

И. И. КОРНИЛОВ и Е. Н. ПЫЛАЕВА

**ВЫДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛИДА НИКЕЛЯ Ni_3Ta
ИЗ СПЛАВОВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ — ТАНТАЛ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 27 VI 1953)

Исследование диаграммы состояния системы никель — тантал показывает, что в этой системе образуется металлическое соединение танталид никеля Ni_3Ta (1). Это соединение, установленное методами термического анализа и построением диаграмм состав — свойства, характеризуется на диаграмме плавкости открытым максимумом с температурой плавления 1510° .

Соединение Ni_3Ta имеет гексагональную решетку и изоморфно соединениям Ni_3Nb и Ni_3Ti . Подобные металлические соединения можно выделить в индивидуальном виде, установить их состав и строение методами химического и рентгеноструктурного анализа.

Метод выделения соединения из металлических сплавов, получивший в настоящее время название интерметаллидного анализа, впервые был применен Н. С. Курнаковым — основателем учения физико-химического анализа. Н. С. Курнаков в одной из своих ранних работ о взаимных соединениях металлов (2) впервые экспериментально показал возможность выделения блестящих мелких октаэдрических кристаллов соединения $NaCd_2$ в сплавах двойной системы натрий — кадмий. Он выделил кристаллы этого соединения в индивидуальном виде, пользуясь различной растворимостью в спирте соединения $NaCd_2$ и натрия в смеси этих компонентов в сплаве. Выделенные кристаллы этого соединения были подвергнуты химическому и кристаллографическому анализам.

По формуле в соединении $NaCd_2$ вычислено $Cd = 90,69\%$, найдено по анализу $91,36\%$. Н. С. Курнакову принадлежит приоритет в области введения интерметаллидного анализа для изучения природы металлических сплавов.

Вопросами интерметаллидного анализа занимаются многие авторы (3). В настоящее время особенно широкое распространение получила одна из областей интерметаллидного анализа, называемая карбидным анализом.

Существует много работ как советских, так и иностранных авторов по анодному растворению применительно к карбидному анализу. Наиболее распространенными являются методы электролитического растворения, которые позволяют получать большие количества выделяемых металлических фаз. Трудным в этих экспериментах является подбор растворителя, селективно растворяющего присутствующие в сплаве металлические фазы: металлические соединения, твердые растворы или чистые металлы.

Согласно диаграмме состояния системы никель — тантал, в ней образуются ограниченные твердые растворы тантала в никеле. За пределами растворимости тантала в никеле выделяется химическое соединение Ni_3Ta .

Таким образом, в определенном интервале концентрации тантала в никеле имеет место двухфазная структура, состоящая из никелевого твердого раствора и танталида никеля Ni_3Ta . Эти две фазы обладают различной растворимостью в кислотах. Никель и его твердые растворы с танталом хорошо растворимы в разбавленной соляной кислоте, а соединение Ni_3Ta в ней не растворяется.

Пользуясь различной растворимостью этих двух фаз в соляной кислоте, мы провели работу по выделению соединения Ni_3Ta из сплава, имеющего гетерогенную (двухфазную) структуру.

Для проведения опыта был выбран двойной сплав с 39,15% Ta после его термической обработки по следующему режиму: нагрев образца в вакууме при 1300° — 4 часа, при 1200° — 2 часа, при 1000° — 2 часа, и медленного охлаждения до комнатной температуры.

В результате проведенной термической обработки было достигнуто значительное укрупнение второй фазы, отвечающей соединению Ni_3Ta . Соединение Ni_3Ta , как показывает микроструктура (рис. 1), выделяется в виде крупных продолговатых кристаллов.

Опытным путем был установлен состав растворителя, селективно действующего на имеющиеся в сплаве две фазы. Было установлено, что таким растворителем является 5% соляная кислота с 2—3 каплями азотной кислоты. Соляная кислота этой концентрации растворяла никелевый твердый раствор и не оказывала действия на танталид никеля Ni_3Ta .

Для растворения были взяты мелкие кусочки сплава, весом от 0,2 до 0,5 г; образцы помещались в стеклянный стакан на 100 мл. Растворение только лишь начиналось при подогреве раствора, а потом продолжалось на холоду очень медленно в течение 2—3 суток. В процессе растворения раствор время от времени взбалтывался, на дне стакана отставивался мелкий порошок соединения Ni_3Ta .

Высушенные спиртом и эфиром отдельные кристаллы этого порошка были просмотрены под микроскопом и сфотографированы. На рис. 2 показаны отдельные кристаллики соединения при увеличении в 60 раз.

Сопоставление их с микроструктурой сплава (рис. 1) показывает сходство размеров и форм этих кристаллов.

