

ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНХ В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

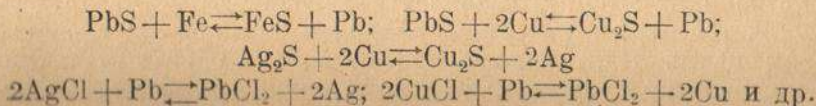
Г. Г. Уразов

Работы отдела металлических равновесий протекают в двух направлениях: по изучению металлических сплавов и исследованию реакций, имеющих место в процессе переработки руд нежелезных металлов. До настоящего времени главное внимание в работах отдела сосредоточивалось на изучении металлических сплавов, и исследованию реакций, протекающих в металлургических процессах, уделялось относительно меньшее внимание. Это обстоятельство объясняется тем, что методология исследований, общая для работ обоих направлений и покоящаяся на развиваемом акад. Н. С. Курнаковым и его школой учении о строении равновесий химической диаграммы состав-свойства, возникла на почве изучения металлических сплавов и отсюда уже переносится на более сложные объекты, каковыми являются системы, образованные металлическими соединениями.

Среди металлургических реакций, подвергающихся изучению, на первых порах было сосредоточено внимание на реакциях замещения и двойного обмена, протекающих в конденсированных системах типа $M'R'' + M'' \rightleftharpoons M''R + M'$, $R = S$ и Cl_2 и $M'S + M''Cl_2 \rightleftharpoons M''S + M'Cl_2$.

К первому типу реакций относится значительное число превращений, имеющих место при пирометаллургических способах переработки руд цветных металлов и в настоящее время остающихся почти вовсе не освещенными с теоретической стороны. Последнее же обстоятельство является насущнейшей предпосылкой как для правильного ведения процесса, так и для возможных улучшений и усовершенствований его.

В указанном направлении отделом были изучены, а также изучаются в настоящее время следующие реакции замещения:



Первая из указанных реакций является основной реакцией получения металлического свинца по способу осадительной плавки. К этому типу превращений относится и целый ряд других важных металлургических реакций, из которых укажем хотя бы на способ получения металлической сурьмы из стибнита путем плавки последнего с металлическим железом.

Вторая из изученных реакций освещает сложный процесс переработки свинцовомедных руд, являющихся у нас распространенными среди полиметаллических руд Алтая; третья реакция кладет начало систематическому изучению распределения благородных металлов между металличе-

ским и штейновым слоями. Остальные реакции, изучаемые ныне, посвящены исследованию вопроса вытеснения одного металла другим из их хлоридов. Изучение последних реакций приобретает в настоящее время большой практический интерес в связи с разрабатываемыми вопросами по применению газообразного хлора для переработки руд цветных металлов методом хлорирования.

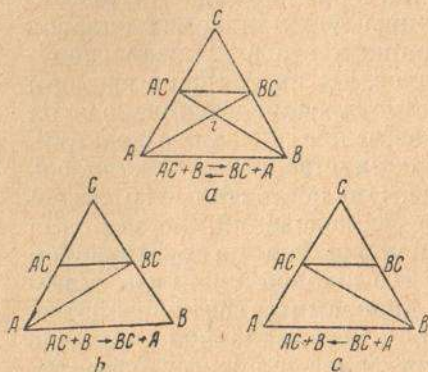


Рис. 1. Рациональное деление диаграммы плавкости тройных систем при реакциях замещения

ским и штейновым слоями. Остальные реакции изучаются методами термического анализа и микроструктуры, являющимися одними из основных методов физико-химического анализа и, как показали результаты произведенных исследований, дающими наиболее наглядное и полное представление о процессах, протекающих в металлургических печах и аппаратах.

