

50X1-HUM

Page Denied

Next 1 Page(s) In Document Denied

"Problems in the Rare Earth Metals"

ПРОБЛЕМА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Д-р хим. наук проф. Е. М. САВИЦКИЙ
Институт металлургии АН СССР

Достижения нашей страны в освоении космоса, атомной энергии, в ракетной технике и радиоэлектронике в значительной мере связаны с достижениями в области изыскания новых металлических материалов. Техника предъявляет все более высокие требования к металлам и сплавам, которые должны обладать комплексом качественно новых физико-химических и технологических свойств. Поэтому наряду с освоенными металлами применяются различные новые металлы и сплавы и их соединения.

Редкоземельные металлы (рзм)

вместе с их аналогами иттрием и скандием составляют около шестой части периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Не так давно они были лабораторной редкостью. Теперь положение резко изменилось. В связи с возросшим производством титана, ниобия, тантала, тория возникла задача использования сопутствующих им в комплексном минеральном сырье рзм.

№ 9, 1961 г.

Металловедение
ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Редкоземельная промышленность создана и выпускает большие количества индивидуальных редкоземельных металлов, их сумму (мишметалл), лигатуры с железом (ферроцерий), магнием, алюминием и т. д. На многих заводах выплавляются высокопрочный чугун, модифицированный редкоземельной лигатурой, различные стали с присадкой ферроцерия, теплопрочные магниевые, алюминиевые, никелевые, титановые, медные сплавы, легированные рэм. Эти металлы начинают применяться также и в производстве сплавов тугоплавких металлов и сплавов с особыми физическими свойствами.

Введение рэм улучшает структуру, механические и физические свойства почти всех сплавов.

Рэм обладают комплексом свойств, делающих их весьма перспективными для использования в металлургии, машиностроении, приборостроении, атомной технике, радиоэлектронике, химической и стекольной промышленности, а также в сельском хозяйстве и медицине. За последнее время во многих странах в США, Франции, Англии, ФРГ резко возрос интерес к редкоземельным металлам. Исследованиями физико-химических свойств этих металлов, их сплавов и соединений занимаются многие крупные институты и лаборатории. Регулярно проводятся научные конференции, специализированные по редкоземельным металлам.

За рубежом особенно интенсивно исследуются электрические, магнитные и другие физические свойства рэм и их соединений.

Рассмотрим сырьевые ресурсы, строение, физико-химические свойства и механизм положительного влияния рэм на металлы и сплавы, представляющие интерес для металлургии, машиностроения и приборостроения.

В периодической системе Д. И. Менделеева редкоземельными металлами или лантанидами называются лантан и следующие за ним 14 элементов от церия (№ 58) до

лютеция (№ 71). По свойствам к ним близки также скандий (№ 21) и иттрий (№ 39).

Раньше, да и теперь иногда называют рэм «редкими землями». Такое название неправильно, так как эти элементы являются металлами и получили они такое название потому, что сначала были известны лишь в форме окислов, напоминавших по виду вещества, называвшиеся в то время «землями», например, оксиды кальция, магния, алюминия и т. д.

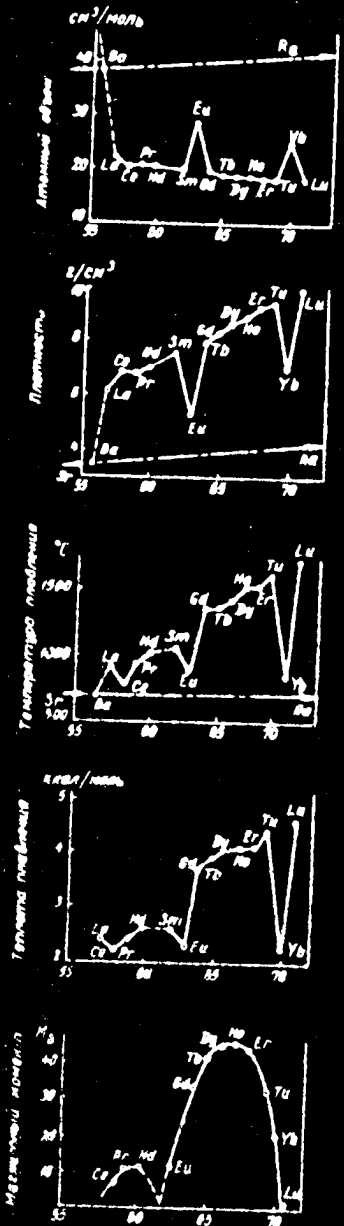
Рэм содержится в земной коре десятки и сотни раз больше, чем цинка, свинца, олова, молибдена, вольфрама и благородных металлов. Наиболее распространены иттрий, неодим и другие рэм с четными атомными номерами, а также иттрий. По физико-механическим свойствам рэм мало отличаются между собой, что объясняется одинаковым строением внешней электронной оболочки их атомов.

Отдельные рэм отличаются по числу электронов на уровне 4f.

Церий на этом уровне имеет 1 электрон, празеодим — 2 и т. д. У лантана нет электронов на уровне 4f, но он имеет такие же свойства, поэтому его причисляют к рэм.

Электроны уровня 4f экранированы от внешних воздействий окружающими электронными оболочками и поэтому почти не влияют на химическую активность рэм. Небольшие различия в их свойствах связаны в основном с размером радиуса атома. Известно более 200 минералов рэм, из них 54 встречаются в природной смеси элементов, остальные получены искусственным путем и обладают радиоактивностью.

Число минералов, в рудах которых встречаются рэм, достигает 250. Эти минералы представляют собой большей частью фосфаты, фторкарбонаты или силикаты рэм, а также близких к ним по свойствам металлов: тория, иттрия, скандия или титана, ниобия и тантала. Наиболее важными в промышленном отношении минералами являются монацит, лопарит и бастнезит.



Фиг. 1. Зависимость физических свойств рэм от порядкового номера.

Стоимость рэм в значительной мере зависит от объема производства, который связан со стабильностью их применения в промышленности. Изыскание и расширение областей применения в промышленности является на ближайшие годы главной задачей научных исследований по рэм.

Наиболее полно свойства элементов выявляются только тогда, когда они получены в особо чистом виде. Так, в уране и в германии некоторые вредные примеси допустимы лишь в миллионных, а иногда даже в миллиардных долях процента.

Рэм в абсолютно чистом виде еще не получены, и нет для них основных физических констант (точка плавления и кипения, удельный вес и т. д.).

Большое внимание уделяется в США исследованию констант чистых рэм. При поддержке комиссии по атомной энергии¹ в университете штата Айова (г. Эймс) организована специальная лаборатория, в которой получены все рэм довольно высокой чистоты (99,9%) и исследуются их свойства. В табл. 1 приведены структура и важнейшие физико-механические свойства рэм по данным лаборатории редких металлов и сплавов Института металлургии АН СССР. На фиг. 1 приведены важнейшие физические свойства рэм в зависимости от изменения порядкового номера.

Все рэм относятся к металлам средней тугоплавкости (церий 800° , гадолиний 1350° , лютеций 1650°). Температура плавления рэм повышается с увеличением атомного номера за исключением европия и особенно иттербия. В твердом состоянии они имеют типично металлические

¹ Интерес комиссии по атомной энергии к этим элементам основан на том, что при работе атомных реакторов рэм образуются в качестве побочных продуктов расщепления урана и плутония и сильно поглощают нейтроны.

Таблица 1

Свойства редкоземельных металлов

Металл	Чистота в %	Температура плавления °С	Тип кристаллической решетки металлов и температурный модифицированный	Температура полиморфного перехода °С	ρ в кг/дм³	γ в д/см²	ρ 10 ом.см	НВ	Свойства в кг/дм³			
									α	β	γ	δ
Лантан	99,0	880 ⁻⁵	ГПУ	670,840	3840	6,12	57,0	38	29	7	-2	5
Церий	99,0	805 ⁻⁵	ГЦК	720 ⁻⁵	3000	6,76	75,3	26	30	12	13	5
Празеодим	99,3	930 ⁻⁵	ГПУ	750 ⁻⁵	3250	6,71	68,0	33	29	9	11	2
Неодим	99,5	1025 ⁻⁵	ГПУ	850 ⁻⁵	3790	7,00	64,3	46	25	13	16	2
Самарий	98—99	1060 ⁻⁵	Ромбоэдр.	—	3410	7,50	88,0	65	33—35	—	—	—
Гадолиний	99,0	1350 ⁻¹⁰	ГПУ	1310 ^{±10}	5620	7,80	140,5	70	—	—	—	2
Тербий	99,0	1364 ⁻⁵	ГПУ	1325 ^{±5}	5750	8,19	135,5	120	71	—	—	—
Диспрозий	97,6	1410 ^{±10}	ГПУ	—	6310	8,35	56,0	108	52	—	—	—
Гольмий	98,1	1460 ^{±10}	ГПУ	—	6710	8,65	87,0	125	51	—	—	—
Эрбий	99,3	1550 ^{±30}	ГПУ	—	7330	9,01	107,0	96—100	78	—	—	—
Тулий	96,9	1545 ^{±10}	ГПУ	—	9920	9,20	79,0	90	55	—	—	—
Иттербий	99,8	820 ⁻⁵	ГЦК	—	1780	6,82	27,0	28	—	7	—	5
Лютеций	98,4	1650 ⁻¹⁰	ГПУ	—	—	9,79	79	130	102	—	—	—
Скандий	94—96	1530 ⁻⁷	ГПУ	1450 ^{±7}	—	2,90	77,0	120	100	—	—	—
Иттрий	97—99	1500 ^{±20}	ГПУ	—	6630	4,50	64,9	80—85	80	16	17	—

* Основные примеси — другие рэм.
 ** ГПУ — гексагональная плотноупакованная решетка.
 ГЦК — гранецентрированная кубическая решетка.

ские кристаллические структуры — гексагональные плотноупакованные или кубические. Рэм относятся к переходным металлам. Большинство из них полиморфны и отличаются близостью атомных и ионных радиусов (лантанидное сжатие). Обычно при переходе от одного элемента к его аналогу по данной группе величина атомного радиуса отличается в среднем на 0,15А. У рэм на протяжении всей группы от лантана до лютеция радиус атомов уменьшается всего на 0,13А.

Самарий, европий и иттербий имеют высокую упругость пара даже в твердом состоянии. Лантан, церий и празеодим наименее летучи. Теплота плавления рэм изменяется в пределах 2,3—4,4 ккал/моль, теплота испарения 32—81 ккал/моль.

Малый удельный вес скандия (3) и иттрия (4, 5) позволяет использовать их в летательных аппаратах. Удельный вес рэм изменяется от 6,2 до 9,8 и возрастает с увеличением атомного номера. Лантан, це-

рий, европий, иттербий имеют минимальные удельные веса и точки плавления по сравнению с другими рэм.

Твердость рэм зависит от содержания кислорода и других примесей и составляет НВ 30—100. У рэм свойства легкие рэм имеют примерно такие же, как магний, олово, а тяжелые — цирконий, титан, лантан, церий, празеодим и неодим — обладают более низкими значениями коэффициента теплового расширения, чем рэм иттриевой подгруппы, а также самарий и европий. Европий имеет отрицательный температурный коэффициент расширения. В чистом виде рэм пластичны и могут быть получены в форме проволоки и листов. Рэм сравнительно плохие проводники электричества, их электросопротивление в 40—70 раз больше, чем у меди. Лантан при абсолютном нуле переходит в сверхпроводящее состояние. Рэм и их соединения при обычной температуре — сильно парамагнитные вещества.

Резьма интересны и интенсивно изучаются магнитные свойства резм при низких температурах. Гадолиний ферромагнитен уже при комнатной температуре.

Гадолиний-155, гадолиний-157, самарий-149, самарий-151, европий-155 обладают высокими коэффициентами захвата тепловых нейтронов и являются основными «нейтронными ядами». Иттрий, наоборот, поглощает очень мало нейтронов (коэффициент захвата — 1,27 барна).

Есть предположения, что некоторые резм близки по физико-химическим свойствам к щелочноземельным металлам. Так, иттербий — аналог стронция, а европий — алая бария. Некоторые считают лантан аналогом платиновых металлов, так как химическая стойкость резм с увеличением атомного номера возрастает. Резм имеют сильно отрицательный электрохимический потенциал и поэтому являются хорошими восстановителями. Резм с разной скоростью окисляются на воздухе при комнатной температуре. Скорость окисления зависит от структуры и свойств образующихся оксидов. Лантан, церий и празеодим быстро корродируют на воздухе, тогда как неодим, самарий, гадолиний, а также иттрий длительное время сохраняют металлический блеск. Церий отличается от других резм тем, что окись церия Ce_2O_3 легко окисляется до двуокиси CeO_2 . Это является причиной пирофорности церия, которая не характерна для других резм.

Резм имеют очень тугоплавкие оксиды, которые образуются с большим тепловым эффектом и термически устойчивы (табл. 2).

Поэтому редкоземельные металлы являются сильными раскислителями для большинства металлов и сплавов, за счет чего резко улучшаются механические свойства сплавов, особенно пластичность.

Положительное влияние резм на пластичность тугоплавких металлов еще не полностью выяснено. По-видимому, оксиды резм меньше сни-

жают пластичность, чем оксиды основного металла.

Вероятно сравнительно малый удельный вес оксидов резм обеспечивает их всплывание на поверхность жидкого тяжелого металла и последующее удаление вместе со шлаком.

