

И. И. КОРНИЛОВ и Р. С. МИНЦ

К ВОПРОСУ О СОЕДИНЕНИИ  $Ni_3Cr$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 12 XII 1953)

Диаграмма состояния двойной системы  $Ni-Cr$ , впервые построенная Фоссом (1), имела вид простой эвтектики с взаимной ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Позднее рядом исследований (2) доказано, что пределы взаимной растворимости  $Cr$  и  $Ni$  зависят от чистоты исходных металлов и термической обработки сплавов.

Блюм и Грант (3) установили полиморфное превращение чистого хрома  $\sim 1830^\circ$  (т. пл.  $Cr$   $1930^\circ$ ), которое вызывает в системе  $Ni-Cr$  эвтектоидное превращение. Эвтектика находится при 51 вес. %  $Cr$  и  $1340^\circ$ , эвтектоид при 65 вес. %  $Cr$  и  $1180^\circ$ . Тейлор и Хинтон (4) исследовали процесс упорядочения сплава состава  $Ni_3Cr$ . Основным доказательством наличия процесса упорядочения авторы считают различие в ходе кривых удельной теплоемкости в зависимости от температуры закаленного и медленно охлажденного сплава состава  $Ni_3Cr$ . Кривая электросопротивления — температура сплава  $Ni_3Cr$  имеет аномальный характер, отличный от характера подобного рода кривых для процесса упорядочения, как например для соединения  $Cu_3Au$ .

При изучении никелевого угла диаграммы состояния системы  $Ni-Cr-Al$  (1950—1952 гг.) мы провели исследование в области никелевого твердого раствора системы  $Ni-Cr$ . Полученные нами данные также указывают на образование соединения  $Ni_3Cr$  из никелевого твердого раствора.

Исследование проводилось методами микроструктурного анализа, электросопротивления, дилатометрии и рентгено-фазового анализа. Исходными материалами служили электролитические хром и никель. Плавка велась в высокочастотной печи в корундизовых тиглях под шлаком из смеси окисей алюминия, магния и кальция. Навеска составляла 20 г. Из расплава по методу Степанова насасывались образцы в предварительно нагретые фарфоровые трубочки диаметром 3 мм; оставшийся в тигле металл отливался в металлическую форму  $6 \times 10 \times 20$  мм. Все испытания проводились на одном образце как в закаленном, так и в отожженном состояниях. Закалка производилась после 24-часового гомогенизационного отжига при  $1200^\circ$  в воду со льдом. После испытания всех свойств образцы отжигались по режиму:  $1200^\circ$  — 24 часа,  $1000^\circ$  — 5 суток,  $800^\circ$  — 7 суток,  $600-500^\circ$  — 18 суток, затем охлаждались с печью и испытывались вновь. Нагрев при термической обработке производился в эвакуированных кварцевых ампулах.

Структура всех исследованных сплавов после закалки и травления шлифов в царской водке представляет гомогенный никелевый твердый раствор, увеличение содержания  $Cr$  в котором вызывает повышение твердости и электросопротивления. Твердость сплавов, измеренная алмазным конусом, повышается от 85 единиц для чистого  $Ni$ , до 130 для сплава с 35 ат. %  $Cr$ . Структура отожженного сплава с 35 ат. %  $Cr$  содержит значительное количество второй фазы (твердый раствор  $Ni$  в  $Cr$ ) внутри зерна.

Электросопротивление сплавов и его температурный коэффициент измерялись на двойном мосте Томсона с нагревом образцов последовательно в двух масляных термостатах при 25 и 100°. При увеличении содержания Cr электросопротивление сплавов как в закаленном, так и в отожженном состоянии монотонно возрастает до 30 ат. % Cr. Сплав с 35 ат. % Cr показывает некоторое снижение удельного электросопротивления в отожженном состоянии (1,06 ом·мм<sup>2</sup>/м) по сравнению с электросопротивлением этого сплава в закаленном состоянии (1,16 ом·мм<sup>2</sup>/м). Температурный коэффициент электросопротивления от прибавления к Ni до 35 ат. % Cr изменяется в соответствии с изменением электросопротивления. Для закаленного и отожженного состояния сплавов он резко снижается, соответственно, от 53—46·10<sup>-4</sup> для чистого Ni, до 10,3—8,8·10<sup>-4</sup> для сплава с 22 ат. % Cr, после чего остается постоянным. Данные по микроструктуре, электросопротивлению и его температурному коэффициенту указывают на то, что при комнатной температуре в никеле растворяется около 35 ат. % Cr. Таким образом, исследованные нами сплавы, за исключением сплава с 35 ат. % Cr, при всех температурах находятся в области никелевого твердого раствора.