Все реакции замещения относятся к химическим превращениям, протекающим в тройных системах, которые характеризуются вполне определенными общими чертами, а именно: во всякой тройной системе, где два компонента (А и В) образуют с третьим компонентом (С) химические соединения (АС и ВС), должна протекать реакция $AC + B \rightleftharpoons BC + A$. Геометрическим образом реакции замещения, как легко видеть из рис. 1а, является трапеция (А, АС, ВС, В) с ее обеими диагоналями, пересекающимися в точке *r*. Точка *r*, представляющая пересечение двух прямых, по концам которых расположены вещества А, ВС, АС, В, является геометрическим символом химической реакции замещения. Для иллюстрации сказанного обратимся к рассмотрению результатов, полученных при изучении диаграмм-

мы плавкости и микроструктуры тройной системы, образованной Fe, Pb и S¹. Для нас имеет значение рассмотрение диаграммы плавкости только трапециoidalной части системы, где должна протекать реакция $PbS + Fe \rightleftharpoons FeS + Pb$ (I). Исходя из свойств диаграмм плавкости бинарных систем, ограничивающих трапециoidalную часть тройной системы, можно вывести теоретически вид диаграммы плавкости трапециoidalной части рассматриваемой тройной системы в случае необратимого хода реакции (I) по направлению верхней или нижней стрелки.

В первом случае диаграмма плавкости должна характеризоваться тремя поверхностями первичных выделений PbS, FeS и Fe, представленными соответственно (Pb, PbS, D), (D, Fe, S, C, Pb) и (Pb, C, Fe) на рис. 2, а. Из них поле

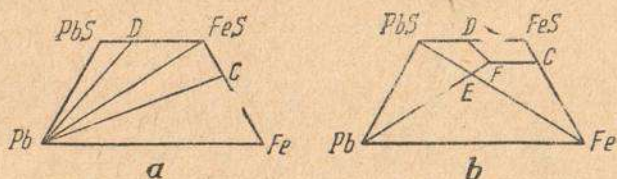


Рис. 2. Схематическая трапециoidalная диаграмма плавкости при реакциях замещения $PbS + Fe \rightleftharpoons FeS + Pb$

FeS занимает центральное положение и образует в пространстве сингулярную, антиклинальную складку, осью которой является диагональ Pb—FeS трапеции. Во втором случае при наличии тех же поверхностей первичных выделений относительное положение их резко меняется, и устойчивой диагональю становится уже линия PbS—Fe, как это видно на рис. 2b.

Диаграмма плавкости, полученная в результате экспериментального изучения (рис. 3), ближе подходит к типу теоретической диаграммы плавкости, отвечающей необратимому ходу реакции (I) слева направо, но с ней все же не совпадающей.

В случае необратимого хода реакции (I) слева направо, как только что было указано, разграничительные линии между полями первичных выделений должны быть представлены прямыми линиями (Pb, D) и (Pb, B), показанными на рис. 3 пунктиром. Действительно же полученные разграничительные линии между указанными полями представлены кривыми линиями, обладающими двойкой кривизной (на рис. 3 они представлены сплошными кривыми, проведенными по точкам). Вследствие этого действительное поле первичных выделений FeS по сравнению с теоре-

тическим оказывается деформированным: в части, прилегающей к точке, отвечающей FeS, оно оказывается суженным и, наоборот, в части, прилегающей к Pb, — несколько расширенным. В связи с деформацией поля первичного выделения FeS деформировались и поля первичных выделений PbS и Fe.

Указанное расположение проекций полей первичных выделений в концентрационной плоскости позволяет сделать следующее заключение: рассматриваемая реакция направляется в значительной степени в сторону образования FeS и Pb, но все же мы никогда не имеем полноты взаимодействия между PbS и Fe, обусловленной обратимостью реакции. Прибавляя к PbS металлическое железо,