Таблица 2
Температура образования, удельный вес и температура плавления оксидов некоторых металлов

Оксид M_2O_n в % (моль)	$t_{пл}$, °C	γ , г/см ³
FeO 64,5	1377	5,7
MnO 92,5	1785	5,4
SiO ₂ 208,0	1725	2,5
CaO 151,9	2570	—
Al ₂ O ₃ 400,0	2050	3,0
MnO ₂ 180,4	705	4,7
WO ₃ 195,7	1470	7,2
MoO ₃ 120,0	—	—
La ₂ O ₃ 457	2315	5,2
CeO ₂ 233	2705	7,3
Ce ₂ O ₃ 445	1650	—
I ₂ O ₃ 440	2410	5,0
Pr ₂ O ₃ 439	—	6,8
Nd ₂ O ₃ 432	—	—
Sc ₂ O ₃ 407	—	—

Для раскисления достаточно 0,1—0,2% суммы резм (миллиметалл, ферроцерий). При больших содержаниях часто образуются металлические соединения, вызывающие хрупкость сплавов. Поэтому очень важно при раскислении резм не брать их избыток. Это существенно также в экономическом отношении. Резм поглощают водород при комнатной температуре, а выше 250—300° быстро взаимодействуют с ним, образуя гидриды типа CeH_2 .

Металлообработка
ЖЕ 9, 1961 г.

или CeH_2 с увеличением объема. Растворимость водорода в церии и лантане при давлении водорода, равном 1 ат, составляет (в cm^3 на 1 г металла):

	300°	600°	900°
Церий	184	160	134
Лантан	192	136	134

Теплота образования гидридов составляет примерно 40—45 ккал/моль. В вакууме выше 1000° гидриды полностью разлагаются. Гидриды неустойчивы во влажном воздухе, легко растворяются в кислотах и щелочах.

При 750—1000° рэм образуют нитриды типа CeN с теплотой образования 70—80 ккал/моль. Рэм образуют сульфиды типа CeS_2 , CeS_3 и Ce_2S_3 , которые отличаются тугоплавкостью, химической стойкостью, жаростойкостью и могут быть применены в качестве материала тиглей для плавки химически активных металлов и сплавов.

Рэм реагируют с углеродом, образуя карбиды типа CeC_2 , неустойчивые во влажном воздухе; с галогенами рэм интенсивно реагируют. Со многими металлами рэм образуют сплавы и металлические соединения. Селениды и теллуриды рэм обладают непроводниковыми свойствами.

По сходству атомного строения, физических свойств и нахождению в рудном сырье рэм подразделяют на цериевую и иттриевую подгруппы. К первой относятся лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий и европий, ко второй — гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, туллий, иттербий и лютеций. Разделение рэм на цериевую и иттриевую подгруппы основано на том, что спины их электронов антипараллельны, иными словами, направления собственного вращения первых и вторых семи электронов на оболочке 4f противоположны.

Соотношение в рудах между цериевой и иттриевой подгруппами составляет приблизительно 10:1—100:1 (прометий в земной коре не обнаружен).

Физико-химические свойства и большая доступность рэм цериевой подгруппы дают возможность использовать их в качестве легирующих добавок в металлургии. Рэм иттриевой подгруппы представляют интерес, главным образом, для сплавов с особыми физическими свойствами.

Экономически целесообразно после получения суммы окислов рэм сразу же отделять окислы иттриевой подгруппы для их использования.

Наибольшее количество суммы окислов рэм («полирит») в настоящее время употребляется для ускорения полирования стекла различных цветов и для окраски стекла. Цериевые соли не темнеют под воздействием радиации. Окислы и многие соединения рэм могут применяться как катализаторы в химической промышленности и как катодные материалы в радиоэлектронике. Другим способом суммы окислов восстанавливается до металла (мишметалл) с содержанием примерно 54% Ce , 36% La , около 20% Nd и около 1% других рэм; или ферроцерий — сплав рэм с содержанием до 10% Fe и может быть использована в металлургии.

Остановимся на возможных способах применения рэм и иттрия.

Итрий с ураном и плутонием не взаимодействует, обладает высоким коэффициентом захвата быстрых нейтронов, средним удельным весом и сравнительно высокой температурой плавления (1500°), что позволяет по зарубежным данным, возможно его применение в ядерных реакторах, летательных аппаратах.

Гадолиний, самарий, европий, диспрозий — перспективны в качестве компонентов сплавов и феррометаллов для стержней регулирующих элементов атомных реакторов (зарубежные данные); ферромагнитный гольмий — для разработки магнитных сплавов с легкими металлами (магний и др.). Из ферроцериевых легирующих сплавов давно делают камни для зажигалок. Прометий-147 применяется в миниатюрных атом-

батарей, тулий-170 — как источник мягких γ -излучений в портативных рентгенопросвечивающих приборах, гексабориды лантана и циркония — в катодах электронных ламп, иттрий — в ферритах, иттрий-90 — в медицине.

Малые добавки (десятые доли процента) рзм улучшают свойства черных и цветных сплавов, связывая в них вредные примеси: серу, водород, фосфор и мышьяк. Кроме того, они резко измельчают (модифицируют) величину кристаллов металлических материалов и тем самым значительно повышают их механические свойства.

В черной металлургии много применяется легирующих добавок, в том числе и рзм.

ские материалы. По последним данным производство стали в США с добавками рзм составляет около 1 млн. т в год.

Как уже указывалось, редкоземельные металлы являются эффективными раскислителями, десульфураторами, модификаторами и дегазаторами стали. Они резко улучшают механические свойства (пластичность) и повышают выход годной продукции, особенно по неметаллическим включениям. Добавки рзм эффективно влияют на качественную сталь. Так, добавка 1—2 кг ферроцерия на 1 т никельхромомолибденовой (или вольфрамовой) стали настолько улучшает ее свойства, что эта литая сталь не уступает ковальной.

Таблица 3

Механические свойства чугуна

Чугун	$\sigma_{0,2}$		НВ	δ_{10}	
	в кг/мм ²	в %		в кг/мм ²	в %
Серый	38	0,5	180	—	70
Мagneзитный	60—70	2—7	240	1,5—3	100—120
Перевальный	60—70	2—10	225	1,5—3	100—120

Применение рзм в черной металлургии фундаментальным образом разрешает проблему использования их в промышленности.

В черной металлургии могут использоваться только наиболее дешевые и доступные в массовом количестве виды редкоземельной продукции, содержащие церий — сульфид окислов рзм (мишметалл), ферроцерий и различные лигатуры. Если перед передачей в черную металлургию отделить церий (а может быть лантан) от остальных редкоземельных металлов, то другие рзм иттриевой подгруппы могут быть более эффективно использованы в других отраслях промышленности. В США ежегодно производится около 10000 т рзм продукции в пересчете на сумму окислов рзм; 25% этого количества расходуется на производство стали и чугуна. Значительная часть рзм закладывается на хранение как стратегиче-

Основной трудностью является необходимость создания условий для полного всплывания сульфида церия на поверхность жидкой стали при производстве слитков большого веса.

В СССР уже накоплен значительный опыт по применению церия в производстве качественной стали. Успешно проведен ряд опытных крупных плавов. Бесспорно, в ближайшие годы церий будет широко применяться в производстве стали, а также высокопрочного чугуна. Работы, проведенные заводами и научно-исследовательскими институтами, показали, что введение 4 кг сплава ферроцерий-магний на 1 т жидкого чугуна полностью превращает пластичный графит в шаровидный (фиг. 2) и вдвое увеличи-

20 9, 1961 г.

Металловедение
ТЕХНИЧЕСКАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ МЕТАЛЛО

вает прочность серого чугуна (табл. 3).

Замена стали высокопрочным чугуном позволит сэкономить миллионы рублей.

Применение цериевого модификатора устраняет трудности, возникающие при выплавке магниевого высокопрочного чугуна: обеспечивается полная безопасность персонала, так как модифицирование проходит спокойно; исключается специальное оборудование (камеры, автоклавы), так как лигатура вводится непосредственно в ковш; снижаются температура перегрева чугуна и длительность плавки; значительно увеличивается стойкость футеровки печи и полностью устраняется брак по «черным пятнам». Способ удобен для массового производства деталей по поточному методу. Технология модифицирования чугуна церием надежно отработана для деталей сечением 100—150 мм. Для более массивных деталей необходимо провести дополнительные опытные работы.

Для научно-обоснованного выбора оптимальных составов металлических сплавов и условий их термической обработки необходимо знать фазовую диаграмму состояния.

В настоящее время даже двойные системы рзм изучены не полностью. По тройным и более сложным системам имеются только незначительные данные. В различной мере изучены цериевая и иттриевая подгруппы.

Для церия, лантана, неодима и празеодима можно считать установленным характер взаимодействия с основными металлами периодической системы, тогда как для иттриевой подгруппы таких данных почти нет, только в последнее время стали появляться работы по сплавам гадолиния, диспрозия, эрбия. Недостаточно изучены сплавы самария, европия, туллия, гольмия, лютеция, иттербия, а также скандия и иттрия.

Недостаточная известность индивидуальных рзм затрудняет точное установление границ

растворимости в твердом состоянии.

Установлено, что несмотря на большое сходство электронного строения рзм, а также иттрий и скандий заметно отличаются по влиянию на сплавы. Наиболее четко это выражено для металлов цериевой и иттриевой подгрупп. Нами с В. Ф. Тереховой и другими сотрудниками лаборатории исследовались диаграммы состояния рзм с металлами, являющимися основными промышленными сплавами (цинк, алюминий, медь, железо, титан, никель, хром, ниобий, ванадий, тантален и вольфрам). Рзм между собой растворяются в жидком и твердом виде, но имеются особенности во взаимодействии цериевой и иттриевой подгрупп. Рассмотрим коротко физико-химическое взаимодействие рзм с основными промышленными металлами.

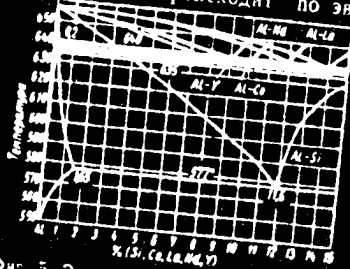
Рзм отличаются сравнительно большими размерами атомов и поэтому не образуют больших областей растворимости с другими металлами в твердом состоянии.

Все рзм образуют с магнием по несколько металлических соединений, причем наиболее богатым магнием соединение типа Mg_2 (рзм) образует с магнием иттрий (фиг. 3). Температура плавления этих эвтектик выше 500°C. Растворимость рзм в твердом магнии при эвтектической температуре возрастает от лантана (1,5%) до неодима (около 2%). Возрастание растворимости связано с увеличением атомного радиуса рзм при увеличении атомного номера (лантанидное сжатие). Во всех случаях с понижением температуры растворимость рзм в магнии в твердом состоянии уменьшается. Так, при комнатной температуре магний растворяет только 0,5% La, 1% Nd и 0,4% Y.

Неограниченная растворимость в жидком виде показывает, что магний с рзм может быть сплавлен в любых пропорциях.

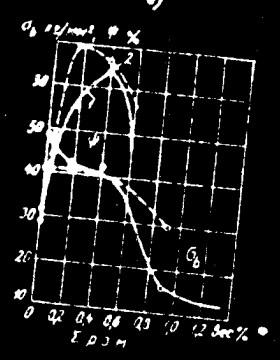
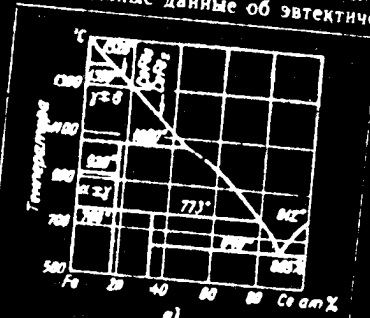
Магниево-сплавные по технологическим и экономическим соображениям содержат меньше 10% рзм.

Однако между алюминий и более богатым им соединением взаимодействие происходит по эвтек-



Фиг. 5. Эвтектические температуры и состав эвтектических точек в системах Al—разм.

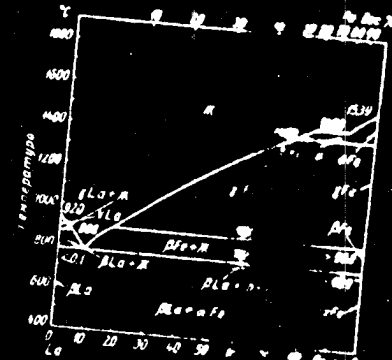
тическому типу аналогично систем Al—Si. На фиг. 5 приведены экспериментальные данные об эвтектиче-



Фиг. 6. Диаграмма состояния системы Fe—Ce (а) и влияние разм на механические свойства стали с 0,14% С (б). 1 — литой; 2 — прокатанной

ских температур и составе эвтектических систем Al—разм (лантан, церий, неодим и иттрий). Во многих случаях эвтектики системы Al—разм плавятся при значительно более высокой температуре, чем эвтектика Al—Si. Это дает возможность замены в литейных алюминиевых сплавах эвтектики Al—Si эвтектикой Al—разм, что значительно увеличивает теплопрочность силумини (Фиг. 5).

На фиг. 6а приведена диаграмма Fe—Ce. По последним данным растворимость церия в железе составляет около 0,4%, что по-видимому, она еще меньше. Из диаграммы видно, что введение в железные сплавы более 0,2% вряд ли целесообразно, так как в структуре сплавов является соединение Fe₃Ce, вызывающее



Фиг. 7. Диаграмма состояния сплавов системы Fe—лантан

хрупкость. На фиг. 6б показано уменьшение механических свойств прокатанной малоуглеродистой стали в зависимости от содержания разм.

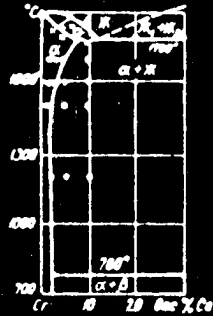
До сих пор считалось, что действие лантана на железо аналогично действию церия. Однако недавно установлено, что это совсем не так. Железо и лантан взаимодействуют с образованием эвтектики (90% La), которая плавится при 785° (Фиг. 7). В отличие от системы Fe—Ce химиче-

ческих соединений в этой системе не найдено.

Нами установлено также, что лантан (несколько процентов) резко увеличивает пластичность железа при холодной прокатке и, по-видимому, может применяться как легирующая добавка. Фазовая диаграмма системы Fe—Nd еще не построена, но, судя по тому, что известно существование металлических соединений между этими компонентами, можно полагать, что их взаимодействие будет аналогичным взаимодействию железа с церием.

