Bd. 3, S. 229—239.
21. Hägg G. *Z. physik. Chem.*, 1930, Bd. 7, S. 339—362.
22. Ghosh S. P., *J. Indian Chem. Soc.*, 1952, v. 29, p. 484—488.
23. Rundle R. E. a. o. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, v. 70, p. 99—105.
24. Брагер А. *ЖФХ*, 1939, № 11, с. 593—600.
25. Kraitzer I. C., Newnham I. E., *Australian J. Appl. Sci.*, 1956, v. 7, p. 215—223.
26. Whitehouse N. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1907, v. 26, p. 738—739.
27. Эпельбаум В., Брагер А. *ЖФХ*, 1940, № 13, с. 595—599, 600—603.
28. Van Arkel A. E., *Physica*, 1924, v. 4, p. 286—301.
29. Van Arkel A. E., de Boer J. H. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1925, Bd. 148, S. 345—350.
30. Fischvoigt H., Korof F. *Z. Techn. Physik*, 1925, Bd. 6, S. 296—298.
31. Münster A., Ruppert W. *Z. Electrochem.*, 1953, Bd. 57, S. 558—564—571; *Angew. Chem.*, 1957, Bd. 69, S. 281—290; *Naturwiss.*, 1952, Bd. 39, S. 318—333.
32. Moers K. *Z. Anorg. allg. chem.*, 1931, Bd. 198, S. 243—261.
33. Campbell I. E. a. o. *J. Electrochem. Soc.*, 1949, Bd. 96, S. 318—333; *Vapor-Plating*, Wiely, N. Y., 1955, p. 95—102.
34. Pfeiffer H. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1958, Bd. 29, S. 575—584.
35. Koutsky J., Ježek J. *Hutnické listy*, 1958, v. 13, S. 1098—1105.
36. Ferro A. a. o. *Metallurgia, Ital.*, 1956, v. 49, p. 361—368.
37. Andrews K. W., Hughes H. *Iron and Steel*, 1959, v. 32, p. 654—658.
38. Chiotti P. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1938, v. 9, p. 179—181.
39. Meyer O. *Ber. dtsh. keram. Ges.*, 1930, Bd. 11, S. 333—363.
40. Vasilos T., Kingery W. D. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1954, v. 37, p. 409—414. *NYO*, 1953, № 3649.
41. Moissan H. *Compt. Rend.*, 1895, v. 120, p. 290—296.
42. Friedell C., Guérin J., *Compt. Rend.*, 1897, v. 82, p. 972; *Bull. Soc. Chim., France*, 1876, v. 24, p. 530.
43. Schneider E. A. *Z. Anorg. allg. Chem.*, 1895, Bd. 8, S. 81—97.
44. Weiss L., Kaiser H. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1909, Bd. 65, S. 345—402.
45. Bichowsky F. *Chem. Met. Eng.*, 1926, v. 33, p. 749—750.
46. Umezū S. *Proc. Imp. Acad. Tokio*, 1931, v. 7, p. 353—356.
47. Čech B. *Techn. Zprávy VUPM*, 1957, № 5, p. 9—16.

48. Montemartini C., Losana L. *Giorn. Chim. Ind. Appl.*, 1924, p. 323; *Notizario Chim. Ind.*, 1924, v. 1, p. 237—240.
49. Ruff O. *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1909, Bd. 42, S. 900.
50. Остроумов Е. А. Заводская лаборатория, 1935, № 4, с. 506—508.  
Z. anorg. allg. Chem., 1936, № 227, S. 37—42.
51. Naylor B. F. *Amer. Chem. Soc.*, 1946, v. 68, p. 370—371, 1077—1078.
52. Shomate C. H. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1946, v. 68, p. 310—312.
53. Alexander P. P. *Metals and Alloys*, 1938, v. 9, p. 177—181.
54. Skorski R. *Hutnik Poln.*, 1950, v. 17, p. 290—298.
55. Silk E. J. *Iron Age*, 1952, v. 170, № 20, p. 166—170.
56. Gitto J., Styka A. *WAL*, 1953, № 401—49—23.
57. Hanzel R. W. u. a., *WAL*, 1953, № 401—84—25.
58. Hanzel R. W. *Metal Progr.*, 1954, v. 65, № 3, p. 89—96.
59. Wyatt J. L., Grant N. J. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1954, v. 46, p. 540—565.
60. Sato S., Yamane K. *J. Sci. Res. Inst. Tokio*, 1955, v. 49, p. 325—330.
61. Bungardt K., Rüdinger K. *Z. Metallkunde*, 1956, Bd. 47, S. 577—583.
62. Yoshida S., Isono J. *J. Gov. Mech. Lab. Japan*, 1956, v. 10, p. 32—37.
63. Минкевич А. Н. и др. *Металловедение и обработка металлов*. 1956, № 7, с. 39—46.
64. Holladay J. W. *DMIC Mem.*, 1959, № 29.
65. Takamura A. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si*, 1960, v. 24, p. 565—569.
66. Nakano K. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si*, 1960, v. 24, p. 500—504.
67. Смирнов А. В., Начинков А. Д., *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1960, № 7, с. 42—47.
68. Mukherjee A. K., Martin J. W. *J. Less-Common Metals*, 1960, v. 2, p. 392—398.
69. Richardson L. S., Grant N. J. *J. Metals*, 1954, v. 6, p. 69—70.
70. Wasilewski R. J., Kehl G. L., *J. Inst. Met.*, 1954, v. 83, p. 94—104.
71. Сасонов Г. В., Латышева В. П., *ДАН СССР*, 1956, № 109, с. 582—585.
72. Münster A., Schlamp G. *Z. Phys. Chem.* 1957, Bd. 13, S. 55—75, 76—94.
73. Arai Z. a. o. *Rep. Gov. Ind. Res. Inst. Nagoya*, 1960, v. 9, p. 289—296; *J. Ceram. Soc. Japan*, 1960, v. 68, p. 82—88.
74. Takeuchi Y. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si*, 1959, v. 23, p. 410—413.
75. Ruff O., Eisner F. *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1908, Bd. 41, S. 2250—2264; 1909, Bd. 42, S. 900.
76. Pollard F. H., Woodward P. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1948, v. 10, p. 1709—1713.
77. Ремин В. П. *Вестник металлопромышленности*, 1938, № 7, с. 54—63.
78. Самсонов Г. В. и др. *Огнеупоры*, 1960, № 25, с. 35—38.

79. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. ДАН СССР, 1955, № 104, с. 405—408.
80. Wöhler F. Liebigs Ann., 1850, Bd. 73, S. 34—41, 46.
81. Becker K., Ebert F. Z. Physik, 1925, Bd. 31, S. 268—272.
82. Nielsen J. P., Report of Symposium on Titanium, Office of Naval Res., Washington, 1949, p. 153—157.
83. Hume-Rothery W. a. o. J. Iron and Steel Inst., 1942, v. 145, p. 129—141.
84. Clark H. T. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1949, v. 185, p. 588—589.
85. Жуков И. Ж. русск. физ.-хим. общества, 1908, № 40, с. 457—459; 1910, № 42, с. 40—41, 42—50.
86. Lorenz R., Woolcock J. Z. anorg. allg. chem., 1928, Bd. 176, S. 289—304.
87. Neumann B. u. a. Z. anorg. allg. Chem., 1934, Bd. 218, S. 379—401.
88. Fast J. D. Metallwirtsch., 1938, Bd. 17, S. 641—644.
89. Carpenter L. G., Reavell L. G., Metallurgia, 1948, v. 39, p. 63—65.
90. Gulbransen E. A., Andrew K. F. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1949, v. 185, p. 585—525; 741—748; J. Electrochem. Soc., 1942, v. 96, p. 364—376.
91. Jaffee R. I., Campbell I. E. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1949, v. 185, p. 646—654.
92. Jaffee R. I. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1950, v. 188, p. 1261—1266.
93. Finlay W. L., Snyder J. A., Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1950, v. 188, p. 277—286.
94. Stone L., Margolin H. J. Metals, 1953, v. 5, p. 1498—1502.
95. Speiser R., Spretnak J. W. Trans. Amer. Soc. Metals, 1955, v. 47, p. 493—507.
96. Самсонов Г. В. ДАН СССР, 1952, № 86, с. 329—332.
97. Попова О. И., Кабанник Г. Т. ЖНХ, 1960, № 5, с. 930—934.
98. Dawiht W., Rix W. Z. anorg. allg. Chem., 1940, Bd. 244, S. 191—197.
99. Hofmann W., Schrader A. Arch. Eisenhüttenwesen, 1936, № 10, S. 65—66.
100. Münster A., Sagel K. Z. Electrochem., 1953, Bd. 57, S. 571—579.
101. Schmitz-Dumont O., Steinberg K. Naturwiss., 1954, Bd. 41, S. 117—118.
102. Самсонов Г. П., Петраш Я. В. Металловедение и обработка металлов, 1955, № 4, с. 19—24.
103. Weibke F. Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig, 1934, S. 109.
104. Брагер А. ЖФХ, 1949, № 11, с. 617—632.
105. Самсонов Г. В., ФММ, 1959, № 8, с. 622—630.
106. Köster W., Rauscher W. Z. Metallkunde, 1948, Bd. 39, S. 111—120.
107. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. ФММ, 1957, т. 4, с. 181—183; ЖФХ, 1956, т. 30, с. 2057—2060; в сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1958, т. 5, с. 3—35.
108. Humphrey G. L. J. Amer. Soc., 1951, v. 73, p. 2261—2263.

109. Kelley K. K. V. S. Bur Mines Bull., 1937, № 406, 407, 477; Ind. Eng. Chem., 1944, v. 36, p. 865—866.
110. Sato S., Sci. Pap Inst., Phys. Chem. Res., Tokio, 1938, v. 34, p. 362—371, 399—405, 888—896, 1001—1009, 1356—1363.
111. Pearson J., Ende U. J. C., J. Iron and Steel Inst., 1953, v. 175, p. 52—58.
112. Hoch M. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 304—306.
113. Münster A. u. a. Z. Phys. Chem., 1956, Bd. 9, S. 228—238.
114. Boos O. H. J. Metall, 1956, Bd. 10, S. 130—136.
115. Clausing P. Z. anorg. allg. Chem., 1932, Bd. 208, S. 401—419.
116. Самсонов Г. В., ЖТФ, 1956, т. 26, с. 716—722; Изв. секц. физич. химии, 1956, т. 27, с. 27—125; ЖСХ, 1960, № 1, с. 447—452.
117. Münster A., Sagel K. Z. Physik, 1956, Bd. 144, S. 139—151; Nature, 1954, v. 174, p. 1154—1155.
118. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1959, т. 7, с. 99—104.
119. Matthias B. T., Hulm J. K. Phys. Rev., 1952, v. 87, p. 799—806.
120. Meissner W., Franz H. Z. Physik, 1930, Bd. 65, S. 30—54; Z. Physik, 1932, Bd. 75, S. 521—530.
121. Hardy G. F., Hulm J. K. Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 1004—1016.
122. Goldwater D. L., Haddad R. E., J. Appl. Phys., 1951, v. 22, p. 70—73.
123. Klemm W., Schüth W. Z. anorg. allg. chem., 1931, Bd. 201, S. 24—31.
124. Самсонов Г. В., и др. ДАН УССР, 1958, с. 838—839; в сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1960, т. 8, с. 90—98.
125. Францевич И. Н., Пильянкевич А. Н. Труды Семинара по жаростойким материалам. Изд. АН УССР, 1960, т. 5, с. 28—35.
126. Коломец Н. В. ЖТФ, 1958, т. 28, с. 2382—2389.
127. Львов С. Н. ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 577—580.
128. Вайнштейн З. Я., Жураховский Е. А. ДАН СССР, 1959, т. 128, с. 4.
129. Pollard F. H., Woodward P. Trans. Faraday Soc., 1950, v. 46, p. 277—286.
130. May C. E. NASA Mem., 1959, № 3—5—59 E.
131. Münster A., Schlamp G. Z. 16 Kongr. Chemie, Paris, 1957; Chemie Min., p. 691—700; Z. Electrochem., 1959, Bd. 63, S. 807—824.
132. Самсонов Г. В., Голубева Н. К. ЖФХ, 1956, т. 30, с. 1258—1266.
133. Смирнов М. В., Краснов Я. Н. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 1876—1882.
134. Baker T. W. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 300.
135. Domagala R. F. a. o. COO, 1953, № 188.
136. Mukherjee A. K., Martin J. W. J. Less-Common Metals, 1961, v. 3, p. 216—220.
137. De Boer J. H., Fast J. D. Z. anorg. allg. Chem., 1926, Bd. 153, S. 1—8.

138. Wedekind E., Liebig's Ann., 1913, Bd. 395, S. 149—194.
139. Bruère P., Chauvenet E. Compt. Rend., 1918, v. 167, p. 201—203.
140. Mathews J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1898, v. 20, p. 843—846.
141. Wedekind E. Z. anorg. allg. Chem., 1905, Bd. 45, S. 385—398.
142. Ishii R. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokio, 1943, v. 41, p. 1—21.
143. De Boer J. H., Fast J. D. Rec. Trav. Chem. Pay-Bas, 1936, № 55, p. 459—467; Metallwirtsch., 1938, v. 17, p. 641.
144. Vogel R., Tonn W., Z. anorg. allg. Chem., 1931, v. 202, S. 292.
145. Fast J. D., Foot Prints, 1940, v. 13, № 1, p. 22—30.
146. Ehrke L. F., Slack G. M. J. Appl. Physics, 1940, v. 11, p. 129—137.
147. Hukagawa S., Nambo J. Electrotechn. J. Jap., 1941, v. 5, p. 27—30.
148. Raynor W. M. Foot Print., 1943, v. 15, № 2, p. 3—10.
149. Guldner W. G., Wooten L. A. J. Electrochem. Soc., 1948, v. 93, p. 223—234.
150. Hayes E. T., Roberson A. H. J. Electrochem. Soc., 1949, v. 96, p. 142—151.
151. Dravnieks A. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 3568—3571.
152. Mallett M. W. J. Electrochem. Soc., 1954, v. 101, p. 1—5.
153. Mallett M. W. J. Electrochem. Soc., 1953, v. 108, p. 103—106.
154. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1958, т. 5, с. 3—35; ЖФХ, 1956, № 30, с. 2057—2060.
155. Mah A. D., Gellert N. L. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 3261—3263.
156. Todd S. S. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 2914—2915.
157. Coughlin J. P., King E. G. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 2262—2265.
158. Смагина Е. И. и др. ДАН СССР, 1957, № 115, с. 354—357.
159. Matthias B. T. Phys. Rev., 1953, v. 92, p. 874—876.
160. Becker K. Z. Physik, 1931, Bd. 32, S. 489—507.
161. Смагина Е. И. ЖФХ, 1960, № 34, с. 2328—2335.
162. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов», Изд. АН УССР, 1960, т. 8, с. 90—98.
163. Edwards R. E., Malloy G. T. J. Chem. Phys., 1958, v. 62, p. 45—47.
164. Nowotny H. u. a. Radex-Rdsch., 1960, S. 367—372.
165. Urtlaub E. Pogg. Ann., 1858, Bd. 103, S. 134—139.
166. Muthmann W. Liebig's ann. Chem., 1907, v. 355, p. 58—136.
167. Эпельбаум В., Ормонт Б. Ф. Заводская лаборатория, 1928, т. 14, № 1, с. 104—105.
168. Pollard F. H., Fowles G. W. J. Chem. Soc., 1952, p. 2444—2445.
169. Fountain R. W., Chipman J. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1958, v. 212, p. 737—748.
170. Roscoe H. E. Ann. Pharm. Suppl., 1868, v. 6, p. 114, 1870, v. 7, p. 191.

171. Pearson W. B. *J. Iron and Steel Inst.*, 1950, v. 164, p. 149—159.
172. Rostoker W., Yamamoto A. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1954, v. 46, p. 1136—1163.
173. Beatty S. J. *Metals*, 1952, v. 4, p. 987—988.
174. Slade R. E., Higson G. I. *J. Chem. Soc.*, 1949, v. 115, p. 205—214. 215—216.
175. Sato S. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Tokio*, 1938, v. 34, p. 241—249, 477—486.
176. King E. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, v. 7, p. 316—317.
177. Самонов Г. В., Нешпор В. С. В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1958, с. 3—35; ЖФХ, 1956, № 30, с. 2057—2060.
178. Жураковский Е. А., Вайнштейн З. Я. *ДАН СССР*, 1959, № 127, с. 534—536.
179. Kelley K. K. *US Bur. Mines Bull.*, 1935, № 384; 1937, № 407; 1949, № 476.
180. Iwase K., Nasu N. *Sci. Rep. Tohoku Univ., Honda Ann.* 1936, p. 476—479.
181. Gulbransen E. A., Andrew K. F. *J. Electrochem. Soc.*, 1950, v. 97, p. 396—404.
182. Stanley J. T., Wert C. A. *Acta metallurgica*, 1955, v. 3, p. 107—108.
183. Powers R. W. *Acta metallurgica*, 1954, v. 2, p. 604—607.
184. Joly A. *Ann. Sci. Ecole Norm. Ser. 2*, 1877, v. 6, p. 154.
185. Moissan H. *Compt. Rend.*, 1901, v. 133, p. 20.
186. Weiss L., Aichel O. *Liebigs Ann. Chem.*, 1904, v. 337, p. 385.
187. Hall R. D., Smith E. F. *Proc. Am. Phil. Soc.*, 1905, v. 44, p. 203; *Am. Chem. J.*, 1905, v. 27, p. 1395.
188. Muthmann W. u. a. *Liebigs Ann. Chem.*, 1904, Bd. 337, S. 385.
189. Von Bolton W. *Electrochem.*, 1907, v. 13, p. 145.
190. Horn F. H., Ziegler W. T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, v. 69, p. 2762—2769.
191. Brauer C., Jander J. Z. *anorg. allg. Chem.*, 1952, Bd. 270, S. 160—179.
192. Brauer G. *Less Common-Metals*, 1960, v. 2, p. 131—137.
193. Rögner H. Z. *Physik*, 1952, Bd. 132, S. 446—467.
194. Septier A. a. o. *Compt. Rend.*, 1952, v. 234, p. 105—107.
195. Асанова М. П. и др. *ФММ*, 1960, т. 9, с. 689—694.
196. Gulbransen E. A., Andrew K. F., *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1950, v. 188, p. 586—599; *J. Electrochem. Soc.*, 1949, v. 96, p. 364—376.
197. Brauer G. u. a. *Z. Physik*, 1952, Bd. 132, S. 446—447; 1953, Bd. 134, S. 432—434.
198. Ang C. Y., Wert C. *J. Metals*, 1953, v. 8, p. 1032—1036.
199. Ang C. Y., *Acta metallurgica*, 1953, v. I, p. 122—125.
200. Powers R. W., Doyle M. V., *J. Metals*, 1957, v. 9, p. 1285—1289.
201. Albrecht W. M., Goode W. D. *BMI*, 1959, № 1360.
202. Уманский Я. С. *ЖФХ*, 1940, т. 14, с. 332—339.
203. Ascherman G. u. a. *Physik Z.*, 1941, Bd. 42, S. 349—360.
204. Brauer G., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke, Stuttgart, 1954, Bd. I, S. 996.
205. Rögner H. Z. *Physik*, 1952, Bd. 132, S. 446—467.

206. Mah A. D. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 3872—3874.
207. Armstrong C. I., J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 3583—3587.
208. Humphrey G. L. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 978—980.
209. Hulm J. K., Matthias B. T., Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 273—274.
210. Schröder E. Z. Naturforschung, 1957, Bd. 12, S. 247—256.
211. Justi E. Leitfähigkeit und Leitfähigkeitsmechanismus fester Stoffe Göttingen 1948; Ascherman G. u. a. Physik Z., 1941, Bd. 42, S. 349—360.
212. Andrews D. H. u. a. Blanchard, Rev. Sci. Inst., 1942, Bd. 13, S. 281.
213. Andrews D. H. a. o. J. Opt. Soc. Am., 1946, v. 36, p. 518.
214. Cook D. B. a. o. Phys. Rev., 1950, v. 79, p. 1021.
215. Sellmaier A. Z. Physik, 1955, Bd. 141, S. 550—565.
216. Lautz G., Schröder E. Z. Naturforschung, 1956, Bd. 11a, S. 517, 767—768.
217. Корсунский М. И., Генкин Я. Е. Труды Семинара по жаростойким материалам. Изд. АН УССР, 1960, т. 5, с. 15—20.
218. Joly A. Bull. Soc. Chim. France, 1876, v. 25, p. 506, Compt. Rend., 1876, v. 82, p. 1195.
219. Gebhardt E. u. a. J. Plansee Seminar, Reutte—Triol, 1958, S. 291—302; Z. Metallkunde, 1958, Bd. 49, S. 577—583.
220. Vaughan D. A. u. a. BMI 1960, № 1472.
221. Andrews M. R. J. Amer. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 1845—1854.
222. Brauer G., Zapp K. H. Naturwiss., 1953, Bd. 40, S. 604.
223. Hägg G. Z. phys. Chem., 1931, Bd. 12, S. 46.
224. Bakish R., J. Electrochem. Soc., 1958, v. 105, S. 574—577.
225. Adcock F. J. Iron and Steel Inst., 1926, v. 114, p. 117—126.
226. Sauerwald F., Wintrich A. Z. anorg. allg. Chem., 1931, Bd. 203, S. 73—74.
227. Liebig J. Pogg. Ann., 1831, Bd. 24, p. 359.
228. Schröter A. Liebigs Ann., 1841, Bd. 37, S. 129—152.
229. Ufer C. E. Liebigs Ann., 1859, Bd. 112, S. 281—302.
230. Urlaub E. Pogg Ann., 1857, Bd. 101, S. 605—625.
231. Smits A. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1897, v. 15, p. 136.
232. Guntz A. Compt. Rend., 1902, v. 135, p. 738—740.
233. Briegleb F., Geuther A. Liebigs Ann., 1862, Bd. 123, S. 228.
234. Féree H. Bull. Soc. Chim. France, 1901, v. 25, p. 618.
235. Henderson G. G., Galletty J. C. J. Soc. Chem. Ind., 1908, v. 27, p. 387—389.
236. Neumann B. u. a. Z. anorg. allg. Chem., 1931, Bd. 196, S. 65—78.
237. Seybolt A. U., Oriani R. A. J. Metals, 1956, v. 8, p. 556—562.
238. Caplan D. a. o. Ductile chromium, Am. Soc. Met., Cleveland, 1957, p. 196—215.
239. Архаров В. И. и др. ФММ, 1959, № 7, с. 64—71; Труды Семинара по жаростойким материалам. Изд. АН УССР, 1959, с. 402—407, 408—414; В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1960, т. 6, с. 37—42.

240. Архаров В. И. и др. ФММ, 1957, т. 5, с. 190; Труды Семинара по жаростойким материалам. Изд. АН УССР, 1958, с. 402.
241. Архаров В. И. и др. ФММ, 1960, т. 9, с. 701—708.
242. Конев В. Н. ФММ, 1938, т. 6, с. 942—493. Труды Семинара по жаростойким материалам. Изд. АН УССР, 1958, с. 415—419.
243. Miyagawa O., Okamoto M. Nippon Kinzoku Gakkai-Si, 1959, v. 23, p. 568—572.
244. Zak H., Kulinski Z. Prace Inst. Hut., 1960, v. 12, p. 9—19.
245. Olsen E. R. a.o. J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 73—76.
246. McGee S. W., Sump C. H. Bull. Am. Soc. Test-Mat., 1956, okt., p. 58—62.
247. Королев М. Л. Изв. АН СССР, Metallургия и топливо, 1953, с. 1465—1470.
248. Dulis E. J., Smith G. V., J. Metals, 1952, v. 4, p. 1083—1084.
249. Ferro A. a.o. Metallurgia Ital., 1956, v. 49, p. 361—268.
250. Webb W. W., Forgeng W. D. Acta metallurgica, 1958, v. 6, p. 462—469.
251. Servi I. S., Forgeng W. D. J. Inst. Met., 1959, v. 88, p. 164—167.
252. Yoda R., Trans. Nat. Res. Inst. Met., 1959, v. I, p. 107—112.
253. Kiessling R., Liu Y. H., J. Metals, 1951, v. 3, p. 639—642.
254. Hansen M., Anderko K. Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, N. Y., 1958, p. 539—541.
255. Baur E., Voerman G. L., Z. Physik Chem., 1905, Bd. 52, p. 467—478.
256. Valensi G. J. Chim. Phys., 1929, v. 26, p. 152—177, 202—209.
257. Tammann G. Z. anorg. allg. Chem., 1930, Bd. 188, S. 396—408.
258. Duparc L. P., Helv Chim. Acta, 1930, v. 13, p. 917—929.
259. Brick R. M., Creevy J. A. Am. Min. Met. Eng. Techn. Publ., 1940, № 1165.
260. Мозговой В. С., Самарин А. М. ДАН СССР, 1950, т. 74, с. 279—331.
261. Eriksson S. Jernkont. Ann., 1934, v. 118, p. 530—543.
262. Blake F. C., Lord J. O. Phys. Rev., 1930, v. 35, p. 660.
263. Neumann B. u.a. Z. anorg. allg. Chem., 1932, Bd. 207, S. 133—141.
264. Maier C. G. US Bur. Mines Bull., 1942, № 436.
265. Sano K. J. Chem. Soc. Japan, 1937, v. 58, p. 981.
266. Немнонов С. А., Меньшиков А. З. Труды семинара по жаростойким материалам. Изд. АН УССР, 1960, с. 21—27.
267. Пинскер Е. Г., Абросимова Л. Н. Кристаллография, 1958, № 3, с. 281—287.
268. Mah A. D. Bur. Mines Rep. Inv., 1960, № 5529.
269. Архаров В. И. и др. ФММ, 1960, № 9, с. 695—700.
270. Rosenheim A., Braun H. J. Z. anorg. Chem., 1905, Bd. 46, S. 311—322.
271. Mathis M. Bull. Chim. France. Mém., 1951, v. 18, p. 443—451.
272. Norton F. J., Marshall A. L. Trans. Metallurg. Soc., AIME, 1944, v. 156, p. 351.
273. Spacil H. S., Wulf J. Am. Soc. Met. Cleveland, 1958, p. 262—280.
274. Oelds L. E., Rengstoff W. P., J. Metals, 1956, v. 8, p. 150—155.



