

И. И. КОРНИЛОВ и Р. С. МИНЦ

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ СОЕДИНЕНИЯ Ni_3Al

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 29 XI 1952)

Фаза на основе металлического соединения Ni_3Al в системе Ni—Al существует в узком интервале концентраций (1, 2). При комнатной температуре область ее существования простирается от 12,6 до 14,4 вес. % Al; при возрастании температуры она несколько расширяется.

Вопрос о фазах, участвующих в реакции образования соединения Ni_3Al , до настоящего времени является предметом дискуссии. Так, авторы (1), впервые указавшие на существование фазы Ni_3Al , установили, что эта фаза образуется в результате перитектической реакции между фазой β (NiAl) и расплавом при 1385° . Шрам (2) на основании термических, рентгенографических, магнитных и микроскопических исследований показал, что фаза Ni_3Al образуется в результате перитектической реакции между Ni, твердым раствором и расплавом при 1362° . Появившаяся в печати в 1952 г. статья Флойда (3) вновь утверждает, что фаза Ni_3Al образуется в результате перитектической реакции между соединениями NiAl (фазой β) и расплавом.

При изучении свойств сплавов системы Ni—Al (до 35 вес. %) были получены результаты, которые содержат новые данные о природе фазы Ni_3Al и могут представлять общий интерес.

Сплавы системы Ni—Al в области от чистого Ni до 35 вес. % Al были выплавлены в высокочастотной печи, в корундовых тиглях, под основным шлаком. Навеска составляла 50 г. Шихтой служили электролитический никель и лигатура Ni—Al (36 вес. % Al), по составу близкая к соединению NiAl.

Цилиндрические образцы готовились по методу Степанова насасыванием в нагретые фарфоровые трубочки диаметром 3 мм, длиной 50 мм.

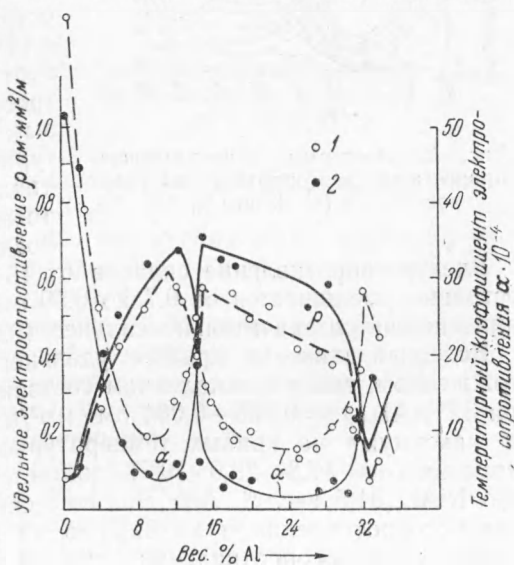


Рис. 1. Электросопротивление и его температурный коэффициент сплавов системы Ni—Al. 1—отжиг, 2—закалка (до 35 вес. % Al)

Изучение электросопротивления и теплового расширения производилось на сплавах в двух состояниях термической обработки. Сперва исследовались сплавы после закалки с 1180° , затем те же образцы были подвергнуты отжигу со ступенчатым охлаждением и исследованы вновь.

Режим отжига был следующий: 1180° — 24 часа, 1000° — 24 часа, 800° — 48 час, $600^\circ (\pm 100^\circ)$ — 7 час. Нагрев образцов как для закалки, так и во время отжига производился в вакуированных кварцевых ампулах. Измерение электросопротивления и его температурного коэффициента производилось на двойном мостике Томсона, с нагревом образцов последовательно в 2 масляных термостатах при 25 и 100° .

Прибавление Al к чистому Ni вызывает крутой подъем кривых электросопротивления (рис. 1) как на отожженных, так и на закаленных сплавах. Электросопротивление возрастает от $0,081$ — $0,075$ ом·мм²/м для никеля до $0,68$ — $0,64$ ом·мм²/м для сплава с 12% Al, соответственно в закаленном и отожженном состояниях. Далее кривая резко снижается и поднимается вновь, пройдя острый минимум для сплава с 14% Al ($\rho = 0,37$ — $0,47$ ом·мм²/м). Этот первый минимум на кривой электросопротивления совпадает с первым максимумом на кривой температурного коэффициента электросопротивления ($\alpha = 16,7 \cdot 10^{-4}$) и почти точно отвечает составу химического соединения Ni₃Al (13,8 вес. % Al).

