

И. И. КОРНИЛОВ

О ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 27 IX 1951)

Многообразие химического взаимодействия металлов между собой можно свести к образованию: 1) металлических твердых растворов, 2) химических (металлических) соединений постоянного состава, 3) химических (металлических) соединений переменного состава.

В ряде работ (1-4) было показано, что основными условиями образования металлических твердых растворов являются: одинаковый тип кристаллической решетки, близость атомных диаметров и одинаковый характер химической связи. При соблюдении этих условий металлы, как правило, способны давать между собой непрерывные или ограниченные твердые растворы.

Установлено также, что металлы способны образовывать между собой соединения постоянного или переменного состава. Эти соединения отличаются от обычных соединений ионного типа своим металлическим характером (металлическим блеском, высокими электропроводностью и теплопроводностью, наличием термоэлектродвижущей силы и др.). Поэтому соединения подобного типа могут быть названы металлическими соединениями. Металлические соединения могут образовываться в результате превращений твердых растворов металлов или при кристаллизации смесей стехиометрических составов двух и более металлов.

Н. С. Курнаков впервые (в 1914 г.) открыл случай образования соединений $AuCu$ и $AuCu_2$ в системе непрерывных твердых растворов $Cu - Au$ (5). В настоящее время показано, что это явление широко распространено: трудно сейчас указать металлические непрерывные твердые растворы, в которых не образуются соединения.

Металлические соединения образуются также при кристаллизации сплавов в тех системах металлов, которые, как правило, дают между собой ограниченные твердые растворы. Эти соединения, как было сказано выше, имеют постоянный или переменный состав; они характеризуются на диаграммах состав — свойство в случае соединений постоянного состава сингулярными точками (по Курнакову, соединения дальтонидного типа) или пологими кривыми без сингулярных точек (по Курнакову, соединения бертоллидного типа (6)).

В изучении химии металлических сплавов вопрос образования твердых растворов металлическими соединениями самого разнообразного характера имеет не меньшее значение, чем вопрос образования твердых растворов среди металлов. Рассмотрение этого вопроса приводит нас к заключению, что существуют некоторые общие принципы, позволяющие определять и предсказать возможность образования твердых растворов между металлическими соединениями.

Образование непрерывных твердых растворов среди металлических соединений может иметь место в следующих случаях:

1. Среди соединений с упорядоченной структурой, образованных в результате превращения непрерывных твердых растворов металлов.

2. Среди соединений постоянного состава дальтонидного типа, образованных при кристаллизации смесей металлов.

3. Среди соединений переменного состава бертоллидного типа, включая сюда и так называемые фазы внедрения.

4. Между соединениями дальтонидного и бертоллидного типа.

Необходимыми условиями для образования подобных непрерывных твердых растворов являются: 1) однотипность кристаллической решетки соединений; 2) одинаковый тип химической связи этих соединений; 3) атомное сходство компонентов, участвующих в образовании этих соединений; 4) наличие в этих соединениях одного и того же элемента (например Al), способного образовать с другими элементами-аналогами (например Fe, Ni, Co) соединения (FeAl, NiAl и CoAl) с изоморфной структурой и одного и того же стехиометрического состава. При этом последние элементы должны быть аналогами, способными давать между собой непрерывные твердые растворы. В подобных случаях образование непрерывных твердых растворов между соединениями этих элементов можно представить как возможность непрерывного замещения атомов одного элемента (Fe) атомами другого элемента (Ni) — аналога в решетке изоморфного соединения, образованного с одним общим элементом (Al).

Исходя из этих условий, можно рассмотреть случаи образования непрерывных твердых растворов металлическими соединениями.

Подобными твердыми растворами являются прежде всего твердые растворы соединений с упорядоченной структурой, образующихся в результате распада непрерывных твердых растворов металлов и имеющих ту же кристаллическую решетку, что и твердые растворы этих металлов. Такими изоморфными соединениями являются, например, AuCu_3 , PtCu_3 , PdCu_3 , Ni_3Fe , Ni_3Mn и многие другие. Соединения подобного типа, имеющие гранецентрированную решетку, отличаются от твердых растворов соответствующих систем, из которых они образуются, упорядоченной структурой и сингулярными точками на диаграммах состав — свойство. Подобные соединения аналогичного типа с одной и той же кристаллической решеткой и компонентами-аналогами способны давать попарно непрерывные твердые растворы. Можно считать, что системы, составленные из соединений AuCu_3 — PtCu_3 , или AuCu_3 — PdCu_3 , или Ni_3Fe — Ni_3Mn , отвечают непрерывным твердым растворам. Эти и им подобные твердые растворы могут быть названы молекулярными твердыми растворами металлических соединений.

Способность к образованию непрерывных твердых растворов имеется также и в тех соединениях-аналогах, которые образуются из непрерывных твердых растворов с изменением кристаллической решетки. К таким соединениям относятся: AuCu , PtCu , PdCu , FePt , FePd и др., имеющие тетрагональную решетку, в отличие от гранецентрированных решеток соответствующих твердых растворов металлов, из которых они образуются.

Таким образом, можно предполагать образование непрерывных твердых растворов в системах: AuCu — PtCu , AuCu — PdCu , FePt — FePd и других сочетаниях.

