

И. И. КОРНИЛОВ и Е. Н. ПЫЛАЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ,
ОБРАЗОВАННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
 $\text{Ni}_3\text{Nb} - \text{Ni}_3\text{Ta}$

(Представлено академиком И. П. Бардиным 26 III 1954)

Образование соединений с металлическим характером связи было установлено при изучении химического взаимодействия ряда металлов. Такие соединения были названы Н. С. Курнаковым ⁽¹⁾ металлическими соединениями. Металлические соединения, как и чистые металлы, способны давать между собой твердые растворы непрерывного или ограниченного типа. В работе одного из авторов ⁽²⁾ теоретически обоснован вопрос об образовании твердых растворов соединениями с металлической связью. Одним из условий образования подобных твердых растворов является изоморфность кристаллической структуры: при одном общем элементе два остальные металла должны быть элементами-аналогами, которые и образуют между собой непрерывные твердые растворы. Исходя из этих положений, можно предсказать возможность образования металлическими соединениями ряда непрерывных твердых растворов. Работы в этом направлении некоторыми исследователями развиваются ⁽³⁾.

К системам, способным давать непрерывные твердые растворы, нами отнесена система из двух металлических соединений $\text{Ni}_3\text{Nb} - \text{Ni}_3\text{Ta}$. Такого рода непрерывные твердые растворы металлических соединений были названы молекулярными твердыми растворами ⁽²⁾. Эти соединения на диаграммах плавкости соответствующих систем имеют максимумы температур плавления и на диаграммах состав — свойство характеризуются сингулярными точками.

Существование соединения Ni_3Nb установлено С. А. Погодиным и А. Н. Зеликманом ⁽⁴⁾. Температура плавления его равна 1403° ; оно имеет гексагональную решетку и является химически индивидуальным веществом.

Соединение Ni_3Ta , существование которого установлено Теркельсеном ⁽⁵⁾, подробно изучалось нами ⁽⁶⁾. Оно характеризуется т. пл. 1530° , отличается высокой твердостью и имеет также гексагональную решетку. Стехиометрический состав химического соединения Ni_3Ta был подтвержден нами методом интерметаллидного анализа ⁽⁷⁾.

В задачу данного исследования входило изучение и построение диаграммы состояния двойной системы, образованной металлическими соединениями Ni_3Nb и Ni_3Ta . Исследование этой системы проводилось методами термического анализа, микроструктуры, удельного электросопротивления твердости и удельного веса. Ряд сплавов этой двойной системы подвергался рентгеноструктурному анализу.

Для изучения двойной системы $\text{Ni}_3\text{Nb} - \text{Ni}_3\text{Ta}$ сплавы готовились из выплавленных заранее точных составов, отвечающих соединениям: Ni_3Nb (34,6 вес. % Nb) и Ni_3Ta (50,7 вес. % Ta). Для приготовления исходных

составов соединений применялись электролитический никель марки А, Та чистоты 99,9% и Nb чистоты 98,7%.

Плавки в 50 г проводились в высокочастотной печи в корундизовых тиглях по двум вариантам:

1. Под флюсом, состоящим из смеси окисей Al, Mg и Ca, образующих при отношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} : \text{CaO} = 35 : 20 : 45$ эвтектику с т. пл. 1345° .

2. В токе аргона, предварительно очищенном от кислорода системой поглотителей и осушителей. При плавках в аргоне отклонений от заданных составов не было или, если и были, то весьма незначительные.

После записи кривых охлаждения корольки сплавов вновь расплавлялись, из расплава насыщались палочки в фарфоровые трубки, и остатки металла отливались в изложницы. Часть слитков после термического анализа, проведенного под шлаком, была подвергнута химическому анализу.

Методика определения Та и Nb в никеле была разработана нами на основе таннинового метода.

По результатам химического анализа можно считать, что при введении в сплав элементов в виде химических соединений компоненты сплавов, даже в условиях плавки под флюсом, угорают незначительно. Эта устойчивость против окисления объясняется сохранением при высоких температурах прочности химической связи между разноименными атомами этих соединений. Термический анализ сплавов проводился в специальных кварцевых пробирках в токе аргона. Кривые охлаждения записывались на пирометре Курнова.