275. Evans D. A., Jack K. H. *Acta Cryst.*, 1957, v. 10, p. 833—834.
276. Schönberg N., *Acta metallurgica*, 1954, v. 2, p. 427—432.
277. Троицкая Н. В., Пинскер С. Г. *Кристаллография*, 1959, № 4, с. 38—41.
278. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1958, т. 5, с. 3—35; *ЖФХ*, 1956, № 30, с. 2057—2060.
279. Tury P. St. Krausz. *Nature*, 1936, v. 138, p. 331.
280. Sieverts A., Bergner E. *Ber. dtshr. Chem. Ges.*, 1911, Bd. 44, S. 2394—2402.
281. Lafitte P., Grandadam P. *Compt. Rend.*, 1935, v. 200, p. 1039—1041.
282. Langmuir J. J. *Amer. Shem. Soc.*, 1913, v. 35, p. 931—945; 1915, v. 37.
283. Smithells C. J., Rooksby H. P. *J. Chem. Soc.*, 1927, v. 10, p. 1882—1888.
284. Davis G. L., *Metallurgia (Manchester)*, 1956, v. 54, p. 18—20.
285. Mittasch A., Frankenburger W. *Z. Electrochem.*, 1929, Bd. 35, S. 920—927.
286. Neugebauer J. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1959, Bd. 302, S. 50—59.
287. Brewer L. a.o. *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials-Thermodynamics*, McGraw-Hill, N. Y., 1950, p. 40—59.
288. Хитрова В. И., Пинскер С. Г. *Кристаллография*, 1958, № 3, с. 545—552; 1960, № 5, с. 711—717.
289. Kiessling R., Peterson L., *Acta metallurgica*, 1954, v. 2, p. 675—679.
290. Chydenius J. *J. Chem. Untersuch. von Thorerren und Thorsalzen*, Helsingfors, 1861.
291. Moissan H., Etard A. *Compt. Rend.*, 1896, v. 122, p. 573; *Ann. Chim. Phys.*, 1897, v. 7, p. 427.
292. Matignon C. A. *Compt. Rend.*, 1900, v. 131, p. 837—839.
293. Kohlschütter V. *Liebigs Ann.*, 1901, Bd. 307, S. 158—189.
294. Düsing W., Hüniger M. *Techn.-wiss. Abh. Osram.*, 1931, Bd. 2, S. 357—365.
295. Rundle R. E. *Acta Cryst.*, 1948, v. 1, p. 180—187.
296. Zachariasen W. H. *Acta Cryst.*, 1949, v. 2, p. 388—390.
297. Smith M. D., Honeycombe R. W. K. *J. Nucl. Mat.*, 1959, v. 4, p. 345—355.
298. Neumann B. u. a. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1932, Bd. 207, S. 145—149; 1934, Bd. 218, S. 379—401.
299. Sato S. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokio, 1939, v. 35, p. 182—190.
300. Gerds A. F., Mallett M. W. J. *Electrochem. Soc.*, 1954, v. 101, p. 175—180; *AECD*, 1953, № 3578.
301. Matignon C. A., Delépine M. *Compt. Rend.*, 1901, v. 132, p. 36—38.
302. Hägg G. Z. *Phys. Chem.*, 1929, Bd. 6, S. 221—232.
303. Nowotny H. u. a. *Mh. Chem.*, 1958, Bd. 89, S. 312—313; *Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1957, Bd. 5, S. 102—103.
304. Rammelsberg C. *Pogg. Ann.*, 1842, Bd. 55, S. 323.
305. Moissan H. *Compt. Rend.*, 1896, v. 122, p. 276, 1092.
306. Colani A. *Compt. Rend.*, 1903, v. 137, p. 382—384.

307. Heusler O. Z. anorg. allg. Chem., 1926, Bd. 154, S. 353—374.
308. Mueller H. H., Knott H. W. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 751—752.
309. Kempter Ch. P. Analyt. Chem., 1959, v. 31, p. 156—157.
310. Paprocki S. J. u. a. BMI, 1959, № 1365.
311. Tripler A. B. u. a. BMI, 1959, № 1313. Am. Soc. Test. Met., Spec. Techn. Publ., 1960, № 276, p. 293—300.
312. Mallett M. W., Gerds A. F. J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 292—296.
313. Dickerson R. F. J. Metals, 1956, v. 8, p. 456—460; Trans. Amer. Metals, 1950, v. 52, p. 748—762.
314. Meredith K. E. G., Waldron M. B. J. Inst. Metals, 1959, v. 87, p. 311—317.
315. Kehl G. L. a. o. Trans. Amer. Soc. Metals, 1959, v. 51, p. 717—735.
316. Vaughan D. A. J. Metals, 1956, v. 8, p. 78—79.
317. Austin A. E., Gerds A. F., BMI, 1958, № 1272.
318. Williams J., Sambell R. A. J., J. Less-Common-Metals, 1959, v. 1 p. 217—226.
319. Kempter Ch. P., Elliott R. O. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 1524—1526.
320. Katz J. J., Rabinovitsch E. The Chemistry of Uranium, McGraw-Hill, N. Y., 1951, p. 232—241.
321. Paprocki S. J. u. a., BMI, 1957, № 1184.
322. Newkirk H. W., Bates J. L., HW, 1950, v. 59, p. 468.
323. Krikorian O. H. UCRL, 1960, № 6132.
324. Dayton R. W., Tipton C. R., BMI, 1957, № 1226, 1234, 1238; 1958, № 1253, 1256, 1259, 1262, 1267, 1280, 1286, 1294, 1301, 1307; 1959, № 1315, 1324, 1340, 1357, 1377, 1381; 1960, № 1366, 1403, 1409.
325. Sheinhart I., Zambrow J. L., SCNC, 1959, № 266.
326. Kroehler J. NAA, SR, 1959, № 4579.
327. Freas D. G. u. a. BMI, 1960, № 1446.
328. Zachariasen W. H. Acta Cryst., 1949, v. 2, p. 388—390; AECD, 1948, № 2195.
329. Sheft I., Fried S. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1236—1237. AECD, 1949, № 2731.
330. Brown F. a. o. J. Chem. Soc., 1955, p. 4196—4271.
331. Котельников П. Б. В сб. «Бор». Металлургиздат, 1958, с. 461—451.
332. Beattie H. J., Versnyder F. L., Trans. Amer. Soc. Metals, 1953, v. 45, p. 397—423.
333. Goldschmidt V. M. Nachr. Gött. Ges., 1927, S. 390—393.
334. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. № 41, Titan, Verlag Chemie, Weinheim, 1951, S. 276, 369—370.
335. Hagel W. C., Beattie H. J., Iron and Steel Inst., Spec. Rep. p. 64, L., 1959, p. 98—107, 108—117.
336. Гуревич Я. Г. Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, № 6, с. 59—67.
337. Зеликман А. Н., Лосева С. С. Цветные металлы, 1947, т. 20, № 4, с. 41—48.
338. Зеликман А. Н., Горовиц Н. Н. ЖПХ, 1950, № 23, с. 689—695.

339. Kaufman M., Palty A. E. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1960, v. 218, p. 107—116.
340. Storms K., Krikorian N. H. J. Chem. Phys., 1960, v. 64, p. 471—476.
341. Scaife D. E., Wylie A. W. Australian Atomic Energy Symp., 1958, Sect. 1, p. 172—181.
342. Williams J., Sambell R. A. J. J. Less-Common-Metals, 1959, v. 1, p. 217—226; AERE M/R. 1958, № 2654.
343. Chubb W. BMI, 1960, № 1441, p. 26—27, p. 47.

# Бориды

Соединения бора, имеющиеся в периодической системе, приведены в табл. 35 [1]. Положение тугоплавких боридов в ней, как и неметаллических фаз твердых материалов, специально выделено. Бориды I—III групп являются солями, тогда как бориды остальных переходных металлов и частично лантанидов и актинидов обладают металлическим характером. Галоидные соединения бора находятся в жидком или газообразном состоянии.

Бориды, и особенно дибориды металлов групп IVa—VIa периодической системы, обладают металлическим характером, высокой точкой плавления, значительной твердостью и большой химической устойчивостью. Их промышленное значение, однако, по сравнению с карбидами не особенно сильно возросло. Научных работ над этой группой материалов и их свойствами проведено относительно мало.

В последние годы, однако, «химия боридов» получила новый толчок, так как было обращено внимание на тугоплавкие бориды как на высокотемпературные материалы. Исчерпывающие данные по этому вопросу приведены П. Шварцкопфом и Ф. Глезером [2], а также Г. В. Самсоновым и Л. Я. Марковским [3—8]. Диборид хрома уже давно имеет важное значение как твердый компонент наплавочных твердых сплавов на основе хром — бор — кремний — никель.

## Получение боридов

Бориды металлов групп IVa—VIa периодической системы можно получить путем взаимодействия металлов с бором или соединениями, содержащими бор. Изготовление боридов, о которых здесь идет речь, осуществляется предпочтительно следующими способами:

1. Металл и бор сплавляют вместе.
2. Металл и бор взаимодействуют при температуре ниже точки плавления (процесс спекания).

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa		VIIIa	
H <sub>3</sub> B и др									
Li <sub>3</sub> B	Be <sub>3</sub> B Be <sub>2</sub> B Be B <sub>2</sub> Be B <sub>4</sub> Be B <sub>6</sub>								
	Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Mg B <sub>2</sub> Mg B <sub>12</sub>		Ti B Ti B <sub>2</sub>	V <sub>3</sub> B <sub>2</sub> V B V <sub>3</sub> B <sub>4</sub> VB <sub>2</sub>	Cr <sub>4</sub> B Cr <sub>2</sub> B Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> Cr B Cr <sub>7</sub> B <sub>4</sub> Cr B <sub>2</sub>	Mn <sub>4</sub> B Mn <sub>2</sub> B Mn B Mn <sub>3</sub> B <sub>4</sub> Mn B <sub>4</sub> MnB <sub>10,12</sub>	Fe <sub>2</sub> B Fe B	Co <sub>3</sub> B Co <sub>2</sub> B Co B	Ni <sub>3</sub> B Ni <sub>2</sub> B Ni <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Ni B Ni <sub>2</sub> B <sub>3</sub>
	Ca B <sub>6</sub>	Sc B <sub>2</sub> Sc B <sub>6</sub>	Zr B <sub>2</sub> Zr B <sub>12</sub>	Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Nb B Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> Nb B <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> B Mo <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Mo B Mo B <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub> Mo B <sub>12</sub>		Ru <sub>7</sub> B <sub>3</sub> Ru <sub>11</sub> B <sub>8</sub> Ru B Ru <sub>2</sub> B <sub>3</sub> Ru B <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	Rh <sub>7</sub> B <sub>3</sub> Rh B <sub>1,1</sub> Rh B <sub>2</sub>	Pd <sub>3</sub> B Pd <sub>5</sub> B <sub>2</sub>
	Sr B <sub>6</sub>	Y B <sub>2</sub> Y B <sub>4</sub> Y B <sub>6</sub> Y B <sub>12</sub>							
	Ba B <sub>6</sub>	La B <sub>3</sub> * La B <sub>4</sub> La B <sub>6</sub>	Hf B Hf B <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> B Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Ta B Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> Ta B <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> B W B W <sub>4</sub> B <sub>5</sub> W B <sub>12</sub>	Re <sub>3</sub> B Re B <sub>2</sub>	Os <sub>8</sub> B Os B <sub>2</sub> Os <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	Ir B <sub>1,1</sub> Ir B <sub>2</sub>	Pt B
		**							
				* Ce B <sub>4</sub> Ce B <sub>6</sub>	Pr B <sub>3</sub> Pr B <sub>4</sub> Pr B <sub>6</sub>	Nd B <sub>4</sub> Nd B <sub>6</sub>		Sm B <sub>4</sub> Sm B <sub>6</sub>	Eu B <sub>6</sub>
			** Th B <sub>4</sub> Th B <sub>6</sub>			U B <sub>2</sub> U B <sub>4</sub> U B <sub>12</sub>		Pu B Pu B <sub>2</sub> Pu B <sub>4</sub> Pu B <sub>6</sub>	

Таблица 36

Методы получения боридов

Метод	Схема реакции
Синтез из компонентов: плавкой . . . . . спеканием (под давлением) Алюминотермическое силико- термическое, магниетермиче- ское получение . . . . .	$Me + B \rightarrow MeB$ $MeH + B \rightarrow MeB + (H_2)$ $MeO + B_2O_3 + Al(Si, Mg) \rightarrow MeB +$ $+ [Al(Si, Mg) \text{ окисел}]$
Углеродное восстановление смеси окисел + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . Карбидборный метод . . . . .	$MeO + B_2O_3 + C \rightarrow MeB + (CO)$ $Me(MeO, MeH, MeC) + B_4C + B_2O_3 +$ $+ C \rightarrow MeB + (CO) + (H_2)$

в периодической системе

<i>Ib</i>	<i>IIb</i>	<i>IIIb</i>	<i>IVb</i>	<i>Vb</i>	<i>VIb</i>	<i>VIIb</i>	<i>O</i>
<b>Cu B<sub>22</sub></b>		<b>Ga B<sub>12</sub></b>	<b>Ge B<sub>6</sub></b>		<b>Se<sub>3</sub>B<sub>2</sub></b>	<b>Br<sub>3</sub>B</b> <b>BrB</b>	
<b>Au B<sub>2</sub></b>						<b>J<sub>3</sub>B</b> <b>JB</b>	
<b>Ag B<sub>2</sub></b>							
<b>Gd B<sub>3</sub></b> <b>Gd B<sub>4</sub></b> <b>Gd B<sub>6</sub></b>	<b>Tb B<sub>4</sub></b> <b>Tb B<sub>6</sub></b>	<b>Dy B<sub>4</sub></b> <b>Dy B<sub>6</sub></b> <b>Dy B<sub>12</sub></b>	<b>Ho B<sub>4</sub></b> <b>Ho B<sub>6</sub></b> <b>Ho B<sub>12</sub></b>	<b>Er B<sub>4</sub></b> <b>Er B<sub>6</sub></b> <b>Er B<sub>12</sub></b>	<b>Tm B<sub>4</sub></b> <b>Tm B<sub>6</sub></b> <b>Tm B<sub>12</sub></b>	<b>Yb B<sub>3</sub></b> <b>Yb B<sub>4</sub></b> <b>Yb B<sub>6</sub></b>	<b>Lu B<sub>4</sub></b> <b>Lu B<sub>6</sub></b> <b>Lu B<sub>12</sub></b>

Продолжение табл. 36

Метод	Схема реакции
Электролиз в расплавленной среде . . . . .	$MeO + \text{борид щелочного (щелочноземельного металла) + фторид щелочного (щелочноземельного) металла} \rightarrow MeB + [\text{смесь щелочной (щелочноземельный) металл — бор — фтор}] + (O_2)$
Выделение из газовой фазы .	$Me (\text{галогенид металла}) + \text{галогенид бора } H_2 \rightarrow MeB + \text{галогидоводород}$

3. Окисел металла подвергают обменному разложению с  $B_2O_3$  в присутствии алюминия, кремния или углерода.

4. Металл или окисел металла обрабатывают карбидом бора, иногда с добавкой  $B_2O_3$  и углерода.

5. Проводят электролиз в расплавленной среде.

6. Выделяют из газовой фазы (метод наращивания).

Реакции, на которых основаны различные методы изготовления, приведены в табл. 36.

## **1. Изготовление боридов совместной плавкой металлов с бором**

Метод получения боридов металлов групп IVa—VIa периодической системы путем сплавления уже сравнительно устарел. Так же как и у карбидов, температуры, при которых из элементов образуются бориды, относительно высоки. Получающиеся бориды плавятся в основном при более высоких температурах, чем исходные компоненты. Таким образом, плавку можно проводить только в дуговой или высокочастотной печи [9].

Многие исследователи получали бориды титана [10, 11], циркония [11], ванадия [11], хрома [12, 13], молибдена [11, 13] и вольфрама [3, 14] путем плавки соответствующих металлов в присутствии бора или путем нагрева предварительно спеченных смесей обоих компонентов в дуговой печи. Полученные продукты вследствие недостаточной химической чистоты производившихся тогда металлов и особенно бора (65—80% В) были относительно загрязненными, поэтому бориды приходилось очищать химической обработкой.

В настоящее время процесс плавки был применен Р. Кисслингом [15] для получения препаратов борида хрома наивысшей чистоты. При этом были использованы особо чистые исходные материалы и высокочастотные печи, с помощью которых без труда удавалось достигнуть температуры взаимодействия  $1600^\circ C$ . Кроме того, на пробах, выплавленных в дуговой печи, были подробно исследованы следующие системы: Ti—В [16] и U—В [17].

## 2. Получение боридов путем взаимодействия металлов с бором в твердом состоянии

Совместное спекание смесей соответствующих металлов с бором является наиболее удобным методом изготовления боридов металлов; его удавалось получать только 65—80% -ной чистоты [18, 19]. Бориды циркония, хрома и вольфрама, полученные С. Туккером и Х. Мудэйем [18], оказывались относительно загрязненными. То же относится и к боридам циркония и вольфрама, полученным К. Агте [19].

Весьма чистые препараты боридов циркония, тантала, хрома, молибдена и вольфрама путем спекания получил Р. Кисслинг [20]. Наряду с чистыми металлами, он использовал бор наивысшей чистоты (99%), восстановленный из паров  $BBr_3$  водородом в кварцевой трубке при  $800^\circ C$  [21]. Смесей металла с бором очень долго нагревали в вакууме в кварцевых трубках примерно при  $1200^\circ C$ . Таким путем удалось впервые получить бориды точно определенного состава.

П. Эрлих [22] изготовил борид титана спеканием в вакуумной печи в вольфрамовых лодочках смеси из титана и бора наивысшей чистоты, полученных методом наращивания.

Д. Сайер и Л. Брюэр [23] получили вакуумным спеканием борид урана. Л. Брюэр и сотр. [24] сообщают о получении чистых боридов металлов титана, циркония, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама и урана путем спекания смеси порошков металл — бор под давлением в атмосфере аргона при  $1300—2050^\circ C$ . Экзотермическая реакция происходит уже при  $950—1250^\circ C$ . Содержание в исходном порошке нескольких процентов магния допустимо, так как магний во время спекания улетучивается.

Согласно данным Е. Гонака [25]<sup>1</sup>, горячим прессованием удалось получить плотные изделия из боридов металлов групп IVa—VIa периодической системы. Ф. Глезер [26] горячим прессованием гидридов или карбидов титана, циркония, тантала и ниобия, а также металлических порошков или карбидов ванадия, хрома, молибдена и вольфрама с элементарными бором полу-

<sup>1</sup> Honak E. Diss., Techn. Hochschule, Graz, 1951.



чил не только уже известные бориды из соответствующих систем, но и многочисленные новые фазы.

В новых работах над системами Zr—B [27], Hf—B [28], V—B [29, 30], Nb—B [29], Ta—B [29], Cr—B [31, 32], Mo—B [33, 34] и W—B [35] образцы изготовляли почти исключительно из компонентов высокой чистоты путем спекания в инертном (благородном) газе или в высоком вакууме.

### **3. Взаимодействие окислов металлов с борным ангидридом в присутствии алюминия, кремния или углерода**

К классическим методам получения боридов относятся алюмино- и силикотермический. Эти способы основаны на том, что окисел металла и  $B_2O_3$  восстанавливаются алюминием или кремнием и образовавшиеся в качестве промежуточных продуктов металлы взаимодействуют с освободившимся бором, превращаясь в бориды. В качестве восстановителя можно использовать магний.

Борид хрома образуется при взаимодействии  $Cr_2O_3$  с  $B_2O_3$  и Al [36—37]<sup>1</sup>, борид вольфрама — из  $WO_3$ ,  $B_2O_3$  и Al в присутствии серы [38]. Термитный способ дает возможность быстро получать большое количество боридов. Однако он дорог, и при его применении требуется много времени для химической очистки мелких кристаллов боридов от побочных продуктов.

Согласно предложенному П. Мак-Кенном [39] методу, образуются относительно чистые бориды в результате взаимодействия окислов металлов с избытком  $B_2O_3$  и углеродом в графитовом тигле при температурах порядка 2000° С. Таким путем П. Мак-Кенна [39], а также Дж. Нортон с сотр. [40] получили бориды титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена и тория.

### **4. Взаимодействие металлов, гидридов, окислов или карбидов с карбидом бора**

По данным Р. Киффера и С. Хейса<sup>2</sup> путем взаимодействия молибдена, вольфрама, титана, циркония или

<sup>1</sup> См. также патент (США) № 2088838, 1937.

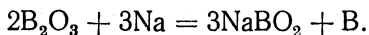
<sup>2</sup> Патент (австр.) № 162373, 1943.

их окислов с карбидом бора при температуре порядка  $2000^{\circ}\text{C}$  в печах сопротивления или в специальных печах для горячего прессования можно получить бориды или исключительно твердые содержащие бориды фасонные изделия, в которых в большинстве случаев имеются наряду с неразложившимся карбидом бора еще и другие карбиды. Согласно данным Р. Киффера и его сотр. [25], содержание карбидов можно сильно уменьшить, добавляя  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Борид титана был получен путем обменного разложения  $\text{TiC}$  с карбидом бора [41, 42]. Карбид бора был использован Г. А. Меерсоном и Г. В. Самсоновым [43] для получения  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{VB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$  и  $\text{TaB}_2$  при температурах  $1200\text{—}1900^{\circ}\text{C}$  в вакууме [44], а также для получения  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{W}_2\text{B}_5$  и больших количеств  $\text{ZrB}_2$  при  $2000^{\circ}\text{C}$  в атмосфере водорода в печи короткого замыкания [45].  $\text{HfB}_2$  [46],  $\text{ThB}_2$  и  $\text{ThB}_6$  [47] были получены путем обменного разложения соответствующих окислов с  $\text{B}_4\text{C}$ .

Изучая тройные системы переходных металлов IVa—VIa групп периодической системы с бором и углеродом, Ф. Глезер [26] подтвердил обменному разложению гидриды и карбиды соответствующих металлов с карбидом бора путем совместного горячего прессования; при этом образовывались соответствующие дибориды наряду с другими боридными фазами и графитом. Избыточный углерод можно «переработать», добавляя борную кислоту.

## 5. Выделение путем электролиза расплава смеси солей

При электролизе расплава боратов щелочных и щелочноземельных металлов в известных условиях на катоде выделяется элементарный бор. Если одновременно добавлять чистый металл, то образуется борид металла. Л. Эндрью и Г. Вейсс [48, 49], изучая электролиз из расплава смеси борат — окисел металла, исследовали процесс образования боридов металлов. При электролизе буры или других боратов щелочных и щелочноземельных металлов в графитовом тигле при  $900^{\circ}\text{C}$  на катоде выделяется продукт, содержащий до 85% элементарного бора. Выделяющийся натрий или щелочноземельный металл восстанавливает борный ангидрид согласно уравнению

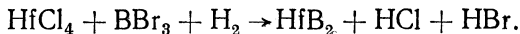


Присутствующие в ванне фториды щелочных и щелочноземельных металлов существенно облегчают выделение. Если в растворе одновременно находятся окислы металлов IVa—VIa групп периодической системы, то они также восстанавливаются. Выделяющиеся металлы реагируют с бором, в результате чего образуются бориды. После этого для получения боридов титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала и хрома через растворы, содержащие борный ангидрид, а также окись магния, кальция или лития, фтористый магний, кальций или литий и  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  или  $Cr_2O_3$  пропускают ток напряжением 5 в и силой 20 а при температуре  $1000^\circ C$ , используя графитовый катод и графитовый тигель. При электролизе в расплавленной среде бориды выделяются на катоде в виде мелкокристаллических агломератов правильной формы [50].

При получении боридов молибдена и вольфрама ванна должна содержать, помимо  $MoO_3$  или  $WO_3$ , только буру и  $NaF$  [49]. Состав ванны, особенно содержание окислов металлов, оказывает влияние на состав получаемых боридов молибдена и вольфрама. Таким образом, в зависимости от концентрации окислов могут образовываться бориды с различными химическими формулами.

## 6. Выделение из газовой фазы (метод наращивания)

Бориды можно получать методом наращивания из соответствующим образом составленных смесей паров. Согласно К. Моерсу [51], в качестве выделяющих бор компонентов к смеси паров наряду с водородом добавляют трибромид бора. Выделение происходит согласно следующей схеме:



Бориды титана, циркония, гафния и ванадия удается выделить при соблюдении ряда условий. Осаждение чистого бориды тантала или вольфрама связано с некоторыми затруднениями, так как одновременно с боридом всегда выпадает металл. Боридные слои мелкокристаллические. Выделить слои монокристаллов не удается.

И. Кэмпбелл и др. [52], исследовавшие высокожаропрочные и окалиностойкие покрытия, выделили слои боридов металлов групп IVa и Va периодической системы. При этом в качестве вещества, выделяющего бор, был использован  $\text{BCl}_3$ . Покрытия из боридов тантала, хрома, вольфрама и молибдена были получены путем взаимодействия ранее выделенных из газовой фазы металлических слоев с  $\text{BCl}_3$  в присутствии водорода.

В связи с этим следует напомнить, что А. Бине дю Жассоне [13] получил борид хрома, пропуская смесь хлорид бора — водород над тонкоизмельченным металлическим хромом. Таким же путем В. Дейсс и Л. Эндрью [53] получили бориды титана, циркония, молибдена и вольфрама из порошков металла или гидрида при температурах 600—1000° С.

## 7. Очистка боридов и получение спеченных изделий

Чтобы можно было получать из чистых боридов компактные изделия, применяют процесс спекания (см. стр. 40). Порошкообразные, по возможности чистые, бориды прессуют под давлением около 200  $\text{Мн/м}^2$  (2000  $\text{кг/см}^2$ ) в штабики, которые затем подвергаются предварительному спеканию при температурах до 2500° С в лабораторной вакуумной печи сопротивления с угольной трубкой [54].

Для получения плотных тел предварительно спеченные штабики измельчают и затем, добавив к ним некоторое количество неспеченного борида, вновь подвергают прессованию и спеканию. Достаточно плотные и прочные предварительно спеченные штабики нагревают в специальной аппаратуре постоянным током в вакууме до такой высокой температуры, что окисные, металлические и другие примеси улетучиваются.

Спеченные изделия из  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  и др. боридов изготавливают также методом горячего прессования (см. стр. 41) [25, 26, 55—60]. При этом целесообразно добавлять незначительные количества металлов группы железа, которые можно вновь удалить последующим испарением в вакууме при высокой температуре.

# Бориды отдельных металлов

## 1. Борид титана

### Получение

Х. Муассан [10] установил, что при получении титана в дуговой печи в присутствии кремния и бора образуются металлические хорошо кристаллизующиеся продукты, обладающие исключительно большой твердостью. Е. Ведекинд и М. Кестлейн [61], наблюдая взаимодействие титана с бором в вакуумной дуговой печи, обнаружили металлические шарики, которые проводили электрический ток; они рассматривали их как борид титана.

Л. Эндрью [53] описал процесс выделения боридов металлов, в том числе борида титана, путем электролиза в расплавленной среде. Из ванны, содержащей  $TiO_2$ — $B_2O_3$  и флюс, можно было выделить примерно при  $1000^\circ C$  металлические мелкие кристаллы; они имели вид гексагональных пластинок и соответствовали по своему составу формуле  $TiB_2$ . Метод Л. Эндрью был использован Дж. Нортоном и др. [40] для получения чистого  $TiB_2$  с целью изучения решетки. Г. А. Меерсон и М. С. Смирнова [50] изучали позднее механизм выделения из расплавов солей, содержавших  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $CaO$  и  $CaF_2$ .