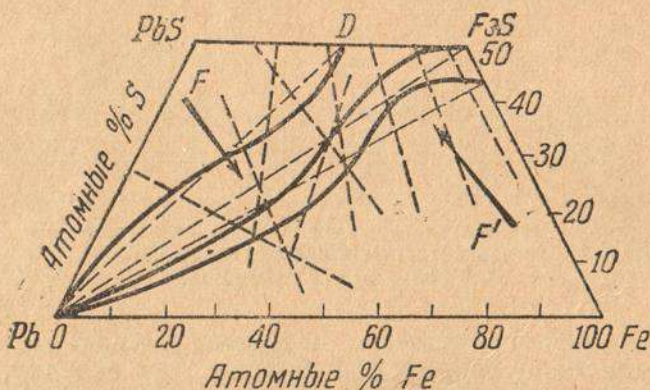


Рис. 3. Диаграмма плавкости для системы $PbS + Fe \rightleftharpoons FeS + Pb$

мы, как это легко видеть из рис. 3, встречаем поле первичных выделений FeS, а также линию максимальных его выделений (сплошная линия FeS, Pb, проведенная по точкам) позже, чем это следует для необратимого хода нашей реакции слева направо; это происходит благодаря тому, что прибавленное железо не полностью реагирует с PbS.

Интересно отметить, что представленные на рис. 3 геометрические образы, отображающие совершающийся в рассматриваемой системе химический процесс, а именно: положение разграничительных линий Pb, D и Pb, FeS, определяющих конфигурацию проекций первичных выделений, а также положение линии максимальных выделений FeS, обладают характерными чертами. Так, линия максимальных выделений FeS занимает положение, промежуточное

между положениями обеих диагоналей трапеции; она располагается в непосредственной близости от диагонали $Pb = FeS$ и ее следует рассматривать как результат деформации диагонали $Pb - FeS$ под влиянием сил (например, пары сил FF'), стремящихся эту диагональ перевести в положение диагонали $PbS - Fe$, отвечающей случаю необратимого хода рассматриваемой реакции справа налево.

Приближенное вычисление константы равновесия реакции (I) и изменение ее с температурой может быть произведено из более детального изучения отдельных сторон полученной экспериментально диаграммы плавкости. При этом оказывается, что реакция (I) справа налево идет при повышающихся температурах все более и более, и при температурах, лежащих выше температуры плавления железа, взаимодействие PbS с Fe практически прекращается. Наоборот, при низких температурах образование FeS и Pb идет легко и полностью совершается при температурах окончательного перехода нашей системы из жидкого в твердое состояние.

Рассмотренный случай наглядно иллюстрирует большое значение применения методов физико-химического анализа к изучению металлургических реакций, и по справедливости можно сказать, что этот метод исследования по наглядности и полноте получаемых результатов должен быть предпочтен другим методам.

Близко к изученным реакциям замещения стоит и другой класс превращений, подвергавшийся экспериментальному исследованию в отделе, а именно: реакции двойного обмена типа $M'S + M''Cl_2 \rightarrow M'Cl_2 + M''S$.

Возникновение этих исследований находится в тесной связи с развитием нашей хлорной промышленности и с возникшей отсюда и поставленной впервые на разрешение ГИПХ проблемы утилизации отбросового хлора для целей переработки руд цветных металлов. Как было показано первыми работами ГИПХ, применение газообразного хлора для переработки руд цветных металлов может оказать исключительно благоприятное влияние в отдельных областях цветной металлургии, создавая условия: 1) более эффективного использования всех составляющих сложных, полиметаллических руд; 2) значительного упрощения производственных схем переработки этих руд и 3) более экономичных условий работы предприятий.

Из работ, проводимых ГИПХ и ЦГИНЦВЕТМЕТ по хлорированию газообразным хлором руд цветных металлов, с полной очевидностью обнаружилась значительная сложность идущих при этом превращений и неременная необходимость систематического и теоретического изучения с целью более точного понимания протекающих превраще-

ний и более целесообразного выбора путей технического оформления процесса.

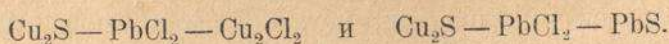
Поставленные в этом направлении отделом работы пока ограничиваются изучением методом термического анализа следующих трех реакций: $PbCl_2 + Cu_2S \rightleftharpoons 2CuCl + PbS$; $PbCl_2 + Ag_2S \rightleftharpoons 2AgCl + PbS$; $2CuCl + Ag_2S \rightleftharpoons Cu_2S + 2AgCl$.

Изучение реакций этого рода представляет значительные экспериментальные трудности вследствие высоких температур, при которых приходится вести эксперимент, и значительной летучести участвующих в этих превращениях хлоридов. Для устранения последнего обстоятельства необходимо вести наблюдения в закрытых сосудах.