При исследовании вопроса образования непрерывных твердых растворов железа нами было обращено внимание (?) на возможность изоморфизма среди соединений FeCr и FeV , образуемых из ферритового твердого раствора систем $\text{Fe} — \text{Cr}$ и $\text{Fe} — \text{V}$ с объемноцентрированной решеткой. Хотя сложная кристаллическая структура этих соединений до сих пор окончательно не установлена, эти соединения дают аналогичные

рентгенограммы (4). Такую же структуру имеет фаза CoCr в системе Co—Cr. Наличие среди этих соединений изоморфизмов, получивших название σ -фаз, было установлено в последние годы на основе рентгенографических исследований (8, 9). Можно считать, что они образуют между собой непрерывные твердые растворы.

В качестве твердых растворов между соединениями постоянного состава, образующимися при кристаллизации расплавов металлов, можно указать на изоморфные соединения NiAl и CoAl. Соединения этого типа образуются в соответствующих двойных системах, они имеют объемно-центрированную решетку.

К соединениям этого типа можно отнести FeAl, MnAl и, может быть, некоторые другие. Все они образованы одним общим элементом (Al) и элементами-аналогами: Ni, Co, Fe и Mn. Можно считать, что соединения NiAl, CoAl, FeAl и MnAl также образуют между собой непрерывные твердые растворы. Для первых трех соединений это показано некоторыми исследованиями (10, 11).

Подобные случаи образования непрерывных твердых растворов можно представить и в ряде других случаев, когда образуются изоморфные по структуре и общие по элементам соединения. Например, в системах Ni с Nb, Ta и Ti образуются, соответственно, соединения Ni₃Nb, Ni₃Ta и Ni₃Ti. Все они имеют гексагональную структуру и должны быть изоморфны между собой. Следовательно, есть основания предполагать, что системы Ni₃Nb—Ni₃Ta, Ni₃Nb—Ni₃Ti и Ni₃Ta—Ni₃Ti будут давать между собой твердые растворы.

По правилу общности структуры и участвующих в образовании соединений элементов можно считать, что соединения MgCu₂ и MgNi₂ также будут изоморфны и будут образовывать непрерывные твердые растворы. Изоморфные соединения Mg₃Bi₂ и Mg₃Sb₂ также, повидимому, будут давать между собой твердые растворы. Замечательным подтверждением высказанных выше мыслей является экспериментально установленный в последнее время факт образования непрерывных твердых растворов между соединениями NiAs и NiSb (12). По аналогии с этим можно представить целую серию молекулярных непрерывных твердых растворов в следующих системах: NiAs—CoAs, NiAs—FeAs, CoAs—FeAs и др.

Непрерывные твердые растворы образуются также между фазами бертоллидного типа. Такие твердые растворы можно наблюдать среди аналогичных фаз переменного состава β , γ и ϵ , или так называемых электронных соединений. Это имеет место в системах Cu и Ni с Zn, Sn и др., где образуются подобные фазы.

К изоморфным металлическим соединениям, в большинстве случаев бертоллидного типа, можно отнести так называемые фазы внедрения, образованные между металлами переходных групп и неметаллами с малыми атомными диаметрами (C, N, B, H). Фазы внедрения во многих случаях способны давать между собой непрерывные растворы (13). Последние образуются, если удовлетворены условия образования непрерывных твердых растворов металлических соединений, указанные выше. Примерами систем из изоморфных соединений этого типа являются: TiC—ZrC, NbC—TaC, Mo₂C—W₂C, Fe₃C—Mn₃C и др. Все они будут давать попарно непрерывные твердые растворы.

И, наконец, твердые растворы могут образоваться между соединениями дальтонида и бертоллидного типов, как это впервые экспериментально доказали Н. В. Агеев и Е. С. Макаров (2). Как известно, в двойной системе Ni—Sb образуется соединение постоянного состава NiSb, а в системе Fe—Sb существует ϵ -фаза бертоллидного типа с той же кристаллической структурой, что и соединение NiSb. Исследованием соответствующих тройных разрезов системы Fe—Ni—Sb авторами был

показан непрерывный переход однородной области ϵ -фазы в область соединения NiSb дальтонидного типа.

Аналогичные случаи можно наблюдать и в других системах.

Изучение образования непрерывных твердых растворов среди металлических соединений имеет существенное значение для теории металлических сплавов для предсказания закономерностей во взаимоотношении этих соединений и для экспериментального исследования тройных и более сложных металлических систем, в которых могут образовываться подобного рода твердые растворы металлических соединений, называемые нами молекулярными твердыми растворами.

Поступило
13 VIII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Агеев, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 8, 175 (1938). ² Н. В. Агеев, Химия металлических сплавов, изд. АН СССР, 1941. ³ Ю. Розери, Структура металлов и сплавов, 1938. ⁴ И. И. Корнилов, Твердые растворы железа, изд. АН СССР, 1951. ⁵ Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный и М. И. Заседателев, Изв. Политехн. ин-та СПб, 22 (1914). ⁶ Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, изд. 4-е АН СССР, 1940, стр. 51, 55. ⁷ И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 37 (1947). ⁸ K. Andrews, Research Journ. of Sci. and its Applicat., 1, 978 (1948). ⁹ G. L. Dickins, A. M. Douglas and W. H. Taylor, Journ. Iron. and Steel Inst., 167, 27 (1951). ¹⁰ A. Bradley and A. Taylor, Proc. Roy. Soc., 166 A, 353 (1938). ¹¹ О. О. Иванов, Изв. сектора физ.-мат. анализа, 19, 501 (1949). ¹² D. F. Hewitt, Economic Geology, 23, 5, 408 (1948). ¹³ Я. С. Уманский, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 16, в. I, 127 (1943).