Выделение борида титана на накаливаемых вольфрамовых нитях из газовой смеси  $TiCl_4$ ,  $BBr_3$  и водорода происходит, согласно К. Моерсу [51], при  $1127$ — $1327^\circ C$  не так быстро, как в случае с боридами циркония и гафния. Темно-серый осадок неизвестного состава обладает мелкокристаллическим характером.

И. Кэмпбелл и др. [52] получали слой (пленки) борида титана выделением из смеси паров  $TiCl_4$  и  $BCl_4$  в присутствии водорода при  $1000$ — $1300^\circ C$ . В. Дейсс и Дж. Эндрью [53] после обменного разложения гидрида титана с  $BCl_3 + H_2$  при  $700$ — $900^\circ C$  обнаружили бориды  $TiB$  и  $TiB_2$ . А. Мюнстер и Г. Шляммп [62] получили слой  $TiB_2$  на подложке из  $Al_2O_3$  путем разложения при  $900^\circ C$  ранее охлажденной смеси паров  $BCl_2$ — $TiCl_4$ — $H_2$ .

При цементации титана путем обработки соединениями, содержащими бор, на поверхностном слое образуются бориды титана [63, 64].

П. Эрлих [22] для изучения системы титан — бор изготовил препараты, содержавшие до 66% (ат.) В ( $1\text{Ti} : 2\text{B}$ ) путем взаимодействия титана высокой чистоты с порошкообразным бором высокой чистоты при температуре  $1900\text{—}2000^\circ\text{C}$  в высоком вакууме. Смеси реагировали весьма бурно, если нагрев производился недостаточно осторожно. Промежуточные продукты образуются в результате взаимодействия титана с  $\text{TiB}$  или  $\text{TiB}_2$  и длительной гомогенизации в высоком вакууме при температурах до  $2300^\circ\text{C}$ .

Л. Брюер с сотр. [24] для получения  $\text{TiB}_2$  спекали смесь титан — бор в молибденовом тигле в атмосфере аргона. Согласно этим авторам, при взаимодействии  $\text{W}_2\text{B}$  с титаном наряду с  $\text{TiB}_2$  получается твердый раствор бора в титане, или тройная фаза  $\text{Ti—W—B}$ .

П. Александер [65] получил борид титана высокой чистоты из гидрида титана и бора в атмосфере водорода, образующегося при этом в момент выделения. Этот метод в дальнейшем часто применяли для получения борида титана [26, 66].

А. Пальти и др. [16], изучая систему титан — бор, получили различные бориды титана путем дуговой плавки смесей из компонентов высокой чистоты. Б. Деккеру и Дж. Касперу [67] удалось обнаружить кристаллы  $\text{TiB}$  в сплавах титан — бор, полученных дуговой плавкой.

Борид титана, соответствующий формуле  $\text{TiB}_2$ , можно получить, согласно данным П. Мак-Кенна<sup>1</sup>, путем взаимодействия  $\text{TiO}_2$  с  $\text{B}_2\text{O}_3$  в присутствии угля при  $2000^\circ\text{C}$  в нагретом в высокочастотной печи графитовом тигле. Этот метод, наряду с электролизом в расплавленной среде, был использован Дж. Нортоном и др. [40] для получения препаратов диборида титана.

Получить препараты  $\text{TiB}_2$ , практически не содержащие углерода, удалось [25] в результате взаимодействия  $\text{TiO}_2$  и карбида бора, иногда с добавкой  $\text{B}_2\text{O}_3$  и обязательным повторным прокаливанием. Этот так называемый карбидборный метод в последнее время неоднократно применяли для получения  $\text{TiB}_2$ . Советские исследователи [3, 43, 44] проводили процесс в вакууме при  $1200\text{—}1900^\circ\text{C}$ , тогда как Т. Бароч и Т. Эванс [45] использовали печь с угольной трубой и вели процесс при

<sup>1</sup> Патент (австр.) № 162373, 1943.

1900°С в атмосфере водорода.  $TiB_2$  образуется также при взаимодействии карбида титана с карбидом бора или элементарным бором [41, 42].

Данные по скорости диффузии бора в титане приведены Г. В. Самсоновым и В. П. Латышевой [68].

В литературе неоднократно описан процесс изготовления фасонных изделий из  $TiB_2$  обычным прессованием [55], горячим прессованием [56, 59, 60] и непрерывным прессованием [57].

## Система титан — бор

П. Эрлих [22], основываясь на пикнометрических и рентгеновских исследованиях тщательно приготовленных сплавов титан — бор, изучал систему  $Ti-B$ .

Растворимость бора в титане весьма невелика. Авторы [69] точно установили, что растворимость бора в сплаве  $TiB$ , полученном вакуумной дуговой плавкой, равна менее 0,1% В.

Х. Огден и Р. Яффе [70] утверждают, что предел растворимости составляет 0,4% В. Согласно П. Эрлиху, из металлической решетки при составе  $TiB_{0,1}$  образуется без заметного фазового превращения аналогичная титану сверхструктура, диапазон которой простирается до  $TiB_{0,8}$ . Состав этой фазы выяснить не удалось. Она состоит, по-видимому, из статистически замещенной металлической решетки. Х. Огден и Р. Яффе [70] считают, что образуется фаза  $Ti_2B$ . Согласно Б. Аронсону [6], однако, существование  $Ti_2B$  говорит о неправильном толковании рентгенограммы  $TiB$ .

Периоды решетки гексагонального титана изменяются с увеличением содержания бора соответственно ранее приведенным данным<sup>1</sup>. В интервале концентраций от титана до  $TiB_2$  обнаруживается другая фаза, которую, к сожалению, в условиях эксперимента не удалось отделить совершенно чистой от соседних фаз и точно определить область ее существования. Л. Андерсон и Р. Кисслинг [72], основываясь на структурных данных, предположили, что  $TiB$  может быть устойчивым только при высоких температурах, а при охлаждении распада-

---

<sup>1</sup> См. книгу Киффер Р. и Шварцкопф П. Твердые сплавы. Металлургиздат, 1957. *Прим. ред.*

ется на  $\alpha$ -Ti+TiB<sub>2</sub>. Л. Брюер с сотр. [24] высказали предположение, что кубическая фаза TiB представляет собой твердый раствор TiN—TiO. Б. Пост и Ф. Глезер [26, 73] описали TiB как соединение с гранцентрированной решеткой. Однако, согласно данным, полученным Б. Деккером и Дж. Каспером [67], TiB обладает ромбической решеткой типа FeB.

При составе TiB<sub>2,0</sub> и в пределах не точно выявляемой фазовой области существует соединение TiB<sub>2</sub> с простой гексагональной решеткой.

Согласно П. Эрлиху, соотношению 1Ti : 3B соответствует двухфазовая область, компонентами которой являются TiB<sub>2</sub> и соединение с еще бóльшим содержанием бора, не изученное более подробно. Фазовый интервал при этом не может быть строго разграничен, так как периоды решетки между TiB<sub>2</sub> и TiB<sub>3</sub> практически не изменяются.

Дж. Нортон и др. [40] изучали в системе Ti—B только соединение TiB<sub>2</sub> с простой гексагональной решеткой (структура AlB<sub>2</sub>, тип C32, при которой слои атомов бора и титана чередуются друг с другом).

Х. Гринхоуз с сотр. [42] обнаружили при взаимодействии карбида титана с карбидом бора новую фазу TiB<sub>12</sub>, которая во всяком случае не могла быть изоморфной с AlB<sub>12</sub>.

Авторы работы [16], основываясь на рентгенографическом и металлографическом изучении образцов, полученных дуговой плавкой, построили пробную диаграмму состояния системы Ti—B между Ti и TiB<sub>2</sub> (рис. 53).

Максимальная растворимость бора в  $\alpha$ -титане составляет менее 0,5% (по массе), а в  $\beta$ -титане — менее 0,1% (по массе). Тетрагональный Ti<sub>2</sub>B образуется перитектически и представляет собой высокотемпературную фазу, неустойчивую при температурах ниже 1800° С.

Перитектически образующееся соединение TiB с кубической решеткой и конгруэнтно плавящееся соединение TiB<sub>2</sub> с гексагональной решеткой обладают периодами решетки, которые хорошо совпадают с приведенными Дж. Нортоном [40] и П. Эрлихом [22].

Точку плавления TiB<sub>2</sub> не определяли заново, а область между TiB<sub>2</sub> и предположенным Б. Постом и Ф. Глезером Ti<sub>2</sub>B<sub>5</sub> [26] не изучали подробнее. Рис. 53 подтверждает результаты и рентгеновские данные



П. Эрлиха, а также Б. Поста и Ф. Глезера в области между титаном и  $TiB_2$ . Таким образом, в настоящее время фазы  $TiB$  и  $TiB_2$  можно рассматривать как точно установленные. Существование  $Ti_2B_5$  находится под во-

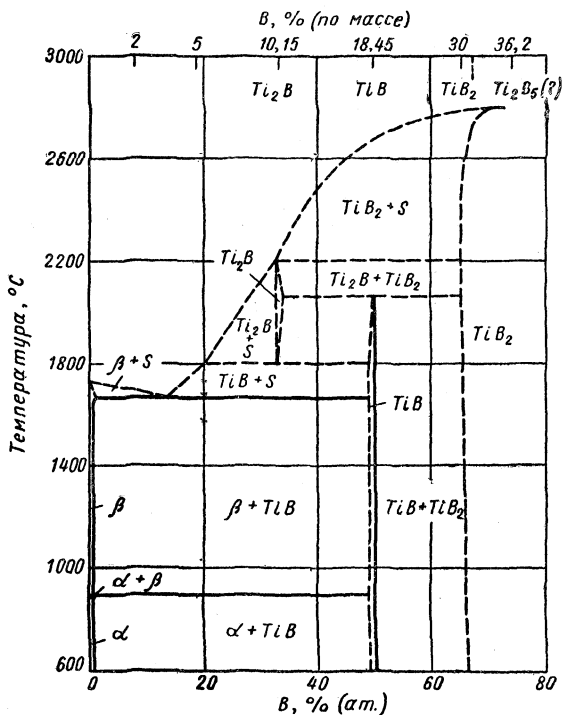


Рис. 53. Диаграмма состояния системы Ti—B

просом, поскольку при изучении трехкомпонентного Ti—MO—B не удалось найти как  $Ti_2B$ , так и  $Ti_2B_5$  [66].

На стороне бора А. Зейболт [115] точно установил в расплавленных сплавах бора наивысшей чистоты с 1% (ат.) Ti однофазную структуру. При 6% (ат.) Ti уже можно было видеть игольчатые кристаллы  $TiB_2$ .

### Свойства

Борид титана, соответствующий химической формуле  $TiB_2$ , с 31,12% B встречается в большинстве случаев в

виде металлического порошка серого цвета. Электролизом в расплавленной среде его получают в виде пластинчатых гексагональных мелких кристаллов с металлическим блеском и желтоватым оттенком.

$TiB_2$  устойчив в отношении  $HCl$ ,  $HNO_3$  и  $HF$  [76], легко растворим в смесях  $HNO_3—H_2O_2$  и  $H_2SO_4—HNO_3$ ; с  $H_2SO_4$  реагирует при нагревании. Он разрушается расплавленными едкими щелочами, а также карбонатами и бисульфатами щелочных металлов. Реакции с перекисью свинца и перекисью натрия протекают очень бурно [48]. Новые данные о поведении  $TiB_2$  в отношении кислот, оснований и солей получены советскими исследователями [116, 117]. При нагреве в водороде до высоких температур он неустойчив [118].

Для выяснения возможности применения  $TiB_2$  как высокотемпературного материала неоднократно изучали его окислительную стойкость [81, 89, 118—122].  $TiB_2$  менее окислительностоек, чем  $TiC$  [120]. Ф. Глезер [2, 26] приводит данные об устойчивости боридов титана при нагреве в присутствии углерода (см. стр. 372), а Г. В. Самсонов с сотр. [59] изучали его поведение в отношении жидких металлов.

Данные об остальных свойствах боридов титана приведены в табл. 37.

## Применение

В качестве твердого и тугоплавкого соединения  $TiB_2$  был предложен как основа для режущих и высокотемпературных материалов.

Кроме того, сплавы на основе боридов титана нашли себе применение в качестве присадок к управляющим стержням в термоядерных установках [70, 123—125], измельчителей зерен в алюминиевых сплавах [126, 127] и электродов в алюминиевой промышленности (см. стр. 372).

## 2. Борид циркония

### Получение

С. Туккер и Х. Мудэй [18] путем спекания и сплавления смеси циркония и бора получили борид циркония, соответствующий формуле  $Zr_3B_4$ , с 13,66% В. Е. Веде-

Свойства

Свойства	Ti <sub>2</sub> B (10,15% В)		TiB	
	данные	литература	данные	
Кристаллическая решетка . . . . .	Тетрагональная [27]	[2, 66, 113]	Орторомбическая B27 [67]	
Период решетки, нм . . . . .	$a=0,611$ [27] $c=0,456$	[16, 113]	$a=0,612$ $b=0,306$ [67] $c=0,456$	
Плотность, г/см <sup>3</sup> :				
расчетная . . . . .	—	—	5,26	
экспериментальная . . . . .	—	—	5,09	
Микротвердость [500 мн (50 Г)], Мн/м <sup>2</sup> (κГ/мм <sup>2</sup> )	>25000 (>2500)	—	28000 (2800)	
Предел прочности при сжатии Мн/м <sup>2</sup> (κГ/мм <sup>2</sup> )	—	—	—	
Модуль упругости, Мн/м <sup>2</sup> (κГ/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	—	—	—	
Температура плавления, °С . . . . .	Разлагается при 2200°С	[16]	Разлагается при 2600°С	
Теплопроводность, вт/(м·град) [кал/(см·сек·град)] . . . . .	—	—	—	
Кэффициент линейного расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	—	—	—	
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , кдж/кмоль (ккал/моль) . . . . .	—	—	—	
Удельное электросопротивление, мком·см . . . . .	—	—	40 [27]	
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	—	—	—	
Постоянная Холла . . . . .	—	—	—	
Термоэлектродвижущая сила . . . . .	—	—	—	
Электронная эмиссия . . . . .	—	—	—	
Магнитные свойства . . . . .	—	—	—	
Структура . . . . .	—	[16, 111]	—	

\* По-видимому, не существует; данные относятся к символам с заданным

## боридов титана

(18,45% В)		TiB <sub>2</sub> (31,1% В)		Ti <sub>2</sub> B <sub>5</sub> (36,1% В)*	
литература	данные	литература	данные	литература	
[2, 22, 27, 67, 113] [2, 16, 22, 27, 74, 113]	Гексагональная C32 [27] $a=0,3026$ [22] $c=0,3213$	[2, 113] [16, 40, 43, 45, 62, 66, 67, 74—84]	Гексагональная D8h [27] $a=0,298$ [27] $c=1,398$	[2, 113] [113]	
— [16]	4,52 4,45 [22]	[48, 56, 85]	— —	— —	
[40]	34800 (3480) [86]	[25, 48, 56, 62, 68, 74, 76, 78, 81, 84, 87—89, 111, 112]	>30000 (>3000)	—	
—	1580 (158)	[90]	—	—	
—	374000 (37400)	[91]	—	—	
[77]	2900±80	[2, 16, 25, 85, 92, 93]	Разлагается при 2100°С	—	
—	262 (0,0624)	[40]	—	—	
—	6,39 [91]	[81, 84]	—	—	
—	151,2 (36) [94]	[88, 95, 98]	441 (—105)	[94]	
[74]	9 [99]	[40, 51, 74, 77, 78, 81, 84, 87, 100—102, 112—114]	—	—	
[103]	≤1,26 [104]	[103, 105]	—	—	
—	—17,8 [114]	[99, 106, 110]	—	—	
—	—	[102, 107, 108]	—	—	
—	—	[109]	—	—	
[16, 70]	—	[16, 62, 76, 78, 81, 83, 85, 87, 89]	—	—	

содержанием бора.

кинд [128] спекал продукт в высоком вакууме с последующей плавкой его в дуговой печи. Этот продукт содержал от 12,3 до 12,5% В. Его однородность, однако, не была проверена, а следовательно, и не подтверждена формула  $Zr_3V_4$ .

Согласно данным [48], путем электролиза в расплаве соответствующей смеси солей удалось выделить металлические кристаллики борида с 13,4—13,8% В и 85,8—86,3% Zr, т. е. соответствующего формуле  $Zr_3V_4$  (теоретически 13,66% В). Дж. Нортон и др. [40] по методу А. Эндрью получили борид состава  $ZrV_2$  (теоретически 19,4% В). Это вызвало большие сомнения в отношении существования  $Zr_3V_4$ .

При температуре нити 1727—2527° С можно [51] осадить из смеси паров  $ZrCl_2$ — $VBr_2$  в присутствии водорода, не содержащего азот, мелкокристаллический слой борида циркония, состоящий из кубиков стального цвета. Химический анализ выделенного продукта не делали, поэтому нет возможности приписать бориду циркония какую-либо формулу. Рентгенографически, однако, можно было распознать отличающуюся от циркония и бора кристаллическую фазу. Сильное повышение электропроводности также служит признаком образования соединения бора. И. Кэмпбелл с сотрудниками высаживали слои борида циркония из смеси паров  $ZrCl_4$ — $VCl_3$  в присутствии водорода при 1700—2500° С.

В. Дейсс и Л. Эндрью [53] при взаимодействии гидрида циркония со смесью  $VCl_3 + H_2$  при температурах от 600 до 900° С обнаружили бориды  $ZrV$  и  $ZrV_2$ .

П. Мак-Кенна [39] получил борид циркония путем взаимодействия  $ZrO_2$  с избытком  $V_2O_3$  в присутствии углерода в графитовом тигле с высокочастотным нагревом примерно при 2000° С. Этот продукт содержал 78,55% Zr, 18,15% В, 1,89% С и Si. При повторном нагреве с  $V_2O_3$  в электрической вакуумной печи до 1530° С был получен продукт, содержавший только 1,09% С и соответствующий формуле  $ZrV_2$  (теоретически 19,2% В, 80,8% Zr). Таким же образом Дж. Нортон с сотр. получили чистый  $ZrV_2$ .

К. Агге [19] путем спекания смеси Zr—В в печи с вольфрамовой трубкой при 1800—2000° С получил бориды состава  $ZrV$  и  $ZrV_2$ . Р. Кисслинг [20] для своих исследований в системе цирконий—бор сплавлял чистый

(99% -ный) цирконий с чистым бором в высокочастотной печи. Л. Брюэр с сотрудниками [24] получили  $ZrB_2$  путем спекания порошкообразной смеси при  $1600^\circ C$  в атмосфере аргона.  $ZrB_2$  образуется также в результате взаимодействия  $W_2B$  с цирконием. В. Е. Эпельбаум и М. А. Гуревич [27] при изучении системы  $Zr-B$  использовали элементы  $Zr$  и  $B$  и проводили работу в вакууме при  $1900-2100^\circ C$ . Е. Р. Гонак [25]<sup>1</sup> взаимодействием соответствующих смесей металлического циркония с карбидом бора и  $B_2O_3$  изготовил диборид циркония с малым содержанием углерода. В. Шедлер<sup>2</sup> получил  $ZrB_2$  карбидборным методом с применением в качестве исходного материала  $ZrO_2$ , а Ч. Бароч и Т. Эванс [45] использовали этот метод для массового получения  $ZrB_2$ . При горячем прессовании смесей из гидрида циркония и бора Ф. Глезеру [26] удалось обнаружить в конечном продукте фазы  $ZrB$ ,  $ZrB_2$  и  $ZrB_{12}$ , тогда как при горячем прессовании смесей из карбида циркония и бора или карбида бора получался исключительно диборид.

В результате поверхностного борирования циркония карбидом бора или бором при  $1200-1400^\circ C$  появляются твердые слои  $ZrB_2-ZrB$  (?) [133].

В литературе неоднократно описывалось изготовление фасонных изделий из  $ZrB_2$  горячим прессованием [45, 55, 60] или непрерывным [57].

## Система цирконий — бор

Р. Кисслинг [21] частично изучил систему  $Zr-B$ , пользуясь данными рентгеноанализа.  $\alpha$ -цирконий растворяет до 1% (ат.) бора. По данным [27], максимум растворимости составляет 2% (ат.); при этом период решетки  $\alpha$ -твердого раствора повышается. Незначительное содержание бора исключительно сильно увеличивает твердость циркония.

В качестве единственной промежуточной фазы Р. Кисслинг обнаружил  $ZrB_2$  с узкой областью гомогенности. Кристаллическая решетка этого соединения простая гексагональная (тип  $C32$ , структура  $AlB_2$ ).

<sup>1</sup> Honak E. Diss., Techn. Hochschule, Graz, 1951.

<sup>2</sup> Schedler W. Diss., Techn. Hochschule, Graz, 1952.

В каждой элементарной ячейке содержится по одному атому циркония и два атома бора. Слои бора с плотноупакованной гексагональной решеткой перемежаются с также плотноупакованными слоями атомов циркония.

$ZrB_2$  изоморфен с другими диборидами металлов IVa и Va групп периодической системы. Дж. Нортон и др. [40], а также Л. Брюэр и др. [24] установили структуру  $ZrB_{12}$ .

Б. Пост и Ф. Глезер [73, 130] обнаружили также борид  $ZrB_2$ , изоморфный с  $UB_{12}$ . Кроме того, они обнаружили борид  $ZrB$  с кубической гранцентрированной решеткой, который должен распадаться при температурах выше  $1200^\circ C$  \*.

Поскольку  $ZrB$  и  $ZrB_{12}$  являются высокотемпературными фазами, возможность получения их в чистом виде была исключена.  $ZrB_{12}$  обнаруживается в структуре закаленных образцов по характерному розовому окрашиванию.

Диаграмма состояния системы  $Zr-B$  была построена В. Шедлером, а также Ф. Глезером и Б. Постом [131] (рис. 54). Данные о существовании фаз  $ZrB$ ,  $ZrB_2$  и  $ZrB_{12}$ , изоморфного с  $UB_{12}$  совпадают. Высокотемпературные фазы  $ZrB$  и  $ZrB_{12}$  обнаруживались при комнатной температуре только в закаленных образцах.

$ZrB$  образуется перитектически и мог бы быть устойчивым только при температурах выше  $1500^\circ C$ .

Б. Шедлер обнаружил максимальную растворимость, равную примерно 2% (по массе) В, в  $\beta$ -цирконии. Согласно С. Шельтону [133], в подобных сплавах с низким содержанием бора уже имеется твердое соединение, вероятно,  $ZrB_2$ .

Для  $ZrB_{12}$ , а также для эвтектики  $ZrB_2-ZrB_{12}$  и  $ZrB_{12}-B$  Б. Шедлер установил значительно более низкие точки плавления, чем Ф. Глезер и Б. Пост. Это могло быть связано с содержанием в образце некоторого количества углерода (0,1—0,2%).

---

\* После поступления книги в печать была опубликована работа Х. Новотного, Е. Руди и Ф. Бенезовского (Mh. Chem, 1961, v. 92, p. 393—402, в которой доказывается существование  $ZrB$  со структурой  $B1$ . В условиях их экспериментов можно было также обнаружить  $ZrB$ , изоморфный  $NiB$ , с решеткой типа  $FeB$ . В соответствии с этим следует внести поправки в диаграмму рис. 54. *Прим. ред.*

Хотя структура обеих систем в основном имеет одинаковый характер (кривая ликвидуса и фазы), следовало бы снова изучить систему, используя чистые компоненты и изготовленные дуговой плавкой образцы, не содержащие углерода.

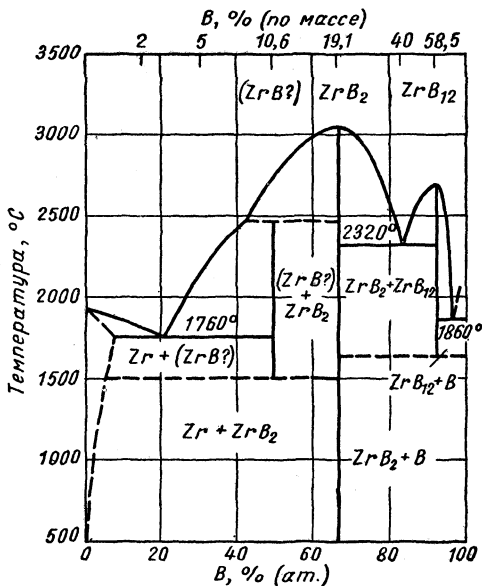


Рис. 54. Диаграмма состояния системы Zr—B

Согласно А. Зейболту [115], литые сплавы бора, состоящие из чистого бора с 1% (ат.) Zr, однофазны. В структуре сплавов с 6% (ат.) Zr обнаруживаются иглы, преимущественно из ZrB<sub>2</sub>.

### Свойства

Борид циркония ZrB<sub>2</sub> с 19,18% В встречается в виде мелкокристаллического порошка металлически-серого цвета [131]. HCl на него действует слабо; более энергично растворяется он HNO<sub>3</sub>, царской водкой и смесью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—HNO<sub>3</sub> [76]; при нагреве реагирует с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Он легко подвергается воздействию расплавленных едких ще-



Свойства боридов

Свойства	ZrB (10,59% В)*	
	данные	литература
Кристаллическая решетка . . .	Кубическая гранцентриро- ванная <i>B1</i> [26]	[2, 130]
Период решетки, <i>нм</i> . . . . .	0,468 [26]	[27, 43, 74, 130—132] <sup>1</sup>
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> :		
расчетная . . . . .	6,7	[131]
экспериментальная . . . . .	6,3	—
Микротвердость <i>HV</i> , <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	36000 [3600] [74]	[131]
Предел прочности при сжатии, <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	—	—
Модуль упругости, <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	—	—
Температура плавления, °С .	Разлагается при 2500° С [131]	[134]
Теплопроводность, <i>вт/(м · град)</i> [ <i>кал/(см · сек · град)</i> ] . . . . .	—	—
Коэффициент линейного расши- рения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	—	—
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кДж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> )	163,8 [39]	[94]
Удельное электросопротивление <i>мком · см</i> . . . . .	30—35 [131]	[74]
Сверхпроводимость на 1° К .	3,3	[103]
Постоянная Холла . . . . .	—	—
Термоэлектродвижущая сила	—	—
Электронная эмиссия . . . . .	—	—
Частичная радиация . . . . .	—	—
Магнитные свойства . . . . .	—	—
Структура . . . . .	—	—

\* По-видимому, не существует; данные подходят для сплава заданного анализа.

