

Н. Н. КУРНАКОВ и М. Я. ТРОНЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ МАРГАНЕЦ — НИКЕЛЬ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 6 VII 1949)

Диаграмма равновесия системы марганец — никель, исследованная впервые С. Ф. Жемчужным, Г. Г. Уразовым и А. Рыковским<sup>(1)</sup> методами термического анализа и микроструктуры, показала, что марганец и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов, распадающийся с образованием интерметаллического соединения  $MnNi$ ; затем систему исследовали Парравано<sup>(2)</sup> и Дурдин<sup>(3, 4)</sup>, подтвердивший существование соединения  $MnNi$  и указавший на маловероятные соединения  $Mn_3Ni_2$  и  $Mn_3Ni_4$ , Блументаль, Куссман и Шарнов<sup>(5)</sup>, вновь подтвердившие существование  $MnNi$ , Кайя и Куссман<sup>(6)</sup> и Куссман, Шарнов и Штейнгауз<sup>(7)</sup>, обнаружившие соединения  $MnNi_3$ . Валентинер и Беккер<sup>(8)</sup> подтвердили существование соединений  $MnNi_3$  и  $MnNi$ . Гайлер<sup>(9)</sup> при исследовании кривой охлаждения чистого марганца установила существование четырех модификаций марганца в твердом состоянии. Аллотропические модификации марганца

Таблица 1

Термический анализ

| Ат. % никеля | Начало кристаллизации, °С | 1-я остановка, °С | 2-я остановка, °С | 3-я остановка, °С |
|--------------|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0            | 1245                      | 1180              | 1080              | 620 (?)*          |
| 1,12         | 1240                      | 1178              | 1055              | —                 |
| 3,03         | 1225                      | 1190              | 1025              | —                 |
| 3,29         | 1212                      | 1185              | 1015              | —                 |
| 3,62         | 1200                      | —                 | 985               | —                 |
| 5,68         | 1195                      | —                 | 960               | —                 |
| 6,11         | 1200                      | —                 | 945               | —                 |
| 7,28         | 1195                      | —                 | 940               | —                 |
| 8,15         | 1178                      | —                 | 900               | —                 |
| 10,18        | 1175                      | —                 | 830               | —                 |
| 11,8         | 1164                      | —                 | 800               | —                 |
| 14,9         | 1115                      | —                 | —                 | —                 |
| 19,9         | 1090                      | —                 | —                 | —                 |
| 25,7         | 1055                      | —                 | —                 | —                 |
| 31,25        | 1050                      | —                 | —                 | —                 |
| 42,37        | 1025                      | —                 | 540               | —                 |
| 45,95        | 1055                      | 895               | 650               | —                 |
| 50,24        | 1075                      | 900               | 750               | 685               |
| 53,35        | 1086                      | —                 | 745               | —                 |
| 57,30        | 1135                      | —                 | 640               | —                 |
| 62,74        | 1170                      | —                 | —                 | —                 |

\* Остановка 620° при остывании; при нагреве 750°.

изучали также Бродлей (10), Персон и Оман (11) и др. Электропроводность сплавов марганца и никеля определяли Хунгер и Себаст (12), С. Ф. Жемчужный, С. А. Погодин и В. А. Финкейзен (13) и Драйвер (14). В результате их исследований было установлено, что прибавление марганца к никелю способствует сильному возрастанию удельного электросопротивления. В последнее время А. Комар и Н. Волкенштейн (15) исследовали коэрцитивную силу  $MnNi_3$ , а Пауль и Берд (16) определили кривые ликвидус—солидус системы  $Mn-Ni$  методом термического анализа посредством визуальных наблюдений. Сводная диаграмма системы  $Mn-Ni$  имеется у М. Ханзена (17).

Главнейшей целью работы было исследование превращений в твердом состоянии марганцевой стороны системы марганец—никель.

