

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. САМСОНОВ

**ТЕПЛОТЫ РАЗРЫХЛЕНИЯ ПРИ ДИФФУЗИИ БОРА
В ВОЛЬФРАМ И МОЛИБДЕН**

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

Исследование теплот разрыхления и коэффициентов диффузии легких металлоидов (В, С, N) в решетки металлов переходных групп с недостроенными электронными d -уровнями имеет значительный интерес в смысле представлений о характере образующегося при этом электронного коллектива (¹), уточненных нами в соответствии с новыми данными по физическим свойствам карбидов, боридов и нитридов тугоплавких металлов (²).

В соответствии с этими представлениями следует ожидать, что при образовании фаз внедрения путем реактивной диффузии теплоты разрыхления кристаллической решетки растворителя должны уменьшаться с понижением прочности удержания внешних электронов металлоидом и увеличением степени недостроенности d -уровня электронов растворяющего металла.

В работе (³) была определена теплота разрыхления при диффузии углерода в вольфрам, оказавшаяся равной 112000 ± 3000 кал/г-атом.

В настоящей работе по аналогичной методике было произведено определение теплот разрыхления при диффузии в вольфрам и молибден бора, т. е. металлоида, характеризующегося низкой по сравнению с углеродом прочностью удержания электронов (ионизационные потенциалы: бора 8,4 и углерода 11,21 эв).

Исследовавшиеся образцы представляли собой отрезки отожженной вольфрамовой и молибденовой проволоки диаметром, соответственно, 0,5 и 1 мм и длиной 10—15 мм. Они помещались в борсодержащую ванну и нагревались в ней при температурах от 900 до 1300° с интервалом в 100° в продолжение 6 час., после чего производилось приготовление и исследование микрошлифов с целью определения глубины насыщенного бором слоя. Химические и рентгеновские анализы этого слоя во всех случаях показали, что он в среднем близок по составу, соответственно, к W_2B и Mo_2B . Характер структуры слоев, насыщенных бором, показан на рис. 1 и 2.

Для расчета температурной зависимости коэффициента диффузии было использовано уравнение для цилиндрических образцов:

$$D(C_1 - C_2) = \frac{k}{4t} R^2 y,$$

где D — коэффициент диффузии в см²/сек; C_1 и C_2 — растворимость бора в бориде и металле-растворителе, соответственно; k — количество бора, требуемое для превращения 1 см³ металла в борид (для

W_2B $k = 0,572$, для Mo_2B $k = 0,585$ г/см³); t — время диффузии в сек.; R — радиус образца в см; $y = 1 - x^2 + 2x^2 \ln x$, где $x = r:R$ (отношение радиуса внутреннего, не насыщенного бором цилиндра r к радиусу образца R).

Результаты выполненных опытов и расчеты значений коэффициента диффузии приведены в табл. 1, а построенные на основе этих данных полулогарифмические прямые — на рис. 3.

Графически из углов наклона прямых рис. 3 и расчетным путем для теплот разрыхления получаем: $Q_W = 17\,200$ кал/г-атом, $Q_{Mo} = 12\,200$ кал/г-атом; соответственно значение D_0 составляет $1,37 \cdot 10^{-5}$ и $8,84 \cdot 10^{-6}$ см²/сек, откуда: для диффузии бора в вольфрам $D(C_1 - C_2) = 1,37 \cdot 10^{-5} e^{-8600/T}$; для диффузии бора в молибден $D(C_1 - C_2) = 8,84 \cdot 10^{-6} e^{-6100/T}$.

Сравнивая теплоты активации (разрыхления) вольфрама при реактивной диффузии в него углерода и бора (соответственно, 112 000 и 17 000 кал/г-атом), а также вольфрама (4 d^5 -электроны) и молибдена (5 d^4 -электроны) при внедрении в них атомов одного и того же металлоида — бора (соответственно, 17 200 и 12 200 кал/г-атом), можно заметить ту же закономерность, которая наблюдается для характера изменения других физических свойств с изменением степени нестроенности электронного d -уровня переходного металла и прочности удержания электронов металлоидом.