## циркония

ZrB <sub>2</sub> (19,18 % В)		ZrB <sub>12</sub> (58,75% В)	
данные	литература	данные	литература
Гексогональная C32 [20]	[2, 39, 40]	Кубическая D2 <sub>f</sub> [26]	[2, 73, 130]
$a=0,3169$ [20] $c=0,3530$	[27, 39, 40, 45, 74, 76—79, 83, 84, 131, 132, 134]	0,7408 [26]	[73, 130— 132]
6,17	[20, 39, 40, 131, 135]	3,63	[131]
6,0 [48]	—	3,75 [130]	—
22000 (2200)	[25, 48, 74, 76, 78, 83, 84, 86, 88, 111, 131]	25000 (2500)	[130, 131]
1580 (158) [90]	—	—	—
350000 (35000) [91]	[135]	—	—
2990±50 [19]	[2, 92, 93, 131, 132]	2680±100 [131]	[132]
23,10 (0,055) [40]	—	12,1 (0,029) [130]	—
6,83 [91]	[84, 140]	—	—
327,6 (78) [94]	[88, 95—97]	504 (120) [94]	—
7 [99]	[26, 40, 51, 74, 78, 84, 101, 102, 113, 114, 131]	60	[130]
3,2 [104]	[103, 105]	—	—
—	[99]	—	—
-17,6 [114]	[106, 110]	—	—
—	[102, 106—108, 137, 141]	—	—
—	[138]	—	—
—	[109, 139]	—	—
—	[78, 83, 132, 134] <sup>1</sup>	—	—

лочей, а также карбонатов и бисульфатов щелочных металлов и бурно реагирует с перекисью свинца и натрия. Более подробные данные о поведении  $ZrB_2$  в отношении кислот, щелочей и солей были получены советскими исследователями [116, 117]. При нагреве в водороде он устойчив до наиболее высоких температур.

Ф. Глезер [2, 26] сообщает об устойчивости борида циркония при нагреве в присутствии углерода (см. стр. 372), а Ф. Броун [122] изучал окалиностойкость.

Данные об остальных свойствах боридов циркония приведены в табл. 38.

## Применение

В качестве режущего материала  $ZrB_2$  еще не был опробован, хотя сплавы  $ZrB_2$ —Zr обладают значительной твердостью и вязкостью. В литературе [124] имеется упоминание о присадке его к управляющим стержням ядерных реакторов.

## 3. Борид гафния

### Получение

Борид гафния можно получить в виде монокристалла из смеси паров  $HfCl_4$ — $VB_3$  в присутствии водорода, не содержащего азота, при температуре 1927—2727° С [51].

И. Кэмпбелл и др. [52] утверждают, что выделение борид гафния из смеси  $HfCl_4$ — $BCl_4$  в присутствии водорода может происходить при температурах 1900—2700° С.

Ф. Глезер, Д. Москович и Б. Пост [28] получили  $HfB$  и  $HfB_2$  из смесей компонентов путем горячего прессования. Выделить  $HfB_{12}$  не удалось [142, 143].

Получить  $HfB_2$  можно также путем взаимодействия  $HfO_2$  с карбидом бора при температуре 1700° С [46].

### Система гафний — бор

Согласно данным [28], существуют только соединения  $HfB$  и  $HfB_2$ . Последнее соединение может обладать лишь узкой областью гомогенности. Многочислен-

ные попытки получить  $\text{HfV}_{12}$ , изоморфный с  $\text{ZrV}_{12}$ , оказались неудачными.

Примерная диаграмма состояния построена Е. Руди и Ф. Бенезовским [142, 143]. Во всяком случае  $\text{HfV}$  обладает не кубической гранецентрированной решеткой, как это указано в литературе, а ромбической по типу  $\text{FeV}$  [144].

### Свойства

Борид гафния  $\text{HfV}_2$  обладает металлическим характером [51]. При нагреве в водороде до высоких температур он неустойчив [118]. Остальные свойства боридов гафния приведены в табл. 39.

Таблица 39

Свойства боридов гафния

Свойства	$\text{HfV}$ (5,72 % В)		$\text{HfV}_2$ (10,81 % В)	
	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Орторомбическая $B27$ [144]	[2,28]	Гексагональная $C32$ [28]	[2, 144]
Период решетки, $\text{нм}$	0,462	[28]	$a=0,3141$ [28] $c=0,3470$	[46, 79, 144]
Плотность, $\text{г/см}^3$ :				
расчетная . . . . .	12,8	—	11,1	—
экспериментальная	—	—	10,5	[28]
Микротвердость $HV$ [500 $M_n$ (50 Г)], $M_n/m^2$ ( $\text{кг/мм}^2$ ) . . . . .	<17000 (<1700)	—	29000 (2900) [46]	[111]
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$ . . . . .	Разлагается при $3000^{\circ}\text{C}$	—	3250 [28]	[2,51]
Коэффициент линейного расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	—	—	5,3 [28]	[140]
Удельное электросопротивление, $\text{мком}\cdot\text{см}$	—	—	15,8 [99]	[28, 46, 51, 114]
Сверхпроводимость на $1^{\circ}\text{K}$ . . . . .	—	—	$\leq 1,26$ [104]	[103]
Постоянная Холла . . . . .	—	—	-17 [99]	[114]
Частичная радиация	—	—	—	[138]

## Применение

В твердосплавной промышленности  $\text{NiV}_2$  до настоящего времени не нашел себе применения. Вследствие высокого захватывающего нейтроны сечения может стоять вопрос о его применении в качестве присадки к управляющим стержням [124].

## 4. Борид ванадия

### Получение

Е. Ведекинд и Ц. Хорст [145] путем совместного спекания и дуговой плавки смесей порошков ванадия и бора получили борид ванадия с составом, примерно соответствующим формуле  $\text{VB}$ ; однородность продукта установить не удалось.

Борид ванадия не точно определенного состава был получен К. Моерсом [51], а также И. Кэмпбеллом и др. [52] методом наращивания (осаждения из газовой фазы).

Л. Эндрю [48] путем электролиза в расплавленной среде смеси солей выделил борид с формулой  $\text{VB}_2$ . В результате взаимодействия смеси из  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и углерода в нагретом током высокой частоты тигле образовался борид состава  $\text{VB}_2$  [40].

Х. Блюменталем [146] и Ф. Глезером [26] было получено соединение  $\text{VB}$  со структурой, аналогичной  $\text{Cr—V}$ . Наличие этой фазы было подтверждено Г. Харди и Дж. Гольмом [103].

В образцах, полученных дуговой плавкой с последующим отжигом, при примерном содержании бора 33% (ат.) эти авторы обнаружили две новые фазы невыясненной структуры. Новая фаза была выявлена в изготовленных спеканием из компонентов сплавах ванадий — бор с большим содержанием металла, особенно в сплавах примерно с 30% (ат.) В. Х. Новотный и А. Уитмэн [148] приписали этой фазе, основываясь на изоморфности ее с  $\text{U}_3\text{Si}_2$ , формулу  $\text{V}_3\text{B}_2$ . Она изоморфна с  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  и  $\text{Ta}_3\text{B}_2$ . Другой борид с формулой  $\text{V}_3\text{B}_4$  и структурой, аналогичной  $\text{Mn}_3\text{B}_4$ , был получен Д. Москвичем [149] непосредственно из элементов.

Авторы [29] для изучения системы V—B получали сплавы ванадий—бор из ангидрида ванадия высокой чистоты и 96%-ного бора обычным спеканием, горячим прессованием и дуговой плавкой. Последний метод был использован также В. Ростокером и А. Ямамото [30].

### Система ванадий—бор

В системе V—B существуют соединения  $VB_2$  [40],  $VB$  [26, 146],  $V_3B_2$  [147, 148] и  $V_3B_4$  [149]. П. Шварцкопф и Ф. Глезер [2] обнаружили борид  $V_2B_5$ , который дол-

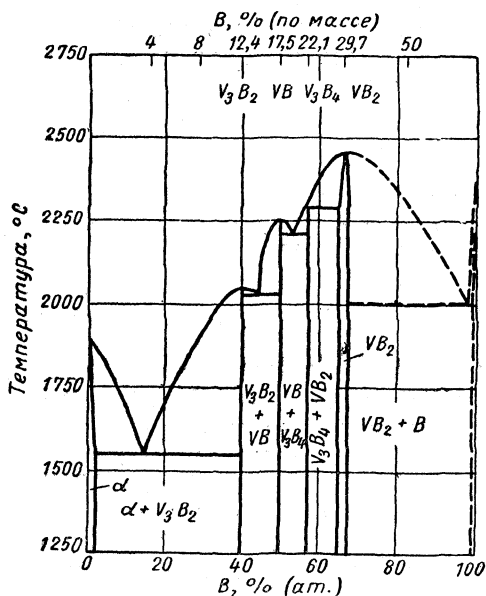


Рис. 55. Диаграмма состояния системы V—B

жен быть устойчивым при температурах между 1400 и 2000°С и изоморфным с  $TiB_5$ ,  $Cr_2B_5$  и  $W_2B_5$ . В. Ростокер и А. Ямамото [30] в полученных дуговой плавкой образцах с 2,3% (ат.) В точно установили небольшое количество эвтектики. Исходя из структуры литого образца с 20% (ат.) В, они сделали вывод о перитектическом образовании  $VB$  и  $VB_2 +$  расплав.

Х. Новотный, Ф. Бенезовский и Р. Киффер [29] снова изучили всю систему в целом и, основываясь на определении точки плавления, данных рентгеноанализа и микроструктуры, сделали попытку построить диаграмму состояния (рис. 55). В то время как  $V_3V_2$ ,  $VB$ ,  $VB_2$  плавятся, не разлагаясь,  $V_3V_4$  образуется перитектически. Положение эвтектики  $V_3V_2 +$  твердый раствор на основе ванадия [примерно 2% (ат.) В] при 15% (ат.) В должно быть около  $1550^\circ C$ , тогда как эвтектика  $VB_2 +$  бор, по-видимому, находится еще ниже. Определение точки плавления может оказаться неточным из-за легкоплавкой окиси бора. Растворимость ванадия в боре не может быть значительной.

Фаза  $V_2V_5$  не была обнаружена ни в спеченных, ни в литых образцах.

## Свойства

Борид ванадия, соответствующий формуле  $VB_2$ , обычно встречается в виде порошка серого цвета с содержанием 29,81% В. Путем электролиза в расплавленной среде удается выделить игольчатые стального серого цвета мелкие кристаллы, обладающие металлическим блеском.

Борид ванадия нерастворим в  $HCl$ ,  $HF$  и  $H_2SO_4$  и легко растворим в  $HNO_3$  [76, 150]. Он разлагается едкими щелочами, а также карбонатами, нитратами и бисульфатами. С перекисью свинца и натрия он реагирует весьма бурно. Окалиностойкость  $VB_2$  была изучена Х. Новотным, Ф. Бенезовским и Р. Киффером [29]. При нагреве на воздухе он нестойк. Данные о поведении боридов ванадия при нагреве в присутствии углерода приводит Ф. Глезер [2, 26] (см. стр. 372). Остальные характеристики боридов ванадия приведены в табл. 40.

## 5. Борид ниобия

### Получение

Л. Эндрью [48] выделил хорошо кристаллизованный  $NbB_2$  электролизом соответствующей смеси солей. Таким же путем исследователи [40] получили  $NbB_2$  и

## Свойства боридов ванадия

Свойства	V <sub>3</sub> B <sub>2</sub> (12,4 % В)		VB (17,5% В)		V <sub>3</sub> B <sub>4</sub> (22,1% В)		VB <sub>2</sub> (29,8% В)	
	данные	литература	данные	литература	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Тетрагональная <i>D</i> 5 <sub>a</sub>	[29]	Орторомбическая <i>B</i> <sub>f</sub>	[147]	Орторомбическая [144]	[29]	Гексагональная [40]	[2]
Период решетки, <i>нм</i>	<i>a</i> =0,5745 [148] <i>c</i> =0,3032	[29]	<i>a</i> =0,310 [147] <i>b</i> =0,817 <i>c</i> =0,298	[29, 148]	<i>a</i> =0,3030 [144] <i>b</i> =1,318 <i>c</i> =0,2986	[29]	<i>a</i> =0,2998 <i>c</i> =0,3057 [40]	[29, 43, 79]
Плотность, <i>г/см</i> <sup>3</sup> :								
расчетная . . . . .	6,56	[29]	5,44	—	5,44	—	5,10	[48]
экспериментальная	5,83	—	—	—	—	—	4,61 [40]	—
Микротвердость <i>HV</i> [500 <i>Mn</i> (50 <i>Г</i> )], <i>Mn/м</i> <sup>2</sup> ( <i>кГ/мм</i> <sup>2</sup> ) .	~22000 (2200)	—	~23000 ~(2300)	—	~23500 (2350)	—	20800 (2080) [76]	[2, 29, 76, 88, 111]
Температура плавления, °С . . . . .	2070	[29]	2250	[29]	Разлагается при 2300° С	[29]	2400 [29]	[2, 25, 79]



Свойства	V <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (12,4 % В)		VB (17,5 % В)		V <sub>3</sub> B <sub>4</sub> (22,1 % В)		VB <sub>2</sub> (29,8 % В)	
	данные	лите- ратура	данные	литерату- ра	данные	лите- ратура	данные	литература
Коэффициент линей- ного расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	6,3	[88]
Удельная электропро- водность, <i>мком·см</i>	—	—	35 [26]	[146]	—	—	38 [99]	[26, 51, 88, 95, 99, 102, 113, 114]
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	—	[103]	—	—	—	—	—	[103]
Постоянная Холла .	—	—	—	—	—	—	-1,1 [99]	[114]
Термоэлектродвижу- щая сила . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	[106]
Электронная эмиссия	—	—	—	—	—	—	—	[102, 108, 117]
Рентгеновский спектр	—	—	—	—	—	—	—	[151]
Структура . . . . .	—	[29]	—	[29, 30]	—	[29]	—	[29, 30]

выяснили его структуру (тип С32 подобно всем диборидам тугоплавких металлов групп IVa и Va).

В результате плавления [152] ниобия с  $V_2O_3$  и углеродом в графитовом тигле при высокой температуре (в отличие от аналогичных попыток восстановления окислов ванадия) образовался вполне определенный борид ниобия [39, 152]. Взаимодействием окиси ниобия с карбидом бора в вакууме получили  $NbB_2$  [3, 43].

Наряду с  $NbB_2$  получался также  $NbB$  в результате обычного спекания, горячего прессования и плавки из исходных компонентов высокой чистоты [24, 26, 72]. Л. Х. Андерсон и Р. Кисслинг [72] обнаружили позднее фазу  $Nb_3B_4$ . В богатых ниобием сплавах, которые были изготовлены из компонентов путем горячего прессования [145, 147], образовался еще один новый борид, который Х. Новотный и А. Уитмэн [148] смогли определить как  $Nb_3B_2$ , изоморфный с  $U_3Si_2$ . Для изучения системы Х. Новотный, Ф. Бенезовский и Р. Киффер [29] приготовили все возможные варианты сплава Nb—В из гидрида ниобия высокой чистоты и 96%-ного бора обычным спеканием, горячим прессованием и дуговой плавкой. При взаимодействии гидрида с бором, который в большинстве случаев еще содержит магний и борную кислоту, в присутствии увлажненного водорода происходит энергичная самоочистка бора (отгонка магния и борной кислоты).

Сплавы, особенно на металлической стороне системы, исключительно чувствительны в отношении кислорода, азота и углерода. По этой причине прессовки из порошков сначала приводят во взаимодействие при  $1500^\circ C$  в атмосфере аргона; распавшиеся прессовки затем вновь уплотняют и спекают в печи с вольфрамовой трубкой в атмосфере аргона.

Согласно данным исследований [153], при абсорбировании ниобием паров  $BCl_3-H_2$  в температурном интервале  $700-1200^\circ C$  образуются боридные слои из  $NbB_2$  или  $Nb_3B_4$ . Такие же фазы были обнаружены в результате борирования карбидом бора или порошком бора при  $1200-1400^\circ C$  в твердом поверхностном слое [129].

Скорость диффузии бора в ниобии определили Г. В. Самсонов и В. П. Латышева [68].

В системе Nb—В существуют бориды NbB<sub>2</sub> [40, 48, 72] (С32, изоморфный с диборидами групп IVa и Va), NbB (тип Cr—В) и Nb<sub>3</sub>B<sub>4</sub> [72], изоморфный с (V, Та, Cr)<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. Л. Брюер с сотр. [24] выявили эти фазы и на

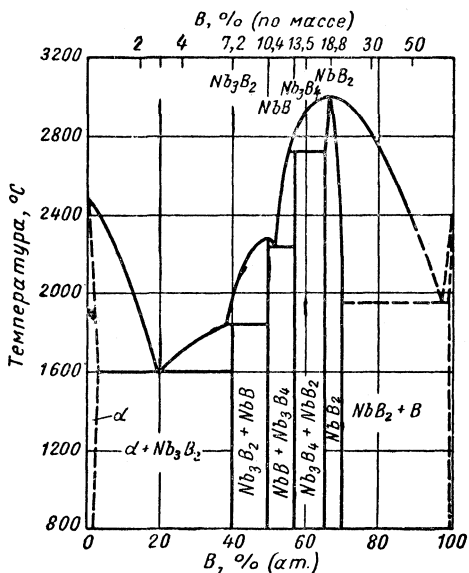


Рис. 56. Диаграмма состояния системы Nb—В

основе рентгенографических данных приписали им формулы Nb<sub>3</sub>B (изоморфный Та<sub>3</sub>B) и Nb<sub>2</sub>B (неизоморфный Та<sub>2</sub>B, преимущественно с кубической решеткой). Nb<sub>3</sub>B может быть устойчивым только при температуре ниже 1930°С. Л. Андерсон и Р. Кисслинг обнаружили в сплавах с большим содержанием ниобия две фазы, которые они обозначили  $\beta$  и  $\beta'$ . Г. Финдэйзен приписал  $\beta'$ -фазе формулу NbO $\beta''$ -фазу с 25—35% (ат.) В[Nb<sub>3</sub>B(?)], предполагавшуюся в закаленных образцах, Л. Андерсон и Р. Кисслинг не смогли выделить.

На ранее полученных данных ниобиевой стороны диаграммы, по-видимому, сильно отразилось наличие

загрязнений в исходных материалах и поглощенного азота.

В образцах, богатых ниобием, Г. Финдэйзен [147] обнаружил боридную фазу, которой Х. Новотный и А. Уитмэн [148] благодаря изоморфизму с  $U_3Si_2$  приписали формулу  $Nb_3B_2$ .

Х. Новотный, Ф. Бенезовский и Р. Киффер [29], изучив всю систему на основе рентгенографических и металлографических данных, построили диаграмму состояния (рис. 56) [154]. В то время как  $Nb_3B_2$  и  $Nb_3B_4$  могли образоваться перитектически,  $NbB$  и  $Nb_3B_2$  плавятся, не разлагаясь. В отношении растворимости бора в ниобии точных данных нет. Недостоверны и данные о точках плавления на стороне бора. Удостовериться в том, что фаза, богатая ниобием, представляет собой  $Nb_3B_2$ , не удалось несмотря на то, что применяли различные способы получения и закалки. Растворимость ниобия в боре более детально не изучалась.

А. Зейболт [115] в одной из новых работ сообщает, что в структуре полученных дуговой плавкой сплавов бор — ниобий при 6% (ат.) Nb появляются иглы  $NbB_2$ , а при 1% (ат.) Nb структура является чисто эвтектической. Растворимость в твердом состоянии, таким образом, невелика.

## Свойства

Борид ниобия с химической формулой  $NbB_2$ , содержащий 18,89% В, встречается обычно в виде порошка серого цвета. В результате электролиза в расплавленной среде выделяются небольшие кристаллы серого цвета с металлическим блеском.

$HCl$ ,  $HNO_3$  и царская водка не влияют на этот материал.  $H_2SO_4$  и  $HF$  действуют на него медленно при нагреве [76]. Нагретый на воздухе до красного каления, он окисляется. Энергично растворяется в расплавленных едких щелочах, карбонатах и бисульфатах щелочных металлов, а также в перекиси натрия. Новые данные о поведении  $NbB_2$  в отношении кислот, щелочей и солей были получены К. Д. Модилевской и Г. В. Самсоновым [116].

При нагреве в водороде он устойчив до наиболее высоких температур. Подобно сплаву ванадий — бор,

## Свойства боридов ниобия

Свойства	Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub> (7,2% В)		NbB (10,4 % В)		Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> (13,5% В)		NbB <sub>2</sub> (18,89% В)	
	данные	литература	данные	литература	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Тетрагональная D 5 <sub>a</sub>	[148]	Орторомбическая B <sub>f</sub> [72]	[2]	Орторомбическая D 7 <sub>b</sub> [72]	[2, 148]	Гексагональная C32 [40]	[2]
Период решетки, нм	a=0,6185 [148] c=0,3280	[29, 154]	a=0,3298 [72] b=0,8724 c=0,3166	[24, 29, 154]	a=0,3305 [2] b=1,408 c=0,3137	[29, 147, 154]	a=0,3086 [40] c=0,3306	[29, 43, 68, 71, 72, 79, 80, 154]
Плотность, г/см: расчетная . . . . .	7,99	—	7,6	—	7,33	—	7,00	—
экспериментальная	8,0	[148]	—	—	—	—	6,60 [40]	[48]
Микротвердость HV [500 мн (50 Г)], Мн/м <sup>2</sup> (кГ/мм <sup>2</sup> ) .	20600 (2060)	[29]	22000 (2200)	[29]	22900 (2290)	[29]	26000 (2600) [3]	[48, 49, 76, 86—88]
Хрупкость . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	[150, 155, 156]
Температура плавления, °С . . . . .	Разлагается при 1860°С	[29]	2280	[29]	Разлагается при 2700°С [29]	[29]	3000 [29]	[2, 77]

Свойства	Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub> (7,2% В)		NbВ (10,4% В)		Nb <sub>2</sub> B <sub>4</sub> (13,5% В)		NbB <sub>2</sub> (18,89% В)	
	данные	литера- тура	данные	литера- тура	данные	литера- тура	данные	литература
Теплопроводность, вт/(м·град) [кал/(см·сек·град)]	—	—	—	—	—	—	16,8 (0,04)	[2]
Термодинамические данные — ΔH <sub>298</sub> , кдж/моль (ккал/моль) . . . .	—	—	—	—	—	—	151,8 (36) [94]	[88, 95, 97]
Удельное электросо- противление, мком· ·см . . . . .	—	—	64,5	[26]	—	—	12 [99]	[24, 51, 87, 101, 102, 113, 114]
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	—	—	8,25 [103]	[157]	≤1,27 [157]	[103]	1,27 [157]	[102, 115]
Постоянная Холла .	—	—	—	—	—	—	-2,1 [114]	[99]
Термоэлектродвижу- щая сила . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	[106]
Электронная эмиссия	—	—	—	—	—	—	—	[102, 107, 158]
Структура . . . . .	—	[29]	—	[29]	—	[29]	—	[29, 68, 87]

бориды ниобия неустойчивы при нагреве на воздухе [118].

Данные об устойчивости боридов ниобия при нагреве в присутствии углерода были представлены Ф. Глезером [2, 26] (см. стр. 372). Остальные свойства боридов ниобия приведены в табл. 41.

## 6. Борид тантала

### Получение

Электролиз в расплаве соответствующих смесей солей приводит к выпадению мелких кристаллов с металлическим блеском, соответствующих формуле  $TaB_2$  [48]. Дж. Нортон с сотр. [40] также выделили по методу Л. Эндрью  $TaB_2$ .

Согласно К. Моерсу [51], выделение борида тантала методом наращивания (из газовой фазы) удается не без затруднений. При взаимодействии смеси паров  $TaCl_5$ — $VB_3$  в присутствии водорода наряду с боридом выделяется металлический тантал. И. Кэмпбелл и его сотр. [52] обработали осажденные из газовой фазы слои тантала  $VCl_3$  в присутствии водорода при  $1800$ — $2000^\circ C$  и получили слои борида тантала.

П. Мак-Кенна [39] получил борид тантала  $TaB_2$  путем взаимодействия  $Ta_2O_5$  с избытком  $B_2O_3$  и углем в графитовом тигле высокочастотным нагревом при температуре  $2000^\circ C$  [152]. Выделить  $TaB_2$  можно также в вакууме карбидборным методом [3, 43].

Р. Кисслинг [21], изучая систему, получил сплавы тантал—бор с содержанием В до 72% (ат.) путем спекания в высокочастотной вакуумной печи при  $1800$ — $1900^\circ C$  смесей из порошка тантала и бора высокой чистоты, восстановленного из  $VB_3$  водородом. Другие препараты были приготовлены  $100$ — $150$ -ч нагревом смесей в эвакуированных кварцевых трубках при  $1150^\circ C$ . Л. Брюэр с сотр. [24] получали бориды тантала путем спекания порошковых смесей тантал—бор при  $1565$ — $2050^\circ C$  в молибденовых тиглях в атмосфере аргона. Борид состава  $Ta_3B$  был получен ими в результате взаимодействия  $Ta_2B$  с Та при  $1950^\circ C$  в вакууме и последующей закалки образца. В результате взаимо-

действия  $W_2V$  и  $Ta$  при  $1980^\circ C$  наряду с  $TaV$  и  $W$  образуется фаза  $Ta_3V$ .

Горячим прессованием смесей из графита, тантала и бора Ф. Глезеру [26] удалось получить все известные фазы в системе  $Ta—V$ , тогда как при горячем прессовании смесей из карбида тантала и бора или карбида бора, а также из смеси  $TaV$  и карбида бора образовывался только диборид.

Для изучения системы  $Ta—V$  Х. Новотный, Ф. Бенезовский и Р. Киффер [29] получали сплавы тантал—бор из гидрида тантала и 96%-ного бора путем горячего прессования, обычного спекания и дуговой плавки.

В результате нагрева тантала в карбиде бора или порошке бора при  $1200—1400^\circ C$  на поверхности образуются очень твердые слои, содержащие  $Ta_2V$ ,  $Ta_3V_4$  и  $TaV_2$  [129].

Данные о скорости диффузии бора в тантале, а также энергии активации этих процессов приводят Г. В. Самсонов и В. П. Латышева [68].

### Система тантал—бор

Р. Кисслинг [21] обнаружил в системе  $Ta—V$  целый ряд ясно выраженных промежуточных фаз. Металлический тантал растворяет в зависимости от температуры небольшие количества бора ( $\alpha$ -фаза). Точную границу  $\alpha$ -фазы нельзя установить из-за весьма медленного достижения равновесного состояния.

Следующей фазой с более высоким содержанием бора являлась  $\beta$ -фаза; при этом на рентгенограмме при 14% (ат.)  $V$  появлялись линии  $\alpha$ -фазы, а при более высоких содержаниях бора — линии  $\beta$ -фазы. При низкой температуре, при которой  $\beta$ -фаза устойчива, ее нельзя получить в чистом виде вследствие медленного установления равновесия.  $\beta$ -фаза обладает тетрагональной решеткой ( $C16$ , изоморфна, например, с  $Mo_2V$  и  $W_2V$ ). По-видимому, она соответствует формуле  $Ta_2V$ .

Примерно при 50% (ат.)  $V$  образуется  $\gamma$ -фаза с узкой областью гомогенности. Она обладает орторомбической решеткой, изоморфна с  $CtV$  и, по-видимому, соответствует формуле  $TaV$ .

При содержании бора свыше 50% (ат.) образуется орторомбическая  $\delta$ -фаза, соответствующая формуле  $Ta_3V_4$ .



