Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 2

ХИМИЯ

Я. А. УГАЙ и Ю. А. БАСЛЫК

О ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НИКЕЛЯ С ЦИНКОМ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 4 X 1954)

При нагревании смесей порошков никеля с цинком наблюдается химическое взаимодействие компонентов, которое может быть зафиксировано разными методами. Как показывают термограммы, это взаимодействие сопровождается выделением большого количества тепла. Термограммы снимались на пирометре Курнакова. Программное терморегулирование осуществлялось при помощи термоконтрольного элемента, тиратронного реле, собранного по фазовращательной схеме (1). Градуировка Pt—Pt/Rh комбинированной термопары производилась потенциометрическим методом (2). В качестве эталонного вещества применялись Al_2O_3 или порошок никеля.

На рис. 1 *а* приведена термограмма для смеси состава 70% Ni и 30% Zn *, где имеется небольшая эндотермика плавления цинка и большой экзотермический пик как на простой, так и на дифференциальной записи. Отклонение световых зайчиков в сторону экзотермики регистрируется только вначале, отчетливо видны лишь следы их возвращения. Кривая нагревания чистого порошка цинка характеризуется одной большой эндотермикой его плавления, а термограмма чистого никеля в исследованном температурном интервале (до 500°) не имеет никаких тепловых эффектов. Также не обнаруживается никакого теплового эффекта при повторной записи кривой нагревания смесей, для которого на первичной термограмме имеют место эндотермика и характерная экзотермика. Судя по термограммам, можно думать, что взаимодействие никеля с цинком носит взрывной автокаталитический характер с появлением в смеси расплавленного цинка. Рис. 1 *а* представляет собой типичную термограмму, характерную для всех составов примерно с 15 до 95% Zn.

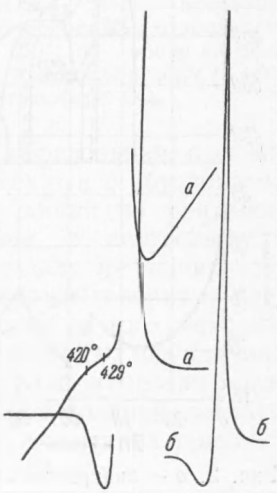


Рис. 1. *а* — термограмма смеси 70% Ni и 30% Zn; *б*—дифференциальная запись смеси 70% Zn и 30% Ni

Для других составов, примыкающих к чистым компонентам, или совсем нет экзотермики, или она плохо выражена даже на дифференциальной записи.

Чтобы судить о том, образование каких фаз в системе Ni — Zn сопровождается взрывной реакцией с острым экзотермическим пиком, мы построили диаграмму состав — высота пика. Стандартизировав все усло-

* На диаграмме состояния системы Ni — Zn (3) этот состав приходится в область твердого раствора цинка в никеле (см. рис. 2 *б*).

вия снятия кривых нагревания *, мы измеряли высоту пика дифференциальной записи в зависимости от состава (рис. 2 *а*). Это тем более возможно, что ширина пика на всех термограммах, снятых при стандартных условиях, практически одна и та же. Как видно из рис. 2 *а* диаграмма состав — высота пика имеет два острых максимума, которые как раз совпадают с ординатами соединений NiZn и $NiZn_3$ на диаграмме состояния (рис. 2 *б*).

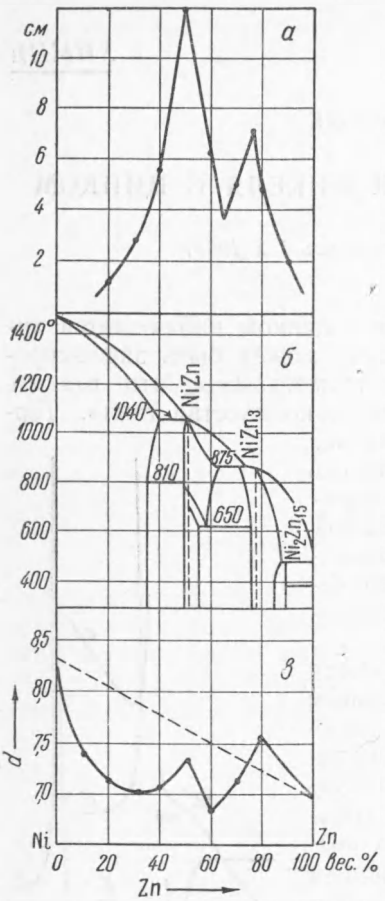


Рис. 2. *а* — диаграмма состава — высота пика; *б* — диаграмма состояния системы Ni — Zn; *в* — диаграмма состав — удельный вес

При спекании смесей никеля с цинком наблюдается изменение объема особенно для составов с бо́льшим содержанием

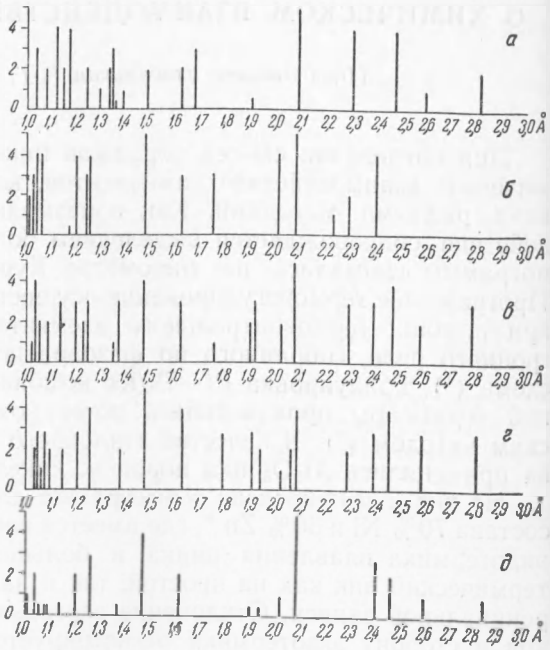


Рис. 3. Схемы дебаеграмм: *а* — чистого порошка Zn, предварительно нагретого до 500°; *б* — то же для никелевого порошка; *в* — смеси состава NiZn после снятия кривой нагревания до 500°; *г* — смеси того же состава после отжига в течение 6 час. в атмосфере CO_2; *д* — смеси с 30% Zn после снятия кривой нагревания без отжига