Наиболее дешевыми лигатурами хром с железом, перспективными

живают высокие напряжения при длительной работе при 1000°. Однако широкому внедрению сплавов на основе хрома препятствует их большая хрупкость при обычных температурах. При нагреве хром поглощает кислород из воздуха и становится значительно более хрупким. Алюминий, кремний, бор, титан, цирконий, никель, железо не препятствуют этому явлению. Рзм эффективно связывают кислород в хrome в нерастворимую форму оксида и резко уменьшают величину кристаллов. При такой форме распределения кислород в хrome не ухудшает механические свойства металла, а может даже улучшить их. Наиболее эффективное действие рзм оказывают на азот в хrome. По современным представлениям хрупкие нитриды хрома игольчатой формы, располагаясь по границам кристаллов, на несколько сотен градусов повышают температу-

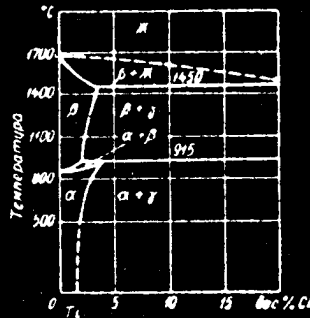


Фиг. 8 Диаграмма состояния сплавов системы Cr—Ce.

для черной металлургии, являются ферроцерий и мишметалл. По основным компонентам они содержат примерно 50% Ce и по 20—25% La и Nd. В связи с установленным различным взаимодействием этих рзм с железом, наиболее срочной задачей научно-исследовательских работ должно быть выявление индивидуального действия церия, лантана и неодима на структуру, механические и технологические свойства чугуна и стали.

В наших данных, церий и лантан в количестве до 1,5% растворяются в твердом хrome при обычной температуре (фиг. 8).

Хром — дефицитный металл, обладающий высокой тугоплавкостью (1900°) и жаростойкостью. Хром и сплавы на его основе выдер-



Фиг. 9 Диаграмма состояния сплавов системы Ti—Ce.

жу перехода хрома в хрупкое состояние. Для снижения перехода до обычных температур необходимо, чтобы содержание азота в хrome не превышало 0,005%. Обычный электролитический хром содержит до 0,05% N. Нитриды рзм имеют теплоту образования 70—80 ккал/моль вместо 25—

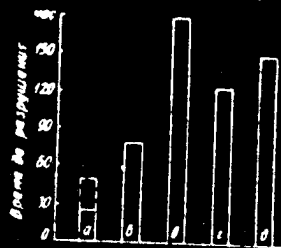
Металловедение
- ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ОБОЗРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

№ 9, 1961 г.

30 ккал/моль для нитридов хрома. Поэтому добавками рзм, например, церия или иттрия, удается резко снизить содержание азота в хrome. Кроме того, рзм и особенно иттрий (при содержании около 1%) изменяют состав окисной пленки на хrome и она надежно препятствует проникновению азота. Улучшение структуры и жаростойкости поверхностной пленки является одним из важных механизмов действия рзм на металлы и сплавы, который должен найти широкое применение в промышленности. Наиболее эффективно влияние добавок рзм и иттрия на жаростойкость сплавов на основе железа, никеля и хрома. Срок службы нагревателей электродуговых печей и плиток из нихрома при добавке 0,5% Се увеличивается в 3—10 раз.

В нашей лаборатории впервые изучены диаграммы состояния титана с рзм, скандием и иттрием. Установлено, что рзм принадлежат к стабилизаторам α -титана и значительно растворимы в обеих полиморфных модификациях титана в твердом состоянии.

Диаграмма состояния системы Ti—Ce, по нашим данным, пред-



Фиг. 10. Влияние микродобавок на длительную прочность титанового сплава BT3-1: а — сплав без добавки; б — 0,001% Се; в — 0,01% Се; г — 0,1% Се; д — 0,2% мшметалла. Режим испытания: 500°, напряжение 40 кг/мм².

ставлена на фиг. 9. Церий до 1—1,5% растворим в α -титане. Однако с увеличением содержания алюминия в титане (алюминий входит почти во все титановые сплавы) растворимость в нем церия резко

уменьшается. Так, в сплаве титана с 5 вес. % Al при 600° растворимость церия составляет менее 0,1 вес. %. Помимо церия стабилизаторами α -титана являются также лантан, неодим, иттрий и скандий.

Нами, вместе с Г. С. Бурхановым, В. А. Ливановым и его сотрудниками была проведена работа по изучению влияния добавок рзм на механические свойства промышленных титановых сплавов BT3 и BT5-1 (5% Al, 3% Сг, остальное титан) при повышенных температурах. Оказалось, что микродобавки церия (0,001—0,01%) на 25—30% увеличивают предел кратковременной



Фиг. 11. Диаграмма состояния сплавов системы Nb—Ti.

прочности титановых сплавов при 500—600° без снижения механических свойств. Длительная прочность также возрастает (фиг. 10). Микродобавки окиси церия также повышают прочность титановых сплавов, однако при этом снижаются их пластические свойства. Механизм действия микродобавок титановым сплавам требует дальнейшего изучения.

Предварительные данные подтверждают влияние добавок церия и мшметалла на повышение предела длительной прочности и модуля упругости титановых сплавов. В настоящее время полученные данные проверяются на крупных слитках.

В ниобии редкоземельные метал-

лы малорастворимы, но являются для него хорошими раскислителями. Добавки 0,3—0,5% Се и, по-видимому, лантана повышают пластичность ниобия обычной чистоты. Это позволяет, при комнатной температуре, получить из него ленты (обжатие до 80%) без промежуточных отжигов и предварительной обработки на мелкое зерно. Учитывая, что растворимость церия в твердом ниобии не превышает 0,05% (фиг. 11), становится ясным, что влияние церия на пластичность ниобия объясняется механизмом раскисления. Аналогичным образом можно объяснить получение нами снижения температуры перехода в хрупкое состояние с 500 до 20° при иже образцов литого молибдена, полученных при добавке 0,0% и 0,15% суммы рзм (фиг. 12), а также отдельно лантана, церия, празеодима и неодима. Появление второй фазы в сплавах вызывает повышение температуры перехода. Такого же действия рзм можно ожидать на снижение температуры перехода и увеличение пластичности вольфрама и его сплавов за счет их раскисления, что в настоящее время проверяется в нашей лаборатории.

Взаимем рзм и иттрий образуют такие же диаграммы состояния, как с ниобием, т. е. практически не растворяются в твердом и жидком виде. Наиболее вредной примесью ванадия является кислород. При 9—99,9% Y и V не смешиваются в жидком состоянии и образуют два слоя. Оказывается, что в области этих двух жидких слоев иттрий очищает ванадий от кислорода и, по-видимому, от азота. Образующийся окисел иттрия всплывает на поверхность и удаляется в виде шлака.

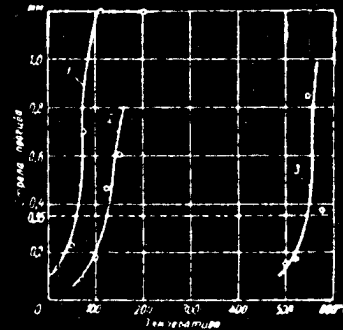
Добавка иттрия (0,5—2 вес. %) позволяет из технического ванадия получать пластичный ванадий, который может быть прокатан в фольгу толщиной в несколько микрон.

Твердость является чувствительным показателем содержания кислорода в металле. Добавка 1% Y

снижает твердость ванадия с HV 221 до 153. Также действуют на ванадий церий и лантан.

Интересные результаты были получены нами совместно с У. К. Дуйсемалиевым при добавке церия к меди и ее сплавам: латуны ЛС59-1 (59% Cu, 40% Zn, 1% Pb) с добавкой 0,1% Се при 750° приобретает сверхпластичное состояние (относительное удлинение при растяжении после деформации и отжига составляет свыше 150%), поэтому значительно улучшаются ее технологические свойства. Однако при попытке использовать этот эффект в производственных условиях выяснилось, что увеличился процент брака листов по пузырям, по-видимому, из-за сильного выделения газов при кристаллизации в результате добавки мшметалла. Таким образом, по этому вопросу необходимы еще дополнительные исследования.

Систематическое исследование влияния рзм на свойства меди и ее сплавов еще только начинает проводиться.



Фиг. 12. Типичные кривые «Стрела прогиба—температура» сплавов молибдена с рзм: 1—Mo + 0,09% рзм; 2—Mo + 0,19% рзм; 3—Mo.

В заключение необходимо подчеркнуть эффективность и универсальность рзм в качестве добавок, предотвращающих красноломкость наиболее важных промышленных

Температуры плавления легкоплавких элементов, эвтектик и соединений с примесями

Таблица 4

Легкоплавкие примеси	$t_1, ^\circ\text{C}$	Соединение с р-м	$t_2, ^\circ\text{C}$	Легкоплавкие примеси	$t_1, ^\circ\text{C}$	Соединение с р-м	$t_2, ^\circ\text{C}$
Сера	95	La_2S_3^*	2100	Свинец***	327	Zr_2Pb_7	2000
Эвтектика Fe—S	985	CeS**	2450			Ce_2Pb	1200
Эвтектика Ni—S	644	Ce_2S_3 Y_2S_3	2100 1950			CePb	1160
Фосфор	44	LaP	—	Висмут**	271	CePb_2	1140
Фосфидная эвтектика	950	CeP	—			Zr_2Bi_7	2200
Мышьяк	818	LaAs	—			BiAs	1552
Эвтектика Fe—Fe—As	835	CeAs	—	Олово***	232	Bi_2Ce_3	1400
						Bi_4Ce_4	1630
						Bi_2Sn_3	—

* Температура образования 361,4 кельвина.
 ** То же, 120,4 градуса Цельсия.
 *** Температуры плавления эвтектик с тугоплавкими металлами близки к температурам плавления легкоплавких металлов.

сплавов. Общеизвестно вредное влияние при горячей обработке давлением тугоплавких металлов и сплавов, оказываемое примесями легкоплавких металлов или элементов, образующих легкоплавкие эвтектики и неметаллические включения.

Р-м имеют сильную химическую активность, поэтому они связывают легкоплавкие компоненты в тугоплавкие двойные или более сложные соединения (табл. 4). В большинстве случаев эти соединения удаляются из жидкого металла вместе со шлаком.

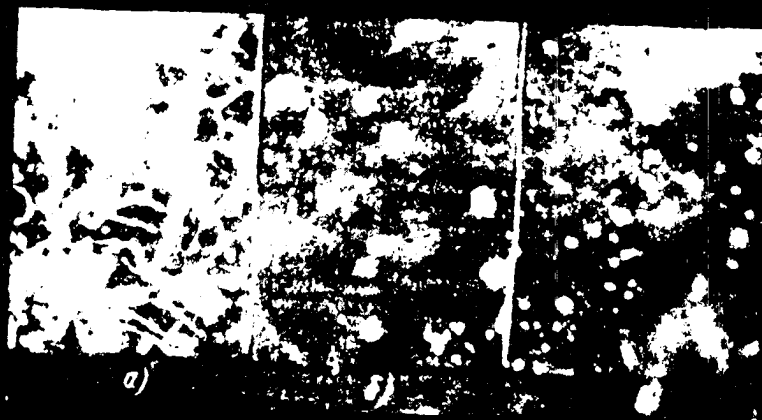
В железных, медных, никелевых и других сплавах красноломкость, вызванная легкоплавкими примесями, может быть полностью устранена введением небольших добавок р-м и других редких металлов.

Выводы. Опыт, накопленный

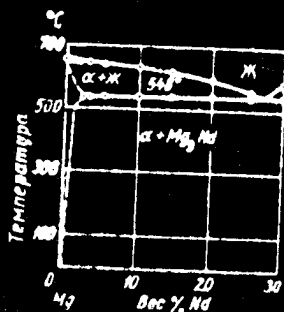
наукой и промышленностью убедительно показывает, что р-м обладают такими физико-химическими свойствами, которые открывают им широкую перспективу для применения в металлургии, машиностроении и приборостроении. Отсюда вытекает необходимость значительного расширения и углубления научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в этом направлении. Первоочередными задачами таких работ должны быть: установление физико-химических констант и диаграмм состояния р-м, их сплавов и соединений, установление влияния р-м и иттрия на структуру и свойства сплавов на всех оснoвах, выявление наиболее эффективного применения р-м в производстве чугуна, стали, цветных, легких сплавов.