Электросопротивление сплавов от 15 до 30 вес. % Al в закаленном состоянии уменьшается от $0,7$ до $0,59$ ом·мм²/м, а в отожженном состоянии снижается значительно сильнее ($0,65$ — $0,4$ ом·мм²/м). Вслед за этим на кривых удельного электросопротивления как в отожженном, так и в закаленном состояниях появляется второй минимум при 32% Al ($\rho = 0,166$ — $0,084$ ом·мм²/м), сопровождающийся появлением максимума на кривых температурного коэффициента электросопротивления ($\alpha = 17,8$ — $29,0 \cdot 10^{-4}$), соответствующего химическому соединению NiAl (31,5 вес. % Al). Наличие сингулярного минимума на кривой электросопротивления и максимума на кривой температурного коэффициента электросопротивления для сплава, отвечающего соединению NiAl, было впервые показано Л. Н. Гусевой (4).

Измерение электросопротивления и расширения сплавов Ni — Al при нагревании производилось на одном образце по методике, изложенной в работе (5). Высокая жаростойкость сплавов Ni — Al позволила производить нагрев образцов до 1100° . Скорость нагрева в среднем 8—10 мин. Измерение абсолютного удлинения образца длиной 50 мм производилось с помощью механического индикатора с ценой деления 1 : измерение электросопротивления — с помощью потенциометра и эталонного сопротивления $0,01$ ом.

Изотермы относительного прироста удельного электросопротивления ρ_t/ρ_0 сплавов Ni — Al в отраженном исходном состоянии показывают (рис. 2), что при всех выбранных температурах, при данной скорости нагрева, на кривых сохраняются сингулярные точки, отвечающие соединениям Ni₃Al и NiAl. При этом относительный прирост электросопротивления соединения NiAl значительно больше, чем соединения

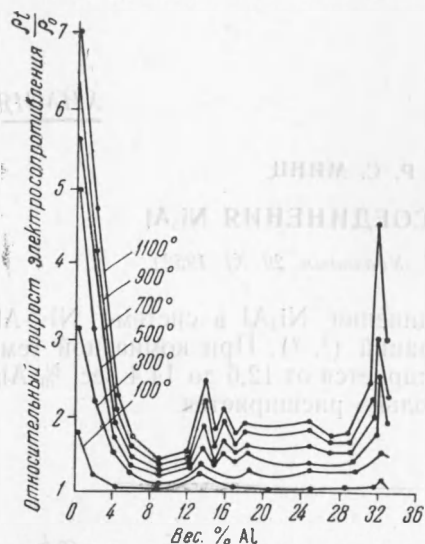


Рис. 2. Изотермы относительного прироста электросопротивления сплавов Ni—Al (до 33 вес. % Al)

Ni_3Al : при 1100° относительный прирост электросопротивления сплава, отвечающего составу соединения $NiAl$, 4,53, а сплава состава соединения Ni_3Al 2,50.

Изотермы коэффициента линейного расширения (рис. 3) тех же сплавов в отожженном состоянии при всех температурах от 100 до 1100° , подобно изотермам электросопротивления, имеют два минимума, отвечающие соединениям Ni_3Al и $NiAl$.

Коэффициент линейного расширения Ni от прибавления Al резко снижается от $16,6 \cdot 10^{-6}$ для чистого Ni при 1100° до $12,8 \cdot 10^{-6}$ для соединения Ni_3Al при той же температуре. Коэффициент линейного расширения сплава состава соединения Ni_3Al близок к коэффициенту линейного расширения чистой платины.

Пройдя минимум, отвечающий сплаву состава соединения Ni_3Al , изотермы коэффициента линейного расширения вновь повышаются. Второй минимум на изотермах коэффициента линейного расширения соответствует сплаву состава соединения $NiAl$. Этот второй минимум на кривых линейного расширения сплавов $Ni-Al$ отличается от первого меньшей величиной дилатометрического эффекта.

Таким образом, диаграммы состав — свойство для электросопротивления, коэффициента линейного расширения и жаропрочности (5) системы $Ni-Al$ показывают минимум, отвечающий составу соединения Ni_3Al .