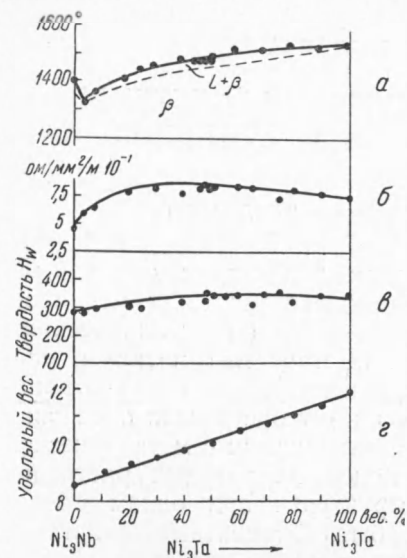


Рис. 1. Диаграммы состав — свойство систем, образованных металлическими соединениями Ni_3Nb — Ni_3Ta . а — диаграмма плавкости; б — состав — электросопротивление; в — состав — твердость; з — состав — удельный вес

Данные термического анализа показывают, что соединение Ni_3Nb имеет т. пл. 1400° , а Ni_3Ta 1530° . Прибавление соединения Ni_3Ta к соединению Ni_3Nb вначале понижает температуру кристаллизации, которая образует минимум при 4,0 вес. % Ni_3Ta , с т. пл. 1320° . По мере дальнейшего увеличения содержания Ni_3Ta температура начала кристаллизации постепенно и непрерывно повышается до температуры плавления Ni_3Ta .

По данным термического анализа нами построена диаграмма плавкости двойной системы металлических соединений Ni_3Nb — Ni_3Ta (см. рис. 1 а). Она отвечает непрерывному ряду твердых растворов с минимумом температуры начала кристаллизации при 4,0% Ni_3Ta .

Все слитки после термического анализа подвергались термической обработке при 1200° в течение 24, 100 и 200 час. Такой длительный отжиг был необходим для устранения литой дендритной структуры сплавов, которая не устранялась отжигом в течение 24 и даже 100 час. Это свидетельствует о весьма медленных диффузионных процессах в непрерывных твердых растворах металлических соединений.

Отожженные по этим режимам сплавы были подвергнуты микроструктурному исследованию. Травление производилось реактивом, содержащим 1 объем концентрированной азотной кислоты и 1 объем плавиковой кислоты. Микроструктуры сплавов после отжига при 1200° в течение 24 и 100 час. имеют еще дендритную структуру, и только отжиг в

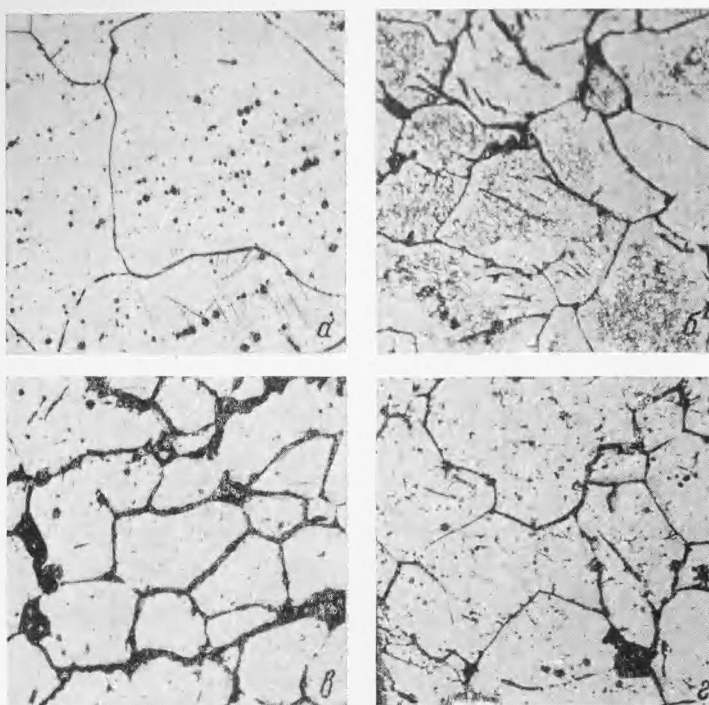


Рис. 2. Микроструктуры сплавов: а — Ni_2Nb ; б — Ni_3Ta ; в — сплав с содержанием 60% Ni_3Ta ; г — сплав с содержанием 90% Ni_3Ta . $\times 200$

