

Šandor Kiš
 Slavica Zec
 Emilija Kostić
 Institut za nuklearne nauke "Boris Kidrič"-Vinča
 Institut za materijale
 P.Fah.522, 11001 Beograd

FORMIRANJE ČVRSTIH RASTVORA U SISTEMU TiC-TaN

SOLID SOLUTION FORMATION IN THE TiC-TaN SYSTEM

SADRŽAJ: U radu su prikazani rezultati ispitivanja strukturnih promena koje nastaju u sistemu TaN-TiC pri termičkom tretmanu na 1450-1550°C. Utvrđeno je formiranje reakcionog produkta na bazi čvrstog rastvora. Pokazano je da na početku termičkog tretmana nastaje dvofazni reakcioni produkt. čvrsti rastvori na bazi Ti karbonitrida, odnosno na bazi Ta-karbonitrida sa kubnom simetrijom. Heksagonalna rešetka TaN ne može da primi značajniju količinu ugljenika i transformiše se u fazu sa kubnom simetrijom. Procesi formiranja krajnjeg reakcionog produkta na bazi Ta, Ti-karbonitrida uključuju i difuziju Ta i Ti.

ABSTRACT: Results of studying structural changes occurring during thermal treatment of TaN-TiC system at 1450-1550°C are given. Reaction product obtained is of solid solution typed. In the initial stages of thermal treatment two cubic phases were formed Ta-carbonitride and Ti-carbonitride as intermediate reaction products. It seems that hexagonal TaN lattice can incorporate limited amounts of C. That is why with increasing C concentration this lattice transforms to cubic one. Final reaction product Ta, Ti-carbonitride is formed by Ti and Ta interdiffusion, as well.

1. UVOD

U razvoju keramičkih kompozita u kojima su prisutni različiti karbidi i nitridi, međusobna kompatibilnost faza je od posebnog značaja za pravilno sagledavanje faznog sastava krajnjih produkata. Pri ispitivanju kompozita Al_2O_3 u prisustvu neoksidne keramike (1) je eksperimentalno utvrđeno da tantalnitrid nije kompatibilan sa TiC. U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja reakcionih produkata smeša TiC-TaN različitog molskog odnosa dobijenih na različitim temperaturama u postupku toplog presovanja u cilju bluzeg definisanja uočenih promena.

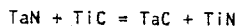
2. EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

Smeše TaN i TiC su pripremljene u prisustvu propilalkohola u molskom odnosu 1:1, 1:2 i 2:1. Nakon sušenja je izveden termički tretman kako u toploj presi u grafitnim kalupima, tako i na isprescima pri čemu je varirano vreme (do 3 časa izotermnog žarenja) i temperatura (1450-1550°C) u atmosferi Ar.

Kod sinterovanih uzoraka je detaljno ispitivana struktura rentgenskom analizom.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Procesi u toku termičkog tretmana višefazne keramike mogu se svrstati u dve grupe na osnovu porekla pokretačke sile za transportne procese. U jednu grupu spadaju procesi koji su vezani za moguću hemijsku neravnotežu uzorak-okolina, a druga grupa procesa je prouzrokovana neravnotežom unutar samog uzorka. Hemijska neravnoteža uzorak-okolina u ispitivanom sistemu TiC-TaN je neminovna kako usled atmosfere, tako i usled korišćenja grafitnog kalupa u eksperimentima toplog presovanja. U cilju provere mogućih procesa između ispitivanog sistema i okoline su izvedeni eksperimenti sa čistim reaktantima. Koristeći različite atmosfere (N_2 ili Ar) je ustanovljeno da kod TiC nema osetnih strukturnih promena. Kod analize strukturnih promena kod korišćenog praha TaN je konstatovano da polazni reaktant sadrži heksagonalnu fazu TaN sa konstantom rešetke $a=51,91\text{nm}$ i $c=29,11\text{nm}$ i manji udeo podstehiometrijski nitrid $\delta\text{TaN}_{0,8}$ heksagonalne strukture. U toku termičkog tretmana korišćenog praha TaN na temperaturama ispitivanja delta faza nestaje iz sistema i zadržava se jednofazna struktura heksagonalnog TaN. Verovatno je da nastala heksagonalna faza TaN poseduje manji stepen podstehiometrije tipa TaN 1-x. Stoga se u daljoj analizi prvenstveno ograničimo na promene, koje su prouzrokovane neravnotežom unutar samog sistema. Na osnovu detaljne analize termodinamičkih podataka ustanovljeno je (1,2) da je reakcija



na temperaturama ispitivanja termodinamički moguća. Takođe je eksperimentalno potvrđena nekompatibilnost TaN sa TiC u kompozitima na bazi $Al_{2}O_3$ uz nagoveštaj formiranja složenih čvrstih rastvora (1).