Литература

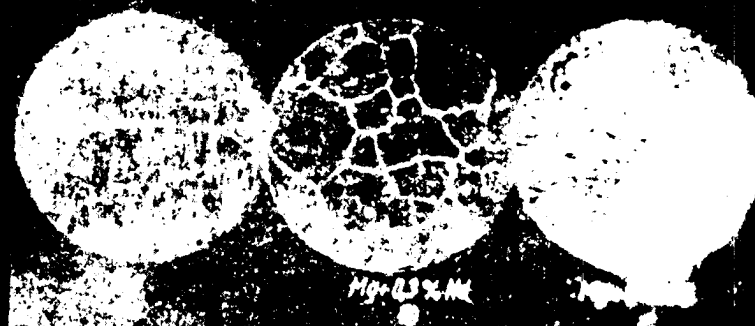
- 1 Сб. «Сплавы редких металлов», Металлургиздат, 1960.
- 2 Сб. «Редкоземельные элементы», Изд. АН СССР, 1958.
- 3 Савицкий Е. М., Редкие металлы и сплавы. Дом техники, 1959.
- 4 Зеленин А. Н., Металлургия редкоземельных металлов тория и урана, Металлургиздат, 1960.
- 5 Трифионов А. Н., Редкоземельные элементы. Изд. АН СССР, 1960.
- 6 Сб. «Свойства и применение редкоземельных металлов», 1960.
- 7 Савицкий Е. М., Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов, Изд. АН СССР, 1957.
- 8 Степанов И. С., Редкие металлы — материалы новейшей техники, ЦИИИ, 1956.
- 9 Милованов Г. Н., Редкоземельные элементы. Перечень освоенных и возможных областей применения, ВИНТИ, 1960.
- 10 Савицкий Е. М., «Изв. АН СССР», ОТН, № 5, 1960.
- 11 Сб. «Проблемы современной металлургии» № 2, 1960.
- 12 Сб. «Редкоземельные металлы в сталях и сплавах», Металлургиздат, 1959.
- 13 Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., «Бюллетень обмена производственно-техническим опытом» № 6, 1959.
- 14 Савицкий Е. М., Дувсемадиев У. К., «ДАН СССР», т. 131, № 4, 1960.
- 15 Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Буров И. В., «Цветные металлы» № 1, 1960.
- 16 Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Неодим и его сплавы с алюминием, «Изв. АН СССР» № 3, 1960.
- 17 Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Маркова И. А., «Журнал неорганической химии», т. V, вып. 1, 1960.
- 18 Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Буров И. В., «Журнал неорганической химии», т. IV, вып. 6, 1959.
- 19 Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., «Цветные металлы» № 1, 1960.
- 20 Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Редкие металлы в легких сплавах, «Бюллетень обмена производственно-техническим опытом» № 2, Дом техники, 1959.
- 21 Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Холопов А. В., «Журнал неорганической химии», т. IV, № 2, 1959.
- 22 Савицкий Е. М., «Журнал Научно-технического общества СССР» № 3, 1960.
- 23 Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Применение первого модификатора для получения высокопрочного чугуна, «Бюллетень ГНТК СССР» № 4, 1960.
- 24 Сб. «Производство отливок из чугуна, модифицированного сплавами церия», ЦИИТИМАН, 1961.
- 25 Сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов», вып. II, Атомиздат, 1960.
- 26 Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Маркова И. А., «Журнал неорганической химии» № 9, 1958.
- 27 Сб. «Применение титана и его сплавов», Оборонгиз, 1961.
- 28 Савицкий Е. М., «Вестник АН СССР» № 6, 1960.
- 29 Савицкий Е. М. и др., Применение церия для получения высокопрочного чугуна, Центральный институт технико-экономической информации, Летнее производство, вып. 24, 1960.



Фиг. 2. Микроструктура литого чугуна. $\times 2000$:
 а — серый чугун; б — чугун, модифицированный магнием; в — чугун, модифицированный лигатурой ферросилий—магний.



Фиг. 3. Диаграмма состояния и микроструктура сплавов Mg-Nd.
 а — диаграмма состояния; б — твердого раствора в магнии (0,3% Nd); в — смесь кристаллов с 3% Nd (смесь кристаллов и эвтектики).



Constitutional Diagram of the Alloy
System Titanium-Scandium

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ

В выпуске 5 тома VI на стр. 1254 в статье Е. М. Савицкого, Г. Г. Бурханова «Диаграмма состояния сплавов системы титан — скандий» по виньетке допущено искажение текста.

Первые 23 строки следует читать так:

«Можно предполагать, что по аналогии с большинством других редкоземельных металлов высокотемпературная β -модификация скандия имеет объемно-центрированную кубическую решетку [6]. Однако высокая температура, при которой существует β модификация скандия, пока не дает возможности прямым рентгеновским путем определить ее кристаллическую структуру.

Диаграмма состояния системы Ti — Sc, построенная на совокупности методов термического, рентгеновского, микроскопического анализа и измерений твердости, представлена на рис. 1. Титан, как известно, аморфен. Низкотемпературные модификации титана и скандия изоморфны.

Дифференциальный термический анализ (термограммы некоторых сплавов приведены на рис. 2) показал, что добавка скандия к титану незначительно изменяет температуру его полиморфного α - β превращения. При 900° протекает перитектичная реакция $\beta_1 + \alpha \rightarrow \alpha_2$ (рис. 1).

Л. М. ГАВНИКОВ, ДР. СЕВЕРХАНОВ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ТИТАН — СКАНДИЙ

В настоящее время редкоземельные металлы находят все более широкое применение в материалах новой техники. Начиная также использоваться аналоги редкоземельных металлов — иттрий и скандий. В связи с этим исследованию физико-химического взаимодействия редкоземельных металлов, а также иттрия и скандия с металлами, являющимися основой многих промышленных сплавов, в частности с титаном, приобретает непосредственный интерес. Данные о сплавах титана с лантаном, церием, неодимом, иттрием опубликованы нами ранее [1—3].

В данной работе диаграмма состояния сплавов $Ti - Sc$ исследовалась впервые. В работе использовались водородный титан чистоты 99,7% и скандий чистоты 98%. Основную долю примесей в скандии составляли: иттрий и другие редкоземельные металлы — 2,5%, тантал — 1%, молибден — 0,2%.

Сплавы $Ti - Sc$ выплавлялись в дуговой печи с вольфрамовым электродом в атмосфере гелия, который подвергался предварительной очистке. Были приготовлены сплавы следующих составов: $Ti - 1,0\% Sc$, $Ti - 2,0\% Sc$, $Ti - 5\% Sc$, $Ti - 10\% Sc$, $Ti - 40\% Sc$, $Ti - 60\% Sc$, $Ti - 80\% Sc$, $Ti - 90\% Sc$, $Ti - 95\% Sc$, $Ti - 98\% Sc$. По литературным данным, α -скандий, как и α -титан, имеет гексагональную плотноупакованную решетку ($a = 3,33 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 5,23 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c/a = 1,585$), а β -скандий — градиентрированную кубическую решетку ($a = 4,532 \pm 0,005 \text{ \AA}$) [4]. Разница в атомных радиусах титана и скандия составляет $\sim 10\%$. Вопрос о высокотемпературной модификации скандия не выяснен до конца.

В одной из последних работ по скандию [5] утверждалось, что полиморфизм отсутствует у скандия. Исследование проводилось рентгеновским методом до 1000° . Приведенный же нами на микрообъемах дифференциальный термический анализ показал наличие полиморфного превращения у скандия при 1450° .

Можно предполагать, что по аналогии с большим на квадратичных редкосельных металлов высокотемпературная β -модификация скандия, от объемноцентрированной кубической решетки [6]. Однако высокая температура при которой существует β -модификация скандия, пока не дает возможности выявить, рентгеновыми путем она имеет ли кристаллическую структуру амма.

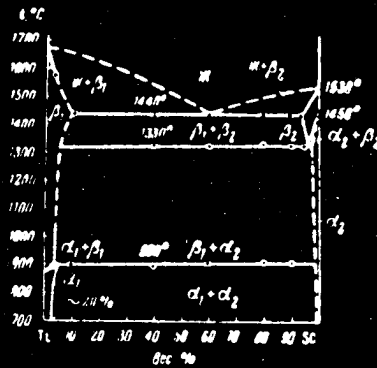


Рис. 1. Диаграмма состояния сплавов системы Ti — Sc

Диаграмма состояния системы Ti — Sc построена по совокупности методов термического, рентгеновского, микроскопического анализа и измерения твердости, представлена на рис. 1. Титан, как известно, диморфен. Низкотемпературная модификация титана и скандия ферритична.

Дифференциальный термический анализ термограммы некоторых сплавов приведен на рис. 2) показал, что добавки скандия к титану незначительно повышают температуру его полиморфного α - β -превращения. При 1440° протекает перитектичная реакция $\beta_1 + \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ (рис. 1).

Добавки титана и скандия вызывают резкое понижение температуры полиморфного превращения скандия. При 1330° происходит эвтектичный распад $\beta_2 \rightarrow \alpha_2 + \alpha_1$.

Термическим анализом установлено также, что добавки титана к скандию и скандия к титану вызывают понижение температуры плавления Ti — Sc сплавов. При 1440° происходит эвтектическая кристаллизация.

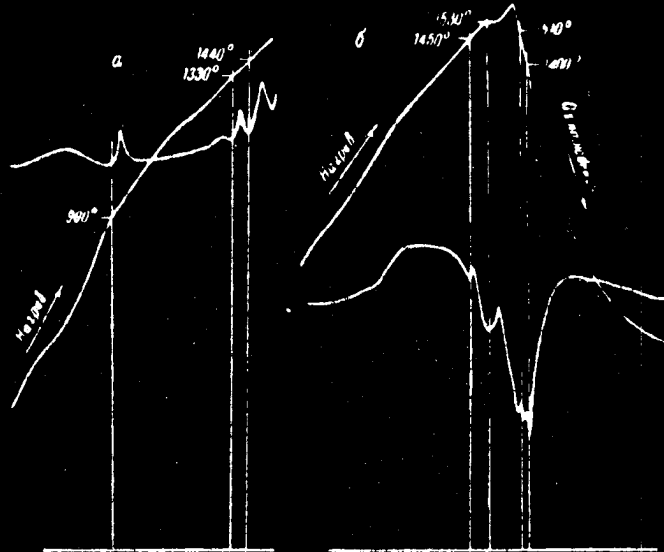


Рис. 2. Термограммы некоторых сплавов системы Ti — Sc: а — Ti + 60% Sc; б — скандий

Рентгеноструктурный анализ отожженных сплавов показал, что сплавы в двух фазной области при температурах до 900° состоят из фаз, представляющих твердые растворы скандия в β -титане и титана в β -скандии. Металлические соединения в системе сплавов Ti — Sc не образуются.

Микроскопический анализ

Микроскопический фазовый анализ сплавов Ti — Se во-во затвердевших сплавов проводился только с титановой стороны. На образцах, закаленных с 700°, обнаружена область твердых растворов на основе α -титана. При содержании скандия в сплаве больше 2 вес. % появляется вторая фаза на основе скандия. На существенное ограничение растворимости со стороны скандия в системе Ti — Se указывает непрерывное изменение (снижение) температур плавления и полиморфного превращения сплавов с увеличением содержания титана.

Твердость отожженных сплавов резко повышается в области твердых растворов и изменяется приблизительно по закону аддитивности в двухфазной области. Место места корреляция хода твердости с установленным типом диаграмм соответствия.

ВЫВОДЫ

1. Титан и скандий неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии. При 1440° происходит эвтектическая кристаллизация сплавов.
 2. С титановой стороны диаграмма состояния Ti — Se аналогична диаграммам состояния титана с другими редкоземельными металлами, т. е. добавки скандия в титан вызывают понижение температуры плавления и небольшое повышение (до 50°) температуры полиморфного превращения титана. Скандий, как и другие редкоземельные металлы, является по отношению к титану α -стабилизатором.
 3. Растворимость скандия в α -титане при 700° ~ 2 вес. %.
 4. Добавки титана к скандию вызывают понижение температуры полиморфного превращения скандия данной чистоты с 1450 до 1330°.
 5. Изучение диаграмм состояния сплавов системы Ti — Se показало, что, несмотря на изоморфность кристаллических решеток и небольшую разницу в атомных объемах, компоненты не образуют непрерывного ряда твердых растворов ни в одной из модификаций. Подобие кристаллических решеток и благоприятный размерный фактор является необходимым, но недостаточным условием для образования неограниченных твердых растворов.
- Очевидно, наряду с этими критериями решающую роль играет электростриктельность компонентов, т. е. величина, количественно характеризующая способность атомов к присоединению и отдаче электронов.
- Разница в электростриктельности компонентов для систем Ti — Se составляет ~0,35. Таким образом, в системе Ti — Se фактор электростриктельности неблагоприятен для образования непрерывного ряда твердых растворов.

Литература

1. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Ж. неорганической химии, 2, 2609 (1957).
2. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Бюллетень по обмену производственными материалами, № 6, 1959.
3. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Ж. неорганической химии, 5, 751 (1960).
4. Л. Н. Комиссарова. Сб. переводов «Скандий». Вступительная статья. М. Л., 1958.
5. F. H. Spedding, A. H. Daane, G. Wakefield, D. H. Dennis. Institute for Atomic Research and Department of Chemistry Iowa State University of Science and Technology, Ames Iowa. Contribution № 783, Work was performed in the Ames Laboratory of the U. S. Atomic Energy Commission.
6. Е. М. Савицкий. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. Изд-во АН СССР, 1957.

Поступила в редакцию
28 ноября 1960 г.

Constitutional Diagram of the Alloy System Chromium-Yttrium

1252

Краткие сообщения

В. Ф. ТЕРЕХОВА, Н. А. МАРКОВА, Е. М. САВИЦКИЙ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ХРОМ — ИТТРИЙ

За последнее время в литературе все чаще стали появляться работы по влиянию влияния различных элементов на пластичность хрома. Большой интерес представляют в этом отношении редкоземельные металлы и особенно их аналог иттрий. По литературным данным, растворимость иттрия в твердом хrome не превышает 0,1 вес. % Y [1].

Нами была проведена работа по выяснению физико-химического взаимодействия хрома с иттрием, установлению диаграммы состояния сплавов системы хром — иттрий и исследованию влияния иттрия на прочность и пластичность хрома. Данная работа является продолжением наших исследований по свойствам хрома и его сплавов с редкоземельными металлами [2—5].

В качестве исходных материалов для приготовления сплавов были использованы электролитический хром чистотой 99,5% и металлический иттрий чистотой 97% (основные примеси — тантал, железо и редкоземельные металлы).

Сплавы готовились в вакуумной печи в атмосфере очиленного азота. В качестве геттера использовался магний.

Для установления диаграммы состояния было выпущено 23 сплава, содержащих — 0,1; 0,3; 0,5; 1; 3; 5; 10; 20; 30; 50; 70; 80; 95; 99; 99,5; 99,6 вес. % Y.

Химический анализ показал отклонение состава от стехиометрии сплавов не превышало 10—15%.

Для микроструктурного анализа шлифы, приготовленные на шлифовальном станке из хрома, подвергались электролитическому травлению в 12—15% раствора азотной кислоты.

Микроструктурный анализ проводился на литых и отожженных образцах. Отожгались образцы в вакуумных двойных кварцевых ампулах при температуре 1100° в течение 10 часов.

