

Г. В. САМСОНОВ

МИКРОТВЕРДОСТЬ БОРИДОВ И НИТРИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 18 VII 1952)

Бориды и нитриды тугоплавких металлов IV, V и VI групп периодической системы (Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U), так же как карбиды, представляют собой фазы внедрения атомов бора или азота в решетки соответствующих металлов и характеризуются высокой электропроводностью, высокими температурами плавления и твердостью, положительным температурным коэффициентом электросопротивления, способностью переходить в сверхпроводящее состояние.

Ряд физических свойств боридов и нитридов, представляющих несомненный интерес с точки зрения построения теории фаз внедрения, изучен в настоящее время хотя и с недостаточной полнотой; в табл. 1 приведены численные характеристики этих свойств по данным литературы и нашим исследованиям. Исключение составляет твердость боридов и нитридов тугоплавких металлов; она совершенно не изучена, в то время как по твердости карбидов тугоплавких металлов имеются в настоящее время достаточно полные данные (1-2). Задачей настоящей работы являлось хотя бы частично восполнить этот пробел для боридов титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала, хрома и вольфрама и для нитридов титана, циркония и тантала.

Соответствующие соединения составов, точно отвечающие формулам TiB_2 , ZrB_2 , VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , CrB , WB_2 , TiN , ZrN и TaN , были получены обычными методами, с использованием весьма чистых исходных материалов. Превращение порошков в компактное, беспористое состояние осуществлялось горячим прессованием, т. е. спеканием при одновременном наложении давления на спекающиеся порошки при высоких температурах, зависящих от температур плавления соответствующих веществ, с последующим отжигом образцов для снятия внутренних напряжений и получения равновесной структуры по способу, аналогичному применявшемуся Г. А. Меерсоном и В. И. Шабалиным при горячем прессовании твердых сплавов (3). Полученные таким образом цилиндрические образцы раскалывались по диаметру, и по плоскости раскола приготавливались микрошлифы путем последовательной обработки площадки карборундовым кругом, двумя фракциями алмазной пудры и полированием водной суспензией тонкой окиси алюминия.

Шлифы боридов травились на холоду смесью концентрированных $HNO_3 + HCl$ (1:1 по объему), а шлифы нитридов — концентрированной H_2SO_4 .

Продолжительность травления составляла от 20 сек. до 175 мин.; соответствующие данные сведены в табл. 2.

Таблица 1

Физико-химические свойства боридов и нитридов тугоплавких металлов

Фаза	Кристаллическая решетка	Параметр, Å			Отношен. радиуса атома металла к радиусу атома металла	Уд. вес	Т. пл. °С	Теплоемкость ккал/моль	Теплота образования из эле-ментов ккал/моль	Уд. электростопротивлен. ρ ом · см (25°)	Молярн. магнит. восприим. $M \cdot 10^6$	Темпловозмн. кал/см · сек	Т-я перхода в сверхпроводящ. состоянии, К	Температурн. коэф. элс-тростопротивл. %/град.
		a	c	c/a										
TiB ₂	Гексагр.	3,028	3,228	1,064	0,596	4,52	2620*	—	+70,04**	28,40	—	0,0624	1,26	+0,22
TiN	Кубич.	4,22	—	—	0,50	5,18	2950	8,21	+80,3	22,0	+8	—	1,2	+0,375
ZrB ₂	Гексагр.	3,170	3,533	1,114	0,54	6,09	2992	—	—	38,80	-26	0,0550	2,92	+0,27
ZrN	Кубич.	4,59	—	—	0,43	6,97	2930	11,10	+82,2	14,00	+48	—	9,3	+0,292
VB ₂	Гексагр.	2,998	3,057	1,020	0,644	5,10	—	—	—	16,00	—	—	—	+0,219
VN	Кубич.	4,13	—	—	0,53	5,91	2050	10,94	+55,0	85,90	—	—	1,6	+0,698
NbB ₂	Гексагр.	3,086	3,306	1,071	0,59	7,21	—	—	—	65,50	—	0,0400	—	+0,12
NbN	Кубич.	4,375	—	—	0,49	8,25	2027	—	+59,0	—	—	—	15,2	—
TaB ₂	Гексагр.	3,088	3,241	1,074	0,59	12,60	—	—	—	86,50	—	0,0330	—	+0,085
TaN	Гексагр.	3,05	4,95	1,62	0,49	14,10	3050	10,23	+58,1	135,00	—	—	—	—
CrB	Ортороомбоэдр	$a = 2,95; b = 7,80; c = 2,93$	—	—	0,668	6,15	—	—	—	—	—	—	—	—
CrN	Гексагр.	2,751	4,415	1,605	0,56	5,8	газат.	—	+29,5	—	—	—	—	—
MoB	Тетрагр.	3,105	16,97	5,46	0,62	8,77	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo ₂ N	Гексагр.	2,86	2,80	0,98	0,52	8,04	раз-лаг.	14,76	+16,6	—	—	—	—	—
WB ₂	Гексагр.	2,98	13,87	4,65	0,62	13,10	2922	—	—	—	—	—	—	—
WN	Кубич.	4,118	—	—	0,51	12,12	—	—	—	—	—	—	—	—

