

$\rightarrow \text{BeOH}^+ \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2$ сдвигается в сторону $\text{Be}(\text{OH})_2$ практически полностью.

Гидрохсокомплекс BeOH^+ может образовать комплекс $\text{Be}(\text{OH})\text{Sal}$ и комплекс $[\text{Be}(\text{OH})\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7]$, но устойчивость их будет меньше таковой комплексов $\text{BeC}_6\text{H}_4\text{ONCOO}^+$ и $\text{BeC}_5\text{H}_6\text{O}_7$, так как энергетические характеристики комплексов двухзарядных и однозарядных центральных ионов с одним однозарядным и одним двухзарядным анионом относятся как 2:1, а показатели $K_{\text{уст}}$ комплексов пропорциональны их энергетическим характеристикам [6].

Показатели $K_{\text{уст}}$ гидроксоалицилатного и гидроксотриоксиглутаратного комплексов бериллия приближенно равны 1,26 и 1,53. Эти комплексы, как показывают расчеты по уравнению

$$\frac{C_{\text{BeONC}_6\text{H}_4\text{ONCOO}(\text{BeONC}_5\text{H}_6\text{O}_7)}}{C_{\text{BeOH}_2}} = \frac{K_{\text{устBeONC}_6\text{H}_4\text{ONCOO}(\text{BeONC}_5\text{H}_6\text{O}_7)} \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOO}^-(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7)}}{K_{2\text{устBeOH}_2} \cdot C_{\text{OH}^-}},$$

практически полностью превращаются в дигидрохсокомплекс бериллия при pH 5—6 (гидроксоалицилатный при pH 5 — на 84,6 %, при pH 6 — на 98,3 %, при pH 7 — на 99,8 %, гидроксотриоксиглутаратный комплекс при pH 5 — на 99,9 %, при pH 6 — на 99,99 %, то есть эти комплексы в интервале pH 6—7 полностью переходят в комплекс $\text{Be}(\text{OH})_2$).

Поскольку дигидрохсокомплекс бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ труднорастворим [5], его образование при определенном pH и достаточной концентрации ионов бериллия в алицилатном и триоксиглутаратном растворах, очевидно, может сопровождаться выделением осадка. Из 1 M раствора соли бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ начинает осаждаться при pH 5,2, а из 0,01 M — при pH 6,2 [7].

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в слабкокислой и нейтральной средах образования комплексных соединений бериллия с ионами $\text{C}_6\text{H}_4\text{OSCOO}^{2-}$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_6^{3-}$ не происходит.

1. Колосова И. Ф., Белявская Т. А. Комплексообразование бериллия с некоторыми α -оксикислотами.— Журн. теорет. химии, 1965, 10, № 4, с. 764—771.
2. Золотухин В. К. Про алицилатні сполуки берилію.— Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім., 1964, № 1, с. 82—86.
3. Золотухин В. К., Пасічник О. М. Про реакції сульфатів берилію і кадмію з натровими солями деяких органічних оксикислот і пірокатехіндисульфокислоти.— Там же, с. 66—70.
4. Золотухин В. К. Триоксиглутаратные комплексные соединения бериллия.— Укр. хим. журн., 1964, 30, № 5, с. 443—448.
5. Новоселова А. В., Бацанова Л. Р. Аналитическая химия бериллия.— М.: Наука, 1966.—221 с.
6. Бабко А. К. Физико-химический анализ в растворах.— Киев: Изд-во АН УССР, 1962.—325 с.
7. Горюновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник химии.— Там же.— 659 с.

Львовский
государственный университет

Поступила
3 мая 1982 г.

УДК 539.26:621.793:669.29:621.922

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛМАЗЕ

В. Г. Чуприна, В. П. Уманский, И. А. Лавриненко

Металлизация алмазов в смесях с окисленными порошками тугоплавких карбидообразующих металлов была изучена в работах [1, 2]. Металлизированные таким образом алмазные порошки нашли широкое

применение. Данная работа посвящена рентгенографическому изучению фазового состава титановых покрытий, нанесенных при различных режимах на алмазные порошки. Одновременно изучали фазовый состав окисленного титанового порошка (металлизатора), отсеянного от алмаза после металлизации.

Исследовали порошки природного алмаза А 63/50 (ГОСТ 9206-70), металлизатором служил порошок титана ПТМ (ТУ ПТЭМІ ТУ-4810-22-79), окисленный на воздухе в муфельной печи до светло-коричневого цвета. Содержание кислорода в нем, определяемое по привесу и химическим анализом, составляло $\sim 15\%$. Размер частиц основной фракции исходного титана — 50 мкм, содержание примесей — 0,2—0,3 %.