U cilju bližeg definisanja reakcionih produkata sistema TaN-TiC su stoga izvedeni eksperimenti u temperaturnom intervalu $1450-1550^{\circ}\text{C}$ u smešama TaN-TiC sa mol-skim odnosima 2:1, 1:1 i 1:2 (vreme izoternog žarenja do 3 časa).

Detaljna rentgenostrukturalna analiza reakcionih produkata pokazuje, da se u svim ispitivanim smešama odigravaju značajne strukturne promene, pri čemu se stepen napredovanja procesa povećava sa temperaturom i vremenom izoternog žarenja. Tipični rentgenogrami reakcionih produkata ekvimolske smeše dobijenih na 1450°C su prikazani na slici 1.

U cilju lakšeg praćenja strukturnih promena u tabeli 1. su prikazani rentgenostrukturalni parametri učesnika u osnovnoj hemijskoj reakciji (3,4).

Tabela 1.

Važniji rentgenostrukturni parametri učesnika u reakciji za oblast snimanja.

JEDINJENJE	KONSTANTA REŠETKE (nm)	D (nm)	2 θ	RELATIVNI INTENZITET DIFRAKCIONE LINIJE
TiC	a=43,285	24,991	35,90	80
		21,638	41,71	100
TiN	a=42,40	24,498	36,65	72
		21,212	42,59	100
TaN	a=51,91	25,696	34,89	100
	c=29,11	24,237	37,06	90
TaN	a=43,35	25,04	35,85	100
		21,695	41,59	80
TaC	a=44,56	25,712	34,87	100
		22,273	40,47	70

Upoređenjem rentgenograma reakcionih produkata dobijenih na 1450°C sa prikazanim parametrima možemo konstatovati da intenziteti difrakcionih linija heksagonalnog TaN opadaju sa vremenom termičkog tretmana. Paralelno s tim se povećavaju intenziteti novih difrakcionih linija kod uglova oko $2\theta = 35,5$ i u oblasti uglova $2\theta = 41,1 - 41,8$ koje se pripisuju nastalim reakcionim produktima. Detektovane difrakcione linije reakcionih produkata mogu se pripisati kubnoj TaC fazi sa izvesnim pomeranjem difrakcionih linija ka većim vrednostima 2θ , što je posledica smanjenja ekvivalentnog medjuravanskog rastojanja.

Difrakcione linije faze TiC su jasno uočljive u reakcionim produktima dobijenim za jedan čas, ali nakon tri sata izotermnog žarenja te linije se postepeno gube i utapaju se u zajedničku širu liniju.

Rentgenogrami reakcionih produkata dobijeni na 1500°C, slika 2., pokazuju slične ali izraženije promene. Na toj temperaturi za tri sata izotermnog žarenja difrakcione linije faza TiC i TaN se gube, ali se pojavljuje i šira linija između difrakcionih linija TiC i TiN.

Kod reakcionih produkata dobijenih na 1550°C jedan čas, slika 3., već se pojavljuju prvenstveno difrakcione linije faze sa strukturom TaC uz smanjenje konstante rešetke (pomeranje difrakcionih linija ka većim uglovima).

Postignuti rezultati dozvoljavaju i razmatranje mehanizma transportnih procesa u ispitivanom sistemu. Formiranje krajnjeg reakcionog produkta, koji je na osnovu čvrstih rastvora Ta, Ti-karbonitrida kubne simetrije, počinje prvenstveno transportnim procesima C i N. Heksagonalna faza TaN ne omogućava značajniju zamenu N sa C jer pri zameni nastaje transformacija rešetke u fazu sa elementima TaC kubne simetrije. Postoji, doduše nagoveštaj da pomenuta promena strukture obuhvata i prelaznu strukturu druge heksagonalne faze TaN, slika 5. Postignuti rezultati ne omogućavaju definisanje maksimalnog sadržaja ugljenika u heksagonalnoj Ta-karbonitridnoj fazi, odnosno granicu rastvorljivosti TaC u heksagonalnom TaN.

Početna razmena N i C sa staane TiC faze ne dovodi do značajne strukturne promene jer TiC i TiN imaju sličnu strukturu. Zamena C sa N u ovoj fazi izaziva pomeranje difrakcionih linija ka većim uglovima, što je u skladu sa rentgenostrukturnim parametrima TiC i TiN, tabela 1.