В результате микроструктурного анализа установлено, что в сплавах с содержанием иттрия до 1,4 вес. % Y сплавы имеют двойную структуру. Вторая фаза имеет вид как мелких точек, так и более крупных включений.

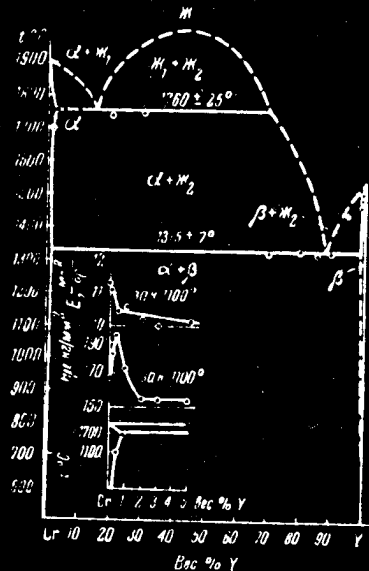


Рис. 2. Диаграмма состояния системы хром — иттрий

по границам зерен, так и по волю зерна. Отожг сплавов при температуре 1100° в течение 10 часов. В системе обнаружено наличие несовместности хрома и иттрия в твердом состоянии в интервале от 15 до 70 вес. % Y при температуре 1315 ± 7° (рис. 1, а).

Наличие расслоения в жидком состоянии в сплавах представлено на рис. 1, б. Иттрий с хромом при 1315 ± 7° образует эвтектику, содержащую ~13 вес. % Cr (рис. 1, в).

Определение линии солидус сплавов хром — иттрий проводилось капиллярным методом в атмосфере гелия. В образцах высверливалось отверстие диаметром 0,5 мм и глубиной 3—4 мм. Нагрев образцов производился непосредственным пропусканием тока через образец. Температура нагрева образцов определялась по показаниям пирометра. За температуру солидус принималась температура, при которой появилась капля, отмечаемой по резкому потемнению отверстия.

Трудность калибровки пирометра осуществлялась также в атмосфере гелия по черным металлам: никель — 1450°, цирконий — 1830°, родий — 1900°.

Для установления линии ограниченной растворимости иттрия в твердом хrome был использован метод закалки с разных температур (1100; 1500; 1700°) с последующим измерением микротвердости и т. д. с. в паре с медью.

Закалка с 1100° производилась в вакуумированной кварцевой ампуле в воде. Закалка с 1500 и 1700° производилась при 1100° в течение 100 час.

Перед закалкой образцы выдерживались на специально сконструированном устройстве в атмосфере гелия. Нагрев образцов производился непосредственным пропусканием тока через образец.

т. В. Ф. Тереховой, Н. А. Маржона и Е. М. Свицкого



1. Микроструктуры литых сплавов хром-ниобий, 200:
0,18 вес. % Nb — Cr — 0,71 вес. % Nb; а — Cr — 20,95 вес. % Nb,
б — Cr — 81,62 вес. % Nb

анном т... через образец. При достижении требуемой температуры образцы задала
масляни... ванну.

По м... фотографией закаленных образцов и по данным измерения микротвер-
сти м... с можно считать, что предел растворимости иттрия в твердом хроме
составляет около 0,5 вес. % Y, а при 1700° около 1 вес. % Y (рис. 2).

И... т-ков микротвердости и т. э. д. с. закаленных в разных температур об-
азцов... что в области появления второй фазы резко меняется ход кривых (рис. 2).
... точнее точной величины растворимости хрома в твердом иттрии было самым
ано... случае с некоторыми трудностями, так как исходный иттрий содержит
кол... ниссей, которые в виде второй фазы выделяются в основном по границам

ерем... жский анализ (с порошка металлов и сплавов, экспозиция 24 часа, на
седн... чении), проведенный на чистом хроме и иттрии, а также сплавах, содержа-
диз... вес. % Y, подтвердил отсутствие химических соединений в системе.

шва... стью данной диаграммы состояния является более узкая область, несмо-
кал... сравнению с диаграммами хром — лантан, хром — церий и более уз-
стой... существования твердых растворов.

шас... ено, что добавки иттрия в хром до 2 вес. % улучшают коррозионную
буду... ма при повышенных температурах (до 1200°) и несколько увеличивают
хрома

ны по исследованию влияния иттрия на прочность и пластичность хрома
ны позднее.

Литература

1. Д... лдия, В. П. Калкина, Д. А. Мамгерти. Проблемы совре-
металлургии, № 2, 96 (1960).
2. Р... ницкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Докл. АН СССР,
(1958).
3. Р... ницкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Ж. неорган. химии,
1959).
4. Р... ницкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Исследования по
отным сплавам. Изд-во АН СССР, 1959, т. 2.
5. Р... ницкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Ж. неорган. хи-
54 (1960).

Поступила в редакцию
9 ноября 1960 г.

Constitutional Diagram of the System Ruthenium-Chromium

196

Краткие сообщения

Е. М. САВОНКИН, В. Ф. ЗЕРГОВА, И. А. БИРЯН

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ РУТЕНИЙ-ХРОМ

Диаграмма состояния системы хром-рутений была построена с помощью физико-химической и металлографической систем элементов. Это исследование представляло интерес в том, что в работе [1] имеется указание о благоприятном влиянии рутения на температуру перехода хрома из хрупкого в пластичное состояние. Данная работа является продолжением наших исследований по влиянию легирующего элемента в бинарных системах на хром [2-4].

В литературе имеются указания о существовании в этой системе 3 химических соединений: α-фаза состава Cr₂Ni, фазы Cr₃Ni, кристаллизующейся по типу Fe₃W и γ-фаза с неизвестной решеткой состава Cr₃Ni [5]. В работе [6] даны некоторые параметры α-фазы, ее растворимость хрома в рутении больше 50 ат. %, в рутении в хроме ≈ 26 ат. % [6].

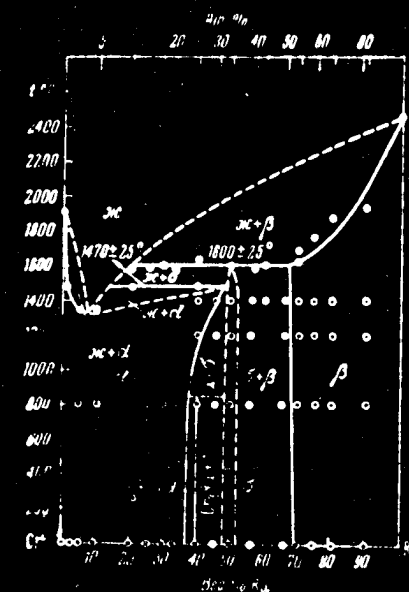


ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ХРОМ-РУТЕНИЙ

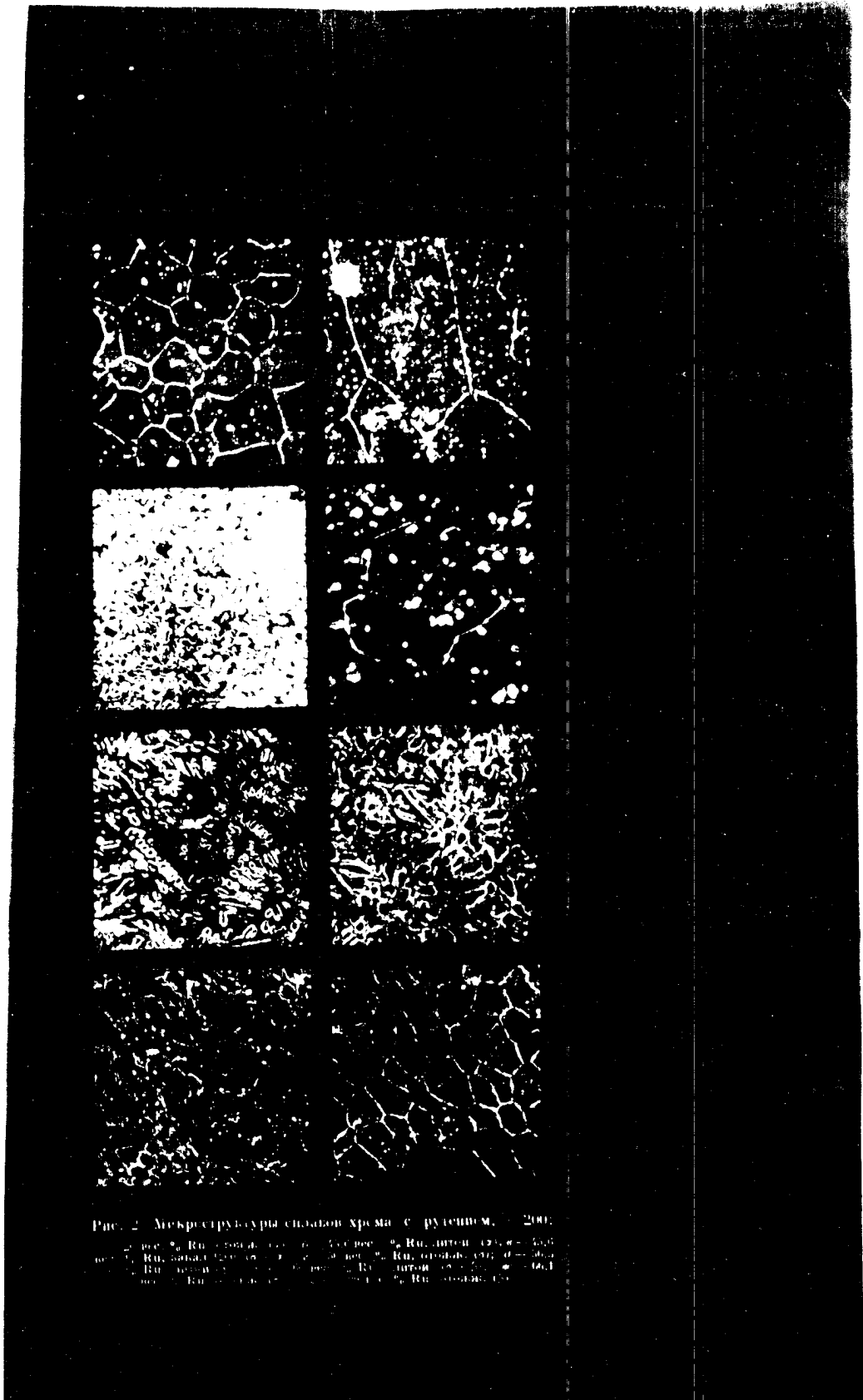
Диаграмма состояния системы хром-рутений была нами построена во всем интервале концентраций. Для приготовления сплавов металлических материалами, а также электролитический хром и порошок рутения чистоты 99,8%. Плавка сплавов производилась в дуговой печи с переключаемым водяным охлаждением электродов на медном водоохлаждаемом воду в атмосфере очищенного гелия. Для равномерного распределения компонентов сплавы перемешивались три раза. Состав сплавов проверялся контрольным анализом. Угар оказался незначительным, его удаление температур плавления производилось капельным методом в атмосфере аргона. Для проведения фазового анализа сплавы подвергались ступенчатому охлаждению в вакуумном режиме: 1100, 1000, 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, 100, 0°C. Для охлаждения вместе с печью. Для анализа сплавы выдерживались 20 час при 1200, 20 час при 1000 и 48 час при 800 в вакууме в кварцевых ампулах с прокладкой кварца и холодной водой. Интервала 1200 нанесена на диаграмму условно и соответствует температуре плавления, которую можно считать закаливанием.

с температурой, близких к температурам плавления, в условиях охлаждения сплавов на воду в дуговой печи. Рентгеновское исследование проводилось с помощью дифрактометра. Шкала для микроструктурного анализа построена с помощью электронного микроскопа в 12,5-кратном режиме ПС. Термодифференциальный анализ проводился на приборе Вика-река с нагрузкой 100 г, в качестве индикатора в структурных составляющих проводился на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г. Интервалы температурных исследований в работе даны при температуре 10°.

В результате проведенной работы, проведенной различными методами физико-химического анализа, определены температуры плавления, металлографический и рентгеновский анализ, а также некоторые свойства металлов и термодифференциальный анализ. Диаграмма состояния системы хром-рутений (рис. 1). Микроструктурный анализ и исследование различных видов термической обработки представлено в работе [7].

Диаграмма состояния системы хром-рутений является диаграммой с перекрестными фазами. В области 0-10% Cr при 1400°C и 10% Cr при 1800°C и 45% Cr при 1800°C. В области 0-10% Cr при 1400°C и 10% Cr при 1800°C и 45% Cr при 1800°C.

В системе образуются области твердых растворов рутения в хроме и хрома в рутении. При температуре 1200°C и выше в сплавах с содержанием рутения до 10% Cr. При температуре 1200°C и выше в сплавах с содержанием рутения до 10% Cr.



Краткие сообщения

турного анализа, сплавы \approx до 42 вес. % Ni обладают однофазной гранецентрической структурой твердого раствора как в атом, так и в отожженном состоянии (рис. 2, б). Сплавы с 45,8 вес. % Ni, будучи в атом состоянии однофазным твердым раствором (рис. 2, б), в закаленном и отожженном состоянии становятся двухфазными (рис. 2, в).

Твердость сплавов в области твердого раствора возрастает по мере увеличения содержания рутения от 150 кг/мм² (чистый хром) до 300 кг/мм² для сплава с 40 вес. % Ni в отожженном состоянии. Температура начала плавления сплавов в области твердого раствора повышается от 1800° для чистого хрома до 1345° для сплава с 40 вес. % рутения порядка 10 вес. %. Первичные кристаллы σ -фазы образуются или непосредственно из расплава или по перитектической реакции $\alpha + \sigma \rightarrow \beta$ при 1470°. При дальнейшем увеличении содержания рутения появляется вторая фаза σ' (рис. 2, в). Твердость в этой двухфазной области резко возрастает. σ -фаза (Cr₃Ni₃) образуется по перитектической реакции при 1600° из расплава и твердого раствора хрома в рутении (рис. 2, в). σ -фаза образуется в очень узком интервале гомогенности (4-5 вес. % Ni). Параметры решетки σ -фазы, полученные нами: $a = 9,10 \text{ \AA}$, $c = 4,66 \text{ \AA}$, $d = 0,51 \text{ \AA}$. Твердость сплава с 50 вес. % Ni (34 ат. %) закаленного σ -фазой, повышается и в телах (80-100) кг/мм², а микротвердость 1200 кг/мм². Сплав этого состава очень прочен.