Таблица 1

Фазовый состав и толщина титановых покрытий на алмазе

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	Фазовый состав			$h, \text{мкм}$
		Ti	TiC		
		I/I_0	I/I_0	$a \pm \Delta a, \text{Å}$	
800	1	сл.	Следы		0,14
900	0,25	»	сл.	$4,290 \pm 0,008$	0,1
	0,5	о. сл.	ср.	$4,314 \pm 0,006$	0,2
	1	»	»	$4,326 \pm 0,005$	0,4
	3	—	ср.-с.	$4,322 \pm 0,006$	0,5
	5	—	»	$4,324 \pm 0,004$	0,5
950	0,25	—	сл.	$4,316 \pm 0,006$	0,6
	0,5	—	»	$4,318 \pm 0,005$	—
	1	—	ср.	$4,321 \pm 0,004$	—
1000	0,5	—	с.-ср.	$4,316 \pm 0,004$	—
	1	—	с.	$4,321 \pm 0,003$	1,0
1100	1	—	»	$4,321 \pm 0,003$	1,1
1200	1	—	»	$4,322 \pm 0,002$	1,3

Металлизацию проводили в вакууме ($1,3-6,5 \cdot 10^{-3}$ Н/м²) при температуре 800—1200°. Время выдержки τ варьировали от 0,25 до 5 ч. Толщину образованного покрытия h определяли по привесу и расчетным путем с погрешностью $\pm 10\%$ [3].

Порошки металлизированного алмаза и металлизатора, как и в работе [4], рентгенографировали в камере типа Дебая (диаметр кассеты — 150 мм). Съемку вели в медном излучении. В тех же геометрических условиях снимали эталонные рентгенограммы с Ti, TiC, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅ и TiO₂ (рутил). Для индирования рентгенограмм использовали также литературные данные о рентгеновских отражениях этих фаз.

Результаты рентгеновского фазового анализа титановых покрытий представлены в табл. 1. В ней помещены интенсивности линий найденных фаз I/I_0 по отношению к таковым на эталонных рентгенограммах, измеренные визуально (с. — сильная; ср. — средняя; сл. — слабая; о. сл. — очень слабая), постоянные кубической решетки TiC (тип NaCl) и толщина покрытий h (мкм). Заметим, что толщина покрытия оказалась недостаточной, чтобы ослабить линии алмаза, и на всех рентгенограммах они яркие (сильные). Из табл. 1 видно, что при 800° ($\tau=1$ ч) на алмазе образуется слой покрытия ($\sim 0,4$ мм), дающий слабые, но четкие отражения от Ti и очень слабые отражения от TiC. С повышением температуры увеличивается толщина покрытия. При этом на рентгенограммах возрастает интенсивность линий TiC и ослабевает интенсивность линий Ti. При $t \geq 950^\circ$ ($\tau=1$ ч) линии ти-

тана на рентгенограммах отсутствуют и покрытие состоит практически из карбида TiC.

Влияние времени металлизации на кинетику формирования титанового покрытия детально изучали при 900° (табл. 1). Оказалось, что после 15-минутной выдержки на алмазе образуется тонкое покрытие (~0,1 мкм), дающее на рентгенограммах слабые отражения от Ti и TiC. С увеличением времени металлизации до 1 ч толщина покрытия растет. При этом в нем увеличивается содержание TiC и уменьшается содержание Ti. Дальнейшее увеличение времени характеризуется резким уменьшением скорости роста толщины покрытия и исчезновением на рентгенограммах линий титана. Аналогичная картина наблюдалась и на рентгенограммах, снятых с алмазных порошков после их высокотемпературной (950; 1000°) металлизации при различном времени выдержки (табл. 1).

Таблица 2

Фазовый состав металлатора

t, °C	τ, ч	Фазы						
		Ti	TiO (I)		TiO (II)		Ti ₂ O ₃	TiO ₂
		I/I ₀	I/I ₀	a ± Δa, Å	I/I ₀	a ± Δa, Å	I/I ₀	I/I ₀
Исходный								
		сл.-ср.	ср.-сл.	4,216±0,005	—	—	—	ср.
Отожженный в вакууме								
900	1	ср.	ср.	4,220±0,004	сл.	4,156±0,006	ср.	Следы
1000	1	»	с.	4,225±0,003	»	4,155±0,006	»	—
После металлизации								
800	1	сл.	ср.-сл.	4,217±0,004	—	—	сл.	Следы
900	0,25	ср.	ср.	4,214±0,004	—	—	ср.-сл.	—
	0,5	ср.-сл.	»	4,225±0,003	сл.	4,160±0,008	ср.	—
1000	1	»	»	4,224±0,004	»	4,157±0,007	»	—
	5	»	с.	4,217±0,003	»	4,154±0,008	ср.-сл.	—
	1	сл.-ср.	»	4,221±0,002	»	4,165±0,009	ср.	—
1100	1	»	»	4,223±0,003	»	4,155±0,006	сл.	—
1200	1	сл.	»	4,24±0,01	сл.-ср.	4,181±0,004	»	—