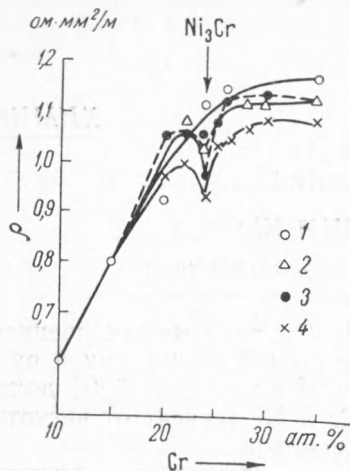


Рис. 1. Удельное электросопротивление  $\rho$  сплавов Ni—Cr в зависимости от времени отжига при 460°. 1—закалка; 2—4—отжиг: 2—250 час., 3—500 час., 4—1000 час.

Для изучения превращения в твердом растворе системы Ni—Cr оказались эффективными исследования изменения электросопротивления в зависимости от времени превращения при постоянной температуре и изучение расширения при нагревании. Для изотермического превращения закаленные образцы выдерживались при температуре 460° в течение 250, 500 и 1000 час.

При этом в сплавах с содержанием более 20 ат. % Cr происходит постепенное уменьшение удельного электросопротивления. Удельное электросопротивление сплава с 24 ат. % Cr в закаленном состоянии составляет 1,03 ом·мм<sup>2</sup>/м, после отжига при 460° в течение 250 час.

оно снижается до 1,00 см·мм<sup>2</sup>/м, после 500 час. до 0,98 ом·мм<sup>2</sup>/м, а после 1000 час. до 0,93 ом·мм<sup>2</sup>/м (см. рис. 1). Общее уменьшение электросопротивления сплава с 24 ат. % Cr в процессе 1000 час. превращения твердого раствора при 460° составляет 10% от первоначальной величины. Это свидетельствует о том, что происходящий при низкой температуре (460°) процесс образования из твердого раствора соединения Ni<sub>3</sub>Cr протекает чрезвычайно медленно. Диаграмма состав — электросопротивления для различных периодов изотермического отжига показывает возрастающее во времени уменьшение электросопротивления сплавов с 20—35 ат. % Cr

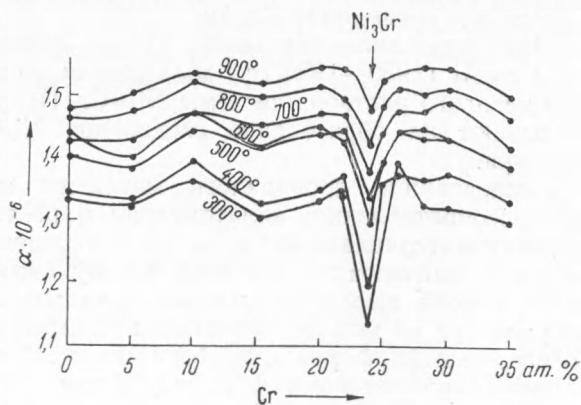


Рис. 2. Изотермы коэффициента линейного расширения сплавов Ni—Cr (отожженное исходное состояние)

(рис. 1). Тот факт, что наиболее сильное уменьшение электросопротивления происходит на сплаве с 24 ат. % Cr, находится в согласии с общим выводом (5, 6) о наибольшей скорости превращения в сплаве, отвечающем стехиометрическому составу соединения, и уменьшении этой скорости с прибавлением избытка компонентов.