Между областью существования σ -фазы и областью твердого раствора рутения существует область двухфазных сплавов $\sigma + \beta$. Микроструктура этой области представлена на рис. 2, д, е, ж, где ясно видны выделенные из расплава крупные кристаллы твердого раствора хрома в рутении, окруженные σ -фазой. Содержание хрома в рутении не превышает 30 вес. % хрома и не изменяется с повышением температуры. На рис. 2, е представлена микроструктура сплава с 50 вес. % Ni. Твердость сплавов этих областей повышается от 970 кг/мм² для σ -фазы до 2350 кг/мм² для сплава состава 70 вес. % Ni и далее до 300 кг/мм² для чистого рутения. Данные рис. 1, б с хорошо согласуются с ходом свойств твердости, микротвердости и микроструктурами сплавов в отожженном состоянии.

Литература

1. Е. П. Абрахамсон, Н. П. Грант. Проблемы современной металлургии, № 2, 127 (1959).
2. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Исследования по жаропрочным сплавам. Изд-во АН СССР, 1959.
3. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Ж. неорганической химии, 4, 435 (1959).
4. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, А. В. Холопов. Ж. неорганической химии, 5, 754 (1960).
5. Е. Рауб, Р. Малер. Проблемы современной металлургии, № 2, 127 (1959).
6. P. Greenfield, P. Beck. J. Metals, February, 1956.

Поступила в редакцию 10 февраля 1961 г.

Constitutional Diagram of the System
Aluminum-Rhenium

Е. М. САВИЦКИЙ, М. А. ТЫЛКИНА, В. Б. ПОВАРОВ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ — РЕНИЙ

В работе впервые построена диаграмма состояния системы алюминий — рений (рис. 1) методами физико-химического анализа (определение температур плавления, термической, микроскопический и рентгеновский анализы, измерение твердости сплавов и микротвердости структурных составляющих).

По сплавам этой системы в литературе данные отсутствуют. Однако после окончания работы была опубликована работа [1], в которой сообщалось о существовании соединения $AlRe$ со структурой типа $CsCl$, $a = 2,88 \text{ \AA}$.

Для приготовления сплавов использовался рений чистотой 99,8% и алюминий марки АВ — 000 (99,9% алюминия).

Построение диаграммы состояния алюминия с тугоплавкими металлами представляет значительные трудности вследствие большой разницы их удельного веса ($Al = 2,7$; $Re = 21,02$), температур плавления ($Al = 660^\circ$; $Re = 3170^\circ$) и кипения ($Al = 2060^\circ$; $Re = 3870^\circ$). Поэтому до настоящего времени построение диаграмм состояния алюминия с такими тугоплавкими металлами, как вольфрам и молибден, проводилось в основном на сплавах, приготовленных металлургическим методом. В нашей работе была разработана методика сплавления алюминия с рением.

Сплавы с содержанием рения 13,6—86,3% * приготавливались непосредственно

* Далее в тексте состав дается в весовых процентах.

алюминия и рений сплавленном в дуговой печи на медном водоохлаждаемом аноде фторным перекисным электродом в атмосфере аргона при давлении 400 мм рт. ст. Для достижения однородности сплавы переплавлялись 4-5 раз. Сплавы с содержанием 0-6% рения плавилась из алюминия и легатуры с 37% рения в индукционной печи под слоем флюса NaCl в корундовых тиглях. Сплавы с 88,5-99,6% рения плавилась из рения и легатуры с 74,5% рения в дуговой печи [2]. Состав сплавов определялся методами химического анализа и контрольного расплавления слитков. Определения температуры плавления сплавов с 74,5-99,6% рения проводилась оптически с помощью оптического пирометра [3].

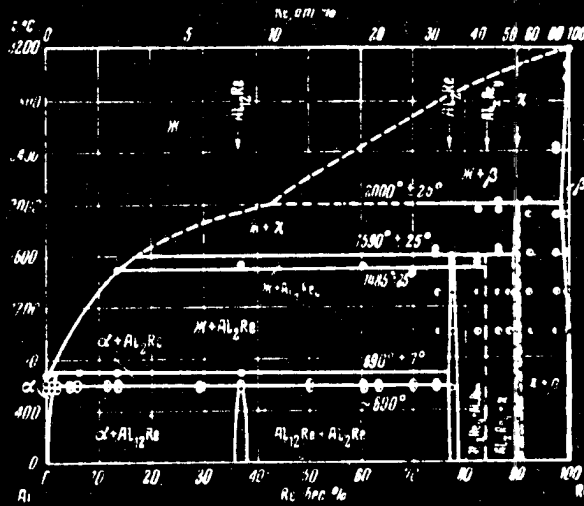


Рис. 1. Диаграмма состояния системы алюминий — рений

Химический анализ сплавов, богатых алюминием, проводился на специальной установке с помощью термопары при нагреве и охлаждении на пирометре Курдюмова. Испытания на твердость проводились высокотемпературной термопарой W-3% Re/W-15% Re. Термический анализ проводился на кусочках литых сплавов весом 0,1-0,3 г. Исследуемый образец помещался между электродами спая рабочей термопары и помещался в вакуумную печь с вольфрамовым нагревателем. Спай дифференциальной термопары находился в непосредственной близости от спая рабочей термопары. Запись проводилась в вакуумной камере.

Из-за большой разницы температур плавления сплавов рений и алюминиевой стороны фазовой диаграммы (Al — 660°; Re — 3170°) отжига сплавов проводился при различных температурах для каждой группы сплавов. Сплавы с 0-82,5% рения отжигались при 700° 500 часов в эвакуированных кварцевых ампулах, сплавы с 74,5-88,5% рения отжигались при 1000° 100 часов в эвакуированных кварцевых ампулах, сплавы с 88,5-99,6% рения отжигались при 1600° 1,5 часа в высоковакуумной печи с вольфрамовым нагревателем в вакууме порядка 10⁻⁴ мм рт. ст.

Шлифы сплавов с 0-2,0% рения приготавливались электрополировкой в растворе: 100 см³ H₂SO₄ (γ = 1,84), 250 см³ H₃PO₄ (γ = 1,63), 48 г CrO₃, 44 см³ H₂O при температуре 70°, плотности тока 0,5 а/см², напряжении 10-20 в, в течение 5-8 мин. Шлифы сплавов с 5-60% рения в литом состоянии фотографировались в негравированном виде сразу после выдержки на окиси хрома. Остальные сплавы после полировки окиси хрома травилась 3% раствором азотной кислоты или смесью соляной и азотной.

Из-за значительной разницы в твердости сплавов на всем интервале концентраций рения измерения проводились несколькими методами. Твердость литых сплавов с 0-60% рения измерялась на приборе Бриггса шариком диаметром 2,5 мм с нагрузкой 31,25 кг. Твердость сплавов рений стороны измерялась на приборе Виккерса алмазной пирамидкой с нагрузкой 10 кг. Твердость сплавов в области образования химических соединений измерялась на приборе НМТ-3 алмазной пирамидкой при нагрузке 20 и 50 г. В результате проведенного исследования построена диаграмма состояния системы алюминий — рений (рис. 1), являющаяся диаграммой перитектического типа. Некотор-

* Данное исследование сплавов и расшифровка соединений выполнены И. В. Бриггсом и Ю. В. Кузьмой.



Рис. 2. Микроструктуры сплавов системы алюминий - рений
а - Al - 4,5 вес. % Re, литой (2), $\times 200$; б - Al - 4,5 вес. % Re, литой (2)
 $\times 500$; в - то же, что и а, отжиг 570, 500 час. (3 + Al₂Re), $\times 500$; г - Al - 8 вес.
литой (2), $\times 200$; д - Al - 8 вес. % Re, отжиг 570, 500 час. (3 + Al₂Re), $\times 200$; е - Al - 8 вес. % Re, отжиг 570, 500 час. (3 + Al₂Re), $\times 500$; ж - Al - 15 вес. % Re, отжиг 570, 500 час. (3 + Al₂Re), $\times 200$; з - Al - 15 вес. % Re, отжиг 570, 500 час. (3 + Al₂Re), $\times 500$; и - Al - 15 вес. % Re, отжиг 1000, 1,5 час. (3 + Al₂Re), $\times 200$; л - Al - 15 вес. % Re, отжиг 1000, 1,5 час. (3 + Al₂Re), $\times 500$.

типичные микроструктуры сплавов этой системы литых и в охлажденном состоянии представлены на рис. 2. Изотермы 620° для сплавов с 0—74,5% рения и 1900° для сплавов с 92,6% рения нанесены на диаграмму состояния условно и соответствуют фазовому составу литых сплавов, которые можно считать закаленными с температурой охлаждения.

В системе имеет место неограниченная растворимость компонентов друг в друге в жидком состоянии.

В системе образуются четыре металлических соединения χ -фаза, Al_2Re , Al_3Re и $Al_{12}Re$.

χ -фаза образуется по перитектической реакции $\lambda + \beta \rightleftharpoons \chi$ (где β — твердый раствор алюминия) при $2000 \pm 25^\circ$ и при ~90% вес. рения.

Al_2Re образуется по перитектической реакции $\lambda + \chi \rightleftharpoons Al_2Re$ при $1590 \pm 25^\circ$ и при 45—50 ат. % рения.

Al_3Re образуется по перитектической реакции $\lambda + Al_2Re \rightleftharpoons Al_3Re$ при $1485 \pm 25^\circ$ и при 77,5 ат. % рения.

$Al_{12}Re$ образуется по перитектической реакции $\alpha + Al_3Re \rightleftharpoons Al_{12}Re$ (где α — твердый раствор на основе алюминия) при 600° и при 38,7 вес. % (7,7 ат. %) рения.

Границы областей растворимости на основе соединений не определялись.

χ -фаза с решеткой типа α -Mn образуется при ~90 вес. % рения и соответствует примерной стехиометрической формуле Al_2Re_3 . Параметры решетки составляют $a = 9,58$ Å, пространственная группа $I43m - T_d^2$ [4]. Микротвердость соединения составляет 360 кг/мм^2 . Соединение Al_2Re имеет микротвердость порядка $(100) \text{ кг/мм}^2$.

Структура соединения пока не установлена, но очевидно, оно изоструктурно Al_2W , Al_2Mo , структура которых также еще не расшифрована.

Соединение Al_3Re очень хрупкое, имеет микротвердость 360 кг/мм^2 и изоструктурно с Al_3W и Al_3Mo , имеющими кубическую структуру. Параметры решетки $a = 7,528 \pm 0,001$ Å, пространственная группа $I\bar{m}3 - T_h^2$.

Область твердых растворов рения в алюминии α достигает до 1,75 вес. % (0,3 ат. %) рения при температуре перитектики и сужается до 1,25 вес. % (0,20 ат. %) рения при 600°. Твердость твердого раствора возрастает по мере легирования его рением до 33,3 кг/мм² для сплава с 1,5% рения. Температура плавления твердых растворов рения в алюминии повышается незначительно от 600° для чистого алюминия до $890 \pm 7^\circ$ для сплава с 6% рения.

Область твердых растворов на основе рения очень узка, не превышает 0,4 вес. % (0,1 ат. %) алюминия при 1900° и сужается по мере понижения температуры плавления.

Литература

- Обговски, Naturwissenschaft, 47, 14 (1960).
 М. А. Савицкий, М. А. Тылькина, К. Б. Шварова. Отчет «Динамика состояния системы алюминий — рений» Институт металлургии, АН СССР, 1967.
 Савицкий, М. А. Тылькина, Ж. неорганической химии, 3, 815 (1959).
 Шварова, Тылькина, Ю. Б. Кузнецова, Ж. Кристаллографии, 6, № 6, (1961).

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

Поступила в редакцию
 17 февраля 1961 г.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том VI

1961

Вып. 6

Constitutional Diagram for the System
Palladium-Tungsten

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. А. ТЫЛЕНКО, В. П. ПОЛЯКОВА, В. И. САВИЦКИЙ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ — ВОЛЬФРАМ

В литературе имеются только две работы по научному фазно-химическому взаимодействию палладия с вольфрамом, в которых указывается на образование твердых растворов вольфрама в палладии до 22,6 вес. % вольфрама и на отсутствие в системе химических соединений [1, 2].

В данной работе методами фазно-химического анализа (определение температуры плавления, микроскопический и рентгеновский фазовый анализ, измерение твердости — микротвердости фаз, абсолютной термоанализирующей силой) впервые была построена диаграмма состояния системы палладий — вольфрам (рис. 1).

Исходными материалами были порошки палладия чистотой 99,9% и вольфрама чистотой 99,8%. Порошки исходных материалов в требуемых количествах смешивались, прессовались и спеклись в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) при 1500° . Выплавка сплавов по Бунзеновскому производилась в дуговой печи с вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного гелия на медном водоохлаждаемом аноде. При выплавке некоторых сплавов применялся предварительно плавленый в вакууме палладий и вольфрам марки св. ч. в виде штейнчиков, дегазированных в вакууме. Плавление этих сплавов также производилось в дуговой печи. Состав сплавов определялся индукционным весовым анализом и химическим анализом. В сплавах с содержанием вольфрама до 60 вес. % данные по химии и химическому анализу совпадают. В сплавах с большим содержанием вольфрама отмечался угар палладия.

Измерение температуры плавления проводилось капиллярным методом в вакууме с помощью оптического пирометра. Уставка и методика описаны в работе [3].