Рис. 3. Температурная зависимость диффузии бора в вольфрам и молибден

Эта закономерность состоит в том, что при образовании соединений некоторых металлоидов (B, C, N) с переходными тугоплавкими металлами IV, V и VI групп периодической системы степень «заполнения» нестроенных d -уровней атомов последних за счет электронов металлоидных атомов тем больше, чем ниже энергетическая характеристика, выше электронный дефект d -уровня переходного

Таблица 1

Глубина борированных слоев и расчет коэффициентов диффузии бора в вольфрам и молибден (продолжительность диффузии 21600 сек.)

Металл	$T^\circ K$	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	Толщина насыщ. слоя Δ , μ	Радиус образца R , μ	$r = R - \Delta$	$x = \frac{r}{R}$	$y = 1 - x^2 + 2x^2 \ln x$	$D(C_1 - C_2) \cdot 10^{10}$	$\ln D(C_1 - C_2)$
Вольфрам	1173	8,52	28	250	222	0,888	0,022	83,2	-18,6047
	1273	7,85	37	250	213	0,853	0,039	161,5	-17,9383
	1373	7,28	50	250	200	0,800	0,075	310,0	-17,2893
	1473	6,79	60	250	190	0,760	0,104	430,0	-16,9621
	1573	6,35	67	250	183	0,732	0,128	530,0	-16,7530
Молибден	1173	8,52	60	500	440	0,880	0,027	457,0	-16,9012
	1273	7,85	72	500	428	0,857	0,045	763,0	-16,3986
	1373	6,28	86	500	414	0,828	0,060	1020,0	-16,0983
	1473	6,79	108	500	392	0,784	0,086	1460,0	-15,7397
	1573	6,35	116	500	384	0,769	0,100	1690,0	-15,5934

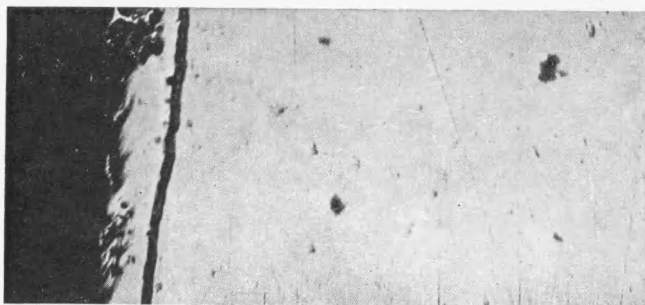


Рис. 1. Диффузионный слой борида на вольфрамовом прутке; не травлен; $\times 150$

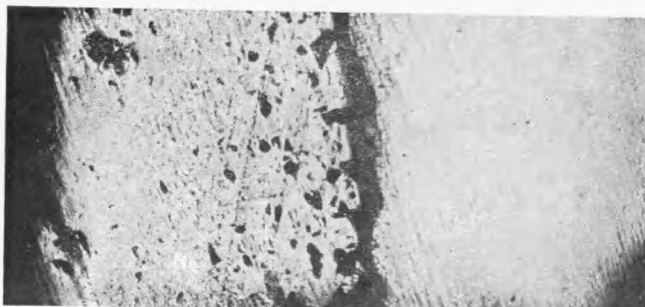


Рис. 2. Диффузионный слой борида на молибденовом прутке; не травлен; $\times 400$

го металла и меньше способность к отдаче электронов атомами внедряющегося металлоида (описываемая, например, значением их ионизационного потенциала).

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, 128 (1943).
² Г. В. Самсонов, ДАН, 93, № 4 (1953). ³ Г. С. Креймер, Л. Д. Эфрос, Е. А. Воронкова, ЖТФ, 22, в. 5, 858 (1952).