### Экспериментальная часть

Сплавы изготовлялись из электролитических марганца и никеля в корундовых тиглях в высокочастотной электропечи; во избежание

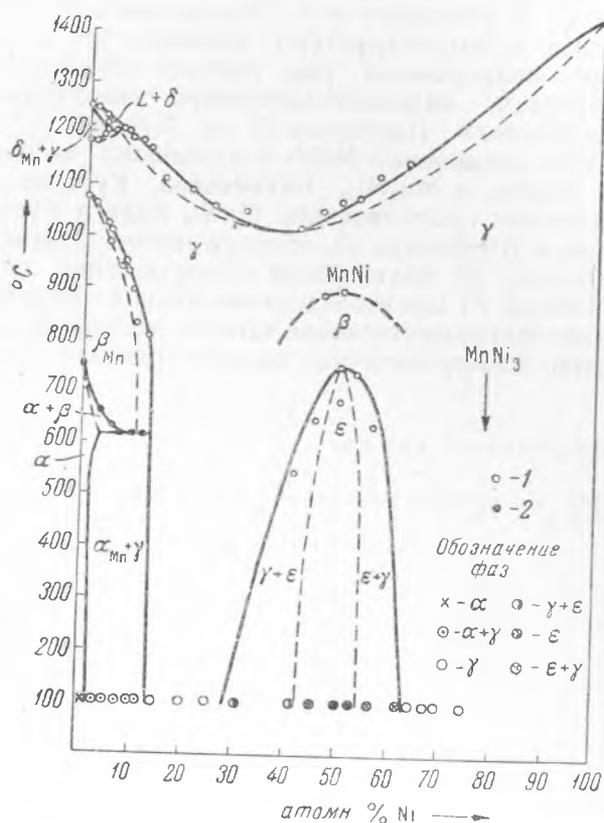


Рис. 1. Диаграмма равновесия системы  $Mn-Ni$ .  
1 — термический анализ, 2 — дилатометрия

порчи тиглей и корундовых колпачков термодпар сплавами марганца они образывались двуокисью циркония. Сплавы исследовались методами термического анализа, микроструктуры, электропроводности и дилатометрии. Изучение микроструктуры и электросопротивления производилось на отожженных образцах. Отжиг был ступенчатый, с постепенным понижением температуры, начиная с 980 и до 500°, общей продолжительностью 5 суток.

Термический анализ проводился на регистрирующем пирометре акад. Н. С. Курнакова. На кривой чистого марганца при термическом анализе в твердом состоянии было записано три остановки: при 1180, 1080 и 750°, соответствующие

аллотропическим превращениям марганца:  $\delta, \gamma, \beta$  и  $\alpha$  (табл. 1). Сплавы с 1,12, 3,03 и 3,29% \* никеля имели по две остановки, отвечающие превращениям  $\delta \rightarrow \gamma$  и  $\gamma \rightarrow \beta$ . Сплавы с 3,62% никеля и до 11,8% никеля имели одну остановку, что отвечает превращению  $\gamma \rightarrow \beta$ .

\* Здесь и в дальнейшем содержание никеля указано в атомных процентах.

Можно также отметить, что температуры превращений  $\delta \rightarrow \gamma$  в сплавах с увеличением содержания никеля повышаются, а для превращений  $\gamma \rightarrow \beta$  понижаются (табл. 1).

В области  $\gamma$ -фазы у сплавов с 14,9 и до 31,25% никеля превращений в твердом состоянии не было. Сплавы с 45,95 и 52,24% никеля

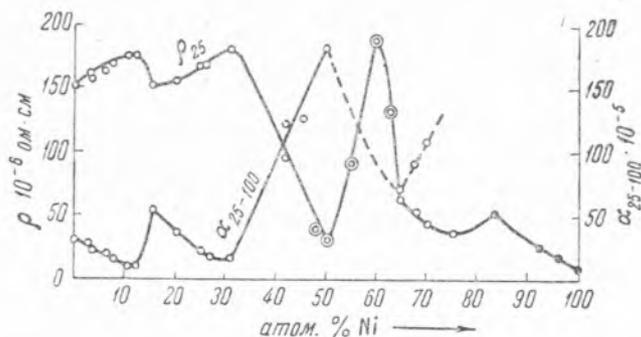


Рис. 2. Удельное электросопротивление и температурный коэффициент электросопротивления 25—100° сплавов системы Mn—Ni

