

ХИМИЯ

Л. Н. ГУСЕВА

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ β -ФАЗЫ СИСТЕМЫ
НИКЕЛЬ — АЛЮМИНИЙ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 31 I 1951)

При детальном изучении системы никель — алюминий в области β -фазы рентгеновским методом ⁽¹⁾ было найдено, что при комнатной температуре β -фаза сохраняет однородность от 45,25 до 60 ат.% Ni. Позднее ⁽²⁾ при определении границы β -фазы с никелевой стороны были получены такие же результаты.

Данные по изменению постоянной решетки и плотности сплавов с изменением состава позволили Брэдли и Тейлору установить, что твердые растворы в области однородности β -фазы имеют необычное строение. Сплавы при 50 ат.% Ni имеют объемно-центрированную кубическую структуру типа CsCl с упорядоченным расположением атомов. При увеличении содержания никеля образуются твердые растворы путем статистического замещения атомов алюминия в кристаллической решетке атомами никеля. Замещение же атомов никеля атомами алюминия наблюдается только до 51 ат.% Al; при дальнейшем увеличении содержания алюминия твердые растворы имеют дефектное строение, так как часть положений в решетке, занимаемых ранее никелем, остается свободной. Это приводит к изменению числа атомов в элементарной ячейке, которое на границе фазы достигает значения 1,84.

В доступной нам литературе отсутствуют сведения о характере изменения физических свойств β -фазы с изменением состава. Известных данных, однако, недостаточно для выяснения природы этой фазы. Часто ее без достаточных оснований относят к фазам дальтонидного типа ⁽³⁾.

Исходными материалами для приготовления сплавов нам служили 99,99% алюминий и электролитический никель. Плавка образцов производилась в высокочастотной печи в корундизовых тиглях под флюсом из смеси фтористого кальция (1378°) и фтористого натрия (992°). Процесс образования соединений NiAl идет с большим выделением тепла, поэтому в момент расплавления шихты печь выключалась, затем, после окончания реакции, включалась снова, сплав расплавлялся и насасывался в фарфоровые трубочки около 3 мм диаметром. Длина палочек была различна — от 15 до 25 см. Для измерений электропроводности пользовались палочками, не имеющими поверхностных дефектов.

Полученные образцы подвергались гомогенизационному отжигу при температуре 1100° в течение 4 суток в вакууме, после чего охлаждались с печью.

Измерение электросопротивления проводилось с помощью потенциометра, при температурах 25 и 100°.

Результаты измерений и расчета приведены в табл. 2 и на рис. 1, б и в.

После измерения электропроводности палочки разрушались (при этом обращалось внимание на наличие пустот) и подвергались рентгеновскому и химическому анализам. Последний проводился путем осаждения никеля спиртовым раствором диметилглиоксина в щелочной среде. Значительного угара шихты при этом не наблюдалось.

В табл. 1 приводится состав некоторых сплавов по шихте и по анализу.

Таблица 1

Ni, вес. % по шихте	62	64	66	70	72	77
Ni, вес. % по анализу	62,43	64,76	65,38	69,78	72,2	77,2

Результаты параллельных определений для двух сплавов, близайших к соединению NiAl, оказались (в вес. % Ni): 1) 68,5; 68,8; 69,17; 69,26; 69,12 (средн. 69,0); 2) 67,87; 68,32; 67,83; 67,72 (средн. 67,9).

Анализу подвергались все сплавы *.

Рентгеновский анализ проводился для определения области однородности β -фазы. Рентгенограммы получались по методу Дебая (пленка закладывалась по методу Струманиса) на кобальтовом излучении. Постоянная решетки сплавов рассчитывалась по дублету (310) a_{12} . Порошки для съемки готовились в ступке и для снятия наклена отжигались при 600° в вакууме в течение 30 мин. При этом наблюдалось отчетливое расщепление дублета. Данные измерений параметров сплавов приводятся в табл. 2 и на рис. 1, а.

Сравнение результатов измерения параметров в области β -фазы с данными Брэдли и Тейлора ⁽¹⁾ позволяет оставить границы фазы без изменений, так как они в общих чертах согласуются. При этом также наблюдается смещение максимума кривой от ординаты соединения NiAl в сторону большего содержания алюминия.

Вид кривых изменения электросопротивления и его температурного коэффициента с составом находится в прямой зависимости от характера строения сплавов. Электросопротивление увеличивается по мере растворения в NiAl как алюминия, так и никеля. Однако его минимальное значение наблюдается не при 50 ат. % Ni, когда соединение достигает своего максимального упорядочения, а при несколько меньшем содержании никеля.