Указанные реакции двойного обмена, подобно реакциям замещения, также относятся к химическим превращениям, протекающим в тройных системах, и поэтому геометрический обзор этих реакций аналогичен таковому для реакций замещения, а именно, и для реакций двойного обмена мы имеем четырехугольник, в вершинах которого располагаются реагирующие вещества. Но форма этих четырехугольников различна. В то время как для реакций замещения мы имеем трапецию, для реакций двойного обмена обычно принимают квадрат, в соответствии с чем результаты исследования одной из изученных взаимных систем:



представлены в квадрате на рис. 4. Из рассмотрения последнего видно, что из двух диагоналей квадрата реальное значение имеет лишь одна, соединяющая устойчивую пару веществ $PbCl_2$ и Cu_2S и являющаяся сингулярным разрезом, делящим квадрат на две элементарные тройные системы:



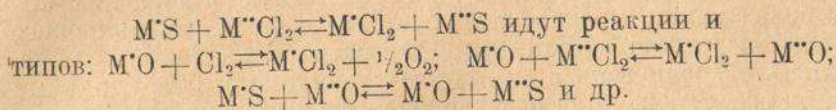
Такой вид диаграммы плавкости показывает, что изучаемая реакция двойного обмена направляется в сторону образования Cu_2S и $PbCl_2$ и что сульфид меди и хлористая медь совместно существовать не могут.

В отношении двух других взаимных систем было установлено, что обе они ($2AgCl + PbS \rightleftharpoons PbCl_2 + Ag_2S$ и $2CuCl + Ag_2S \rightleftharpoons Cu_2S + 2AgCl$) целиком направляются слева направо.

Таким образом оказывается, что среди сульфидов PbS , Ag_2S и Cu_2S в первую очередь хлорируется PbS , затем Ag_2S и последним Cu_2S .

Изученными реакциями далеко не исчерпываются превращения, имеющие место при хлорировании руд цветных

металлов. При хлорировании окисленных и смешанных руд помимо реакций типа:



В дальнейших стадиях процесса имеют существенное значение реакции типа: $M'Cl_2 + M'' \rightleftharpoons M' + M''Cl_2$.

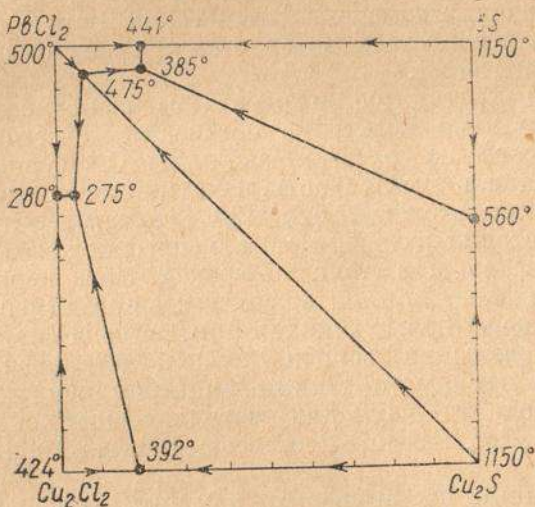


Рис. 4. Взаимная система $Cu_2Cl_2 + PbS \rightleftharpoons Cu_2S + PbCl_2$

Для успешного разрешения проблемы хлорирования руд цветных металлов газообразным хлором, проблемы, имеющей большое народнохозяйственное значение в связи с использованием природных богатств полиметаллических руд Алтая, а также переработки целого ряда бедных руд цветных металлов и руд редких металлов: Zr, Nb, Ta, Mo, W, V, Ti и др., применение методов физико-химического анализа к изучению происходящих при этих процессах химических превращений окажется очень плодотворным.