имели по две остановки, отвечающие областям  $\gamma \rightarrow \beta$ ,  $\beta \rightarrow \gamma + \epsilon$  и  $\gamma \rightarrow \beta$ ,  $\beta \rightarrow \epsilon$ . Фазой  $\epsilon$  названо соединение MnNi. Сплавы с 53,35 и 57,3% Ni имели по одной остановке — переходу фазы  $\gamma$  в двухфазную область  $\epsilon + \gamma$ . В сплаве с 62,74% никеля превращений не было. Диаграмма равновесия системы Mn—Ni приведена на рис. 1.

Электросопротивление. Электросопротивление измерялось на отожженных образцах в виде палочек на мостике Томсона. Кривая электросопротивления (рис. 2, табл. 2) показывает изменения электросопротивления, отвечающие отдельным фазам системы.

Точки с 50% никеля взяты из работы Л. Л. Нитовщиковой. Сплав с 50,24% никеля отвечает интерметаллическому соединению MnNi—

Таблица 2

Электросопротивление при 25 и 100° и температурный коэффициент электросопротивления сплавов марганца с никелем

| Ат. % никеля | Электросопротивление       |                            | Температ. коэфф. электросопротивления 25—100° |
|--------------|----------------------------|----------------------------|---|
|              | $\rho \cdot 10^{-6}$ ом.см | $\rho \cdot 10^{-6}$ ом.см |   |
| 0            | 152,3                      | 156,0                      | 0,0003250                                     |
| 3,03         | 159,6                      | 162,9                      | 0,0002772                                     |
| 3,29         | 157,7                      | 160,6                      | 0,0002471                                     |
| 5,68         | 163,0                      | 165,5                      | 0,0002061                                     |
| 7,28         | 169,1                      | 171,2                      | 0,0001630                                     |
| 10,18        | 176,2                      | 177,4                      | 0,0000959                                     |
| 11,08        | 176,4                      | 177,9                      | 0,000111                                      |
| 14,9         | 150,3                      | 156,1                      | 0,0005463                                     |
| 19,9         | 154,8                      | 158,9                      | 0,000364                                      |
| 24,6         | 170,1                      | 173,1                      | 0,0002354                                     |
| 25,7         | 172,4                      | 174,85                     | 0,0001900                                     |
| 31,25        | 183,1                      | 185,4                      | 0,000168                                      |
| 42,37        | 96,5                       | 103,1                      | 0,001228                                      |
| 45,95        | 105,8                      | 115,45                     | 0,001254                                      |
| 50,24        | 50,5                       | 57,2                       | 0,00184                                       |
| 64,90        | 63,6                       | 66,9                       | 0,00071                                       |
| 68,07        | 54,4                       | 58,1                       | 0,00092                                       |
| 70,02        | 46,1                       | 49,8                       | 0,00109                                       |
| 74,66        | 36,0                       | —                          | —   |

фазе  $\epsilon$ , дающему минимум электросопротивления. Второй минимум электросопротивления отвечает соединению  $MnNi_3 - 75\% Ni$ . Определение температурного коэффициента электросопротивления, подсчитанного по формуле

$$\alpha = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{100\rho_{25} - 25\rho_{100}}$$

подтвердили данные, полученные при измерениях электросопротивления.

Дилатометрические измерения производились на дилатометре с визуальным отсчетом, описанным И. И. Корниловым<sup>(18)</sup>. На рис. 3 и в табл. 3 показаны кривые коэффициента линейного расширения  $\alpha$  в интервалах температур 200—400° и 800—900°.