Для получения больших количеств избыточной фазы, необходимых для химического анализа и исследования другими методами, было произведено электролитическое растворение того же сплава. Анодом служила палочка сплава длиной 50 мм, диаметром 3 мм, предварительно отшлифованная и отполированная. Катодом служил стакан из жести высотой 9 см, шириной 8 см. Образец был строго центрирован по отношению к стенкам стакана и находился в специально изготовленном коллодиевом мешочке.

Электролиз проводился при плотности тока $0,01$ а/см². При большей плотности тока происходит анодное окисление и вместе с порошком металла на аноде выделяются окислы и соли. Для данного сплава был подобран спиртово-солянокислый электролит (0,75% HCl) с содержанием 20 г лимонной кислоты и 5 г хлористого аммония. При этих условиях в течение 1 часа удавалось выделить около 0,5 г порошка избыточной фазы.

Полученный порошок Ni_3Ta был промыт и высушен спиртом и эфиром и проанализирован.

Для химического анализа навеска растворялась в смеси плавиковой и азотной кислот, после растворения плавиковая кислота удалялась путем выпаривания ее до паров серной кислоты.

Тантал осаждался аммиаком в присутствии хлористого аммония, промытый осадок прокаливался и взвешивался в виде пятиоксида тантала.

Теоретически по формуле Ni_3Ta должно быть Ta 50,70%, найдено по анализу Ta 49,44%.

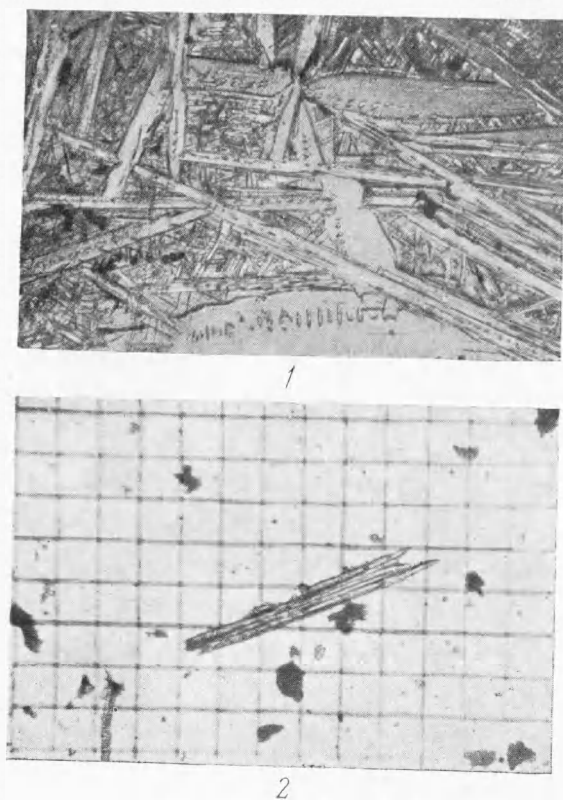


Рис. 1 и 2

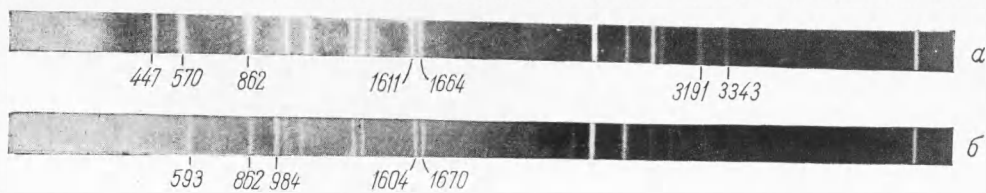


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния жидкого ацетамида. а — α -форма; б — β -форма

Рентгеноструктурным исследованием этой фазы установлено, что соединение Ni_3Ta имеет гексагональную решетку.

Таким образом, путем подбора растворителей, учитывая индивидуальные химические свойства металлических фаз — чистого металла, твердых растворов и соединений, их можно селективно растворять методами химического или электролитического растворения.

В изучении диаграмм состояния двойных и особенно многокомпонентных систем выделение в индивидуальном виде избыточных металлических фаз имеет большое значение. Оно важно для точного установления составов металлических соединений или их твердых растворов, выделяющихся из предельно насыщенных твердых растворов простых и сложных металлических систем.

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

Поступило
26 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. И. Корнилов, Е. Н. Пылаева, Изв. СФХА, 23 (1953). ² Н. С. Курнаков, ЖРФХО, 31, 927 (1899). ³ А. М. Дымов, С. С. Горелик, Зав. лабор. 12, № 6, 648 (1950).