Помимо изучения реакций, имеющих место при переработке руд цветных металлов, отделом производится исследование металлических сплавов. Эти работы широко развиты и концентрируются, если рассматривать их с точки зрения изучаемых объектов, преимущественно в следующих

трех направлениях: 1) изучение сплавов легких металлов, 2) сплавов, образованных металлами железной группы, и 3) сплавов платиновых и благородных металлов. Все эти исследования производятся методами физико-химического анализа, разработанными и разрабатываемыми акад. Н. С. Курнаковым, а также его учениками и сотрудниками при его руководстве и непосредственном участии и прочно утвердившимися в лабораторной практике института. Помимо указанных методов, в последние годы изучение природы и свойств металлических сплавов производится и методами рентгеновского анализа (дающего весьма ценные, добавочные к физико-химическим методам, указания о природе и свойствах интерметаллических фаз) и механических испытаний.

Начиная краткий обзор работ отдела по металлическим сплавам, мы не можем не остановить своего внимания прежде всего на работах акад. Н. С. Курнакова, чьи исследования в этой области, начатые на рубеже прошлого и нынешнего столетий, открыли новую, блестящую страницу в истории развития металлографии не только у нас в отечестве, но и в других странах. Уже первые работы Н. С. Курнакова в этой области выдвигают его в число металлографов, пользующихся мировой известностью, и его имя, как одного из творцов научной металлографии, упоминается³ наряду с такими выдающимися исследователями в области изучения металлических сплавов, как H. Le-Chatelier, Bakhuis-Roozeboom, Roberts-Austin, Heусock и Neville.

Построенные на широких научных обобщениях, — на периодической системе элементов и бурно тогда развивавшихся учениях о растворах и гетерогенных равновесиях, — работы Н. С. Курнакова по изучению металлических сплавов не только дали целый ряд весьма ценных и важных в научном и практическом отношении закономерностей, объясняющих как поведение металлов при их сплавлении, так и физико-химические и механические свойства полученных сплавов, но и привели его к глубоким обобщениям общетеоретического характера; определение понятия о химическом индивидууме, развитие учения о химической диаграмме „состав — свойство“ и создание особого отдела общей химии — „физико-химического анализа“, являющегося мощным научным орудием в разрешении самых разнообразных вопросов как теоретического, так и практического характера, представляют собой основные направления творческой работы Н. С. Курнакова, вызывавшие мощное движение в химической мысли нашего Союза.

Уже в одной из своих первых работ по металлическим сплавам Н. С. Курнаков⁴ поставил на разрешение один из

интереснейших и захватывающих всякого химика вопросов, а именно: вопрос о природе фаз, выделяющихся при застывании расплавленных металлических сплавов, и тесно с ним связанный вопрос об определении понятия химического индивидуума, вопрос, который продолжает обсуждаться на всем протяжении работ Н. С. Курнакова и его сотрудников и который всегда будет сосредоточивать внимание исследователя, пока будет жить химическая мысль.

В указанной работе Н. С. Курнаков останавливается на рассмотрении случая, когда бинарное соединение AB_x способно растворять в твердом состоянии переменные количества своих компонентов А и В. В этом случае, говорит Н. С., „отношение между последними (т. е. компонентами) в твердой фазе или твердом растворе будет непрерывно меняться в зависимости от концентрации соответствующего жидкого сплава. При таких условиях, конечно, нечего говорить о неизменном значении x в формуле AB_x , которое удовлетворяло бы законам постоянства состава и кратных пропорций“.

„В этом случае, когда тело AB_x обладает максимумом плавкости, изменения в составе жидкой и твердой фаз могут быть изображены посредством двух кривых линий LOQ и SOP (рис. 5), касающихся друг друга в максимальной точке O , в которой составы обеих фаз являются одинаковыми...“

„Теперь спрашивается, будет ли удовлетворять величина коэффициента x в максимальной точке O закону кратных пропорций или, другими словами, можно ли считать тело AB_x за определенное химическое соединение, способное давать твердые растворы со своими составными частями“.

„Решение этого вопроса может быть произведено только экспериментальным путем. Так как при условиях, принятых выше, величина x для твердого тела изменяется непрерывно, то возможно допустить случаи, когда x будет выражено числом, которое не отвечает простому кратному отношению. До сих пор пока еще не установлено с достаточной точностью существование подобных отношений, потому что имеющиеся в литературе примеры требуют более детальной экспериментальной проверки“.