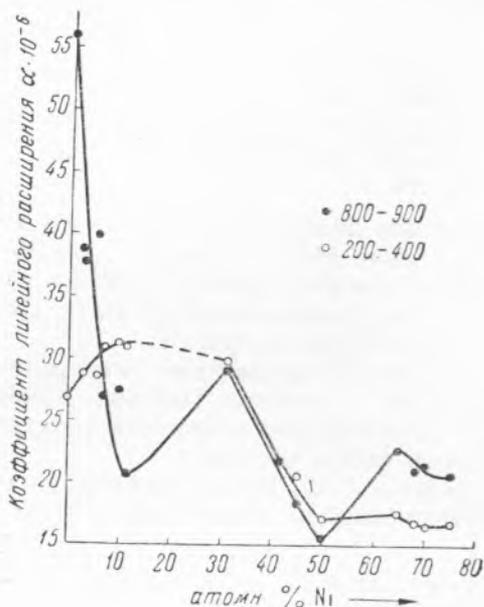


Рис. 3. Кривая коэффициента «линейного расширения»  $\alpha$

Таблица 3  
Коэффициент линейного расширения сплавов системы марганец—никель

| Ат. % никеля | $\alpha \cdot 10^{-6}$ 200—400° | $\alpha \cdot 10^{-6}$ 800—900° |
|--------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0            | 26,6                            |                                 |
| 3,03         | 28,8                            | 38,6                            |
| 3,29         | 29,1                            | 37,6                            |
| 5,68         | 28,6                            | 39,8                            |
| 7,28         | 30,9                            | 26,8                            |
| 10,18        | 31,1                            | 27,2                            |
| 11,82        | 30,8                            | 20,6                            |
| 31,25        | 29,9                            | 29                              |
| 42,37        | 21,2                            | 21,6                            |
| 42,95        | 20,4                            | 18,4                            |
| 50,24        | 17,2                            | 15,4                            |
| 64,90        | 17,5                            | 22,6                            |
| 68,07        | 16,9                            | 21,0                            |
| 70,02        | 16,8                            | 21,4                            |
| 74,66        | 16,9                            | 20,6                            |

Исследования микроструктуры сплавов, произведенные на отожженных образцах, подтвердили существование фаз и их границы.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
18 VI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Ф. Жемчужный, Г. Г. Уразов и А. Рыковсков, ЖРФХО, 39, 796 (1907); Zs. anorg. allg. Chem., 57, 261 (1908). <sup>2</sup> N. Raгgavano, Gaz. Chim. ital. 41, 372 (1912). <sup>3</sup> А. Д. Дурдин, Журн. Русск. мет. об-ва, 11 (1912). <sup>4</sup> А. Д. Дурдин, Rev. Met., 507, 565 (1932). <sup>5</sup> В. Blumenthal, A. Kussman u. В. Scharnow, Zs. Metallkunde, 21, 416 (1929). <sup>6</sup> S. Kaya u. A. Kussman, Zs. Phys., 72, 293 (1931). <sup>7</sup> А. Kussman, В. Scharnow u. W. Steinhaus, Festschrift d. Heraeus Vacuumschmelze, 319 (1933). <sup>8</sup> S. Valentiner u. G. Backer, Zs. Phys., 93, 795 (1935). <sup>9</sup> M. Gayler, Journ. Iron and Steel Inst., 115, 393 (1927). <sup>10</sup> A. J. Bradley, Phil. Mag., 50, 1018 (1925). <sup>11</sup> E. Person and E. Ohman, Nature, 124, 333 (1929). <sup>12</sup> М. А. Hunter u. F. M. Sebast, цит. по W. Guertler, Metallographie, 2, 303 (1923). <sup>13</sup> С. Ф. Жемчужный, С. А. Погодин и В. А. Финкейзен, Изв. Инст. физ.-хим. анализа, 2, 2, 438 (1924). <sup>14</sup> Metallurg. Rundsch. Legier., 7, 493 (1910). <sup>15</sup> А. Комар и Н. Волкенштейн, Изв. сект. физ. анализа, 16, в. I, 105, (1943). <sup>16</sup> J. M. Paul and G. V. Beard, Journ. Phys. and Coll. Chem., 52, 750 (1948). <sup>17</sup> М. Ханзен, Структуры бинарных сплавов, 1941. <sup>18</sup> И. И. Корнилов, Железные сплавы, 1. Сплавы железо-хром-алюминий, изд. АН СССР, 1945.