

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. САМСОНОВ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 2 X 1953)

Вопрос о природе структуры и физических свойств так называемых «фаз внедрения», образующихся при взаимодействии металлоидов, обладающих малыми атомными радиусами (углерод, азот, бор), с тугоплавкими металлами переходных групп, подробно рассматривался Я. С. Уманским⁽¹⁻³⁾, указавшим на то, что при взаимодействии металлических атомов, имеющих недостроенные внутренние электронные уровни, с металлоидными атомами образуется общий электронный коллектив, определяющий металлический характер связи в фазах внедрения, ее прочность, а также особенности электропроводности, магнитных и других физических свойств этих фаз.

Работы по установлению связи физических свойств фаз внедрения с их строением, проведенные в последние годы^(4, 5), подтверждают, что при образовании таких фаз степень «заполнения» недостроенных d -уровней атомов переходных металлов за счет электронов металлоидных атомов или, иными словами, число общих электронов, участвующих в организации металлической связи, тем более, чем: 1) ниже энергетическая характеристика заполняемого уровня электронов атомов металла; 2) больше электронный дефект d -уровня; 3) выше способность к отдаче электронов атомами внедряющегося металлоида (ниже их ионизационный потенциал).

Если с этой точки зрения сопоставить измеренные в настоящее время различные физические свойства фаз внедрения одного и того же металлоида в кристаллические решетки различных переходных металлов, с отношением $1/Nn$, где N — главное квантовое число недостроенного d -уровня атома металла (выражающее энергетическую характеристику этого уровня), а n — число электронов d -уровня (определяющее степень его недостроенности) (см. табл. 1), то наблюдается известная закономерность, выражающаяся, например, в увеличении твердости карбидов, росте убыли свободной энергии при образовании карбидов и нитридов из элементов, повышении стойкости карбидов при их растворении в стали⁽⁶⁾ и т. п. с увеличением отношения $1/Nn$. Эта же закономерность имеет место и для электропроводности чистых переходных металлов, т. е. для величин свободного пробега электронов в зависимости от наличия свободных мест в d -уровнях и их энергетической характеристики. Недостаточные полнота и достоверность значений электропроводности боридов, карбидов и нитридов переходных металлов не дают возможности сделать в этом случае однозначные выводы в смысле вышеизложенного, однако в общем для этих соединений наблюдается снижение электросопротивления с увеличением $1/Nn$ (особенно при $N = \text{const}$), что согласуется с происходящей при этом достройкой d -уровней атомов металлов. Рассмотрение чисел микротвердости карбидов и боридов^(7, 14) приводит к такому же заключению. Большая часть фаз внедрения может переходить к сверх-

Таблица 1

Физико-химические свойства некоторых переходных металлов, их боридов, карбидов и нитридов

Металл	Электронная незад- ст. уровня	Микротвер- дость, кг/мм ²			Уд. электросопро- тивл., $\mu\Omega\cdot\text{см}$			Термический коэф. электро- сопротивл., %/град.			Отношение Вилемала — Франца		Т-ра перехода к сверхпро- водимости, °К			Убыль свободн. энергии образов. при 0°К, ккал/моль			Т. пл., °С						
		Борид (*)	Карбид (**)	Нитрид (***)	Металл	Борид	Карбид	Нитрид	Металл	Борид	Нитрид	Металл	Борид	Нитрид	Карбид	Нитрид	Металл	Борид	Нитрид	Карбид	Нитрид				
Ti	2d ²	0,167	3370	2160	47,5	15,2	68,2	21,7	+0,425	+0,22	+1,52	+0,375	172	88	280	1,75	—	1,1	1,1 и 5,5	—54,0	-100,5	1725	2900	3140	2950
V	3d ³	0,111	2077	2094	—	26,0	156	85,9	+0,28	+0,219	—	+0,698	—	—	—	4,3	—	—	1,5—3,2	-28,0	-79,6	1700	2100	2830	2050
Zr	2d ⁴	0,125	2252	2836	1983	41,0	9—11	65,0	+0,440	+0,27	+0,596	+0,292	—	59	338	2,9	2,8— 3,2	2,3—4,1	1,3, 2—7, 8	-40,0	-164,4	1930	2990	3530	2950
Nb	4d ⁴	0,068	2594	2055	—	13,1	65,5	74,0	+0,395	+0,12	—	—	—	262	252	9,22	—	10,1— 10,5	~23	-38,0	—	2500	2900	3500	2050
Mo	5d ⁴	0,050	1830	1479	—	5,2	45,0	97,0	+0,471	—	—	—	180	—	—	—	—	7,6—8,3	—	+4,2	-33,2	2622	1850	2690	разл.
Ta	3d ³	0,067	2587	1547	—	12,41	86,5	30,0	+0,335	+0,085	+0,99	—	162	235	286	4,33	—	9,3—9,5	1,83	-38,0	—	2350	3000	3880	3090
W	4d ³	0,050	2663	1730	—	5,03	—	53,0	+0,432	—	—	—	195	—	—	не сверх- провод.	—	2,5—4,2	—	+14,5	—	3377	2300****	28,0 (разл.)	—