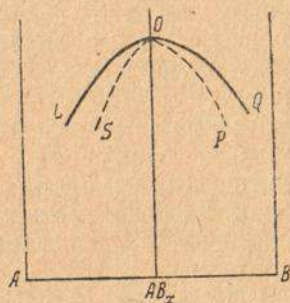


Рис. 5. Схематическая диаграмма плавкости при образовании химического соединения AB_x в системе А — В.

И вот для осуществления экспериментальной проверки указанного вопроса, а также с целью более детального и глубокого изучения природы металлических сплавов Н. С. Курнаковым совместно с С. Ф. Жемчужным начинаются многочисленные работы по разработке новых методов исследования и усовершенствования прежних. В последнем отношении очень важным и существенным шагом вперед явилось усовершенствование метода термического анализа введением в лабораторную практику термоэлектрического регистрирующего пирометра системы Н. С. Курнакова⁵.

Из новых методов изучения металлических сплавов, обративших на себя особенное внимание Н. С. Курнакова уже в самом начале его работ в этой области, были методы электропроводности, электросопротивления, твердости и давлений истечения. Для Н. С. было совершенно ясно, что помимо плавкости и микроструктуры и другие физические свойства металлических сплавов должны находиться в тесной связи с их конституцией, и поэтому изучение таких свойств может оказать существенную пользу в познании конституции металлических сплавов и природы образующихся в них фаз. Изучение этих свойств в применении к исследованию металлических сплавов было произведено Н. С. Курнаковым совместно с С. Ф. Жемчужным⁶. Полученные при этом результаты показали, что применение указанных свойств приобретает особенный интерес в случаях образования твердых растворов, так как методами измерения твердости, давления истечения и электропроводности можно установить как наличие в сплаве твердых растворов, так и предельные их концентрации.

Собранный Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным обширный экспериментальный материал показал, что образование твердых металлических растворов сопровождается увеличением твердости, давления истечения, электросопротивления и, наоборот, понижением электропроводности.

С этого момента в практику систематических исследований металлических сплавов, проводимых Н. С. Курнаковым и его многочисленными сотрудниками, наряду с прежними методами (изучение диаграмм плавкости и микроструктуры) были введены новые (электропроводность, твердость и давление истечения), существенно расширившие и пополнившие наши представления о природе и свойствах металлических сплавов. Ввиду этого с течением времени в круг изучения стали вводиться и другие свойства сплавов: коэффициент линейного расширения, температурные коэффициенты электросопротивления и электро-

проводности, тепловое расширение, электродвижущие силы, магнитные измерения, механические испытания и др. Изучение многих из указанных свойств продолжается разработкой и по сие время.

Открытие Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным соотношения между химическим составом и целым рядом физических свойств металлических сплавов дали в руки исследователя мощное орудие для определения таких тонких различий в состояниях изучаемых тел, которые были совершенно недоступны для обычно применявшихся приемов химического исследования. Особенно продуктивным оказалось применение указанных соотношений для разрешения выдвинутого Н. С. Курнаковым вопроса о природе химического индивидуума в связи с обсуждением случая, графически представленного на рис. 5.

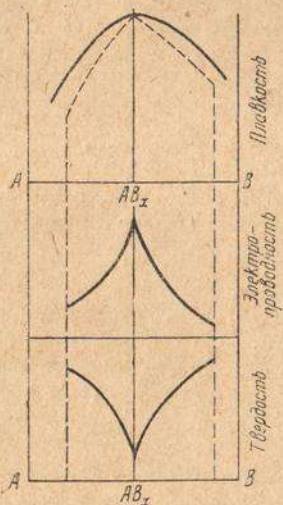


Рис. 6а. Диаграмма плавкости электропроводности и твердости при образовании химического соединения с рациональным максимумом