Наконец, при более чем 58% (ат.) В возникают линии  $\epsilon$ -фазы с областью гомогенности 61—72% (ат.) В. Она обладает простой гексагональной решеткой (С32, изоморфной с  $\text{CrB}_2$  и другими диборидами металлов IVa и Va групп).

Структура  $\text{TaB}_2$  была установлена Дж. Нортоном и его сотр. [40]. Периоды решетки лежат в границах, которые привел Р. Кислинг [20] для зависимости от содержания бора в пределах области гомогенности.

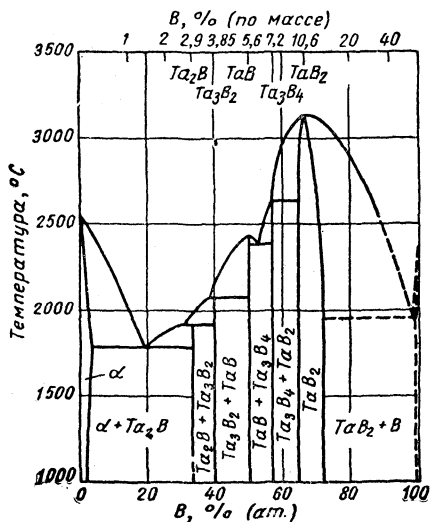


Рис. 57. Диаграмма состояния системы Ta—B

Л. Брюер с сотр. [24] недавно подтвердили существование всех соединений, выявленных Р. Кислингом в системе Ta—B. Кроме того, они нашли новую фазу, примерно соответствующую формуле  $\text{Ta}_3\text{B}$ , устойчивую только при очень высоких температурах. Рентгенографическое подтверждение оказывается возможным только в образцах, закаленных с  $1950^\circ\text{C}$ . Фазы  $\text{Ta}_2\text{B}$  и  $\text{Ta}_3\text{B}_4$  устойчивы в ограниченном температурном интервале, только  $\text{TaB}$  и  $\text{TaB}_2$  устойчивы до точки плавления.

Х. Новотным, Ф. Бенезовским и Р. Киффером на основании рентгенографических и металлографических данных, а также по точкам плавления была построена диаграмма состояния (рис. 57). В отношении перитектического образования  $\text{Ta}_2\text{B}$ ,  $\text{Ta}_3\text{B}$  и  $\text{Ta}_3\text{B}_4$  вывод был сделан главным образом на основании рентгенографических данных. Микрофотографии не дают возможности прийти к какому-либо определенному выводу, что, по-видимому, связано с весьма медленно протекающими взаимодействиями в твердом состоянии. Поэтому сле-

довало тщательнее изучить область твердого раствора Ta—Ta<sub>3</sub>V<sub>2</sub> при низких температурах.

В то время как растворимость бора в тантале хорошо определяется на основании рентгеновских данных, положение в области, богатой бором, и положение эвтектики пока еще не выяснены. Согласно А. Зейболту [115], в полученных дуговой плавкой сплавах бора с 6% (ат.) Ta можно обнаружить крупные кристаллы TaV<sub>2</sub>, тогда как сплав с 1% (ат.) Ta является чисто эвтектическим; поэтому вряд ли можно предполагать эвтектику вне этих границ. Растворимость тантала в боре может быть лишь очень незначительной.

### Свойства

Борид тантала, соответствующий формуле TaV<sub>2</sub>, с 10,68% В в большинстве случаев встречается в виде металлического порошка серого цвета. Электролизом в расплавленной среде получают правильно образованные серые металлические блестящие кристаллики.

HCl, HNO<sub>3</sub> и царская водка на диборид тантала не действуют. Смесь H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HF медленно разлагает его при повышении температуры [76]. При нагреве до красного каления он окисляется на воздухе. TaV<sub>2</sub> быстро растворяется расплавленными едкими щелочами, а также карбонатами, бисульфатами и-перекисями щелочных металлов [48, 116].

TaV<sub>2</sub> реагирует при нагреве в водороде до высоких температур с вольфрамовой подложкой [118].

Сплавы тантал—бор с большим содержанием металла (тантала) неустойчивы: при нагреве до сравнительно низкой температуры (порядка 900°С) они превращаются в порошки окислов [29]. Образцы с более высоким содержанием бора также покрываются рыхлой окисной пленкой, которая не обеспечивает защиты при температуре окалинообразования.

Данные о поведении боридов тантала при нагреве в присутствии углерода приводит Ф. Глезер [2, 26] (см. стр. 372).

Остальные свойства боридов тантала описаны в табл. 42.

Свойства

Свойства	Ta <sub>2</sub> B (2,95% В)		Ta <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (3,85% В)	
	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Тетрагональная C16 [20]	[2]	Тетрагональная D5 <sub>a</sub> [155]	—
Период решетки, нм	$a=0,5778$ [20] $c=0,4864$	[24]	$a=0,6184$ [148] $c=0,3284$	[29]
Плотность, г/см <sup>3</sup> :				
расчетная . . . . .	15,18	—	15,00	—
экспериментальная	—	—	15,01	[148]
Микротвердость HV [500 мн (50 Г)], Мн/м <sup>2</sup> (кГ/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	< 22000 (2200)	—	27700 (2770)	[29]
Температура плавления, °С . . . . .	Разлагается при 1920°C	[29]	Разлагается при 2120°C	[29]
Коэффициент линейного расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	—	—	—	—
Теплопроводность, вт/(м·град) [кал/(см·сек·град)]	—	—	—	—
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , кдж/моль (ккал/моль) . . . . .	—	—	—	—
Удельное электросопротивление, мком·см . . . . .	—	—	—	—
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	3,12	[103]	—	—
Постоянная Холла	—	—	—	—
Термоэлектродвижущая сила . . . . .	—	—	—	—
Электронная эмиссия	—	—	—	—
Магнитная проницаемость . . . . .	—	—	—	—
Структура . . . . .	—	[29]	—	[29]

## боридов тантала

Ta B (5,6% B)		Ta <sub>2</sub> B <sub>4</sub> (7,2% B)		TaB <sub>2</sub> (10,6% B)	
данные	лите- рату- ра	данные	лите- рату- ра	данные	литература
Орторомби- ческая $B_f$ [20] $a=0,3276$ [20] $b=0,5669$ $c=0,3157$  14,28 140  31300 (3130)  2430 [29]  —  —  — 100  $\leq 1,3$ [157] — — — —	[2]  [29]   — [20]  [29]  [2,79]  —  —  [26] [103] — — — 29	Орторомби- ческая $D7b$ [20] $a=0,329$ [20] $b=1,410$ $c=0,313$  13,69 13,5  33500 [3350]  Разлагается при 2650°C  —  —  —  —  —  — 29	[2]  [29]  — [20]  [29]  [29]  —  —  —  —  —  — 29	Гексагональ- ная $C32$ [20] $a=0,3078$ [20] $c=0,3265$  12,62 11,7  22000 (2200) [86]  3150 [29]  5,1  10,9 (0,026) [101]  218,4 (52) [94]  21 [103]  1,3 [157] 1,1 [99,100]  — — — —	[2]  [29, 40, 43, 68, 79]  — [40]  [40, 68, 76, 88]  [2, 40, 79]  [88]  [101]  [76, 95, 97]  [26, 101, 102, 112, 113, 114]  [99, 103] [114]  [106] [102, 107, 136, 137]  [139] [29, 79]

## 7. Борид хрома

### Получение

Х. Муассан [12] получил очень твердый сплав хром — бор совместным спеканием металлов в дуговой печи. С. Туккер и Х. Мудэй [159] получили спеканием соответствующей смеси борид состава  $\text{CrB}$ . Е. Ведекинд и К. Фетцер [36] выделили из полученных алюминотермически кристаллов правильной формы кристаллический порошок с 83,5—83,9% Cr, который должен был соответствовать формуле  $\text{CrB}$ . А. Бине дю Жассонэ [13] пытался получить  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$  и  $\text{Cr}_3\text{B}_2$  из окиси хрома и бора в электропечи, а также пропуская газообразный хлорид бора над мелко раздробленным хромом в присутствии водорода. Однородность продукта, однако, нельзя было установить.

Л. Эндрью [48] выделил путем электролиза при  $1000^\circ\text{C}$  серые металлические кристаллики, соответствующие формуле  $\text{Cr}_3\text{B}_2$ . Таким же путем С. Зиндебанд [37] выделил борид хрома с 13,2% B, 82% Cr (остальное углерод). Л. Эндрью и С. Марион [160], варьируя состав расплава, получили бориды  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ,  $\text{BCr}_2$  и  $\text{Cr}_4\text{B}$ .

С. Зиндебанд [37] алюминотермическим восстановлением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{B}_2\text{O}_3$  получил борид с 18,0% B, 76,12% Cr (остальное Al, Fe), а путем восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  углем с кремнием в присутствии  $\text{B}_2\text{O}_3$  был получен борид с 14,1% B и 70,35% Cr (остальное Si, Fe, Ca и т. д.) [152]. Недостаточная чистота препарата приводит к мысли о том, что здесь имеется борид с формулой  $\text{CrB}$ .

Р. Кисслинг [15] получил очень чистые сплавы хром — бор с 66,7% (ат.) B путем сплавления чистого электролитического хрома (99,4% Cr) с чистым бором (98—99% B) в высокочастотной вакуумной печи при  $1600^\circ\text{C}$ . Далее были подвергнуты спеканию соответствующие количества хрома и бора в эвакуированных кварцевых трубках в течение 48—72 ч при  $1150^\circ\text{C}$ . Монокристаллы бориды хрома были получены 20-кратным спеканием смесей при  $1150^\circ\text{C}$ . О найденных промежуточных фазах речь будет идти ниже.

Х. Новотный и др. [31] получили сплавы хром — бор всей области системы путем горячего прессования сме-

сей компонентов высокой чистоты. В. А. Эпельбаум с сотр. [32] при изучении системы варьировали компоненты и спекали их при  $1300^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона.

$\text{CrV}_2$  можно получить [26] также путем горячего прессования смесей из хрома и бора, или карбида хрома и бора, или карбида бора наряду с  $\text{CrB}$ . Ч. Бароч и Т. Эванс [45] применяли карбидборный метод для получения  $\text{CrB}$ . Они проводили работу в трубчатой печи сопротивления при  $1800^{\circ}\text{C}$ . Плотный  $\text{CrV}_2$  можно получить из смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_4\text{C}$  путем горячего прессования [58].

Согласно И. Кэмпбеллу [52], можно подвергнуть взаимодействию наращенные слои хрома с  $\text{VCl}_3$  и водородом при  $1200\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ , в результате чего образуются слои бориды хрома.

Данные о скорости диффузии бора в хrome приведены Г. В. Самсоновым [161].

Для технических целей (наплавочные твердые сплавы) могут быть изготовлены бедные углеродом  $\text{CrB}$  и  $\text{CrV}_2$  взаимодействием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{V}_2\text{O}_3$  и углеродом при  $1600^{\circ}\text{C}$  в вакууме<sup>1</sup>. Применяемые в технике бориды можно получить и алюминотермическим путем.

Г. В. Самсонов с сотр. [59] изготовили тигель из  $\text{CrV}_2$  путем горячего прессования.

## Система хром — бор

Из исследований [13, 36, 38, 48, 159] были известны бориды  $\text{Cr}_3\text{V}_2$  и  $\text{CrB}$ . Согласно рентгеновским данным Р. Кисслинга [20], однако, существуют следующие пять промежуточных фаз:  $\delta$ -фаза с наименьшим содержанием бора [примерно 33% (ат.) В], что соответствует формуле  $\text{Cr}_2\text{V}$ . Она кристаллизуется в виде тонких гексагональных пластинок.  $\epsilon$ -фаза с содержанием В около 40% (ат.), что соответствует формуле  $\text{Cr}_3\text{V}_2$ .  $\xi$ -фаза обладает узкой областью гомогенности при 50% (ат.) В. Она соответствует формуле  $\text{CrB}$  и кристаллизуется в виде хорошо выраженных иголок или пластинок квадратного сечения. Кристаллическая решетка орторомбическая и изоморфна с высокотемпературными модификациями моноборидов.  $\eta$ -фаза содержит свыше 55% (ат.) В ( $\text{Cr}_3\text{V}_4$ ). Кристаллы сходны с аналогичными у  $\xi$ -фазы.

<sup>1</sup> Розерфорд М. Е. Частное сообщение, 1951.

$\text{Cr}_3\text{B}_4$  изоморфна  $\text{Ta}_3\text{B}_4$ .  $\theta$ -фаза содержит 66,7% (ат.) В. Она характеризуется узкой областью гомогенности и соответствует формуле  $\text{CrB}_2$ . Эта фаза обладает простой гексагональной кристаллической решеткой (структура  $\text{AlB}_2$ , тип С32) и изоморфна диборидам металлов групп IVa и Va периодической системы.

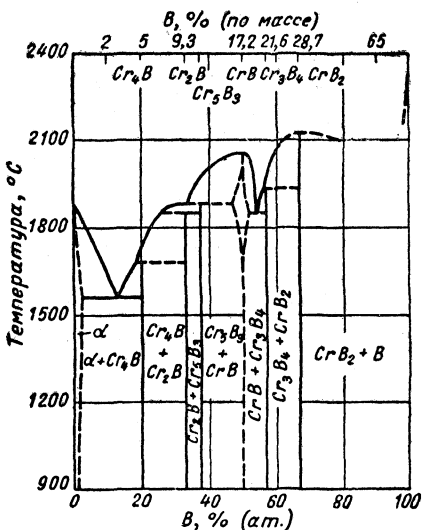


Рис. 58. Диаграмма состояния системы Cr—В

Растворимость бора в решетке хрома весьма невелика. Ф. Берто и П. Блюм [162] упоминают о гексагональном  $\text{Cr}_4\text{B}$  и тетрагональном  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ . Х. Новотный и др. [31], основываясь на результатах рентгеноанализа и определении точки плавления, а также на данных Ф. Глезера<sup>1</sup>, построили диаграмму состояния системы Cr—В (рис. 58). Примечательно особое многообразие фаз; обе легкоплавкие эвтектики имеются как в области, богатой бором, так и в области, богатой хромом. Кроме того, можно отметить доминирующее положение важного в техническом отношении соединения  $\text{CrB}_2$ . Предполагавшееся П. Шварцкопфом и Ф. Глезером [2] соединение  $\text{Cr}_2\text{B}_5$  не удалось обнаружить.

При новом изучении системы, проводившемся В. А. Эпельбаумом и др. [32], удалось точно выявить все фазы до  $\text{Cr}_4\text{B}$  и определить область существования каждой фазы в отдельности.

### Свойства

Борид хрома  $\text{CrB}$ , содержащий 17,2% В, представляет собой металлический порошок серого цвета. Получен-

<sup>1</sup> Глезер Ф. В. Неопубликованная работа, 1944.

ный электролизом в расплавленной среде  $\text{Cr}_3\text{V}_2$  состоит из мелких кристаллов серого цвета с металлическим блеском [48].

$\text{Cr}_3\text{V}_2$  устойчив в отношении  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В отличие от других боридов, он не подвергается воздействию  $\text{HNO}_3$  и весьма устойчив в отношении растворов щелочей [76, 116]. Только хлорная кислота энергично растворяет его.  $\text{Cr}_3\text{V}_2$  растворим в расплавленных едких щелочах и карбонатах щелочных металлов. Перекиси воздействуют на борид хрома значительно медленнее, чем на другие бориды [48]. Он устойчив в отношении йодсодержащих солей [117].

Г. В. Самсонов и др. [59] изучали поведение тигля из  $\text{CrV}_2$  в отношении жидких металлов. Ф. Глезер [2, 26] приводит данные об устойчивости боридов хрома при нагреве в присутствии углерода (см. стр. 372).

Борид хрома с металлической связкой  $\text{CrV}$  очень окалиностойкий [164].  $\text{Cr}_3\text{V}_2$  менее устойчив [58].

Остальные свойства боридов хрома приведены в табл. 43.

## Применение

$\text{Cr}_2\text{V}$  с хромом или хромомолибденовыми сплавами в виде связки был предложен в качестве жаропрочного материала.

## 8. Борид молибдена

### Получение

А. Бине дю Жассоне [13], а также Е. Ведекинд и О. Иохем [167] пытались выделить бориды молибдена из продуктов реакции, полученных спеканием и плавкой смесей молибден — бор. С. Туккер и Х. Мудэй [18] считают, что они нашли борид с формулой  $\text{Mo}_3\text{V}_4$ , в то время как Е. Ведекинд и О. Иохем [167] дали своему продукту формулу  $\text{Mo}_2\text{V}$ .

Г. Вейсс и Л. Эндрю [49] приписали хорошо кристаллизующемуся продукту, полученному электролизом расплава соответствующей смеси солей при  $1000^\circ\text{C}$ , формулу  $\text{Mo}_2\text{V}$ . При меньшем содержании в ванне  $\text{MoO}_3$



## Свойства

Свойства	Cr <sub>4</sub> B (4,94% В)		Cr <sub>2</sub> B (9,45% В)		Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub> (11,1%В)
	данные	литература	данные	литература	данные
Кристаллическая решетка . . . . .	Орторомбическая $D_{2h}$	[162, 163]	Орторомбическая [72]	[2]	Тетрагональная [162]
Параметры решетки, $\text{нм}$	$a=0,4262$ $b=0,7382$ [162] $c=1,471$	— [31] —	$a=1,47$ $b=0,734$ [72] $c=0,429$	— [31, 166]	$a=0,546$ $c=1,064$
Плотность, $\text{г/см}^3$ : расчетная . . . . .	6,24	—	6,53	—	6,12 [162]
экспериментальная	—	—	—	—	6,13
Микротвердость $HV$ [500 $\text{мн}$ (50 Г)], . . . . .	—	—	—	—	—
$\text{Мн/м}^2$ ( $\text{кг/мм}^2$ ) . . . . .	—	—	—	—	—
Предел прочности при сжатии . . . . .	—	—	—	—	—
Хрупкость . . . . .	—	—	—	—	—
Модуль упругости, $\text{Мн/м}^2$ ( $\text{кг/мм}^2$ ) . . . . .	—	—	—	—	—
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$ . . . . .	Разлагается при $1700^{\circ}\text{C}$	[31]	Разлагается при $1850^{\circ}\text{C}$	[31]	Разлагается при $1900^{\circ}\text{C}$
Коэффициент линейного расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ . . . . .	—	—	—	—	—
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , $\text{кдж/моль}$ ( $\text{ккал/моль}$ ) . . . . .	—	—	—	—	30
Удельное сопротивление, $\text{мком} \cdot \text{см}$ . . . . .	—	—	—	—	—
Сверхпроводимость на $1^{\circ}\text{K}$ . . . . .	—	—	—	[103]	—
Постоянная Холла . . . . .	—	—	—	—	—
Термоэлектродвижущая сила . . . . .	—	—	—	—	—
Электронная эмиссия . . . . .	—	—	—	—	—
Рентгеновский спектр . . . . .	—	—	—	—	—
Структура . . . . .	—	—	—	—	—



в упомянутых выше условиях выделяется борид, соответствующий формуле  $\text{MoB}$ . Об изменении содержания бора в выделяющихся продуктах в зависимости от количества  $\text{MoO}_3$  в ванне уже сообщалось раньше<sup>1</sup>.

При алюминотермическом взаимодействии  $\text{MoO}_3$  с  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{S}$  образуется двойной борид состава  $\text{Mo}_7\text{Al}_6\text{V}_7$  в виде темно-серых блестящих металлических чешуек [38]. В результате реакции  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  в присутствии  $\text{S}$  получается смесь  $\text{MoV}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{V}_5$  [152].

Р. Кислинг [168] получил сплавы молибден — бор с 71,4% (ат.) В путем 48-ч спекания порошка молибдена с чистым бором в эвакуированных кварцевых трубках при  $1200^\circ\text{C}$ . Прессованные изделия из молибдена и бора, кроме того, подвергали кратковременному нагреву в вакуумной печи в магнезитовом тигле при  $1500\text{—}1600^\circ\text{C}$ . Согласно Л. Брюеру с сотр. [24], можно получить бориды  $\text{Mo}_2\text{V}$  и  $\text{MoV}$  путем спекания смесей компонентов в атмосфере аргона в молибденовом тигле. Р. Штейниц, И. Биндер и Д. Москович [33] получали для изучения системы бориды молибдена синтезом из компонентов в графитовом тигле с высокочастотным нагревом в атмосфере водорода. П. Гиллес и В. Поллок [34] получили сплавы молибден — бор в интервале  $\text{Mo}_2\text{V}\text{—}\text{MoV}$  также из чистых компонентов в графитовом тигле в вакууме [66].

И. Кэмпбелл с сотр. [52] выделяли пленки бориды молибдена путем взаимодействия наращенных слоев молибдена с  $\text{VCl}_3$  в атмосфере водорода при  $1800\text{—}2000^\circ\text{C}$ . Согласно С. Тобиасу и Сн. Нарэй Сцабо [169], осажденный на молибденовой проволоке бор обладает неодинаковой структурой, зависящей от температуры. Бориды молибдена не удалось обнаружить. Ф. Берто и П. Блюм [170] при электролитическом выделении бора обнаружили на молибденовой проволоке бориды  $\text{MoV}$  и  $\text{Mo}_2\text{V}_5$ , но не  $\text{Mo}_2\text{V}$ . В начале электролиза выделяется  $\text{MoV}_2$ , который тотчас переходит в  $\text{Mo}_2\text{V}_5$ . В. Дейсс и Л. Эндрю [53] обнаружили, что при взаимодействии молибдена с  $\text{VCl}_3 + \text{H}_2$  в зависимости от температуры образуется  $\text{MoV} + \text{Mo}_2\text{V}$  или  $\text{Mo}_2\text{V}_5$ .

При горячем прессовании смесей из молибдена, бора и графита в конечном продукте можно выявить в зави-

<sup>1</sup> См. книгу К и ф ф е р Р. и Ш в а р ц к о л ф П. Твердые сплавы. Металлургиздат, 1957. *Прим. ред.*

симости от состава исходной смеси любые бориды; в то же время  $\text{MoB}_2$  является единственным боридом, который можно получить при горячем прессовании смесей из карбида молибдена и бора или карбида бора [26].

В результате борирования поверхности молибдена карбидом бора или бором при  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$  образуются твердые диффузионные слои, в которых можно обнаружить  $\text{Mo}_2\text{B}$  и  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  [129].

Скорость диффузии бора в молибдене определили Г. В. Самсонов и В. П. Латышева [68].

Согласно Р. Штейницу и И. Биндеру [171], при взаимодействии  $\text{Mo}_2\text{B}$  или  $\text{MoB}$  с никелем, кобальтом или железом образуются двойные бориды  $\text{Mo}_2\text{Ni}(\text{Cr}^1, \text{Fe})\text{B}_2$  или  $\text{Mo}_2\text{Ni}(\text{Cr}^1, \text{Fe})\text{B}_4$ . Эти соединения также могут быть получены из компонентов путем нагрева при  $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$  в графитовых тиглях. Они отличаются высокой твердостью и были предложены в качестве режущих материалов.

## Система молибден — бор

Система молибден — бор была тщательно исследована Р. Кисслингом [168] на основе рентгеновских данных.

Растворимость бора в молибденовой решетке невелика. Существуют три промежуточные фазы:

$\gamma$ -фаза при 33,3% (ат.) В гомогенна; она соответствует формуле  $\text{Mo}_2\text{B}$  и обладает тетрагональной кристаллической решеткой (структура  $\text{CuAl}_2$ , тип C16).  $\text{Mo}_2\text{B}$  изоморфен с  $\text{W}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$  и  $\text{Ni}_2\text{B}$ ;

при 48—51% (ат.) В возникает  $\delta$ -фаза, соответствующая формуле  $\text{MoB}$ . Она также обладает тетрагональной кристаллической решеткой;

при содержании 71,4% (ат.) В существует  $\epsilon$ -фаза. Ее структура не выяснена. Рентгенограммы говорят о ромбической решетке. Возможна также гексагональная решетка аналогично гексагональной  $\epsilon$ -фазе в системе  $\text{W—B}$ . Химический состав  $\epsilon$ -фазы примерно соответствует формуле  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  (или  $\text{MoB}_{2,5}$ ).

Р. Штейниц, И. Биндер и Д. Москович [33, 172] изучили систему  $\text{Mo—B}$  при содержании бора от 0 до 22%.

<sup>1</sup> Здесь автором, по-видимому, допущена ошибка. Следует читать не Cr, а Co. *Прим. перев.*

(по массе). Особое внимание они уделили температурному интервалу 1600—2300°С. Они подтвердили три обнаруженные Р. Кисслингом фазы:  $\text{Mo}_2\text{V}$ ,  $\text{MoV}$  и  $\text{Mo}_2\text{V}_5$ . Однако они нашли, что в промежутке между  $\text{Mo}_2\text{V}$  и  $\text{MoV}$  существует высокотемпературная фаза  $\text{Mo}_3\text{V}_2$  и высокотемпературная фаза  $\beta\text{-MoV}$  типа борида хрома. Кроме того, им удалось доказать существование высокотемпературной фазы  $\text{MoV}_2$

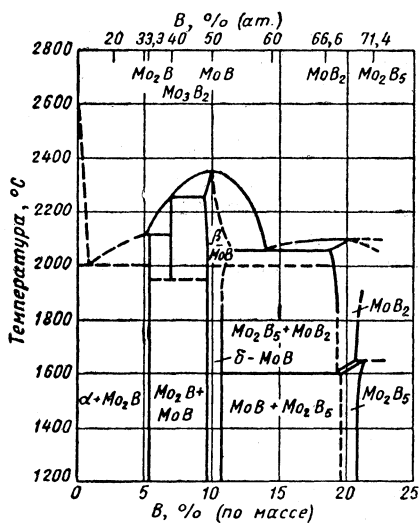


Рис. 59. Диаграмма состояния системы  $\text{Mo}-\text{V}$

Д. Гиллес и Б. Поллок [34] проверили данные Р. Штейница и его сотр. в пределах до 10% В. Они получили в основном такие же данные, как в построении системы и в отношении возникающих фаз. Однако, применяя точные методы определения точек плавления фаз  $\text{Mo}_2\text{V}$ ,  $\text{Mo}_3\text{V}$  и  $\text{MoV}$ , они обнаружили температуры более высокие (на 100—200°С). Основываясь на данных П. Гиллеса и Б. Поллока, можно также считать установленным, что перитектика  $\text{MoV}-\text{MoV}_2$  и точка плавления  $\text{MoV}_2$  лежат соответственно выше; это было учтено нами в прилагаемой диаграмме состояния.

Что касается соотношений в области, богатой бором, то А. Зейболт [115] точно установил в сплавах бора с

температурной фазы  $\text{MoV}_2$  (типа  $\text{CrV}$ ), которую можно рассматривать как аллотропическую модификацию фазы  $\text{Mo}_2\text{V}_5$ . Фаза  $\text{MoV}_2$  была также подтверждена Ф. Берто и П. Блюмом [170]. Соединение  $\text{Mo}_3\text{V}_2$  было охарактеризовано А. Уитмэном, Х. Новотным и Х. Боллером [66] как изоморфное с  $\text{U}_3\text{Si}_2$ .