* Установлена М. П. Смирновым.

** Определена нами.

Все образцы, как показало микроскопическое исследование, имеют однофазное строение (см. рис. 1); рентгеновский анализ, проведенный по методу порошков, также указал на их однофазность

Таблица 2

Продолжительность травления шлифов боридов и нитридов, необходимая для выявления микроструктуры

Соединение	Травитель	
	HCl+HNO ₃	H ₂ SO ₄
	Время травления, мин.	Время травления, сек.
TiB ₂	0,5	—
ZrB ₂	115	—
VB ₂	7	—
NbB ₂	43	—
TaB ₂	175	—
CrB	1	—
WB ₂	3	—
TiN	—	20
ZrN	—	30
TaN	—	31

Таблица 4

Микротвердость боридов и нитридов тугоплавких металлов

Соединение	Микротвердость, кг/мм ²	Средне-квadraticн. ошибка
TiB ₂	3370	60
ZrB ₂	2252	22
VB ₂	2077	13
NbB ₂	2594	36
TaB ₂	2537	32
CrB	2135	102
WB ₂	2663	12
TiN	2160	29
ZrN	1983	18
TaN	3236	57

и хорошее совпадение с приведенными в литературе величинами параметров решеток для чистых соединений (см., например, табл. 3),

Таблица 3

	a, Å		c, Å		c/a	
	лит. данные	эксп. данные	лит. данные	эксп. данные	лит. данные	эксп. данные
TiB ₂	3,028	3,020	3,228	3,217	1,064	1,065
ZrB ₂	3,170	1,172	3,533	3,538	1,114	1,115
TiN	4,22—4,23	4,22	—	—	—	—
ZrN	4,59	4,58	—	—	—	—

Измерение микротвердости было проведено на приборе ПМТ-3 М. М. Хруцова и Е. С. Берковича с нагрузкой на алмазную пирамиду 30 г. Прибор был тарирован по монокристаллам алюминия и карбида бора. Измерения твердости каждого образца производились на 30—40-вдавливаниях; в табл. 4 приведены значения микротвердости и средние квадратичные ошибки. Как следует из этих данных, бориды тугоплавких металлов обладают высокой твердостью, что, наряду с прочими данными табл. 1, показывает, что они повидимому, образуются по типу фаз внедрения атомов бора в решетки тугоплавких металлов и заклинивания этими атомами плоскостей скольжения последних, вопреки имеющимся в литературе указаниям, основанным на формальных соображениях о том, что бориды не относятся к фазам внедрения (*).

Высокой твердостью обладают также изученные нитриды тугоплавких металлов*.

* В работе принимали участие Р. Б. Котельников и Н. И. Романова.

Считаю своим долгом поблагодарить заведующего кафедрой металлургии редких металлов Института цветметзолота, где выполнялась работа, проф. Г. А. Меерсона за ряд ценных указаний и проф. М. И. Захарову за помощь в рентгеновском исследовании.

Московский институт цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина

Поступило
27 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Зеликман, С. С. Лосева, Цветн. мет., № 4, 52 (1948). ² А. Е. Ковальский, Л. А. Петрова, Микротвердость двойных тугоплавких карбидов, в сборн. Микротвердость, Тр. совещ. по микротвердости, изд. АН СССР, 1951, стр. 170—186. ³ Г. А. Меерсон, В. И. Шабалин, Цветн. мет., № 3 (1940). ⁴ Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, 1949.