никеля. Поэтому нами изучался удельный вес смесей различного состава. Последний определяется пикнометрически, в качестве индифферентной жидкости служила вода. Особое внимание обращали на возможно полное удаление пузырьков воздуха нагреванием на водяной бане и откачиванием в вакуум-эксикаторе, в результате чего получали удовлетворительно воспроизводимые данные для удельного веса. На рис. 2 *в* приведена кривая удельного веса; пунктирная прямая показывает изменение его по правилу аддитивности в отсутствие химического взаимодействия компонентов. Обращает на себя внимание наличие двух максимумов на изотерме удельного веса (25°), состав которых опять-таки совпадает с ординатами химических соединений NiZn и $NiZn_3$. Сопоставление всех кривых рис. 2 показывает, что при взаимодействии никеля с цинком пер-

* Общая масса смесей 4 г, сопротивление к зеркальному гальванометру М-21-1 для дифференциальной термопары 140 000 Ω, эталон Al_2O_3. На рис. 1 *б* приведена дифференциальная запись термограммы, полученной при этих условиях громадного сопротивления.

востепенное значение имеет образование указанных интерметаллических соединений. Соединение Ni_2Zn_{15}, плохо выраженное на диаграмме состояния, не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на характер взаимодействия компонентов. Возможно, в наших условиях это соединение не образуется.

Далее нами проводился рентгеноструктурный анализ смеси состава, отвечающего соединению NiZn, и смеси с 30% содержанием цинка в области твердого раствора. Дебаеграммы снимались в лучах $K_{\alpha\beta}$ железа в стандартной дебаевской камере для поликристаллических тел. На рис. 3 дана схема рентгенограмм, где по оси абсцисс отложены межплоскостные расстояния в ангстремах, а по оси ординат — интенсивность α-линий по 5-бальной системе. На схемах *а* и *б*, помимо линий чистых металлов, имеются и линии ZnO и NiO. На схеме *в* почти отсутствуют линии, которых нет на схемах *а* и *б*. Схема *г* отличается от *в* тем, что в ней более интенсивными становятся новые линии, которые уже имеются на схеме *в*. Схема *д* аналогична *г*, только новые линии менее интенсивны. Это прямо говорит об образовании не твердого раствора, хотя взятый состав смеси (30% Zn) попадает в область его образования, а химического соединения, образованием которого на схемах *в* и *г* обусловлено появление новых линий. К тому же интенсивность линий на рентгенограммах твердых растворов должна быть меньше, а интенсивность сплошного фона (вуали) больше, чего мы не наблюдали на наших первичных дебаеграммах. Значит, расшифровка дебаеграмм говорит о первоначальном образовании соединения NiZn, независимо от того, исходим ли мы от состава, точно соответсвующего этому соединению, или состава значительно левее его (30% Zn). Наконец, нами изучалась коррозия смеси состава химического соединения NiZn в 1 *н* растворе соляной кислоты по выделению водорода. Результаты коррозионного испытания приведены на рис. 4.

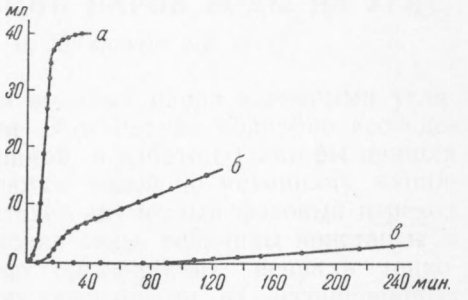


Рис. 4. Коррозия смеси состава NiZn. *а* — механическая смесь, предварительно каждый порошок в отдельности нагревался до 500°; *б* — после нагрева смеси до 500°; *в* — после отжига (6 час.) в атмосфере CO_2

Анализ всех экспериментальных данных дает возможность сделать вывод о химическом взаимодействии компонентов при нагревании смесей порошков Ni и Zn. При этом надо иметь в виду, что мы имеем дело с неравновесной системой, а потому нагревание смеси состава, приходящегося по равновесной диаграмме в область существования определенной фазы, не обязательно образует эту фазу. Так, экзотермический пик на рис. 1 *а* относится не к образованию твердого раствора цинка, в никеле, как этого следовало ожидать по диаграмме состояния (30% Zn), а к образованию химического соединения NiZn (рис. 2 *б*).

Таким образом по равновесной диаграмме состояния («диаграмма сверху вниз») нельзя однозначно судить о химическом взаимодействии компонентов в неравновесных условиях («диаграмма снизу вверх»).

Воронежский
государственный университет

Поступило
27 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Каурковский, ЖПХ, 25, 688 (1952). [2] Л. А. Щукарева, Тезисы докладов первого совещания по термографии, Казань, 1953. [3] Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab., 1, 1935, S. 441.