Путем многочисленных определений точки плавления были установлены эвтектики  $\text{Mo}-\text{Mo}_2\text{V}$  и  $\text{MoV}-\text{MoV}_2$ , что дало возможность построить диаграмму состояния (рис. 59) [33, 34].

6% (ат.) Мо, полученных дуговой плавкой, наряду с иглами  $\text{Mo}_2\text{V}_5$  и эвтектику.

## Свойства

Борид молибдена, соответствующий формуле  $\text{Mo}_2\text{V}$  с 5,33% В, обычно встречается в виде серого металлического порошка.  $\text{Mo}_2\text{V}$ , выделенный электролизом в расплавленной среде, образует блестящие мелкие кристаллы, имеющие вид чешуек. Игольчатый  $\text{MoV}$  несколько темнее по цвету.

Борид молибдена воздействию  $\text{HCl}$  не подвергается. Он легко растворяется в  $\text{HNO}_3$  даже на холоде.  $\text{VH}_2\text{SO}_4$  разлагается при нагревании. Расплавленные едкие щелочи и окислители энергично растворяют его [49, 116].

Ф. Глезер [2, 26] приводит данные об устойчивости боридов молибдена при нагреве в присутствии углерода (см. стр. 372).

Характеристики боридов молибдена приведены в табл. 44.

## Применение

$\text{Mo}_2\text{V}$ , обладающий точкой плавления выше  $2000^\circ\text{C}$ , можно применять в качестве высокотемпературного нагревателя для конструкционных деталей электронных трубок [7].

## 9. Борид вольфрама

### Получение

Вольфрам и бор образуют в электропечи твердый сплав [14]. Путем совместной плавки и спекания в дуговой печи смеси вольфрам — бор получается борид вольфрама  $\text{WB}_2$  [11, 18].

Согласно К. Моерсу [51], выделить борид вольфрама не удастся по причинам, описанным в разделе о тантале (см. стр. 334). Наряду с боридом неизбежно выделяется металлический вольфрам. Можно получить слои боридов вольфрама в результате взаимодействия наращенных слоев вольфрама с  $\text{VCl}_2$  в присутствии водорода

Свойства боридов

Свойства	Mo <sub>2</sub> B (5,3% В)		Mo <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (7,0% В)	
	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Тетрагональная C16 {168}	[2]	Тетрагональная D5 <sub>a</sub> {66}	[33]
Период решетки, нм	a=0,5543 [168] c=0,4735	[33, 66, 68, 173]	a=0,6002 c=0,3146	[66] —
Плотность, г/см <sup>3</sup> : расчетная . . . . .	9,31	—	9,08	—
экспериментальная	9,1 [168]	[49]	8,8—9	—
Микротвердость HV [500 мн (50 Г)], Мн/м <sup>2</sup> (кГ/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	25000 (2500) [26]	[25, 49, 68, 88]	< 23000 (2300)	—
Температура плавления, °С . . . . .	Разлагается при 2140°С [34]	[33, 92]	Разлагается при 2240°С [34]	[33]
Термодинамические данные —ΔH <sub>298</sub> , кДж/моль (ккал/моль) . . . . .	107 (25,5) [94]	[88]	176,4 (42,0)	[94]
Удельное электросопротивление, мком·см . . . . .	—	—	—	—
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	4,7 [103]	[157]	—	—
Постоянная Холла . . . . .	—	—	—	—
Термоэлектродвижущая сила . . . . .	—	—	—	—
Электронная эмиссия . . . . .	—	—	—	—
Структура . . . . .	—	[173]	—	[173]

## молибдена

MoV (10,1% В)		MoV <sub>2</sub> (18,4% В)		Mo <sub>2</sub> V <sub>5</sub> (22,0% В)	
данные	литера- тура	данные	литера- тура	данные	литера- тура
δ-тетрагональ- ная $B_g$ [168] β-орторомби- ческая $B_f$ [172]	[2]	Гексаго- нальная $C_{32}$ [176]	[170]	Гексаго- нальная $D_{8h}$ [168]	[2]
$\delta \begin{cases} a=0,3110 \\ c=1,695 \end{cases}$	[33, 66]				
$b\beta \begin{cases} a=0,316 \\ b=0,861 \\ c=0,308 \end{cases}$ [172]	[172]	$a=0,305$ [170] $c=0,3113$	[33, 66, 79, 172]	$a=0,3011$ [168] $c=2,093$	[33, 66]
8,77	[49]	7,78	—	7,48	[159, 160]
8,3 [168]	[168]	—	—	7,01	[168]
25000 (2500) [33]	[25, 49]	—	[25]	32200 (3220) [86]	[40, 88]
2350 [34]	[33]	2100 [34]	[2, 33]	~2300	[33]
68,4 (16,3)	[94]	96,6 (23) [94]	[95]	210 (50)	[94]
50	[26]	30 [99]	[102]	18 [99]	[26, 100, 113, 114]
4,4 [103]	[106, 157]	—	—	≤1,32 [103]	[157]
—	—	—	[99]	+0,1 [99]	[114]
—	—	—	—	—	[106]
—	—	—	[102, 107]	—	—
—	[173]	—	[173, 174]	—	—



да [52]. Наплавленный на вольфрамовой проволоке бор обладает неодинаковой структурой в зависимости от условий выделения [169]. Бориды вольфрама при этом не должны образовываться. В результате взаимодействия вольфрама с  $BCl_3 + H_2$  в интервале от  $850-1200^\circ C$  образуются в зависимости от температуры  $WB + W_2B$  или  $W_2B_5$  [53].

Г. Вейсс [49] выделил из соответствующих смесей солей при  $960^\circ C$  хорошо кристаллизующийся борид с формулой  $WB$ . Состав выделившихся боридов в общем не зависит от содержания в ванне  $WO_3$ . В некоторых случаях получают препараты с более высоким содержанием бора, чем это соответствует формуле  $WB$ .

К. Агте [19] нагревал в вакуумной печи до  $1800-2000^\circ C$  вольфрам и бор, взятые в соответствующей пропорции; при этом он предположил, что получился борид  $WB$ .

Р. Кисслинг [168] получил сплавы вольфрам — бор с содержанием бора до 71,4% (ат.) в результате 48-ч взаимодействия вольфрамового порошка с чистым бором в эвакуированных кварцевых трубках при  $1200^\circ C$ . Прессованные изделия из смесей вольфрама и бора подвергали кратковременному нагреву в магнетитовом тигле в вакуумных печах до  $1500-1600^\circ C$ . Л. Брюэр с сотр. [24] получили бориды  $W_2B$ ,  $WB$  и  $W_2B_5$  из компонентов путем спекания в молибденовом тигле в атмосфере аргона. Г. В. Самсонов [35] получал сплавы вольфрам — бор всей области системы из компонентов, а также путем взаимодействия  $W_2B_5$  с вольфрамом при горячем прессовании.

Согласно Ф. Глезеру [26], при горячем прессовании смесей из вольфрама и карбида вольфрама и бора или карбида бора получают  $WB$  и  $W_2B_5$ . При более высоких температурах оказывается устойчивой  $\beta$ -модификация  $WB$ . Ч. Бароч и Т. Эванс [45] получили  $W_2B_5$  карбид-борным методом при  $2100^\circ C$  в печи короткого замыкания.

По данным [38], при алюминотермическом взаимодействии  $WO_3$ , с  $B_2O_3$ ,  $Al$  и  $S$  образуется борид  $WB_2$ , который выделяется из продукта реакции с трудом в виде непрозрачных темно-коричневых металлических гексагональных пластинок. Согласно Х. Блюменталю [152],

при взаимодействии  $WO_3$  с  $B_2O_3$  и  $C$  получается смесь  $WB$  и  $W_2B_5$ .

Из  $WC$  и  $B_2O_3$  при  $1400^\circ C$  бориды вольфрама не образывались [174]. В результате взаимодействия  $WC + B$  при  $1400^\circ C$  выпадает борид  $W_2B$ .

В диффузионных слоях, которые образуются при борировании вольфрама карбидом бора или бором при  $1200—1400^\circ C$ , возникают фазы  $W_2B$ ,  $WB$  и  $W_2B_5$  [129].

Скорость диффузии бора в вольфраме и энергию активации образования боридов вольфрама определяли Г. В. Самсонов и В. П. Латышева [68].

### Система вольфрам — бор

Рентгенографические исследования Р. Кисслинга [168] дали возможность изучить систему  $W—B$  в области температур ниже  $1200^\circ C$ . Три выявленные фазы обладают исключительным сходством с обнаруженными в системе молибден — бор [175]. Растворимость бора в вольфраме невелика.

$\gamma$ -фаза, гомогенная при 33,3% (ат.) В и соответствующая формуле  $W_2B$ , обладает тетрагональной решеткой (структура  $CuAl_2$ , тип  $C16$ ). Она изоморфна с  $Mo_2B$ ,  $Fe_2B$ ,  $Co_2B$  и  $Ni_2B$ .  $\delta$ -фаза с интервалом существования 48—51% (ат.) соответствует формуле  $WB$ . Она неизменно обладает тетрагональной кристаллической решеткой. По аналогии с системой  $MoB$  Б. Пост и Ф. Глезер [73] обнаружили в системе  $WB$  высокотемпературную модификацию  $\beta$ - $WB$  (точка перехода около  $1850^\circ C$ ) с орторомбической решеткой (изоморфной  $CgB$ ).  $\epsilon$ -фаза, согласно Р. Кисслингу, гомогенна примерно при 67—68% (ат.) В. Она обладает гексагональной решеткой и соответствует формуле  $W_2B_5$ .  $WB_2$ , аналогичный  $MoB_2$ , до настоящего времени не удалось обнаружить. Он, однако, может стабилизироваться в твердых растворах с боридами типа  $C32$ . Точки плавления эвтектики трех боридов вольфрама лежат выше  $2000^\circ C$ . Точки плавления чистых боридов, которые плавятся не разлагаясь, находятся, согласно Л. Брюэру с сотр. [24], намного выше.

В полученных дуговой плавкой сплавах бора с 6% (ат.)  $W$ , согласно А. Зейболту [115], эвтектика не возни-

кает, что дает возможность сделать вывод о практической нерастворимости вольфрама в боре.

Г. В. Самсонов [35] вновь изучил рентгенографическим методом систему W—B и определил границы существования соединений WB между 44,4—55% (ат.) B и  $W_2B_5$  между 68—75% (ат.) B.

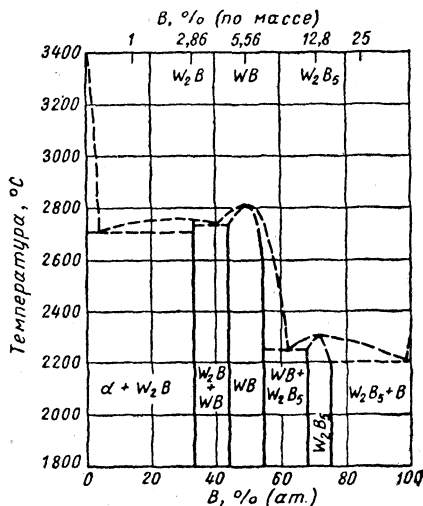


Рис. 60. Диаграмма состояния системы W—B (гипотетическая)

HCl на борид вольфрама не оказывает воздействия,  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  растворяют его только при нагревании. В царской водке он легко растворяется, особенно в присутствии HF. Расплавленные едкие щелочи и нитриты щелочных металлов легко растворяют его [49]. Новые данные об устойчивости в отношении кислот, щелочей и солей получены советскими исследователями [76, 116].

WB при нагреве в водороде до наиболее высоких температур не должен реагировать [118].

Ф. Глезер [2, 26] изучал устойчивость боридов вольфрама при нагреве в присутствии углерода (см. стр. 372), а Д. Питмэн и Д. Даз [175] испытывали их устойчивость в отношении  $ThO_2$ .

Остальные характеристики боридов вольфрама приведены в табл. 45.

На основании литературных данных мы построили гипотетическую диаграмму состояния системы W—B (рис. 60).

### Свойства

Борид вольфрама с химической формулой WB представляет собой в большинстве случаев металлический порошок серого цвета. Выделенный из расплавленной среды, он имеет вид мелких кристаллов правильной формы с металлическим блеском.

## Свойства боридов вольфрама

Свойства	W <sub>2</sub> B (2,86% В)		WB (5,56% В)		W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> (12,81% В)	
	данные	литература	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . .	Тетрагональная C16 [168]	[2]	δ-тетрагональная B <sub>g</sub> [168] β-орторомбическая B <sub>f</sub> [73]	[2]	Гексагональная D8 <sub>h</sub> , [168]	[2]
Период решетки, нм . . . . .	a=0,5564 c=0,4740 [168]	[35, 176] —	δ { a=0,3115 [168] c=1,692 β { a=0,319[73] b=0,840 c=0,307	[35]	a=0,2982 [168] c=1,387	[29, 38, 74, 79, 84]
Плотность, г/см <sup>3</sup> :						
расчетная . . . . .	16,72	—	16,0	[49, 85]	13,1	[11, 38, 168]
экспериментальная . . . . .	16,0	168	15,3	—	—	[35, 74, 76, 84]
Микротвердость HV [500 мн 50 Г), Мн/м <sup>2</sup> (кГ/мм <sup>2</sup> ) . . .	23500 (2350) [94]	[18, 35]	37500 (3750) [35]	[49]	27000 (2700) [87]	[177]

Свойства	W <sub>2</sub> B (2,86% В)		WB (5,56% В)		W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> (12,81% В)	
	данные	литера- тура	данные	литера- тура	данные	литература
Температура плавления, °С . . .	2770	—	Разлагается при 2860°C	[24]	~2300 [2]	[24]
Термодинамические данные —Δ <i>H</i> <sub>298</sub> , кДж/моль (ккал/моль)	84—117 (20—28) [94]	88	50—92 (12—22)	[94]	105—189 (25—45) [94]	[95]
Удельное электросопротивле- ние, мком·см . . . . .	—	—	—	—	21 [26]	[74, 84, 99, 101, 102, 113, 114]
Сверхпроводимость на 1° К . . .	3,1	[98]	—	[103, 105]	—	[103]
Постоянная Холла . . . . .	—	—	—	—	—1,7 [114]	[99]
Термоэлектродвижущая сила . .	—	—	—	—	—	[106]
Электронная эмиссия . . . . .	—	—	—	—	—	[102, 106]
Структура . . . . .	—	—	—	—	—	[76]

# Бориды актинидов

## 1. Борид тория

### Получение

А. Бине дю Жассоне [178], а также Е. Ведекинд и Ф. Фетцер [179] из продуктов плавки окиси тория и бора выделили бориды тория состава  $\text{ThB}_4$  и  $\text{ThB}_6$ .

Г. Аллард [180], М. Штаккельберг и Ф. Нейман [181], а также Л. Эндрию путем электролиза в расплавленной среде получили борид с формулой  $\text{ThB}_2$  [48].

Л. Брюэр с сотр. [24] получили путем спекания смесей из порошков тория и бора тетраборид  $\text{ThB}_4$  и другие фазы с кубической решеткой, которые, однако, представляют собой твердые растворы  $\text{ThO}_2$  в бориде тория [24].

Г. В. Самсонов и О. Н. Зорина [47] получили бориды  $\text{ThB}_4$  и  $\text{ThB}_6$  карбидборным методом путем взаимодействия  $\text{ThO}_2$  и  $\text{B}_4\text{C}$  при температурах 1200—1900°С. Смесей  $\text{ThB}_6$  и одного из низших боридов получают при реагировании  $\text{ThO}_2$  с  $\text{B}_2\text{O}_3$  и С [152].

При горячем прессовании соответственным образом приготовленной смеси торий — бор образуется  $\text{ThB}_6$  [26]. Чистые  $\text{ThB}_4$  и  $\text{ThB}_6$  получают путем вакуумного спекания при 1800°С [175].

### Система торий — бор

В системе Th—В существуют бориды  $\text{ThB}_4$  и  $\text{ThB}_6$ .  $\text{ThB}_4$  обладает узкой областью гомогенности [24]. Эвтектическая температура Th— $\text{ThB}_4$  равна 1550°С. Обнаруженная Л. Андерсоном и Р. Кисслингом [72] в образцах с 50% (ат.) В фаза, согласно Л. Брюэру и его сотр. [24], представляет собой  $\text{ThB}_4$ .

### Свойства

Ф. Глезер [2, 26] приводит данные об устойчивости боридов тория при нагреве в присутствии углерода (см. стр. 372), тогда как Д. Питмэн и Д. Даз [186] изучали устойчивость в отношении  $\text{ThO}_2$ . Данные по свойствам боридов тория приведены в табл. 46.

## Свойства боридов тория

Свойства	ThB <sub>4</sub> (15,7 % В)		ThB <sub>6</sub> (22,1 % В)	
	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Тетрагональная $D1_e$	[23]	Кубическая $D2_1$ [181]	[180]
Период решетки, <i>нм</i>	$a=0,7256$ [23] $c=$ $=0,4113$	[175]	0,4100 [182]	[47, 181, 183, 184]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i> :				
расчетная . . . . .	8,45 [23]	[47]	6,08	—
экспериментальная . . . . .	—	—	6,27 [183]	[183]
Микротвердость HV [200 <i>мн</i> (20 Г)], <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кГ/мм<sup>2</sup></i> ) . . . . .	—	—	17 400 (1740)	[47]
Температура плавления, °С . . . . .	2400	[24]	Разлагается при 2200°С	[47]
Термодинамические данные — $\Delta H_{298}$ , <i>кдж/моль</i> ( <i>ккал/моль</i> ) . . . . .	218 (52)	[94]	277 (66)	[94]
Удельное электро- сопротивление, <i>мком. см</i> . . . . .	—	—	37	[47]
Сверхпроводимость на 1°К . . . . .	—	[103, 105]	—	—
Электронная эмиссия . . . . .	—	—	—	[185]

## 2. Борид урана

## Получение

Е. Ведекин и О. Иохим [187] спекали бор и уран, взятые в атомном соотношении 1:2, и плавил в дуговой печи. Полученный продукт содержал 8,33% В (UB<sub>2</sub> содержит 8,33% В).

При электролизе в расплаве смеси соответствующих солей при 950—1000°С получаются призматические

кристаллы  $UB_4$  с металлическим блеском [49]. Л. Эндрю и П. Блюм [188] выделили этим методом смеси  $UB_4$  и  $UB_{12}$ ;  $UB_{12}$  может быть выделен из смеси химическим путем.

В результате вакуумного спекания металлического урана и бора при  $1500^\circ C$  получились бориды, соответствующие формулам  $UB_2$  и  $UB_4$  [24]. Б. Хоуллетт [17] с целью построения диаграммы состояния получил сплав уран — бор высокой чистоты путем дуговой плавки в атмосфере аргона. А. Б. Триплер с сотрудниками этим способом выделили  $UB_2$ .

### Система уран — бор

Некоторые данные, касающиеся боридов  $UB_2$ ,  $UB_4$  и  $UB_{12}$ , а также их точек плавления, были получены

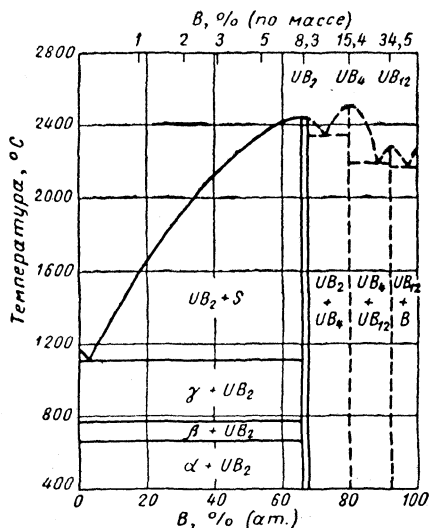


Рис. 61. Диаграмма состояния системы U—B

авторами исследований [23, 24, 188, 190]. Б. В. Хоуллетт [17], основываясь на этих сведениях, а также на результатах рентгеновских и металлографических анализов и найденных точках плавления, построил диаг-



рамму состояния системы U—В (рис. 61). Были выявлены три фазы:  $UB_2$ ,  $UB_4$  и  $UB_{12}$ , которые плавятся, не разлагаясь. Эвтектика между U— $UB_2$  при 2—5% (ат.) В лежит при температуре 1107°С. На температуры превращения урана бор не оказывает заметного влияния. Растворимость бора в уране определить не удалось.

### Свойства

Борид урана  $UB_2$  с 8,33% В встречается в большинстве случаев в виде металлического порошка серого цвета. Полученный электролизом в расплаве  $UB_4$  образует мелкие кристаллы серого цвета с металлическим блеском.

Бориды  $UB_4$  и  $UB_{12}$  легко растворимы в смеси  $HNO_3 + H_2O$ . Перекиси бурно реагируют с ними [48, 188]. В то время как  $UB_4$  растворим в HCl и HF, борид  $UB_{12}$  устойчив в отношении кипящих HCl и HF; это делает возможным разделение. Кипящая концентрированная  $H_2SO_4$  медленно действует на  $UB_{12}$ , очень быстро на  $UB_4$ .

При обработке  $UB_2$  кислородом или азотом образуются защитные пленки, содержащие нитрид [189, 191].

Со структурно химической точки зрения и с точки зрения реакторной техники представляет интерес тот факт, что  $UB_2$  (тип C32) склонен к образованию твердых растворов с другими изоморфными боридами. Вероятно, что  $UB_4$  и  $ThB_4$ , а также  $UB_{12}$  и  $ZrB_{12}$  обладают неограниченной взаимной растворимостью. С точки зрения реакторной техники интересно также поведение в отношении черных металлов и ниобия [194]. Остальные характеристики боридов урана приведены в табл. 47.

### 3. Борид плутония

Б. Макдональд и В. Стюарт [195] получили бориды плутония составов  $PuB$ ,  $PuB_2$ ,  $PuB_4$  и  $PuB_6$ , нагревая порошкообразные смеси компонентов в атмосфере аргона до 1200 или 800°С.  $PuB$  образуется при 1200°С; он обладает кубической гранецентрированной решеткой с  $a = 0,492$  нм.  $PuB_2$  образуется только при 800°С; он гексагонален (C32, изоморфен  $UB_2$  с  $a = 0,318$  нм,  $c = 0,390$  нм).  $PuP_4$  образуется при 1200°С; он тетрагонален (D1e изо-

## Свойства боридов урана

Свойства	UB <sub>2</sub> (8,33 % В)		UB <sub>4</sub> (15,4 % В)		UB <sub>12</sub> (34,5 % В)	
	данные	литература	данные	литература	данные	литература
Кристаллическая решетка . . . . .	Гексагональная <i>C</i> 32 [192]	[24]	Тетрагональная <i>D1<sub>e</sub></i>	[190]	Кубическая <i>D2<sub>f</sub></i>	[190]
Период решетки, <i>нм</i> .	<i>a</i> =0,3136 <i>c</i> =0,3988	[192] [17]	<i>a</i> =0,7075 <i>c</i> =0,3979	[190] [23, 184]	0,7473 [190]	[17, 171]
Плотность, <i>г/см<sup>3</sup></i>						
расчетная . . . . .	12,71[183]	[189, 191]	9,38	—	5,82	—
экспериментальная	—	—	9,32	[188]	5,65	[190]
Микротвердость <i>HV</i> , <i>Мн/м<sup>2</sup></i> ( <i>кг/мм<sup>2</sup></i> ) . . .	15100 (1510)	—	> 25000 (2500)	—	> 20 000 (2000)	—
Температура плавления, °С . . . . .	2385	17	2495	[17]	2235	[17]
Коэффициент линейного расширения, <i>β</i> ·10 <sup>-6</sup> . . . . .	<i>a</i> =9 <i>c</i> =8	[193] —	— —	— —	— —	— —
Термодинамические данные . . . . .	—	[189]	—	—	—	—
Структура . . . . .	—	[189]	—	—	—	—

морфен  $UB_4$ );  $a=7,10$ ,  $\varepsilon=0,14$  нм. Гексаборид  $PuB_6$  образуется также при  $1200^\circ C$ , он обладает простой кубической структурой ( $D_{2h}$ , изоморфен с  $ThB_6$ ),  $a=0,4115 \div +0,4140$  нм.

## Системы борид — борид

### 1. Общие сведения и получение

В то время как способность изоморфных и неизоморфных карбидов и нитридов металлов групп IVa — VIa образовывать твердые растворы вследствие их технического значения изучалась уже раньше, взаимная растворимость боридов была изучена лишь сравнительно недавно. У изоморфных монокарбидов и мононитридов металлов групп IVa и Va возникновение непрерывных рядов твердых растворов было выявлено только в тех случаях, когда соблюдалось правило 15%-ного объема по Юм-Розери (см. стр. 140). По аналогии с этим можно было ожидать неограниченной взаимной растворимости при соблюдении соответствующего объемного правила, например для изоморфных диборидов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, хрома и молибдена. Далее можно сделать вывод о неограниченной взаимной растворимости между изоморфными парами боридов:  $Ti_2B - Ta_2B$ ,  $Mo_2B - W_2B$ ,  $VB - NbV$  и  $NbV - TaV$ ,  $CrV - MoV - WV$ ,  $ThB_4 - UB_4$  и  $ZrB_{12} - UB_{12}$ .

Системы диборидов были изучены Х. Новотным [196], В. Шедлером, Ф. Глезером и В. Иванником [77], а также Г. А. Меерсоном [79], Г. В. Самсоновым [101] в первую очередь для изоморфных пар  $TiB_2 - ZrB_2$ . Оказалось возможным подтвердить предполагавшуюся Дж. Нортоном и др. [40] неограниченную взаимную растворимость. Советские исследователи [78, 83] установили также неограниченную взаимную растворимость в системах  $TaB_2 - ZrB_2$ ,  $NiB_2 - TiB_2$  и др. и определили физические свойства твердых растворов. Широкое изучение типичных диборидных систем было предпринято Б. Постом, Ф. В. Глезером и Д. Московичем [79]. Были подобраны системы с диборидом циркония (наибольший период решетки), диборидом хрома (наименьший период решетки) и диборидом титана (средний период решетки). Таким

образом, полученные результаты можно было распространить и на промежуточные дибориды.

Если подвести итог всем исследованиям и ввести гипотетическую фазу  $WB_{2+x}$  ( $W_2B_5$ ), то получаются данные, приведенные в табл. 48 [197].

Таблица 48

Взаимная растворимость диборидов металлов групп IVa - VIIa

$ZrB_2$	●							
$HfB_2$	●	●						
$VB_2$	●	○	(○)					
$NbB_2$	●	●	(●)	(●)				
$TaB_2$	●	●	(●)	(●)	●			
$CrB_2$	●	○	○	●	●	●		
$MoB_2$	●	●	(●)	●	●	●	●	
$WB_2$	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)
	$TlB_2$	$ZrB_2$	$HfB_2$	$VB_2$	$NbB_2$	$TaB_2$	$MoB_2$	

Примечание. ● — неограниченная взаимная растворимость; ○ — взаимная растворимость либо отсутствует, либо очень ограничена; (●) — система еще не изучена, предполагается неограниченная взаимная растворимость; (○) — система еще не изучена; предполагается, что взаимная растворимость либо вовсе отсутствует, либо весьма ограничена.