Для проведения фазового анализа сплавы отжигались при температуре 1500° в час. в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) и при 1000° в течение 400 час. в вакуумных двойных кварцевых ампулах с последующим охлаждением на воздухе. Изотерма 2000° нанесена на диаграмму условно и соответствует литым сплавам, которые можно считать замедленным с температур, близких к температурам плавления в условиях охлаждения сплитка на аноде дуговой печи.

Рентгеновское исследование проводилось на $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$ -излучении в камере типа РКД.

Для микроскопического анализа шлифы богатых палладием сплавов травнились в смеси 30 мл 50%-ной соляной кислоты, 0,5 г Cr_2O_3 , 2—3 капли перекиси водорода. Шлифы сплавов, богатых вольфрамом, травнились в смеси из двух частей 5% $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{CN})_6$ и одной части 10%-ной КОН.

Твердость измерялась на приборе Виккерса с нагрузкой 5 мн, микротвердость фаз — на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 и 20 мн.

Абсолютная т. э. д. с. измерялась на коронках, методика описана в работе [4].

В результате исследования построена диаграмма состояния системы палладий — вольфрам (рис. 1, а). На рис. 1, б, в представлены диаграммы состав — свойства (микротвердость литых (пунктир) и отожженных сплавов, твердость отожженных при 1000° сплавов). Характер изменения свойств вольфрамом подтверждает положение фазовых областей диаграммы состояния.

Некоторые характерные микроструктуры сплавов в литом состоянии и после различного вида термической обработки представлены на рис. 2. Диаграмма системы палладий — вольфрам дается диаграммой перитектического типа с двумя ограниченными твердыми растворами. Химических соединений в системе не обнаружено. Температура перитектической реакции ($\alpha + \beta \rightleftharpoons \alpha'$) $2175 \pm 25^\circ$.

Область α -твердого раствора вольфрама в палладии при температурах, близких к температуре плавления, доходит до 28 вес. (18,5 ат.%) вольфрама и уменьшается до 24 вес. (15,3 ат.%) вольфрама при понижении температуры ниже 1000° . По данным микроструктурного и рентгеновского анализа все сплавы до 23 вес. % вольфрама обладали однофазной структурой твердого раствора как в литом, так и в отожженном состоянии (рис. 2, а, б). Эти сплавы обладают структурой границентрированного куба с параметрами решетки, близкими к параметрам чистого палладия. Сплав с

25 вес. (16,2 ат.) вольфрама является однофазным твердым раствором при температурах выше 1500° (рис. 2, в). При понижении температуры имеет место амаризация фаз по границам зерен (рис. 2, д). Температура плавления α -твердого раствора в сплавах с содержанием вольфрама 25 вес. (16,2 ат.) % повышается до 1452° для сплава с содержанием вольфрама 40 ат.м. для палладия до 125 ат.м. для сплава с 25 вес. (12,6 ат.) % вольфрама (рис. 1, в). Абсолютная т. в. д. с. в области α -твердого раствора изменяется слабо с изменением содержания вольфрама и палладия. Для сплава с 7 вес. % вольфрама, кривая т. в. д. проходит через нулевую линию, достигая максимума при 15 вес. % вольфрама и затем вновь снижается в границе двухфазной области (таблица).

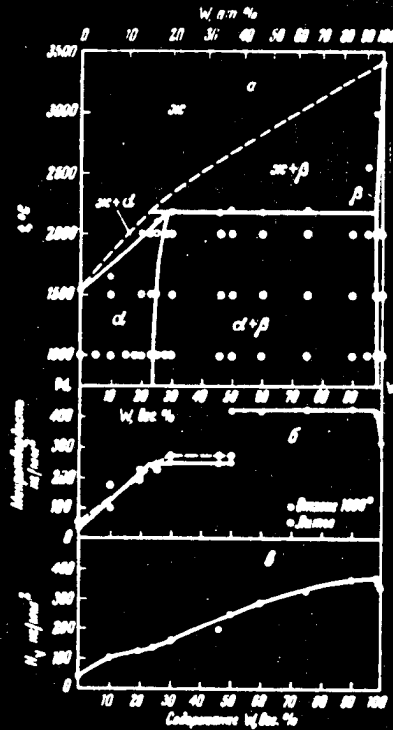


Рис. 1. Диаграмма (а—в) состояния и свойств сплавов системы палладий — вольфрам

ров на основе палладия и вольфрама. Измерения микротвердости фаз показали, что микротвердость α -твердого раствора около 220 кг/мм², β — примерно 440 кг/мм². В двухфазной области кривая абсолютной т. в. д. с. идет почти горизонтально, заметно снижаясь при переходе в область β -твердого раствора.

Сплавы этой системы в области твердых растворов вольфрама в палладии хорошо

Область однофазного β -твердого раствора на основе вольфрама ничтожно мала. При температурах близких к температуре плавления, она составляет около 2 вес. (3,04 ат.) % палладия и сжимается до 1,6 ат. (2,7 ат.) % палладия при 1500°. Сплав с содержанием 25 вес. % вольфрама в этом состоянии обнаруживает структуру однофазного твердого раствора (рис. 2, ж). После отжига с 1500 и 1000° сплавился палладием старой фазы, количество которой растет с понижением температуры (рис. 2, з). По данным рентгеновского анализа, сплавы этой области обладают кубической объемноцентрированной структурой вольфрама.

Между областями α - и β -твердых растворов лежит двухфазная область $\alpha + \beta$. Типичные микроструктуры сплавов этой области показаны на рис. 2, й, к. На структуре этих сплавов хорошо видны зернистые формы кристаллы β -твердого раствора в виде дендритов, окруженные более светлым α -твердым раствором. По мере увеличения содержания вольфрама в сплавах количество β -фазы растет, и α -твердый раствор ограничивается только узкими прослойками по границам зерен β -кристаллов (рис. 2, л). На рентгенограммах сплавов двухфазной области наблюдались лишь линии твердых растворов

Абсолютная т. в. д. с., кгс/°C

W, вес. %	W, ат. %	Отжиг 1500°	Отжиг 1000°	W, вес. %	W, ат. %	Отжиг 1500°	Отжиг 1000°
0	0	-7,01	-7,07	46,8	34,17	+1,991	+1,99
5	3,12	—	-2,83	50	36,7	+2,005	+1,951
10	6,06	—	+4,19	60	43,75	+2,068	+1,931
15	9,04	—	+10,1	75	63,75	+2,35	+1,851
20	12,66	+4,42	+4,19	98	96,36	+2,414	+1,87
25	16,2	+2,93	+2,21	98,34	97,27	+1,803	+1,583
30	19,9	+2,28	+1,91	100	100	+1,305	+0,92

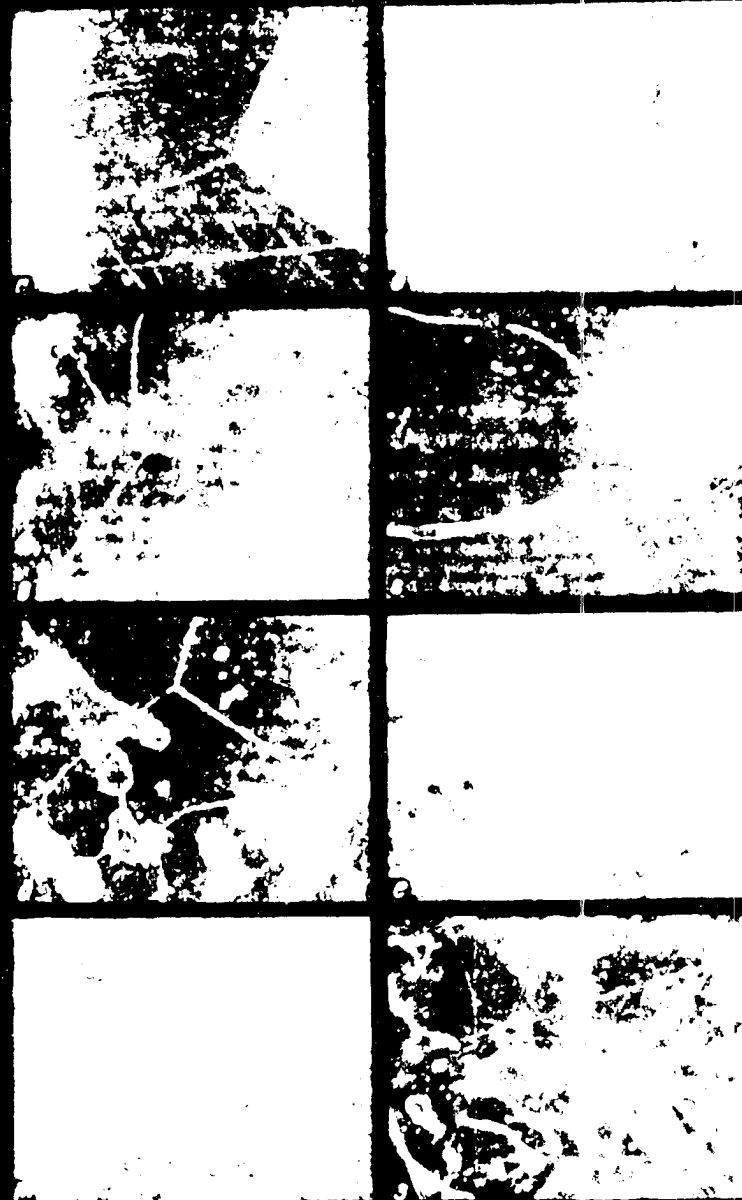


Рис. 2. Микроструктуры сплавов системы палладий — вольфрам, $\times 500$:
а — палладий, отжиг 1000° ; б — 23 вес. % вольфрама, отжиг 1000° ; в: а — 25 вес. % вольфрама, отжиг 1500° ; а, а — 25 вес. % вольфрама, отжиг 1000° ; а + б; б — 50 вес. % вольфрама, отжиг 1000° ; а + б; в — 75 вес. % вольфрама, отжиг 1200° ; а + б; ж — 50 вес. % вольфрама; литой; б; а — 50 вес. % вольфрама, отжиг 1000° ($\times 500$); а + б;

1474

Краткие сообщения

деформируется при холодной обработке и весьма перспективны для использования их в качестве потенциальноэлектрических и термоэлектрических материалов.
Авторы выражают благодарность Е. Н. Кузнецовой за проведение химического анализа сплава с помощью спектров излучения — диффузии.

Литература

1. В. А. Немков, А. А. Рудинский, Р. С. Полякова. Изв. Сибирского отделения АН СССР, 1951, № 23, 101 (1949).
2. E. Dorn, P. Walter. Helv. Phys. Acta, 1951, S. 124.
3. E. M. Савицкий, М. А. Тимкина. Ж. физ. химии, 3, 815 (1959).
4. А. А. Рудинский. Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов, Изд-во АН СССР, Москва, 1958.

Получена в редакцию
23 декабря 1960 г.

**Constitutional Diagram of the Alloy
System Magnesium-Gadolinium**

Е. М. САВИЦКИЙ, В. Ф. ТЕРЕХОВА, И. В. БУРОВ, И. С. МАКОВ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ МАГНИЙ - ГАДОЛИНИЙ

Построение диаграммы состояния системы магний - гадолиний и ее свойства сплавов этой системы является продолжением наших работ по физическому взаимодействию магния с редкоземельными металлами [1].

В данной работе сообщаются результаты исследований по построению диаграммы состояния сплавов системы магний - гадолиний. По литературным данным [2] в системе предполагается 4 соединения: Mg_2Gd , Mg_3Gd , $MgGd$, $MgGd_2$.

Диаграмма состояния была построена методами микроструктурного, термического и рентгеновского анализов, а также методом измерения твердости и микротвердости. Для приготовления сплавов использовался дистиллированный магний (99,99%) и металлический гадолиний (99,0%).

Сплавы, начиная с 30 вес. % Gd, выплавлялись в индукционной печи при давлении аргона 760 мм рт. ст. Для приготовления богатых магнием сплавов приме-

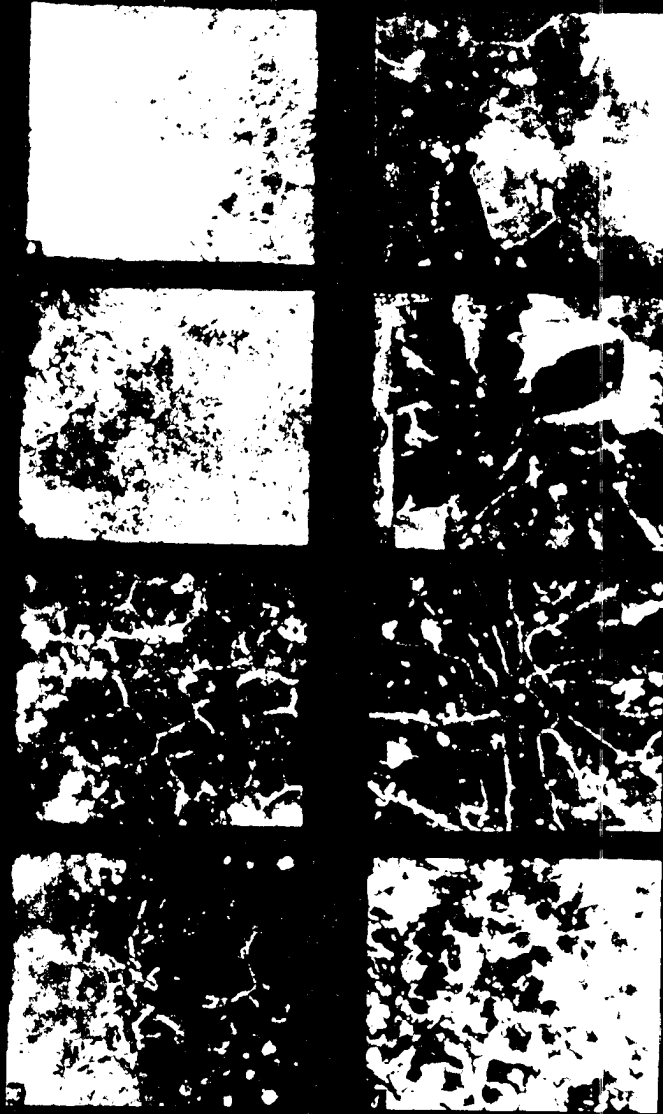


Рис. 1. Микроструктуры сплавов системы магний - гадолиний, $\times 200$:
а — Mg + 0,1% Gd; б — Mg + 5% Gd; в — Mg + 25% Gd; г — Mg + 40% Gd; д —
Mg + 42% Gd; е — Mg + 65% Gd; ж — Mg + 80% Gd; з — Mg + 90% Gd.