* Все сведения приведены для диборидов MeB₂. ** Все сведения приведены для монокарбидов MeC, кроме Mo₂C. *** Все сведения приведены для мононитридов MeN. **** Для W.

проводимости⁽⁸⁾, при этом температура перехода в сверхпроводимое состояние для фаз внедрения нередко выше, чем для соответствующих металлов (см. табл. 1). Здесь наблюдается та же закономерность, что и ранее, — металлы с меньшими квантовыми числами недостроенного *d*-уровня имеют более низкую температуру перехода к сверхпроводимости, что можно, очевидно, отнести за счет более сильного рассеивания электронов атомами узлов кристаллической решетки металлов. Более высокая температура перехода в сверхпроводимое состояние фаз внедрения (по сравнению с чистыми металлами) позволяет предполагать, что внедряющийся металлоидный атом, восполняя электронный дефект металла и увеличивая электронную концентрацию в решетке, в то же время оказывает сравнительно малое рассеивающее действие на движущиеся электроны, очевидно, вследствие малости своего размера.

При сравнении физических свойств фаз, образованных при внедрении различных металлоидов в решетки переходных металлов, можно заметить зависимость этих свойств от энергии удаления электронов из атомов металлоидов, описываемой их ионизационными потенциалами. Так, микротвердость карбидных фаз внедрения выше таковой для нитридных фаз и в большинстве случаев ниже, чем для боридных (ионизационные потенциалы В, С и N составляют, соответственно, 8,4; 11,21, и 14,47 эв). Электропроводность боридов и нитридов одних и тех же переходных металлов выше, чем их карбидов, а температуры плавления ниже, что, по-видимому, свидетельствует о преимущественной принадлежности электронного коллектива соответственно атому металла или азота и позволяет определить бор как металлоид, склонный к образованию с переходными металлами интерметаллических соединений, а азот — соединений со связью, близкой по типу к ионной. Склонность бора к образованию соединений типа интерметаллоидов может быть, кроме того, качественно прослежена по величинам термического коэффициента электросопротивления, значениям отношения Видемана — Франца и областям гомогенности боридных фаз. Как следует из данных табл. 1, термический коэффициент увеличения электросопротивления боридов имеет численные значения в несколько раз меньшие, чем для карбидов, и близкие к таковым для металлических фаз (при этом замечательно резкое его снижение для боридов ниобия и тантала по сравнению с боридами титана, ванадия и циркония, соответствующее значительному изменению числа $1/Nn$ с 0,111—0,167 для V—Zr до 0,063—0,067 для Ta—Nb). Отношение Видемана — Франца для боридов Ti и Zr имеет величины меньшие, чем для чистых металлов, а при переходе к боридам Nb и W возрастает, приобретая значения, близкие к таковым для карбидных фаз. Наконец, для систем бор — переходные металлы характерно наличие большого числа фаз с областями гомогенности, ограниченными в весьма узких пределах, что является переходным признаком от строго определенных интерметаллических фаз к карбидным фазам, имеющим, как известно, широкие области гомогенности. Следует отметить, что склонность к образованию большого числа боридных фаз усиливается при переходе от Ti, V и Zr к Nb, Mo, Ta и W. Так, если для Ti, V и Zr известны бориды TiB, TiB₂, VB₂, ZrB₂, то для Nb, Mo, Ta и W установлены бориды Nb₂B, Nb₃B₄, NbB₂, Ta₂B, TaB, Ta₃B₄, TaB₂, Mo₂B, MoB, Mo₂B₅, MoB₂, W₂B, WB, W₂B₅ (9, 10).