На начальных стадиях металлизации (τ=0,25÷0,5 ч, t=900; 950; 1000°) карбид титана характеризуется малым значением постоянной кубической решетки, что может свидетельствовать об отклонении его состава от стехиометрического и наличии в его решетке углеродных вакансий [5, 6]. С увеличением времени металлизации до 1 ч углеродные вакансии заполняются и постоянная решетка TiC увеличивается. Дальнейшее увеличение времени металлизации (τ=1 ч, t=900°) не приводит к заметному ее изменению. В случае одночасовой металлизации увеличение температуры от 900 до 1200° (в пределах ошибки измерения) не обнаруживает заметного изменения постоянной решетки TiC. Результаты рентгеновского фазового анализа металлатора представлены в табл. 2. Исходный металлатор состоит из фаз: Ti, TiO (I) (a=4,216±0,005 Å) и TiO₂, дающих на рентгенограммах линии почти одинаковой (средней) интенсивности. Очевидно, что фаза Ti, входящая в металлатор, являет собой твердый раствор кислорода в титане, поскольку постоянные ее решетки (a=2,970±±0,006 Å, c=4,76±0,02 Å) имеют большие значения, чем таковые неокисленного титана (a=2,941±0,006 Å, c=4,69±0,03 Å).

Отжиг исходного металлатора в вакууме (в отсутствие алмаза) при 900 и 1000° (τ=1 ч) приводит к тому, что на рентгенограммах исчезают линии TiO₂ и появляются средней интенсивности линии Ti₂O₃

и слабой интенсивности линии второй фазы монооксида TiO (II), постоянная решетки которой ($a=4,155\pm 0,006 \text{ \AA}$) меньше по величине, чем у TiO (I). Интенсивность линий последней с увеличением температуры вакуумного отжига возрастает. Согласно [7], состав TiO (I) соответствует нижней границе области гомогенности монооксида титана (наличие кислородных вакансий), а TiO (II) — верхней границе (близок к стехиометрическому составу).

Полученные результаты свидетельствуют, что в металлизаторе при его отжиге в вакууме происходит восстановление окислов (титаном), в том числе TiO₂ до Ti₂O₃ и TiO (II), что согласуется с диаграммой состояния Ti—O [7]. Фазовый анализ металлизатора, отсеянного после металлзации алмаза, показал, что с увеличением температуры от 800 ($\tau=1 \text{ ч}$) до 1000° ($\tau=1 \text{ ч}$) на рентгенограммах исчезают линии TiO₂, появляются Ti₂O₃+TiO (II) и увеличивается интенсивность Ti и Ti₂O₃. Аналогичная картина наблюдается с увеличением времени металлзации при постоянной температуре (900°).

В процессе металлзации в металлизаторе кроме восстановления окислов титаном (в условиях вакуума $1,3\text{--}6,5\cdot 10^{-3} \text{ Н/м}^2$) реализуются процессы восстановления окислов углеродом, сопровождаемые образованием CO, промежуточными продуктами которых могут быть Ti₂O₃, TiO (II), TiO (I), а конечными — Ti и TiC [8]. Таким образом, при металлзации из металлизатора титан расходуется на образование покрытия на алмазе и кислород — на образование CO. На некоторых стадиях скорости этих процессов могут быть так сбалансированы, что относительное содержание фаз в металлизаторе заметно не изменится, что возможно и в нашем случае. При высоких температурах состав металлизатора сдвигается в сторону преобладания в нем монооксида титана.

Таким образом, сложный механизм металлзации алмаза окисленным титаном включает в себе процессы восстановления окислов титаном и углеродом, транспорт титана к поверхности алмаза, формирование на алмазе слоев Ti и TiC и их рост, диффузию углерода в покрытие, которая в свою очередь активизирует восстановление окислов и тем самым способствует росту толщины покрытия, обуславливая при этом превращение Ti, находящегося в нем, в TiC. С изменением времени и температуры изменяется и относительный вклад этих процессов в общий процесс металлзации.

На начальных стадиях металлзации на алмазе образуется дефектный по углероду TiC. Со временем вследствие диффузии углеродные вакансии залечиваются, что приводит к замедлению диффузии углерода в покрытие. В результате тормозятся процессы восстановления окислов и замедляется рост толщины покрытия. При этом на определенной стадии скорость осаждения титана на алмаз оказывается меньшей, чем скорость его превращения в TiC, и наблюдается при 900°, когда после 2—3 ч выдержки в покрытии уже не обнаруживается титан. Процесс формирования покрытия затормаживается, дальнейшая выдержка до 5 ч не вносит существенных изменений в его состав и в толщину.