Соответственно изменяется с составом и термический коэффициент электросопротивления. Таким образом, на кривых состав — свойство отсутствует сингулярная точка, отвечающая ординате соединения NiAl.

Свойства в области твердого раствора никеля в NiAl изменяются соответственно с изменением упорядоченности сплавов — с увеличением упорядоченности ρ уменьшается, а α увеличивается. Увеличение же электросопротивления и уменьшение его температурного коэффициента

* Химический анализ выполнен З. В. Половой.

Таблица 2

Ni, в ат. %	ρ в $\mu\Omega$ $\text{см}^2/\text{см}$	α	a в Å	Фазы
43,3	42,7	0,0008	2,861	NiAl + Ni_2Al_3
45,8	33,5	0,0009	2,864	NiAl
47,3	25,5	0,0013	2,870	NiAl
47,7	13,1	0,0029	2,877	NiAl
48,7	9,5	0,0035	2,880	NiAl
49,4	10,0	0,0026	2,880	NiAl
50,5	19,0	0,0020	2,878	NiAl
51,5	21,0	0,0016	2,876	NiAl
54,4	30,8	0,0014	2,871	NiAl
55,7	34,0	0,0013	2,869	NiAl
60,9	43,0	0,0010	2,857	NiAl + Ni_3Al
62,7	51,5	0,0010	—	NiAl + Ni_3Al

при растворении алюминия в NiAl связано с появлением у этих сплавов дефектного строения.

И. Исайчев и В. Мирецкий (4) изучали рентгеновским методом поведение сплавов β -фазы при высоких температурах с целью выяснения характера измененияупорядоченности при повышении температуры. Авторы качественно показали, что сплав, содержащий 50 ат. % Ni, при температуре 600° претерпевает частичное разупорядочение. На основании приближенного расчета рентгенограмм, полученных при высоких температурах, было установлено присутствие двух центрированных кубических решеток с различными постоянными (разница между постоянными составляла 0,04 Å), при этом более интенсивные отражения давала фаза с большей постоянной, которая обнаруживала также присутствие отражений с нечетной суммой индексов. Полученные экспериментальные данные позволили рассматривать разупорядочение β -фазы как двухфазный распад. Однако авторы обращают внимание на возможность больших ошибок при определении абсолютных значений постоянных обеих решеток.

Располагая значительно более совершенной аппаратурой для съемки при высоких температурах, мы могли подойти к этому вопросу с количественной стороны. Для исследования были выбраны два сплава с 49,4 и 50,5 ат. % Ni. Рентгенограммы получались в камере для съемки при высоких температурах по методу Дебая конструкции Института общей и неорганической химии АН СССР. Образец в виде порошка, залаянного в кварцевый капилляр, равномерно вращался во время экспонирования, полая кассета камеры непрерывно охлаждалась проточной водой. Съемка производилась с образцов при комнатной температуре, 600 и 900°. На рис. 2 показаны рентгенограммы сплава с 49,4 ат. % Ni, полученные при комнатной температуре и 900°. Линии на рентгенограммах резкие, слабые отражения от плоскостей с нечетной суммой индексов также видны отчетливо (см. вклейку к стр. 440).

На всех рентгенограммах установлено присутствие упорядоченной кубической структуры типа CsCl; при этом не удалось обнаружить ни одной линии, не отвечающей этой структуре. Наблюдалось только нормальное смещение линий, связанное с изменением параметра решетки при повышении температуры образца.

Рентгенограммы, полученные с одного и того же образца при 20 и 900°, фотометрировались.

Измерение интенсивности линий (100) и (110) показало, что упорядоченность при повышении температуры не изменяется.

Наблюдается несколько меньшая постоянная решетки у сплава с 49,4 ат. % Ni в закаленном состоянии, равная 2,878 Å, в то время как

в отожженном состоянии она достигает 2,880 Å. Это изменение не превышает еще точности определения и, повидимому, может быть связано с более ранним появлением дефектов решетки при высоких температурах.

В заключение приношу благодарность чл.-корр. АН СССР Н. В. Агешеву за интерес и ценные указания в работе.

Поступило
23 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. J. Bradley and A. Taylor, Proc. Roy. Soc., **159**, 57 (1937).
² J. Schramm, Zs. Metallkunde, **33**, 347 (1941). ³ Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, 1949, стр. 167. ⁴ И. Исаичев и В. Мицкевич, ЖТФ, **10**, в. 4, 316 (1940).