Тепловое расширение и изменение удельного электросопротивления при нагревании до 900° измерялось одновременно на одном образце длиной 50 мм, диаметром 3 мм. Измерение расширения производилось при помощи индикатора с ценой деления 1  $\mu$ ; измерение электросопротивления — потенциометром путем сравнения падения напряжения на образце и на эталонной катушке. Кривые электросопротивления — температуры показывают аномалию, о которой говорится в работе Тейлора и Хинтона: в интервале температуры превращения происходит уменьшение электросопротивления. Изотермы абсолютного расширения сплавов в отожженном состоянии при всех температурах показывают сингулярный минимум на сплаве с 24 ат. % Cr (см. рис. 2). Сингулярный характер этого минимума усиливается на изотермах коэффициента линейного расширения тех же сплавов. Рентгенограммы порошков, полученных при помощи камеры

Таблица 1

Свойства сплавов системы Ni—Cr (до 35 ат. % Cr)

№№ сплава	Состав сплавов				Структура		Электросопротивл. $\rho$ в ом·мм <sup>2</sup> /м		Температ. коэф. электросопротив.		Твердость в единицах $H_V$		Параметр решетки в кХ	
	в ат. %		в вес. %		закалка	отжиг	закалка	отжиг	закалка	отжиг	закалка	отжиг	закалка	отжиг
	Cr	Ni	Cr	Ni										
	Cr	Ni	Cr	Ni	закалка	отжиг	закалка	отжиг	закалка	отжиг	закалка	отжиг	закалка	отжиг
1	0	100	0	100	$\gamma$	$\gamma$	0,1	0,08	53	37	95	46	3,531	3,518
2	5	95	4,46	95,54	$\gamma$	$\gamma$	—	0,35	54,2	50	90	73	3,537	3,517
3	10	90	8,96	91,04	$\gamma$	$\gamma$	0,6	0,60	49,5	43	97	83	—	3,527
4	15	85	13,50	86,50	$\gamma$	$\gamma$	0,79	0,80	27,0	24,6	102	83	—	3,525
5	20	80	18,30	81,70	$\gamma$	$\gamma$	0,93	0,94	13,5	9,4	107	95	3,539	—
6	22	78	20,00	80,00	$\gamma$	$\gamma$	1,05	1,01	10,3	8,8	102	100	3,535	3,539
7	24	76	21,85	78,15	$\gamma$	$\gamma$	1,03	1,01	9,3	9,3	112	112	3,533	3,524
8	25	75	22,80	77,20	$\gamma$	$\gamma$	1,09	1,06	9,0	9,0	114	118	3,540	3,528
9	26	74	23,70	76,30	$\gamma$	$\gamma$	1,13	1,15	9,2	8,8	120	110	3,546	3,538
10	28	72	25,65	74,35	$\gamma$	$\gamma$	1,04	1,09	9,5	8,8	121	95	3,540	—
11	30	70	27,55	72,45	$\gamma$	$\gamma$	1,11	1,01	9,2	9,0	128	135	3,544	3,550
12	35	65	32,30	67,70	$\gamma$	$\gamma+\alpha$	1,16	1,06	10,6	12,3	132	140	3,531	3,535

Дебая с вращением на медном излучении, показывают уменьшение параметра кристаллической решетки сплава с 24 ат. % Cr после отжига: параметр решетки сплава с 24 ат. % Cr после закалки с 1200° 3,533 кХ, а после отжига со ступенчатым охлаждением 3,524 кХ (см. табл. 1).

Поступило  
12 XII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Voss, Zs. Anorg. Chem., **57**, 58 (1908). <sup>2</sup> М. Хансен, Структура бинарных сплавов, 1941. <sup>3</sup> D. S. Bloom, N. J. Grant, J. of Metals., **3**, 11, 1009 (1951). <sup>4</sup> A. Taylor, K. G. Hinton, Inst. Met., **81**, 4, 169 (1952). <sup>5</sup> Н. И. Степанов, И. И. Корнилов, Изв. СФХА, **10**, стр. 67, 97 (1938). <sup>6</sup> И. И. Корнилов, Изв. СФХА, **20**, 294 (1950).