С повышением температуры активизируются процессы восстановления окислов, чему также способствует и ускорение диффузии углерода. В результате толщина покрытия растет. Оптимальное соотношение скоростных констант этих процессов и обуславливает тот факт, что при 900° ($\tau=1 \text{ ч}$) на алмазе образуется средней толщины покрытие, состоящее из Ti и TiC, обладающее максимальной адгезионной прочностью [8]. Дальнейшее повышение температуры приводит к тому, что вследствие ускорения диффузии углерода скорость образования карбида титана оказывается большей, чем скорость осаждения титана на поверхности алмаза. В результате одновременно с ростом толщины покрытия из него исчезает свободный титан.

1. А. с. 526678 (СССР). Способ нанесения тугоплавких покрытий на углеродсодержащие материалы / Г. П. Волк, И. А. Лавриненко, В. С. Журавлев и др.—Опубл. в Б. И., 1976, № 32.
2. Исследование процесса металлизации алмаза в порошковых смесях с тугоплавкими карбидообразующими металлами / И. А. Лавриненко, Г. П. Волк, Ю. В. Найдич, В. Г. Чуприна.—В кн.: Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наук. думка, 1977, вып. 2, с. 46—49.
3. Оситинская Т. О., Чистяков Б. М., Погорелый Б. В. Определение толщины покрытия зерен металлизированного кубонита—Синтетические алмазы, 1971, № 2, с. 68—70.
4. Рентгенографическое изучение молибденовых покрытий на алмазных порошках / В. Г. Чуприна, Г. П. Волк, И. А. Лавриненко, Ю. В. Найдич.—Порошковая металлургия, 1979, № 8, с. 79—82.
5. Э. Стормс. Тугоплавкие карбиды.—М.: Атомиздат, 1970.—304 с.
6. Рентгенографическое изучение карбида титана в области его гомогенности / М. П. Арбузов, Б. В. Хаенко, Э. Т. Качковская, Е. Я. Голуб.—Укр. физ. журн., 1974, вып. 3, с. 497—501.
7. Еременко В. И. Титан и его сплавы.—Киев: Изд-во АН УССР, 1960.—500 с.
8. Соединения переменного состава: Справочник / Под ред. Е. Ф. Ормонта.—Л.: Химия, 1969.—620 с.

Институт проблем материаловедения
АН УССР

Поступила
28 июня 1982 г.

УДК 546:711.73.72:54—36

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИДОВ МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

Е. В. Пашкова, В. П. Чалый, П. О. Вознюк, В. П. Иваницкий

Методами химического и рентгенофазового анализов, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений изучены фазовые превращения в системе $\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2\text{—}\beta\text{-Co}(\text{OH})_2\text{—}\alpha\text{-FeOOH}$ в зависимости от условий осаждения гидроксидов, их соотношения и режима термообработки. Гидроксиды осаждали из смеси 1н. растворов нитратов 1 н. раствором NaOH. Были исследованы образцы составов, отвечающих формуле $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где x изменяется от 0 до 1. Методика приготовления и исследования образцов описана в работах [1, 2].

Влияние условий осаждения изучено нами на образцах состава при $x=0,5$. При совместном и дробном осаждениях гидроксидов свежесоажденные, отмытые от маточного раствора осадки, рентгеноаморфны (табл. 1). В данном случае наблюдается эффект защиты от кристаллизации, вызванный присутствием в системе аморфного гидроксида железа (III). При отдельном осаждении рентгенографически обнаруживается $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$. Эффект защиты от кристаллизации ослабляется вследствие образования менее дисперсной и гомогенной смеси гидроксидов. При кипячении дробно и совместно осажденных гидроксидов образуется шпинельная фаза. Раздельное осаждение вызывает кристаллизацию многофазного продукта (ромбического гетита, кубической и тетрагональной шпинельной фазы, а также ромбоэдрической COOH). Такое различие в фазовом составе раздельно и совместно осажденных гидроксидов свидетельствует об образовании шпинельной фазы при совместном осаждении непосредственно из рентгеноаморфного продукта дегидратации гидроксидов. Из табл. 1 видно, что 30 % шпинельной фазы (выход которой определяли по результатам измерений удельной намагниченности насыщения) образуется в первые 0,5 ч кипячения, а через 4 ч выход ее достигает 67 %. По мессбауэровским спектрам можно заключить, что при кипячении осадка кроме шпинельной фазы формируется мелкодисперсная суперпарамагнитная $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со структурой маггемита. В процессе формирования феррита отмечено перераспределение Fe^{3+} по структурным позициям шпинели. При температуре 1200° формируется однофазная шпинельная фаза [2]. По результатам рентгенофазового анализа изменение