К статье Л. М. Нусенбаум, стр. 555

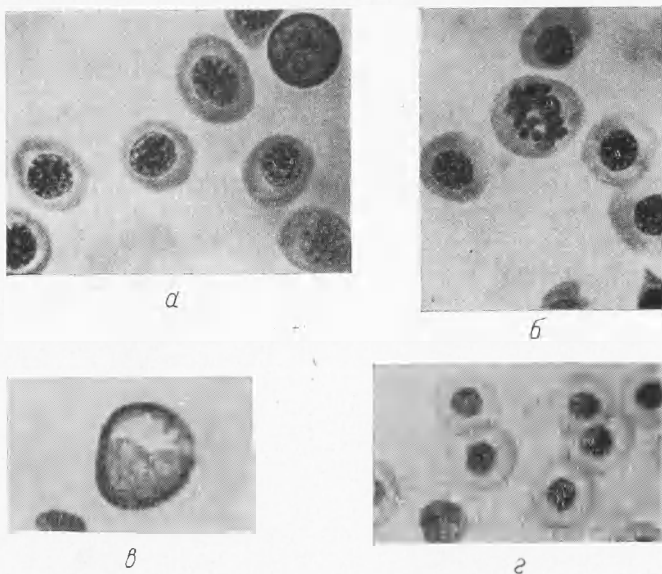


Рис. 1. а — клетки крови эмбриона лосося (начало пигментации глаза); б — эритробласты и митозы эритробластов в крови эмбриона лосося; в — лейкоциты эмбриона лосося; г — клетки крови эмбриона лосося за 2—3 дня до выхода из икринки. Микрофотографии (об. 90, ок. 7)

течение 200 час. позволил получить чисто полиэдрическую структуру. На рис. 2 а и б представлены микроструктуры после отжига при 1200° в течение 200 час. чистых соединений Ni_3Nb и Ni_3Ta , а на рис. 2 в и г — двух составов сплавов с содержанием 60 и 90% Ni_3Ta . Микроструктуры подтверждают данные термического анализа и показывают образование непрерывного ряда твердых растворов между этими двумя соединениями.

Сплавы данной системы подвергались изучению удельного электросопротивления, твердости и удельного веса. Полученные данные по электросопротивлению и твердости представлены в виде кривых на рис. 1 б и в. Повышение содержания Ni_3Ta в соединении Ni_3Nb вызывает плавное повышение кривой электросопротивления (рис. 1 б). На диаграмме состав — свойство образуется пологий максимум.

Кривая изменения твердости по Виккерсу в зависимости от состава (рис. 1 в) имеет плавный, непрерывный характер, указывающий на образование непрерывного твердого раствора между соединениями Ni_3Nb и Ni_3Ta . Незначительное изменение удельного электросопротивления и твердости по составу в двойной системе Ni_3Nb — Ni_3Ta объясняется большим сходством металлов-аналогов Nb и Ta, входящих в состав этих двух соединений при одном общем элементе Ni.

Определение удельного веса производилось при помощи гидростатического взвешивания в воде. Кривая изменения удельного веса в зависимости от состава приведена на рис. 1 г. По мере увеличения содержания Ni_3Ta в соединении Ni_3Nb удельный вес повышается непрерывно по прямой линии. Указанное свойство, как и следовало ожидать, изменяется аддитивно.

Соединения Ni_3Nb и Ni_3Ta и некоторые составы сплавов этой двойной системы подвергались рентгеноструктурному анализу*. Полученные дебаеграммы показывают одну и ту же систему линий, отвечающую гексагональной решетке, присущей соединениям Ni_3Nb и Ni_3Ta .

Аналогичным образом исследовались непрерывные твердые растворы при изучении системы $NiSb$ — $NiAs$ (⁸), где методом рентгеноструктурного анализа был также доказан непрерывный характер твердых растворов между этими соединениями.

Институт металлургии
им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, Собр. избр. работ, 2, 1939, стр. 5. ² И. И. Корнилов, ДАН, 81, 597 (1951). ³ Е. И. Гладышевский, Автореферат кандид. дисс., Львовск. гос. унив. им. Франко, 1953. ⁴ С. А. Погодин, А. Н. Зеликман, Изв. СФХА, 16, 1, 158 (1943). ⁵ E. Therkelsen, Metals and Alloys, 4, 105 (1933). ⁶ И. И. Корнилов, Е. Н. Пылаева, Изв. СФХА, 23, 110 (1953). ⁷ И. И. Корнилов, Е. Н. Пылаева, ДАН, 91, 841 (1953). ⁸ D. F. Hawitt, Econ. Geology, 44, S. P. 408 (1948).

* Рентгеноструктурные исследования проводились А. Я. Снетковым на кафедре металловедения Военно-воздушной инженерной академии им. Н. Е. Жуковского.