Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. САМСОНОВ и В. С. НЕШПОР

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ БОРИДОВ ТИТАНА И НИОБИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 X 1954)

Вопрос о взаимной диффузии при взаимодействии боридов различных переходных тугоплавких металлов при нагревании до высоких температур почти совершенно не исследован. В работе [1] была определена энергия активации при взаимной диффузии боридов титана и циркония, которая оказалась равной 42 000 кал / моль.

В настоящей работе проводилось исследование процесса диффузии в системе $TiB_2 — NbB_2$. Препараты для исследования готовились смешиванием порошков 50 мол. % TiB_2 и 50 мол. % NbB_2 (средний размер зерен 2,5—3 μ). Приготовленные смеси затем прессовались в брикеты, которые загружались в вакуумную электрическую печь; в печи исследуемые препараты нагревались при температурах 1400; 1600 и 1800° в течение 0,5; 1; 2; 4; 8; 16 и 32 час. Обработанные таким образом препараты подвергались рентгеновскому анализу. Порошкограммы, снятые с образцов препаратов, показали, что взаимодействие боридов титана и ниобия при высоких температурах приводит к образованию однофазного твердого раствора компонентов. При этом растворителем является борид ниобия, так как на рентгенограммах линии борида титана с течением времени исчезают.

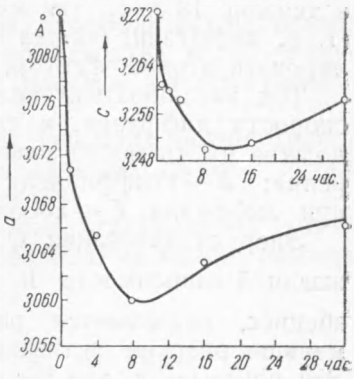


Рис. 1.

Повидимому, это является следствием большей энергии связи между металлическими атомами и атомами металла и бора в решетке борида титана, чем в решетке борида ниобия, так как атом титана характеризуется бо́льшим по сравнению с ниобием электронным дефектом *d*-уровня. Вследствие этого элементарные акты [2] диффузии в решетке борида титана более затруднены, чем в решетке борида ниобия, почему последний и является растворителем при образовании сложного твердого раствора боридов титана и ниобия.

На рис. 1 показано, например, изменение периодов твердого раствора на основе решетки борида ниобия при диффузионном растворении в нем борида титана в зависимости от времени при температуре 1600°. Периоды решетки определялись методом прецизионной съемки по Престону. Быстрое уменьшение периодов решетки борида ниобия ($a = 3{,}082_5$ Å и $c = 3{,}278_6$ Å) при растворении в нем борида титана, имеющего меньшие периоды решетки ($a = 3{,}028_4$ Å и $c = 3{,}223_9$ Å), свидетельствует о большой скорости диффузии в начальной стадии процесса. С течением времени, по мере уменьшения концентрации свободного борида титана в смеси, скорость диффузии уменьшается и падение периода решетки замедляется. Для различных температур минимальное значение периода решетки достигается в разное время.

Характерно, что во всех случаях после достижения минимального значения начинается увеличение периодов решетки. Такой ход изменения периодов решетки борида ниобия при нагревании смеси боридов ниобия и титана позволяет сделать предположение об одновременном прохождении при высоких температурах в решетке твердого раствора двух процессов, один из которых приводит к уменьшению размеров элементарной ячейки, а другой — к их увеличению.

Первым процессом, естественно, является растворение борида титана; вторым, повидимому, является уход атомов бора из узлов борных сеток ([3]), что приводит к увеличению углов между связями B — B у оставшихся борных атомов и, следовательно, к увеличению размеров элементарной ячейки. Наблюдаемое уменьшение или увеличение периодов решетки твердого раствора зависит от соотношения скоростей указанных процессов. Естественно, что в начальной стадии процесса, когда имеется достаточно большая концентрация растворяющегося борида титана и процесс растворения происходит весьма интенсивно, преобладает первый фактор, и период решетки быстро уменьшается.

На основании данных по изменению периодов решетки можно принять, что достаточно полное растворение борида титана происходит при 1800° в течение 4 час., при 1600° в течение 8 час. и при 1400° в течение 18 час., так как около этого времени скорость растворения (т. е. диффузии) борида титана сильно замедляется и начинает превалировать второй фактор.

Так как обратная величина времени растворения пропорциональна скорости диффузии, а следовательно, и коэффициенту диффузии, то должна иметь место зависимость: $1/\tau = ke^{-Q/RT}$, где τ — время растворения; k — коэффициент пропорциональности; Q — энергия активации при диффузии; T — абсолютная температура; R — газовая постоянная.

Энергия активации Q, вычисленная из угла наклона прямой (выражающей зависимость $\ln \frac{1}{\tau}$ от обратной величины температуры) к оси абсцисс, оказывается равной 25 000 кал/моль, что почти в 2 раза меньше энергии активации при диффузии в системе $TiB_2 - ZrB_2$ ([1]). Это показывает, что ведущую роль в процессах диффузии в системах боридов играют металлические атомы, так как только этим можно объяснить столь резкое падение величины энергии активации для диффузии в системе боридов с металлическими компонентами, принадлежащими различным группам системы (Ti (IV) и Nb (V)), по сравнению с системой боридов с металлическими компонентами, принадлежащими к одной группе (Ti (IV) и Zr (IV)), что характерно для диффузии в металлах и сплавах ([4]). Это еще раз показывает металлическую природу боридов переходных тугоплавких металлов ([5]) и весьма большую роль металлической связи в их решетках.

Вместе с тем значения энергии активации при диффузии в боридах в значительной степени отличаются от теплот испарения соответствующих металлических компонентов, причем это отличие больше, чем для случаев диффузии в металлических сплавах ([6]), что указывает на значительное влияние атомов бора на процесс диффузии в боридах.

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

Поступило
13 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. Glaser, W. Ivanick, Powd. Met. Bull., **6**, № 4, 126 (1953). [2] В. И. Архаров, ЖТФ, **24**, в. 3, 375 (1954). [3] R. Kieffer, W. Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle, 1953. [4] В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, 1949, стр. 58. [5] Г. В. Самсонов, ДАН, **93**, № 4, 689 (1953). [6] Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, 1949, стр. 238.