Transportni procesi koji uključuju i pomeranje atoma Ti i Ta su sporiji ali na temperaturama iznad 1500°C omogućavaju formiranje zajedničkog čvrstog rastvora u ispitivanom vremenskom intervalu.

Povećanje udela TiC u smeši obezbeđuje veći udeo C u sistemu čime je transport ugljenika ka fazi TaN intenzivirana. Zbog uočene činjenice, da heksagonalna faza TaN ne prima značajniju količinu ugljenika transformacija rešetke TaN u kubnu rešetku sa elementima TaC se u tim smešama završava već na 1500°C jedan čas, slika 4. U saglasnosti sa tim, kod smeše sa molaskim odnosom Ta/Ti=2:1 pod istim uslovima termičkog tretmana još je prisutna i faza sa strukturom heksagonalnog TaN slika 5., zbog nižeg udela ugljenika u smeši.

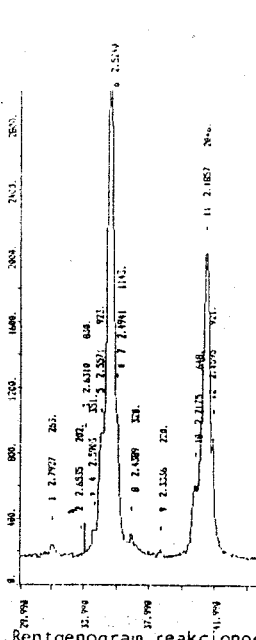
4. ZAKLJUČAK

Na osnovu ispitivanja strukturnih promena pri termičkom tretmanu smeša TaN i TiC različitog molaskog odnosa na temperaturama $1450-1550^{\circ}\text{C}$ možemo zaključiti:

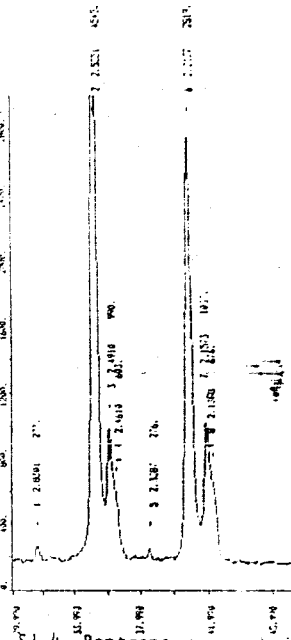
- 1) TaN nije kompatibilan sa TiC na ispitivanim temperaturama.
- 2) Razmena prvenstveno azota i ugljenika u početnoj fazi termičkog tretmana dovodi do formiranja čvrstih rastvora na bazi Ti-karbonitrida, odnosno Ta-karbonitrida sa kubnom rešetkom.
- 3) Heksagonalni TaN u procesu zamene N sa C se transformiše u fazu sa kubnom simetrijom sa elementima TaC.
- 4) Proces formiranja krajnjeg reakcionog produkta, koji je na bazi Ta, Ti-karbonitrida uključuju i difuziju metalnih jona.

5. LITERATURA

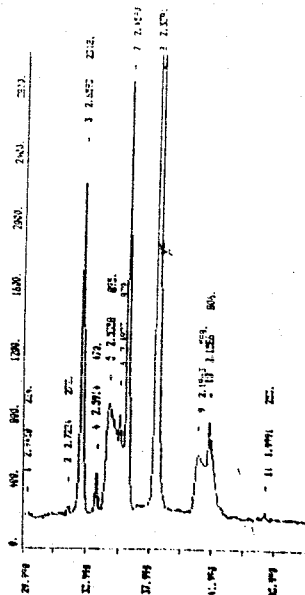
- 1) E.Kostić i Š.Kiš, Stabilnost TaN u smešama sa Al_2O_3 , TiC i TiN, Hemijska industrija, u štampi
- 2) R.F.Vojtović, Tugoplavkie Soedinenija, Termodinamičeskie Karakteristiki, Naukova Dumka, Kiev, 1971.
- 3) Powder Diffraction File, Inorganic, 1-5, ASTM, 1969, Philadelphia
- 4) Powder Diffraction File, Inorganic, 6-10, JCPDS, 1967, Philadelphia



Sl.3. Rentgenogram reakcionog produkta ekvimolske smeše TaN-TiC dobijenog na 1550°C, jedan čas.



Sl.4. Rentgenogram reakcionog produkta smeše TaN-TiC (molski odnos 1:2) dobijenog na 1500°C jedan čas.



Sl.5. Rentgenogram reakcionog produkta smeše TaN-TiC molskog odnosa 2:1 dobijenog na 1500°C jedan čas.