Отсюда следует, что бориды Ti, V и Zr близки по типу связи к интерметаллическим соединениям, а бориды Nb, Mo, Ta и W имеют ряд признаков, свойственных типичным фазам внедрения — карбидам.

Наоборот, нитриды переходных металлов в известной степени и при определенных условиях могут проявлять характер соединений со связью ионного типа; например, А. Х. Брегеру удавалось получать нитрид титана состава TiN_{1,16} (11), что близко к валентной формуле Ti₃N₄(TiN_{1,33}). Кислород, несмотря на его высокий ионизационный потенциал, также еще сохраняет некоторую склонность к образованию фаз внедрения; напри-

мер, в системе Ti — O соединение TiO имеет широкую область гомогенности, в то время как Ti₂O₃ и TiO₂ построены по ионному типу (12); в системе Nb — N кислород может внедряться вместе с азотом, значительно расширяя области гомогенности соответствующих нитридных фаз (13). При образовании типичных фаз внедрения — карбидов, а также отчасти боридов и нитридов решетка исходного металла изменяется незначительно, что подробно описано вышеуказанными работами Я. С. Уманского.

Таким образом, фазы внедрения кажется правильным рассматривать с точки зрения постепенного перехода от чисто интерметаллических к ионным соединениям, как это уже было отмечено в одной из работ по исследованию фаз, образуемых титаном с Be, B, C, N и O (12). При этом интерметаллическим соединениям переходных металлов (например, бериллидам) следует приписать известную степень заполнения недостроенных *d*-уровней в прямом смысле слова, боридам — наличие электронного коллектива, тяготеющего к атомам металла, карбидам — электронный коллектив, в равной степени принадлежащий атомам металла и углерода, нитридам — общие с металлом электроны, но преимущественно связанные с азотом, и, наконец, окислам — передачу электронов металла кислороду. Все эти стадии имеют множество взаимных перекрытий, с чем связаны некоторые физические особенности отдельных соединений таких типов.

На основании изложенного можно определить фазы внедрения как продукты взаимодействия металлов переходных групп с металлоидами, имеющими малые атомные радиусы, типа твердых растворов внедрения с ограниченной областью гомогенности, характеризующиеся, во-первых, передачей металлоидами электронов в общий электронный коллектив, т. е. образованием соединений по преимуществу металлического типа (по роду межатомной связи и электропроводности), и, во-вторых, незначительностью перестройки кристаллической решетки исходного металла, связанной с геометрическими соотношениями величин атомов металла и металлоида.

Сопоставление данных по физическим свойствам соединений переходных тугоплавких металлов с металлоидами, имеющими малые атомные радиусы, позволяет представить более полно особенности их образования, а также сделать попытку уточнения положения боридов, карбидов и нитридов в системе фаз внедрения.

Нам кажется, что систематическое изучение вопроса о связи физических свойств фаз внедрения с их природой облегчает дальнейшее исследование этого важного класса неорганических соединений.

В заключение считаем необходимым отметить участие в работе В. С. Нешпора, а также ценные советы проф. Г. А. Меерсона.

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

Поступило
30 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. С. Уманский, Изв. сект. физ.-хим. анализа АН СССР, **16**, в. 1, 127 (1943). ² Я. С. Уманский, Карбиды твердых сплавов, 1947. ³ Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, 1950. ⁴ С. А. Немнонов, ЖТФ, **18**, № 2 (1948). ⁵ А. Г. Лесник, Сборн. Вопросы физики металлов и металловедения, № 2 (1950). ⁶ И. Е. Конторович, Термическая обработка стали и чугуна, 1950, стр. 338—339. ⁷ Г. В. Самсонов, ДАН, **86**, № 2, 329 (1952). ⁸ В. А. Гинзбург, Сверхпроводимость, 1946. ⁹ R. Kieffer, F. Benesovsky, Metall, **6**, № 9/10, 243 (1952). ¹⁰ R. Kieffer, F. Benesovsky, E. Honak, Zs. anorg. u. allg. Chem., **268**, № 3, 199 (1952). ¹¹ А. Х. Брегер, Acta physicochim. URSS, **10**, 593 (1939). ¹² P. Erlich, Zs. anorg. u. allg. Chem., **259**, № 1—4, 1 (1949). ¹³ G. Brauer, I. Jander, ibid., **270**, № 11—4, 160 (1952). ¹⁴ А. Е. Ковальский, Л. А. Петрова, Сборн. Микротвердость, Тр. совещ. по микротвердости, 1951.