Из сравнения рис. 2 и 3 следует, что соединения Ni_3Al , имеющие решетку гранецентрированного куба, проявляют себя на диаграммах изученных свойств отлично от соединения $Ni-Al$, имеющего решетку объемноцентрированного куба. Соединение Ni_3Al , повидимому, образуется с большим сжатием кристаллической решетки и с меньшим коэффициентом линейного расширения по сравнению с соединением $NiAl$. Последнее в свою очередь на диаграмме электросопротивления дает больший эффект изменения свойств, чем соединение Ni_3Al .

Такое различие свойств должно быть связано с различным характером химической связи в соединениях Ni_3Al и $NiAl$ и различной термической устойчивостью этих соединений при нагревании.

Было замечено, что повторный нагрев сплава, почти точно отвечающего составу соединения Ni_3Al , показывает новые значения теплового расширения, значительно превосходящие те же значения при первичном нагревании образца в отожженном состоянии. Это наводит на мысль о возможности существования превращения, происходящего в сплаве состава соединения Ni_3Al в твердом состоянии.

Различие изотерм коэффициента линейного расширения сплавов $Ni-Al$ для закаленного и отожженного исходного состояния позволяет предположить, что это превращение происходит при температуре около 600° .

В то время как изотермы коэффициента линейного расширения сплавов в отожженном исходном состоянии имеют сингулярные точки для состава Ni_3Al при всех температурах, те же изотермы для сплавов в закаленном состоянии имеют изломы для состава Ni_3Al только при температурах выше 600° .

Исследование сплавов $Ni-Al$ (до 35 вес. % Al) методами физико-химического анализа и построение диаграмм состав — свойство для

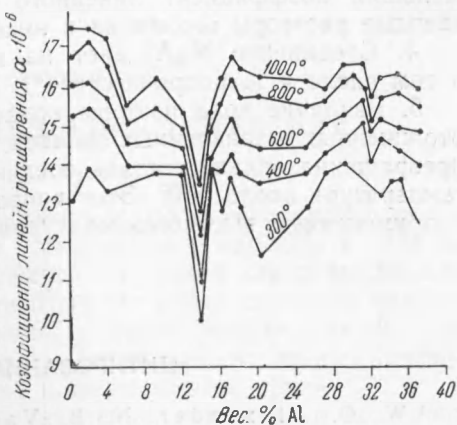


Рис. 3. Изотермы коэффициента линейного расширения сплавов $Ni-Al$ (до 37 вес. % Al)

электросопротивления и теплового расширения до 1100° позволяют сделать следующие выводы:

1. Металлические соединения Ni_3Al и $NiAl$ проявляются минимумами электросопротивления и максимумами его температурного коэффициента на соответствующих диаграммах состав — свойство.

2. На изотермах коэффициента линейного расширения химическое соединение Ni_3Al выявляется сингулярным минимумом, в то время как соединение $NiAl$ дает лишь незначительный эффект.

3. Состав сплава, отвечающего соединению Ni_3Al , имеет значительно меньший коэффициент линейного расширения, чем чистый никель и твердые растворы алюминия в никеле.

4. Соединение Ni_3Al дает на всех диаграммах изученных свойств, в том числе и жаропрочности (⁶), однозначную сингулярную точку.

5. Различие хода изотерм коэффициента линейного расширения для отожженных и закаленных сплавов позволяет предположить возможность превращения сплава состава соединения Ni_3Al в твердом состоянии при температуре около 600° . Этот вопрос требует дальнейшего исследования с применением высокотемпературного рентгеноструктурного анализа.

Поступило
20 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. O. Alexander, N. B. Vaughan, J. Inst. Met., 61, 250 (1937). ² J. Schramm, Z. Metallkunde, 33, 347 (1941). ³ R. W. Floyd, J. Inst. Met., 80, 551 (1952). ⁴ Л. Н. Гусева, ДАН, 77, № 3, 415 (1951). ⁵ И. И. Корнилов, Р. С. Минц, ДАН, 88, № 4 (1953). ⁶ И. И. Корнилов, Л. И. Пряхина, Т. Ф. Чуйко, Изв. СФХА, 19, 437 (1949).