лиатура, содержащая ~ 40 вес. % Gd. Эти сплавы вылавливались в вакуумной печи сопротивления в корундовых тиглях под слоем флюса. Всего было проведено 23 сплава. При сравнении составов по синтезу и анализу наблюдается весьма хорошие данные результатов*. Сплавы, содержащие до 15 вес. % Gd, были проведены свободной ковкой при 400°. Все сплавы подвергались гомогенизирующему литу при температуре 500° в течение 450 час. В качестве трамвала использовался 1-3% водный раствор HNO₃.

Микроструктурный анализ полученных сплавов было установлено, что вторая фаза на богатой магний стороне выявляется, начиная с 1-1,5 вес. % Gd (рис. 1).

Методом дифференциального термического анализа, проводимого в высокотемпературной установке, было установлено, что эвтектика, содержащая ~ 28 вес. % Gd, образуется при 545 ± 7°.

Микроструктурный и рентгеновский анализ (рентгеновский анализ был проведен при участии П. И. Крипкевича) подтверждено наличие в системе 4 химических соединений: Mg₂Gd, Mg₃Gd, Mg₅Gd, Mg₇Gd. Структуру соединения Mg₅Gd (41,60 вес. % Gd) идентифицировать не удалось. Соединение Mg₃Gd (68,2 вес. % Gd) и Mg₇Gd (81,43 вес. % Gd) имеют кубическую решетку с параметрами соответственно 7,30 Å и 3,77 Å. Соединение Mg₂Gd (85,71 вес. % Gd) имеет кубическую структуру типа MgCu₂. Возможно, что

богатой гадолинием области существует соединение MgGd. Однако довольно низкая чистота исходного гадолиния не позволила обнаружить это соединение микроструктурным анализом и твердостью. Кроме того, на сплаве, содержащем 85 вес. % Gd, были обнаружены только линии гадолиния и соединения MgGd.

На диаграмме (рис. 2) показано, что соединение MgGd плавится совместно с магнием при температурах, близких к температуре плавления этого соединения (80 и 90 °C). Это дает основание предполагать, что соединение образуется по перитектической реакции, а вместо эвтектики, показанной на рис. 2, проходит эвтектическая реакция.

Именно такой тип диаграммы имеют редкоземельные металлы (лаван, церий, празеодим) с магнием. Однако для такой интерпретации экспериментальных данных необходимо рентгеновское подтверждение полиморфного превращения гадолиния.

Для определения растворимости гадолиния в твердом магнии. В работе определялась линия растворимости гадолиния в твердом магнии. Установлено, что растворимость гадолиния в магнии при эвтектической температуре составляет ~ 1-2,5 вес. %. При комнатной температуре растворимость не превышает 1-1,5 вес. % Gd.

Растворимость магния в твердом гадолинии не определялась ввиду низкой чистоты исходного металла. Построенная диаграмма состояния сплавов системы магний - гадолиний своему виду аналогична ранее исследованным диаграммам состояния магния с церием, празеодимом, неодимом и иттрием**. При добавке гадолиния происходит значительное упрочнение магния. Твердость сплава с 7 вес. % Gd составляет 57 кг/мм², но ввиду высокой стоимости гадолиния экономичнее легировать магний дефицитными редкоземельными металлами, например неодимом.

Представляют интерес магнитные свойства соединений Mg₂Gd, Mg₃Gd, Mg₅Gd, Mg₇Gd. Результаты этих исследований будут сообщены позднее.

Литература

1. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. А. Новикова. Ж. неорг. химии, 3, 2138 (1958).
2. В. Ф. Терехова, И. А. Маркова, Е. М. Савицкий. Ж. неорг. химии, 5, 235 (1960).

* Химический анализ сплавов проведен Е. Н. Кузнецовой.
 ** Основное отличие диаграммы состояния гадолиний - магний связано с полиморфностью гадолиния.

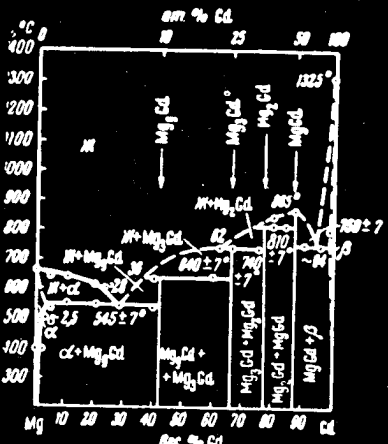


Рис. 2. Диаграмма состояния системы магний - гадолиний

3. Е. М. [unclear] [unclear]. Редкие металлы и сплавы, М., 1959.
4. F. [unclear] [unclear] - M a b n. Compt. rend., Paris, 232, 1815 (1951).
5. F. [unclear] [unclear] - M a b n. Compt. rend., Paris, 235, 352 (1952); 237, 702 (1953); Bull. Chim., 569 (1954).

Институт металлургии
А. А. Байкова
Академия наук СССР

Поступила в редакцию
28 января 1961 г.

**Constitutional Diagram of the Alloy System
Gadolinium-Iron**

174

Краткие сообщения

Е. М. САВНИЦКИЙ, В. Ф. ТЕРИХОВА, И. В. БУРОВ, О. Д. ЧИСТЯКОВ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ГАДОЛИНИЙ — ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния сплавов гадолиний — железо в литературе отсутствует; имеются указания об образовании ряда химических соединений, причем расшифрованы только структура соединения Fe_2Gd [1—3]. Сплавы системы железо — гадолиний представляют большой интерес, так как оба чистых компонента являются сильными ферромагнетиками. Изучение свойств металлического гадолиния было проведено нами ранее [4].

Исходными материалами служили дистиллированное железо (99,9%) и металлический гадолиний (99,00%). Диаграмма была построена во всем интервале концентраций с применением основных методов физико-химического анализа: термического, микроструктуры, твердости и микротвердости, фазового и рентгеновского анализа.

Все сплавы готовились в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду. Во время плавки сплавов система заключалась в очищенном гелии до давления 300—400 мм рт. ст. Вес сплавов со стороны железа не превышал 10—15 г, а со стороны гадолиния — 5—7 г. Для контроля угара элементов сплавы взвешивались до и после плавки. Химический анализ показал очень хорошее совпадение результатов по шихте и анализу.

Отжиг сплавов проводился в вакуированных кварцевых ампулах, причем сплавы со стороны железа (до 58 вес. % Gd) были отожжены при 800° в течение 50 час, а сплавы со стороны гадолиния — при 700° в течение 50 час.

На рис. 1 приведены микроструктуры сплавов в отожженном состоянии. Растворимость гадолиния в железе и железа в гадолинии не превышает 0,2—0,3 вес. % [при комнатной температуре. Сплав, содержащий 1 вес. % Gd (рис. 1, б), уже содержит большое количество второй фазы, которая является соединением $Fe_{17}Gd_2$ (24,8 вес. % Gd). При 25 вес. % Gd и 58 вес. % Gd (рис. 1, а, в) структура сплавов почти полностью однофазна, что соответствует стехиометрическому составу соединений $Fe_{17}Gd_2$ (24,8 вес. % Gd) и Fe_2Gd (58,41 вес. % Gd), соответственно. Микроструктурным анализом сплавов вблизи соединений было установлено, что однофазная структура соответствует только сплавам, отвечающим точно стехиометрическим соотношениям, так как при небольших отклонениях от этих соотношений в структуре появлялась вторая фаза. Это дает основание предполагать, что оба соединения являются дальтонидами.

Со стороны гадолиния при 12 вес. % Fe образуется эвтектика $Gd_{17}Fe + Fe_2Gd$, плавящаяся при $830 \pm 7^\circ$. На рис. 1, д показана структура полностью эвтектичного сплава. На рисунке, кроме эвтектики, хорошо видны черные окисные включения гадолиния. Структура чистого гадолиния показана на рис. 1, е. Гадолиний имеет широкую границу зерен и много посторонних включений, что говорит о недостаточной чистоте исходного металла.

Измерение твердости показало, что гадолиний незначительно упрочняет железо в области твердого раствора. В дальнейшем твердость линейно возрастает по мере увеличения количества второй фазы ($Fe_{17}Gd_2$).

Твердость сплавов со стороны гадолиния также линейно увеличивается по мере увеличения количества соединения Fe_2Gd . В интервале концентраций 15—60 вес. % сплавы оказались очень хрупкими и на них была измерена микротвердость структурных составляющих. Микротвердость соединения $Fe_{17}Gd_2$ при нагрузке 100 г на 580 кг/мм^2 , а соединения Fe_2Gd — 700 кг/мм^2 .

Термический анализ проводился на высокотемпературной установке с дифференциальной и простой записью при нагреве и охлаждении в вакууме и инертном газе. Результаты термического анализа приведены на рис. 2. Термическим анализом установлено, что оба соединения Fe_2Gd и $Fe_{17}Gd_2$ образуются по перитетическим реакциям соответственно при 1080 и $1335 \pm 10^\circ$.

В интервале концентраций 40—60 вес. % Gd на кривых нагрева и охлаждения были получены термические остановки, по которым можно было предположить наличие третьего соединения в этой системе. Однако это не подтвердилось ни микроструктурного, ни фазового рентгеновского анализом.

Рентгеновским анализом* было установлено, что соединение $Fe_{17}Gd_2$ имеет гексагональную сингонию (структурный тип Th_2Zn_{17}) с параметрами решетки $a = 8,51 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 12,464 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c/a = 1,456$. Кроме того, нами было подтверждено, что соединение Fe_2Gd имеет кубическую сингонию, структурный тип β (фаза Лавеса) с параметром решетки $a = 7,35 \text{ \AA}$ (по данным [3] $a = 7,43 \text{ \AA}$).

Дилатометрический анализ проводился на емкостном фазометре на сплавах со стороны Gd. Перед изготовлением образцов сплавы были прокованы на квадратные прутки $5 \times 5 \text{ мм}$ при 800 — 900° .

Добавки гадолиния (до 3 вес. %) немного повышают температуру полиморфного превращения α в γ . На основании этих данных установлено, что в твердом состоянии при 932° проходит перитетовидная реакция: γ ($\sim 1,5$ вес. % Gd) + $Fe_{17}Gd_2$ (24,8 вес. % Gd) $\rightarrow \alpha$ ($\sim 2,0$ вес. % Gd).

* Кристаллическая структура соединения $Fe_{17}Gd_2$ была расшифрована И. И. Шляквичем.

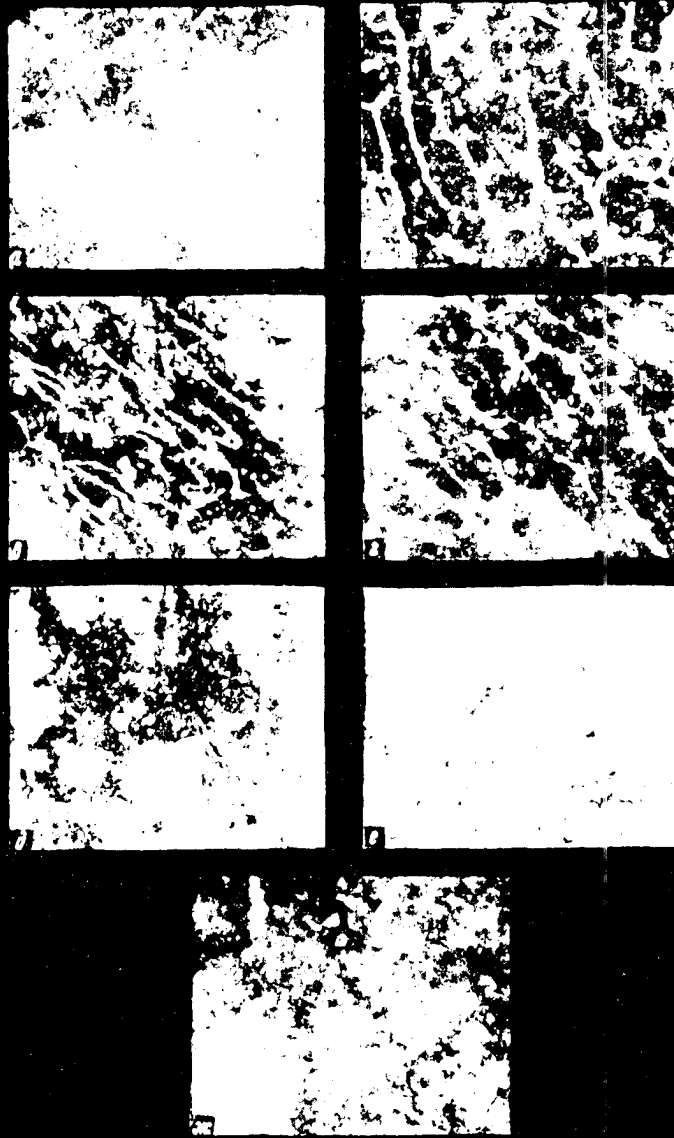


Рис. 1. Микроструктура отожженных сплавов железо — гадолиний, $\times 200$.
а — чистое железо; б — железо + 1 вес. % Gd; в — железо + 25 вес. % Gd; г — железо + 58 вес. % Gd; д — железо + 90 вес. % Gd; е — железо + 98 вес. % Gd; ж — чистый гадолиний