Все изоморфные пары, соответствующие объемному правилу, обладают неограниченной взаимной растворимостью.

мостью. Исключение составляют системы с диборидом гафния и диборидом циркония, с одной стороны, а также с диборидом ванадия и диборидом хрома, с другой стороны. При недостаточном против стехиометрического для  $W_2B_5$  содержания вольфрама, т. е. при гипотетическом  $WB_2$ , следует ожидать неполной взаимной растворимости.

При получении твердых растворов боридов применяют те же методы, которые были использованы при получении твердых растворов карбидов и нитридов (см. выше). В качестве исходных продуктов берут в большинстве случаев уже ранее полученные бориды и приводят их во взаимодействие горячим прессованием или обычным спеканием холодных прессовок при соответственно высоких температурах. Таким путем В. Шедлер, Ф. В. Глезер с сотр. [77, 79], а также Г. В. Самсонов с сотр. [78, 83] получили диборидные сплавы. Присутствующий углерод не нарушает хода реакции. Согласно Х. Блюменталю [152], получить твердые растворы диборидов удастся также в основном путем взаимодействия соответствующей смеси окислов с  $B_2O_3$  и углеродом.

## 2. Бинарные системы боридов

### Диборид титана — диборид циркония

Система, в которой Дж. Нортон и др. [42] предполагали неограниченную взаимную растворимость, была изучена одновременно многими исследователями [77, 78,

101, 196]. При этом были получены практически совпадающие данные в отношении неограниченной взаимной растворимости, изменения периода решетки, точки плавления и электросопротивления (рис. 62).

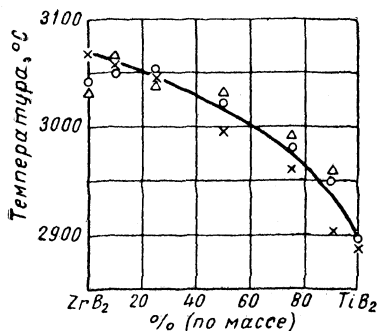


Рис. 62. Температура плавления в системе  $TiB_2-ZrB_2$ :

x — 1-я серия опытов; o — 2-я серия опытов;  $\Delta$  — 3-я серия опытов

В. Шельдер нашел средние величины микротвердости, а Г. А. Меерсон и Г. В. Самсонов обнаружили максимум в области с преобладанием диборида титана.

При изучении устойчивости образцов твердых растворов рентгенографическим методом  $TiB_2 - Zr$  можно было обнаружить после 2-ч нагрева при  $1000^\circ C$  наряду с основной массой  $TiB_2$ ,  $ZrB(?)$  и  $ZrB_2$ . У твердых растворов  $ZrB - Ti$  появляется также  $TiB$  [198].

### **Диборид титана — диборид гафния**

Эти бориды, по данным [79], обладают неограниченной взаимной растворимостью. В образцах твердых растворов  $HfB_2 - Ti$ , нагретых до  $1000^\circ C$ , можно было обнаружить рентгеновским анализом наряду с  $HfB_2$  и  $TiB$  [198].

### **Диборид титана — диборид ванадия**

Твердые растворы, согласно данным [152], можно легко получить. Оба бориды обладают неограниченной взаимной растворимостью [79].

Измерения констант Холла и изучение электропроводности были проведены Х. Дж. Юречке и Р. Штейницом [99]. При изучении устойчивости на образцах твердых растворов  $VB_2 - Ti$  рентгенографически можно было обнаружить в продукте реакции наряду с  $VB_2$  также  $TiB$  и  $VB$  [198].

### **Диборид титана — диборид ниобия**

Эти бориды обладают неограниченной взаимной растворимостью [79], что удалось установить Г. В. Самсонову [199]. В то время как период решетки изменяется почти линейно, электропроводность достигает минимума при 70% (мол.)  $NbB_2$ , а микротвердость — максимума при 30% (мол.)  $NbB_2$ . Структура сплавов  $TiB_2 - NbB_2$  является однофазной [87].

Окалиностойкость твердых растворов  $TiB_2 - NbB_2$  была изучена В. С. Нешпором и Г. В. Самсоновым [200].

### **Диборид титана — диборид тантала**

Оба бориды обладают неограниченной взаимной растворимостью [83].

## Диборид титана — диборид хрома

Согласно данным [79], эта система обладает неограниченной взаимной растворимостью. Г. А. Меерсон и др. [83, 84, 89] подтвердили это открытие. В то время как периоды решетки характеризуются почти линейным изменением, в отношении микротвердости отмечается максимум при 20% (мол.)  $\text{CrB}_2$ , а в отношении электропроводности — минимум при 40% (мол.)  $\text{CrB}_2$ .

В системе  $\text{TiB}_2$  — Cr возникают плавящиеся с разложением соединения  $\text{Cr}_2\text{TiB}_2$  и  $\text{CrTi}_2\text{B}_4$  [93]. Кроме того, должно существовать еще соединение  $\text{Ti}_4\text{CrB}_{16}$ , богатое бором.

Согласно данным термического анализа и структурных исследований, эвтектика лежит между Cr и  $\text{TiB}$  (?) при 40% (мол.)  $\text{Ti}_2\text{B}$  и  $1400^\circ\text{C}$  [112].

Измерения константы Холла были проведены на твердых растворах (Ti, Cr)  $\text{B}_2$  Ж. Юречке и Р. Штейницом [99]. Окалиностойкость изучали К. И. Портной и др. [89], а поведение при прессовании и спекании — Б. Н. Бабич и др. [60].

## Диборид титана — диборид молибдена

Согласно данным [79], при  $2500^\circ\text{C}$  существует непрерывный ряд твердых растворов между обоими диборидами.

При взаимодействии соответствующей смеси окислов с  $\text{V}_2\text{O}_3$  и углеродом создаются твердые растворы  $\text{TiB}_2$  и  $\beta\text{-MoB}$  [152].

В разрезе  $\text{TiB}_2$  — Mo возникают соединения:  $\text{MoTi}_2\text{B}_4$ , плавящееся без разложения примерно при  $3000^\circ\text{C}$ , и  $\text{Mo}_2\text{TiB}_2$ , плавящееся с разложением (ср. систему  $\text{ZrB}_2$  — Mo). Существует небольшая взаимная растворимость.

Х. Беатти [201] в материалах, выделенных из сверхжаропрочных сплавов, обнаружил двойные бориды  $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Al})_3\text{B}_2$  и определил их структуру (тип  $\text{U}_3\text{Si}_2$ ).

В отношении упомянутых особенностей вся тройная система Ti — Mo — B была изучена рентгенографически А. Уитмэном, Х. Новотным и Х. Боллером [66] на полу-

ченных в атмосфере аргона в высокочастотной печи спеченных и литых образцах. На рис. 63 приведена система в разрезе при 1200—1700° С. Удалось обнаружить неограниченную взаимную растворимость  $TiB_2$  и  $MoB_2$  при высоких температурах. В высокотемпературной фазе  $Mo_3B_2$ , которая кристаллизуется изоморфно с  $U_3Si_2$ , значительные количества молибдена могут быть заменены

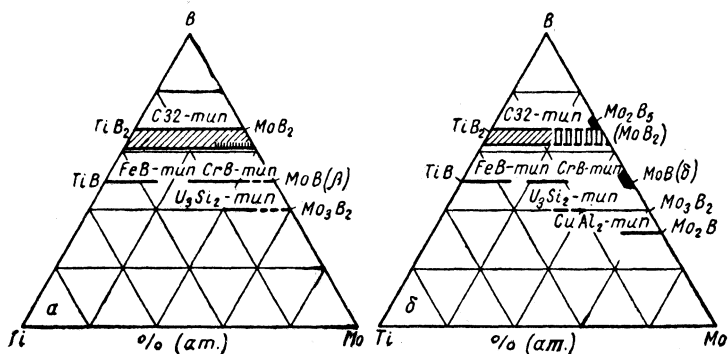


Рис. 63. Система Ti—Mo—B:

а — сечение при 1700° С; б — сечение при 1200° С

титаном. При этом стабилизация достигается при более низких температурах. В  $Mo_2B$  молибден также может быть замещен титаном. Что касается сечения TiB — MoB, то в средней области создается смешанная фаза (Ti, Mo)B со структурой CrB, которая сдвигается между TiB (тип FeB) и  $\alpha$ -MoB. Область  $\beta$ -MoB распространяется до более низких температур в результате добавки TiB. TiB растворяет MoB с уменьшением периодов решетки.

### Диборид титана — $W_2B_5$

На образцах, полученных в исследовании [79] при 2500° С, не удалось установить каких-либо границ взаимной растворимости. Согласно данным определения периодов решетки, проводившегося Г. А. Меерсоном и его сотр. [84],  $TiB_2$  растворяет менее 5% (мол.)  $W_2B_5$ ; в то же время  $W_2B_5$  растворяет около 10% (мол.)  $TiB_2$ . Измерения микротвердости подтверждают это открытие.



## Борид циркония — борид гафния

Оба бориды обладают неограниченной взаимной растворимостью [79].

В нагретых до  $1000^{\circ}\text{C}$  смесях  $\text{HfB}_2$  —  $\text{Zr}$  можно обнаружить рентгенографически наряду с  $\text{HfB}_2$   $\text{ZrB}(\text{?})$  и  $\text{ZrB}_2$  [198].

## Диборид циркония — диборид ванадия

Эти бориды не обладают взаимной растворимостью [79].  $\text{VB}_2$  растворяет при  $2500^{\circ}\text{C}$  менее чем 5% (мол.)  $\text{ZrB}_2$ .

В смесях из  $\text{VB}_2$  и  $\text{Zr}$ , нагретых до  $1000^{\circ}\text{C}$ , наряду с  $\text{VB}_2$  удалось обнаружить рентгенографически  $\text{TiB}$  и  $\text{VB}$  [198].

## Диборид циркония — диборид ниобия

Эти дибориды образуют непрерывный ряд твердых растворов [79]. Измерения константы Холла и электропроводности были проведены Х. Юречке и Штейницом [99].

## Диборид циркония — диборид тантала

Оба бориды, согласно данным [79], взаимно растворимы. Г. В. Самсонов [139] подтвердил это. В то время как периоды решетки изменяются почти линейно, электропроводность оказывается минимальной при 60% (мол.)  $\text{TaB}_2$ , а микротвердость — максимальной при 75% (мол.)  $\text{TaB}_2$ . В отношении магнитной восприимчивости максимум достигается примерно при 50% (мол.) [139].

При взаимодействии соответствующей смеси окислов с  $\text{B}_2\text{O}_3$  и углеродом в условиях, созданных Блюменталем [152], получить твердый раствор  $\text{ZrB}_2$  —  $\text{TaB}_2$  во всяком случае не удалось.

Измерения константы Холла проводились Х. И. Юречке и Р. Штейницом [99].

## Диборид циркония — диборид хрома

По данным [79],  $\text{CrB}_2$  растворяет при  $2100^{\circ}\text{C}$  менее чем 5% (мол.)  $\text{ZrB}_2$ , тогда как  $\text{ZrB}_2$  может растворять

10—15% (мол.)  $\text{CrB}_2$ . Согласно Г. А. Меерсону с сотр. [78], период решетки  $\text{ZrB}_2$ , а также  $\text{CrB}_2$  в смеси обоих боридов мало изменяется. Другие физические свойства (микротвердость, электропроводность и коэффициент теплового расширения) говорят о взаимном растворении компонентов.

В системе  $\text{ZrB}_2$ — $\text{Cr}$  встречаются плавящиеся без разложения  $\text{CrZrB}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{ZrB}_2$  [202].

### Диборид циркония — диборид молибдена

В то время как  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{MoB}_2$  обладают неограниченной взаимной растворимостью, в системе  $\text{ZrB}_2$ — $\text{W}_2\text{B}_5$  может быть только ограниченная растворимость (ср.  $\text{TiB}_2$ — $\text{W}_2\text{B}_5$ ).

Х. Юречке и Р. Штейниц [99] проводили измерения константы Холла на твердых растворах  $\text{ZrB}_2$ — $\text{MoB}_2$ .

Авторы работы [203] изучали на спеченных образцах часть системы  $\text{ZrB}_2$ — $\text{Mo}$ ; они обнаружили по аналогии с открытием Р. Штейница и И. Биндера [171] в системах  $\text{Ni}(\text{Co}, \text{Fe})$ — $\text{Mo}$ — $\text{B}$  двойной борид формулы  $\text{Mo}_2\text{ZrB}_2$  с точкой плавления почти  $2600^\circ\text{C}$  и микротвердостью свыше  $25000 \text{ Мн/м}^2$  ( $2500 \text{ кг/мм}^2$ ). В одной из новых работ [202] приводится еще одно плавящееся без разложения при температуре  $3100^\circ\text{C}$  соединение —  $\text{MoZr}_2\text{B}_4$ . Взаимная растворимость компонентов также не должна наблюдаться.

### Диборид хрома — диборид гафния

Согласно данным [79],  $\text{HfB}_2$  при  $2500^\circ\text{C}$  растворяет около 5% (мол.)  $\text{CrB}_2$  и, наоборот, растворимость  $\text{HfB}_2$  в  $\text{CrB}$  составляет меньше 5% (мол.).

### Диборид хрома — дибориды металлов групп Va и VIa

В то время как, по данным [79], полученным на образцах, изготовленных при  $2000$ — $2500^\circ\text{C}$ ,  $\text{CrB}_2$  обладает неограниченной взаимной растворимостью с  $\text{VB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$  и  $\text{MoB}_2$ , с  $\text{W}_2\text{B}_5$  может иметь место лишь незначительная растворимость.

Х. Юречке и Р. Штейниц [99] измеряли константу Холла на твердых растворах  $\text{CrB}_2$ — $\text{VB}_2$ .

Что касается системы  $\text{Cr}—\text{Mo}—\text{B}$ , то Р. Штейниц [172] наблюдал, что  $\beta\text{-MoB}$  и  $\text{MoB}_2$  растворимы в  $\text{CrB}$ . Так, в спеченных при  $1900^\circ\text{C}$  смесях  $\text{MoB}$  и  $\text{CrB}$  были обнаружены только линии фазы  $\text{CrB}$ . Отсюда можно сделать вывод о существовании изоморфной фазы  $\beta\text{-MoB}$ . Превращение в  $\beta$ -модификацию облегчается в присутствии незначительных количеств  $\text{TiB}_2 \cdot \text{MoB}$ , а также  $\text{WB}$  хорошо растворимы в  $\text{ZrB}$  при наличии избыточного бора.

Отрезок  $\text{CrB}_2—\text{Mo}$  тройной системы  $\text{Cr}—\text{Mo}—\text{B}$  был изучен советскими исследователями [93, 165]. Согласно данным рентгеноанализа и определения точек плавления, существует тройная фаза  $\text{Cr}_2\text{MoB}_4$  с точкой плавления  $2270^\circ\text{C}$ . Обе эвтектики лежат при  $1960^\circ\text{C}$  [17% (мол.)  $\text{CrB}_2$ ] и  $2120^\circ\text{C}$  [94% (мол.)  $\text{CrB}_2$ ]. Молибден растворяет около 3%  $\text{CrB}_2$ , обратная растворимость незначительна.

### Бориды металлов группы Va — борид молибдена

Согласно Х. Блюменталю [152], из смесей соответствующих окислов с  $\text{V}_2\text{O}_3$  и углеродом легко удается получить твердые растворы  $\text{V}_2\text{B}$  ( $\text{Nb}_2\text{B}$ ,  $\text{Ta}_2\text{B}$ ), которые всегда содержат небольшое количество  $\beta\text{-MoB}$ .

### Вольфрам — торий — бор

Вся тройная система была изучена Д. Питман и Д. Дазом [175] на спеченных в вакууме образцах, при этом на основе рентгеноанализа был выявлен разрез при  $1800^\circ\text{C}$ . Система характеризуется наличием тройного соединения  $\text{ThWB}_4$  (решетка моноклинная,  $a = 1,225 \text{ нм}$ ,  $b = 0,375 \text{ нм}$ ,  $c = 6,614 \text{ нм}$ ,  $\beta = 104,1^\circ$ , плотность  $5,8 \text{ г/см}^3$ , точка плавления  $2175^\circ\text{C}$ ). Кроме того, существуют отрезки  $\text{ThB}_6—\text{W}_2\text{B}_5$  и  $\text{ThB}_4—\text{W}_2\text{B}_5(\text{WB})$ .  $\text{ThB}_4$  в присутствии вольфрама неустойчив. При  $1100^\circ\text{C}$  образуется  $\text{W}_2\text{B}$ , а при  $1600^\circ\text{C}$   $\text{ThWB}_4$ .

### 3. Тройная боридная система

#### Диборид титана — диборид циркония — диборид хрома

По данным [83], в твердом растворе  $\text{TiB}_2—\text{CrB}_2$  растворяется до 40% (мол.)  $\text{ZrB}_2$ . В  $\text{ZrB}_2$  растворяется до 10% (мол.) ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$ )  $\text{B}_2$ . Были изучены микротвердость,

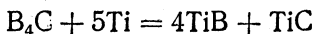
структура и электрическое сопротивление твердого раствора.

В содержащих бор сложных сплавах можно было обнаружить тетрагональные двойные бориды составов  $(Cr, Ni, Mo, W)_4B_3$  или  $(Mo, Cr, W, Ni)_5B_4$  [204].

## Системы борид — карбид

Системы переходных металлов IVa—VIa групп периодической системы с бором и углеродом в последнее время являются предметом многочисленных исследований. Благодаря большому числу возможных боридных фаз соотношения компонентов неопределенны, а в некоторых системах при взаимодействии компонентов открыты даже новые боридные фазы [26, 73].

В. Давиль и В. Рикс [205] заставляли взаимодействовать карбид бора с титаном и в результате реакции



получили особо твердые и вязкие твердосплавные изделия. О появлении  $TiB_2$ , который мог образоваться при недостатке титана, данных нет.

Р. Киффер<sup>1</sup> при получении горячим прессованием изделий из карбида бора с переходными металлами обнаружил слабое взаимодействие с вольфрамом, но энергичную реакцию с титаном (образование  $TiB_2$ ). На основе этой реакции позднее был разработан карбидборный метод получения боридов, не содержащих углерода (см. стр. 304).

Основываясь на данных качественного анализа, Р. Киффер [206] принял, что дибориды и монокарбиды не обладают взаимной растворимостью и что бор и углерод либо вовсе не могут взаимозамещаться в различных фазах твердых материалов с переходными металлами, либо, если могут, то лишь в ограниченной мере. Г. В. Самсонов [74] полагает, однако, что он нашел подтверждение образования твердого раствора между  $ZrC$  и  $Zr(B)$  (?) в продуктах взаимодействия  $ZrO_2$  с  $B_4C$  или  $B_2O_3$  и  $C$  (см. стр. 374).

Р. Штейницу [172] и Ф. Глезеру [26] удалось установить, что дибориды титана и тантала в присутствии угле-

<sup>1</sup> Патент (австр.) № 162646 и 164564, 1947.

рода устойчивы и, следовательно, их можно изготовить из компонентов в графитовом тигле. Однако при попытке получить моноборид  $TiB$  или  $TaB$  в присутствии углерода образуются соответствующие дибориды и карбиды. Согласно Л. Брюэру и др. [24], при взаимодействии  $W_2B$  с углеродом образуются  $WB$  и  $WC$ .

Систематическое качественное изучение системы металл — бор — углерод провел Ф. Глезер [26]. Путем рентгеновского анализа горячепрессованных изделий, из металлов, гидридов или карбидов металлов с бором или карбидом бора удалось установить, что всегда образуются боридные фазы и бориды в связи с этим более устойчивы, чем соответствующие карбиды. Независимо от того, в какой форме введен углерод (графит, карбид металла

Таблица 49

Поведение боридов в отношении углерода\*1

Металл	$M_3B$	$M_2B$	$M_3B_2$	$MB$	$M_3B_4$	$MB_2$	$M_2B_5$	$MB_4$	$MB_6$	$MB_{12}$
Ti	—	U	—	U	—	B	U	—	—	—
Zr	—	—	—	U	—	B	—	—	—	U*2
Hf	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	—	—	—	U	—	$B^{*3}$	$B^{*3}$	—	—	—
Nb	U	U	—	U	U	$B^{*3}$	—	—	—	—
Ta	U	U	—	U	U	$B^{*3}$	$B^{*3}$	—	—	—
Cr	—	B	B	B	B	$\begin{matrix} B \\ B^{*2} \end{matrix}$	—	—	—	—
Mo	—	B	$B^{*2}$	B	—	$\begin{matrix} B \\ B^{*2} \end{matrix}$	B	—	—	—
W	—	B	—	$\begin{matrix} B^{*2} \\ B \end{matrix}$	—	—	B	—	—	—
Th	—	—	—	—	—	—	—	U	B	—

\*1 U неустойчив, а B устойчив в присутствии углерода.

\*2 Устойчив только при высокой температуре (высокотемпературная модификация).

\*3 Разлагается при плавлении с образованием моноборидов + бор.

или карбид бора), с титаном, цирконием, ванадием, ниобием и танталом всегда получают дибориды. У металлов группы VIa (хром, молибден и вольфрам) образуются в зависимости от количества добавленного бора и другие боридные фазы. В системе Th — C — B появляется также и гексаборид.

Результаты исследований Ф. Глезера [26] приведены в табл. 49.

### Титан — бор — углерод

Качественные данные о взаимодействии между титаном и карбидом бора, а также между боридом титана и углеродом приведены на стр. 371.

Дж. Нельсон с сотр. [41] изучили реакцию карбида бора с карбидом титана более подробно — при  $1200^{\circ}\text{C}$  неизменно образуется  $\text{TiB}_2$ . К тем же выводам пришли Х. М. Гринхоуз с сотр. [42]: если весь карбид целиком прореагировал, то при температуре взаимодействия  $2000^{\circ}\text{C}$  наряду с  $\text{TiB}_2$  образуется новая высшая фаза Ti — B. Согласно Ф. Глезеру [26], при горячем прессовании смесей из гидрида титана или карбида титана с бором или карбидом бора неизменно можно было наблюдать образование  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{B}$ ,  $\text{TiB}$  и  $\text{Ti}_2\text{B}_5$  в присутствии углерода неустойчивы.

Согласно Г. Гичу и Ф. Джонсу [92], при совместной дуговой плавке  $\text{TiB}_2$  и  $\text{TiC}$  взаимодействия не происходит.

В одной из недавних работ Г. В. Самсонов [74] изучил разрез  $\text{TiB} — \text{TiC}$  и  $\text{TiB}_2 — \text{TiC}$  на образцах, которые были изготовлены из смеси  $\text{TiO}_2 + \text{V}_4\text{C} + \text{C}$  или же из смеси  $\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{C}$  при температурах, начиная с  $2100^{\circ}\text{C}$ . Образцы были исследованы рентгенографически и металлографически; кроме того, они были тщательно испытаны на микротвердость, электропроводность [101] и на окалинообразование.  $\text{TiB}$  и  $\text{TiC}$  должны обладать неограниченной взаимной растворимостью.  $\text{TiC}$  растворяет около 20% (мол.)  $\text{TiB}_2$ , тогда как  $\text{TiB}_2$  растворяет  $\text{TiC}$  лишь в небольшом количестве. Тройные соединения никому не удалось обнаружить.

К. И. Портной и др. [89] изучали свойства, особенно окалиностойкость, твердых растворов  $\text{TiB}_2 — \text{V}_4\text{C}$  и  $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2 — \text{V}_4\text{C}$ . Последние оказались особенно устойчи-

выми при  $1200^{\circ}\text{C}$  и не слишком высоком содержании  $\text{B}_4\text{C}$ .

Вся система  $\text{Ti}-\text{B}-\text{C}$  по своей структуре должна бы походить на систему  $\text{Zr}-\text{B}-\text{C}$ . Кажущаяся взаимная растворимость моноборидов с монокарбидами еще не выяснена окончательно.

### Цирконий — бор — углерод

Ф. Глезер [26] наблюдал при горячем прессовании смесей из гидрида циркония или карбида циркония с бором или карбидом бора образование  $\text{ZrB}_2$ . Бориды  $\text{ZrB}$

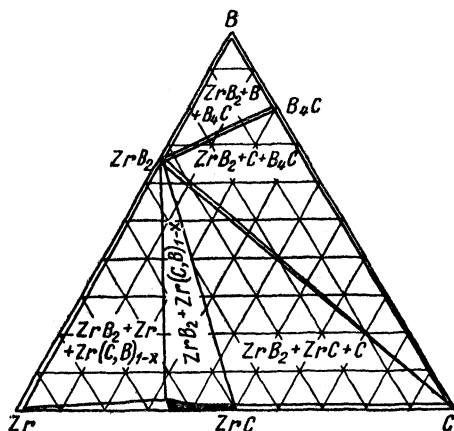


Рис. 64. Система  $\text{Zr}-\text{B}-\text{C}$ , сечение при  $1400^{\circ}\text{C}$

и  $\text{ZrB}_{12}$  в присутствии углерода неустойчивы. Эти данные могут быть подтверждены работами Л. Брюэра и Х. Гаральдсена [94] и обоснованы термодинамически.

Г. В. Самсонов [74] изучал отрезки  $\text{ZrB}-\text{ZrC}$  на образцах, полученных из смеси  $\text{ZrO}_2 + \text{B}_4\text{C} + \text{C}$  или  $\text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}$  при  $2100^{\circ}\text{C}$ . Образцы были подвергнуты рентгеноанализу и металлографическому изучению; кроме того, их испытывали на микротвердость, прочность при изгибе, электропроводность и окислительную стойкость.  $\text{ZrB}$  и  $\text{ZrC}$ , по-видимому, обладают неограниченной взаимной растворимостью, в то время как у  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{ZrC}$  взаимная

растворимость вообще отсутствует. В соответствующем разрезе тройные соединения не обнаруживаются.

Х. Новотный и др. [132] изучили всю систему  $Zr - V - C$ . Образцы были получены путем горячего прессования смесей компонентов с последующим гомогенизирующим нагревом в атмосфере аргона при  $1400^\circ C$ . Построенный на основе рентгеновских и металлографических данных сектор диаграммы, соответствующий  $1400^\circ C$ , представлен на рис. 64. Никаких новых тройных фаз не образовывалось; получились только соединения бинарной системы (без  $ZrV$ ) и отдельные компоненты. В противовес данным Г. В. Самсонова [74], при  $1400^\circ C$  не удалось обнаружить неограниченной растворимости  $ZrV - ZrC$ , хотя ход изменения периода решетки в кубической фазе образцов, относящихся к левому углу системы, близко подходит к этому. В системе преобладающую роль скорее играет квазибинарный разрез  $ZrV_2 - ZrC$ .  $ZrV_2$  плохо растворяет углерод, а  $ZrC_{1-x}$  — бор.

### **Диборид титана (диборид циркония) — карбид молибдена $Mo_2C$**

При совместной плавке создается одна фаза неизвестной структуры [92].  $Mo_2C$  в присутствии соответствующих диборидов неустойчив.

### **Диборид циркония — карбид титана**

При совместной дуговой плавке  $ZrV_2$  и  $TiC$  взаимодействия не происходит [92].

### **Борид молибдена $Mo_2B$ — карбид титана (карбид молибдена $Mo_2C$ )**

Между этими парами твердых материалов при дуговой плавке никакой реакции не происходит. Понижение точки плавления связано с образованием эвтектической структуры [92].

### **Борид вольфрама $W_2B_5$ — карбид вольфрама $WC$**

Г. В. Самсонов [74] нагревал большое количество твердых растворов из  $WO_3(WC, W)$  с  $B_4C(B_2O_3 + C)$  до



1300—2200° С и при этом не обнаружил никаких признаков образования трейной фазы. Имеются лишь  $W_2B_5$  и  $WC$  наряду с непрореагировавшими исходными компонентами. Образцы были подвергнуты рентгеновскому анализу и металлографическому исследованию. Кроме того, их испытывали на микротвердость, электропроводность [101] и окалиностойкость.

Взаимной растворимости  $W_2B_5$  и  $WC$  не удалось обнаружить.

## **Системы борид — нитрид**

Системы борид — нитрид металлов IVa — VIa групп периодической системы до настоящего времени еще мало изучены. Так как большая часть боридов содержит нитрид, изучение этой группы систем должно представлять интерес. Обработывая различные бориды хрома и вольфрама в токе аммиака при высоких температурах, Р. Кислинг [207] обнаружил, что бориды разлагаются, образуя нитриды соответствующих металлов и нитрид бора. Устойчивость исходных боридов сильно зависит от состава и возрастает с увеличением содержания бора в фазе.

Согласно данным [2], при горячем прессовании смесей переходных металлов групп IVa — VIa или их карбидов с нитридом бора при весьма высоких температурах рентгенограммами неизбежно выявляются диборидные фазы. Это говорит об их устойчивости в присутствии азота, а также углерода.

Г. В. Самсонов и Ю. В. Петраш [81] при изучении псевдобинарной системы  $TiB_2$ — $TiN$  твердо установили, что  $TiB_2$  растворяется в  $TiN$  в количестве до 8% (мол.), в то время как обратной растворимости совсем не отмечается. В целом такие свойства, как микротвердость, электропроводность, коэффициент линейного расширения и устойчивость в отношении окисления изменяются суммарно.

## **Цирконий — бор — азот**

Х. Новотный и др. [132] изучали рентгенографическим и металлографическим методами целиком всю систему  $Zr$ — $B$ — $N$  на горячепрессованных образцах. Сечение при 1400° С показано на рис. 65.

В системе существует квазибинарный разрез  $ZrB_2$ — $ZrN$ . Обращает на себя внимание также ощутимое замещение азота бором в фазе  $ZrN_{1-x}$ , тогда как  $ZrB_2$  почти не поглощает азота. При высоких температу-

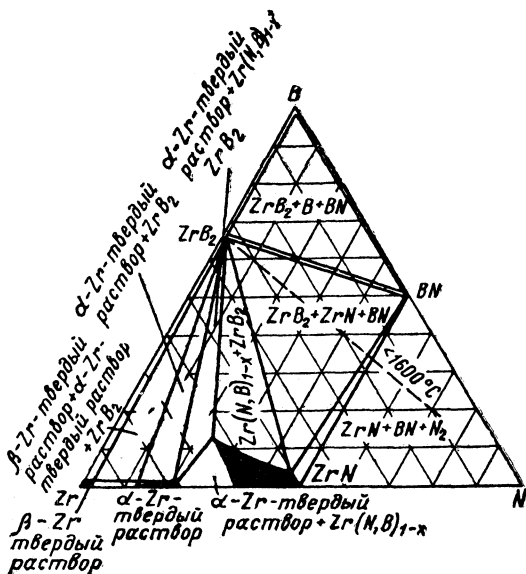


Рис. 65. Система  $Zr-B-N$ , сечение при  $1400^\circ C$

рах в тройной системе может существовать и  $ZrB_{12}$ . При  $1600^\circ C$   $ZrN$  реагирует с  $BN$ , образуя  $ZrB_2$ .

Данные для системы  $ZrB-N$ , по всей вероятности, относятся и к аналогичным тройным системам с другими переходными металлами.

### Ниобий — бор — азот

Согласно данным [153], при борировании ниобия смесью  $BCl_3-H_2-NH_3$  образуется только  $NbB_2$ , в то время как в присутствии  $N_2$  в реакционном газе образуются  $Nb_2N$  и  $NbN$ , а также одна невыясненная нитридная фаза (см. стр. 247).

## Литература

1. Jander G., Spandau H. Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie, Springer Verlag, Berlin, 1960, S. 330.
2. Schwarzkopf P., Glaser F. W. Z. Metallkunde, 1953, Bd. 44, S. 353—338.
3. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Усп. химии, 1956, т. 25, с. 190—241.
4. Бор. Госхимиздат, 1958.
5. Самсонов Г. В., Уманский Я. С. Твердые соединения тугоплавких металлов. Metallurgizdat, 1957, с. 254—318.
6. Aronsson B., Arkiv Kemi, 1960, Bd. 16, S. 379—423; Modern Materials, с. 2, Academic Press, N. Y., 1960, p. 143—190.
7. Steinitz R., Modern Materials, v. 2, Academic Press. N. Y., 1960, p. 191—224.
8. Самсонов Г. В. и др. Бор, его соединения и сплавы, АН УССР, 1960.
9. Damiens A., Morette A. Les hautes temperatures et leurs utilisation en chimie, Masson, Paris, 1950, v. 1, p. 507, 531—532.
10. Moissan H. Compt. Rend., 1895, v. 120, p. 290—296.
11. Wedekind E. Ber. dtsh. chem. Ges., 1913, Bd. 46, S. 1198—1207.
12. Moissan H., Compt. Rend., 1894, v. 119, p. 185; Ann. chim. Phys., 1896, v. 8, p. 565.
13. Binet du Jassoneix A. Compt. Rend., 1906, v. 143, p. 169—172, 897—899, 1149—1151.
14. Moissan H. Compt. Rend., 1896, v. 123, p. 13—16.
15. Kiessling R., Acta Chem. Scand., 1949, v. 3, p. 595—602.
16. Palty A. E. a. o. Trans. Amer. Soc. Metals, 1954, v. 46, p. 312—328.
17. Howlett B. M. J. Inst. Metals, 1959, v. 88, p. 91—92, 467.
18. Tucker S. A., Moody H. R. Proc. Chem. Soc., 1901, v. 17, p. 129—130.
19. Agte C. Diss. Techn. Hochsch., Berlin, 1931.
20. Kiessling R. Acta Chem. Scand., 1949, v. 3, p. 90—91, 595—602.
21. Kiessling R. Acta Chem. Scand., 1948, v. 2, p. 707—712.
22. Ehrlich P. Z. anorg. allg. Chem., 1949, Bd. 259, S. 1—41.
23. Zalkin A., Templeton D. H. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 391; Acta Cryst., 1953, v. 6, p. 269—279; AECD, 1950, № 2762, p. 3080.
24. Brewer L. a. o. J. Amer. Ceram. Soc., 1951, v. 34, p. 173—179; UCRL, 1950, № 610.
25. Kieffer R. u. a. Z. anorg. Chem., 1952, Bd. 258, S. 191—200.
26. Glaser F. W., J. Metals, 1952, v. 4, S. 391—396; Powder Metallurgie Bull., 1951, v. 6, 51—54.
27. Эпельбаум В. Н., Гуревич Ж. Н. ЖФХ, 1957, № 31, с. 708—711, 1958, № 32, с. 2274—2281.
28. Glaser F. W. a. o. J. Metals, 1953, Bd. 5, S. 119—120.
29. Nowotny H. a. o. Z. Metallkunde, 1959, Bd. 50, S. 258—261, 417—423.
30. Rostoker W., Jamamoto A. Trans. Amer. Soc. Metals, 1954, v. 46, p. 1136—1163.
31. Nowotny H. E. u. a. Mh. Chem., 1958, Bd. 89, S. 611—617.

32. Эпельбаум В. А. и др. ЖНХ, 1958, № 3, с. 2545—2551.
33. Steinitz R. a. o. J. Metals, 1952, v. 4, S. 982—987.
34. Gilles P. W., Pollock B. D., J. Metals, 1953, v. 5, p. 1537—1539.
35. Самсонов Г. В. ДАН СССР, 1957, № 113, с. 1299—1301.
36. Wedekind E., Fetzner K. Ber. dtsh. chem. Ges., 1907, Bd. 40, S. 297—301.
37. Sindeband S. J. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1949, v. 185, p. 198—202.
38. Halla F., Thury W. Z. anorg. allg. Chem., 1942, Bd. 249, S. 229.
39. McKenna P. M. Ind. Chg. Chem., 1936, v. 28, p. 767—772.
40. Norton J. T. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1949, v. 185, p. 749—51; Powder Metallurgie Bull., 1956, v. 7, p. 79—81.
41. Nelson J. A. J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 465—473.
42. Greenhouse H. M. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5086—5087.
43. Меерсон Г. А., Самсонов Г. В. ЖПХ, 1954, № 27, с. 1115—1120.
44. Функе В. и др. ЖПХ, 1960, № 33, с. 831—835.
45. Baroch Ch. T., Evans T. E. J. Metals, 1955, v. 7, p. 809—811.
46. Падерно Ю. В. и др. Цветные металлы, 1959, т. 32, № 11, с. 48—50.
47. Самсонов Г. В., Зорина О. Н. ЖНХ, 1956, с. 2260—2063.
48. Andrieux L. Ann. Chim., 1929, v. 10, 12, p. 423—508; Rev. metallurgica, 1948, v. 45, p. 49—59; Compt. Rend., 1929, v. 189, p. 1279—1281; Les hautes températures et lers utilisation en chimie, Masson, Paris, 1950, v. 1, p. 375—446.
49. Weiss G. Ann. Chim., 1946, v. 1, p. 446—525; Andrieux L. Weiss G. Bull. Soc. Chim. France, 1948, v. 15, p. 598—601.
50. Меерсон Г. А., Смирнова М. П. Химия редких элементов, Изд. АН СССР, 1955, № 2, с. 130—147.
51. Moers K. Z. anorg. allg. chem., 1931, Bd. 198, S. 243—261, 267—275, 262—275.
52. Campbell L. E. J. Electrochem. Soc., 1949, v. 96, p. 318—403; s. a. Vapor-Plating, Wiley, N. Y., 1955, p. 103—119.
53. Deiss W. J., Andrieux L. Bull. Soc. Chim. France, 1955, p. 178—182.
54. Agte C., Moers K. Z. anorg. allg. chem., 1931, Bd. 198, S. 233—243.
55. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. ДАН СССР, 1955, № 104, с. 405—408.
56. Ковальченко М. С., Самсонов Г. В. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1959, с. 143—147.
57. Самсонов Г. В., Кислый П. С. ДАН СССР, 1959, № 1, с. 46—47.
58. Нешпор В. С., Кислый П. С. Огнеупоры, 1959, № 24, с. 231—236.
59. Самсонов Г. В. и др. Огнеупоры, 1960, № 25, с. 35—38.
60. Бабич Б. Н. и др. Металловедение и термическая обработка металлов, 1960, № 1, с. 31—35.

61. Wedekind E., Koestlein M. Ber. dtsch. chem. Ges., 1913, Bd. 46, S. 1207.
62. Münster A., Schlamp G. Z. phys. chem., 1960, Bd. 25, S. 116—129.
63. Hanzel R. W. Metal Progr., 1954, v. 65, № 3, p. 89—96.
64. Минкевич А. Н., Шульга А. Н. Металловедение и обработка металлов, 1957, № 12, с. 53—61.
65. Alexander P. P. Metals and Alloys, 1938, v. 9, p. 179—181.
66. Wittmann A. u. a. Mh. Chem., 1960, Bd. 91, S. 608—615.
67. Decker B. F., Kasper J. S. Acta Cryst., 1954, v. 7, p. 77—80.
68. Самсонов Г. В., Латышева В. П. ДАН СССР, 1956, т. 109, с. 582—585; ФММ, 1956, с. 309—19; в сб. «Бор». Металлургия, 1958, с. 74—89.
69. Craighead C. M. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1950, v. 188, p. 485—513.
70. Ogden H. R., Jaffee R. I. J. Metals, 1951, v. 3, p. 335—336; BMI, RIJ-1, 1950.
71. Nowothy H. u. a. Mh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 403—414.
72. Andersson L. H., Kiessling R. Acta Chem. Scand., 1950, v. 4, p. 160—164, 209—227.
73. Post B., Glaser F. W., J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 1050—1051.
74. Самсонов Г. В. В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1959, вып. 7, с. 72—98.
75. Zachariassen W. H. Acta Cryst., 1949, v. 2, p. 94.
76. Самсонов Г. В. ДАН СССР, 1952, т. 86, с. 329—332.
77. Glaser F. W., Ivanick W. Powder Metallurgie, Bull., 1953, v. 6, p. 126—132.
78. Меерсон Г. А. и др. Изв. секц. физ.-хим. анал., 1954, т. 25, с. 89—93.
79. Post B. a. o. Acta Met., 1954, v. 2, p. 20—25.
80. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. ДАН СССР, 1955, т. 101, с. 899—900.
81. Самсонов Г. В., Петраш Ю. В. Металловедение и обработка металлов, 1955, № 4, с. 19—24.
82. Bielenstock A. H. a. o. Acta Cryst., 1957, v. 10, p. 895.
83. Портной К. И., Самсонов Г. В. ДАН СССР, 1957, № 116, с. 976—978; Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1958, с. 140—141.
84. Меерсон Г. А. и др. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 898—903.
85. Искольдский И. И., Богородская Л. П. ЖПХ, 1957, т. 30, с. 177—185.
86. Самсонов Г. В. и др. ФММ, 1959, № 8, с. 622—630.
87. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. ЖФХ, 1955, т. 29, с. 839—845.
88. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1958, т. 5, с. 3—35; ИФЖ, 1959, № 1, с. 30—38.
89. Портной К. И. и др. ЖПХ, 1960, т. 33, с. 577—582.
90. Верейкина Л. Л. и др. Заводская лаборатория, 1960, т. 40, № 5, с. 620—621.
91. Нешпор В. С., Самсонов Г. В. ФММ, 1957, с. 181—183; ИФЖ, 1958, № 1, с. 30—36.

92. Geach G. A., Jones F. O. 2. Plansee Seminar, Reutte—Tirol, 1955, S. 80—91.
93. Ковальченко М. С. и др. Изв. АН СССР. ОН, Metallurgia и топливо, 1960, с. 115—119.
94. Brewer L., Haraldsen H. J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 399—406.
95. Самсонов Г. В. ЖФХ, 1956, № 30, с. 2057—2060.
96. Walker B. E. a. o. J. Chem. Phys., 1957, v. 61, p. 1682—1683.
97. Ормонт Б. Ф. В сб. «Бор». Metallurgizdat, 1958, с. 5—18.
98. Эпельбаум В. А., Старостина М. И. В сб. «Бор». Metallurgizdat, 1958, с. 97—101.
99. Juretschke H. J., Steinitz R. J. Chem. Phys., 1958, v. 4, p. 118—127.
100. Glaser F. W., Moskowitz D. Powder Metallurgie Bull., 1953, v. 6, p. 178—185.
101. Самсонов Г. В. ЖТФ, 1956, № 26, с. 716—722; Изв. секц. физ.-хим. анал., 1956, № 27, с. 97—125.
102. Самсонов Г. В., Нешпор В. С. В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1959, т. 7, с. 99—104.
103. Hardy G. F., Hulm J. K. Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 1004—1016.
104. Meissner W. u. a. Z. Physik, 1932, Bd. 75, S. 521—530.
105. Ziegler W. T., Young R. A. Phys. Rev., 1953, v. 90, p. 115—119.
106. Самсонов Г. В., Стрельникова Н. С. Укр. физ. ж., 1958, № 3, с. 135—138.
107. Самсонов Г. В. и др. Радиотехническая электроника, 1957, № 2, с. 631—636.
108. Кудинцева Г. А. В сб. «Бор», Metallurgizdat, 1958, с. 106—111.
109. Silver A. H., Bray P. J. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 288—292.
110. Кислый П. С., Самсонов Г. В. Изв. АН СССР. ОН, Metallurgia и топливо, 1959, с. 133—137.
111. Grodzinski P. Werkstattstechnik Masch.-Bau., 1958, Bd. 48, S. 364—372.
112. Черкашина Н. В. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 2025—2031.
113. Коломец Н. В. ЖТФ, 1958, т. 28, с. 2382—2389.
114. Львов С. Н. ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 577—580.
115. Seybolt A. U. Trans. Amer. Soc. Metals, 1960, v. 52, S. 971—989.
116. Модилевская К. Д., Самсонов Г. В. Укр. хим. ж., 1959, т. 25, с. 55—61.
117. Марковский Л. И., Капутовская Г. В. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 328—332.
118. May C. E. NASA Mem., 1959, № 3—5—59E.
119. Самсонов Г. В., Голубева Н. К. ЖФХ, 1956, т. 30, с. 1258—1266.
120. MacDonald N. F., Ransley C. E. Powder Metallurgie, 1959, № 3, p. 172—176.
121. Münster A. Z. Electrochem., 1959, Bd. 63, S. 807—824; Z. Phys. Chem., 1960, Bd. 25, S. 116—129.

122. Brown F. H. JPL, 1955, № 20—252.
123. Dayton R. W. BMI, 1956, № 132.
124. Ploetz G. L. Bull. Am. Ceram. Soc., 1960, v. 39, p. 362—365.
125. Cowen H. G. Nuclear Engng, 1959, v. 4, p. 11—17.
126. Цибуля А. И. Инст. мет., 1951, т. 80, с. 1—16.
127. Thury W. Metall, 1955, Bd. 9, S. 580—581; Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, S. 488—490.
128. Wedekind E. Ber. dtsh. Chem. Ges., 1902, Bd. 35, S. 3929—3932.
129. Минкевич А. Н. и др. Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, № 7, с. 171—79.
130. Post B., Glaser F. W. J. Metals, 1952, v. 4, p. 391—396, 631—632.
131. Glaser F. W., Post B. J. Metals, 1953, v. 5, p. 1117—1118.
132. Nowothy H. u. a. Mh. Chem., 1960, Bd. 91, S. 963—974.
133. Shelton S. M. AFTR, 1949, № 5932.
134. Ковальченко М. С., Самсонов Г. В. В сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1959, т. 7, с. 18—24.
135. Lang S. M. Nat. Bur. Stand. Mon., 1960, № 6.
136. Goldwater D. L., Haddad R. E. J. Appl. Phys., 1951, v. 22, p. 70—73.
137. Morgan F. H. J. Appl. Phys., 1951, v. 22, p. 108—109.
138. Серебрякова Т. И. Оптика и спектроскопия, 1960, № 8, с. 410—412.
139. Самсонов Г. В. и др. ДАН УССР, 1958, с. 838—839; в сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Изд. АН УССР, 1960, т. 8, с. 90—98.
140. Krikorian O. H. UCRL, 1960, № 6132.
141. Kmetko E. A. Phys. Rev., 1959, v. 116, p. 695—696.
142. Rudy E., Benesovsky F. Mh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 415—441.
143. Nowothy H. u. a. Radex Rdsch., 1960, S. 367—372.
144. Nowothy H. u. a. Mh. Chem., 1961, Bd. 92, S. 393—402.
145. Wedekind E., Horst C. Ber. dtsh. chem., Ges., 1913, Bd. 46, S. 1203—1204.
146. Blumenthal H. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 2942.
147. Kudielka H. Mh. Vhem., 1957, Bd. 88, S. 1048—1055.
148. Nowothy H., Wittman A. Mh. Chem., 1958, Bd. 89, S. 220—224.
149. Moskowitz D. J. Metals, 1956, v. 8, p. 1325.
150. Weiss G., Blum P. Bull. Soc. Chim. France, 1947, v. 14, p. 1077—1079.
151. Жураховский Е. А., Вайнштейн З. И. ДАН СССР, 1959, т. 127, с. 534—536.
152. Blumenthal H. Powder Metallurgie. Bull., 1956, v. 7, S. 79—81.
153. Асанова М. П. ФММ, 1960, № 9, с. 689—694.
154. Nowothy H. Mh. Chem., 1960, Bd. 91, S. 975—990.
155. Пильянкевич А. Н., Францевич И. Н. ФММ, 1959, № 7, с. 470—473.

156. Францевич И. Н., Пильянкевич А. Н. Труды Семинара по жаростойким материалам. Изд. АН УССР, 1960, т. 5, с. 28—35.
157. Hulm J. K., Matthias B. T. *Phys. Rev.*, 1951, v. 82, p. 273—274; 1952, v. 87, p. 799—806.
158. Корсунский М. И., Генкин И. Е. Труды Семинара по жаростойким материалам. Изд. АН УССР, 1960, т. 5, с. 15—20.
159. Tucker S. A., Moody H. R. *J. Chem. Soc.*, 1902, v. 81, p. 14—17.
160. Andrieux J. L., Marion S. *Compt. Rend.*, 1953, v. 236, p. 805—807.
161. Самсонов Г. В. В сб. «Бор». Металлургиздат, 1958, с. 74—89.
162. Bertaut F., Blum P. *Compt. Rend.*, 1953, v. 236, p. 1055—1056.
163. Frueh A. J. *Acta Cryst.*, 1951, v. 4, p. 66.
164. Blum A., Ivanick W. *Powder Metallurgie Bull.*, 1956, Bd. 7, S. 75—78.
165. Тай Шу-вей и др. ДАН УССР, 1960, № 1, с. 48—49.
166. Немнонов С. А., Меньшиков А. З. Труды Семинара по жаростойким материалам. Изд. АН УССР, 1960, т. 5, с. 21—27.
167. Wedekind E., Jochem O. *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1913, Bd. 46, S. 1205—1206.
168. Kiessling R. *Acta Chem. Scand.*, 1947, v. 1, p. 893—916.
169. Tobias C. W., St. Napaу-Szabo. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, v. 71, p. 1882—1883.
170. Bertaut F., Blum P. *Acta Cryst.*, 1951, v. 4, p. 72.
171. Steinitz R., Binder L., *Powder Metallurgie, Bull.*, 1953, Bd. 6, S. 123—125.
172. Steinitz R., *Powder metallurgie Bull.*, 1951, v. 6, p. 54—56; *J. Metals*, 1952, v. 4, p. 148.
173. Climax Molybdenum Comp. Rep. NR, 1951, № 034401.
174. Freundlich W. F. e. a. *Bull. Soc. Chim. France*, 1960, p. 281—283.
175. Pitman D. T., Das D. K. *J. Electrochem. Soc.*, 1960, v. 107, p. 763—766.
176. Самсонов Г. В., Латышева В. П. ФММ, 1956, № 2, с. 309—319.
177. Gradzinski P., *Werkstattstechn. Masch.-Bau*, 1958, Bd. 48, S. 364—372.
178. Binet du Jassoneix A. *Compt. Rend.*, 1905, v. 141, p. 191—193.
179. Wedekind E., Fetzner K. *Chem. Ztg.*, 1905, Bd. 29, S. 1031—1032.
180. Allard G. *Compt. Rend.*, 1929, v. 189, p. 108; *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, v. 51, p. 1213.
181. Штаккельберг М., Нейман Ф. ЖФХ, 1932, № 19, с. 314—320.
182. Post B. a. o. *Am. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 1800—1802; *Plansee Seminar, Reutte—Tirol*, 1955, p. 173—186.
183. Kiessling R. *Acta Chem. Scand.*, 1950, v. 4, p. 209—227.
184. Blum P., Bertaut F. *Acta Cryst.*, 1954, v. 7, p. 81—86.



185. Lafferty J. M. Phys. Rev., 1950, v. 79, p. 1012; J. Appl. Physics, 1951, v. 22, p. 299—309.
186. Pitman D. T., Das D. K. J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, p. 2260—2263.
187. Wedekind E., Jochem O. Ber. dtsh. Chem. Ges., 1913, Bd. 46, p. 1204—1205.
188. Andrieux L, Blum P. Compt. Rend., 1949, v. 229, p. 210—212.
189. Tripler A. B. u. a. BNI, 1959, № 1313; Materials in Nuclear Application, ASME, Techn. Publ., 1960, № 276, p. 293—300.
190. Bertaut F., Blum P. Compt. Rend., 1949, v. 229, p. 666—667.
191. Albrecht W. M., Koehl B. G. Proc. Genf., 1958, Bd. 6, S. 116—121.
192. Daane A. H., Baenzinger N. C. ISC, 1949, № 53.
193. Beckman G., Kiessling R. Nature, 1956, v. 178, p. 1341.
194. Borchardt H. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 12, p. 113—121.
195. McDonald B. J., Stuart W. I. Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 447—448.
196. Nowotny H. Planseeber. Pulvermet., 1953, Bd. 1, S. 43—60.
197. Котельников Р. Б., В сб. «Бор». Металлургиздат, 1958, с. 46—41; ЖНХ, 1958, № 3, с. 841—846.
198. Antony K. C., Cummings W. V. GEAP, 1960, № 3530.
199. Самсонов Г. В. ДАН СССР, 1955, т. 101, с. 899—900; Изв. секц. физ.-хим. анал., 1956, т. 27, с. 97—125; ЖФХ, 1955, т. 29, с. 839—845.
200. Нешпор В. С., Самсонов Г. В. ЖПХ, 1957, т. 30, с. 1584—1588.
201. Beattie H. J. Acta Cryst., 1958, v. 11, S. 607—609.
202. Ковальченко М. С. Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgia и топливо, 1960, с. 115—119.
203. Ковальченко М. С. ДАН УССР, 1958, с. 704—742; в сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов», Изд. АН УССР, 1959, т. 7, с. 18—24.
204. Блок Н. И. и др. Заводская лаборатория, 1959, т. 25, с. 1059—1064.
205. Dawihl W., Rix W. B.I.O.S., 925, 2012, 2984.
206. Kieffer R. Plansee Seminar, Reutte/Triol, 1952, p. 268—295.
207. Kiessling R. Liu Y. H. J. Metals, 1951, v. 3, p. 639—642.

### ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
14	Табл. 3, графа 3, 4 ст.	WC	WC <math>\langle \rangle</math>
15	Табл. 3, графа 4, 4 ст.	18	R18
82	17 ст.	ВОЗМОЖНОСТИ	ВОЗМОЖНЫМ
130	Рис. 11	TaC	ThC
151	Рис. 15, ось ординат	0,45 0,44	0,45 NbC 0,44
357	9 ст.	ThB <sub>2</sub> [48].	ThB <sub>6</sub> .

299 Нсн.      несплавленных      сплавленных <sup>Зак. 1258</sup>  
 69 4 ст.      Нсв<sub>4</sub>      Нфсв<sub>4</sub>