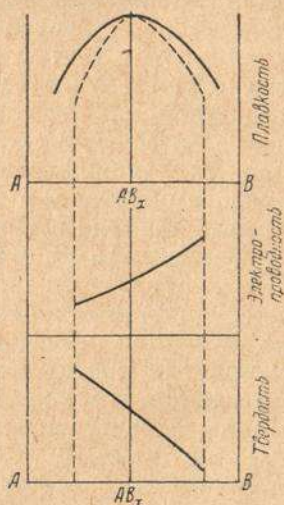


Рис. 6б. Диаграмма плавкости электропроводности и твердости при образовании химического соединения с иррациональным максимумом

Здесь для коэффициента x возможны два случая: один, — когда x выражается числом, отвечающим законам простых и кратных пропорций, и другой, — когда x не выражается таким числом. Для обоих случаев, как показали экспериментальные наблюдения, картина изменения физических свойств соответствующих однородных, твердых тел оказывается совершенно различной и, именно, такой, какой представлена на рис. 6а и 6б, ясных без дальнейших пояснений.

Случай, представленный на рис. 6а, впервые экспериментальным путем был установлен Н. С. Курнаковым и В. И. Смирновым⁷ на примере моноаргентида магния (MgAg) и Г. Г. Уразовым⁸ на примере монокадмида магния (MgCd).

Случай, представленный на рис. 6б, впервые был констатирован при изучении систем: таллий-свинец⁹ и таллий-висмут¹⁰. Н. С. Курнаков и Н. А. Пушин⁹, исследуя диаграмму плавкости системы таллий-свинец, указывают, что в сплавах свинца с таллием впервые приходится встречаться с такими отношениями, которые до того еще не наблюдались при взаимодействии других металлов; свинец образует с таллием твердые растворы до сплава с содержанием 75,3% ат. Тl. В этой области диаграммы плавкости кривая *liquidus'a* характеризуется образованием максимума при 380,3° и при содержании 35,7—37,5% ат. Pb. Этот максимум отличается от аналогичных точек в других металлических сплавах тем, что отвечающая ему атомная концентрация Pb: Tl = 1:1,67—1,83 не выражается простым кратным отношением. Образующаяся здесь твердая фаза переменного состава, обозначенная авторами через β , отличается от типических определенных соединений единственно тем, что не обнаруживает в дистектической точке простого, кратного отношения атомов. Поэтому авторы говорят: „Оставаясь на чисто экспериментальной почве, мы должны с тем же правом считать это (т. е. β -фазу) стойким химическим соединением переменного состава, плавящимся без изменения в дистектической точке, но не подчиняющимся закону простых кратных пропорций, т. е. признать его химическим индивидуумом переменного состава. Оно является типическим представителем обширного класса неопределенных соединений“.

Детальное изучение электропроводности и давления истечения β -фазы системы Pb—Tl, произведенное Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным⁹, показало, что на всем протяжении существования этой фазы, изменения ее физических свойств представляются плавными кривыми, не обнаруживающими никаких особенных точек в области дистектического состава, и поэтому нет никакого основания считать возможным образование здесь определенного химического соединения, как это предполагал Левкония (Tl₂Pb).

Еще более замечательный пример появления иррационального максимума температур плавления представляет система таллий-висмут, изученная Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным⁶. Здесь фаза переменного состава, названная авторами γ -фазой и обнаруживающая иррациональный максимум температур плавления, занимает централь-

ное положение на диаграмме плавкости и отделена от смежных фаз эвтектическими сплавами. М. Чикашиге, изучая диаграмму плавкости этой системы, появление температурного максимума при составе 62,5% ат. V_2O_5 связывает с существованием определенного соединения $\text{Ti}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Сравнительное изучение этой фазы различными методами, проведенное Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужным и В. Тарариным, показало, что γ -фаза должна рассматриваться как один из представителей „соединений переменного состава“, на существование которых указывал Бертолле в своем споре с Пру (Prout) в начале прошлого столетия.

Изучение указанных случаев как на примере металлических сплавов, так и в системах, образованных жидкими растворами органических веществ, приводит Н. С. Курнакова¹¹ к установлению понятия о сингулярных элементах химической диаграммы „состав — свойство“ и выделению¹² в теоретической химии особой главы, которую предлагает называть „Физико-химическим анализом“.

При изучении металлических сплавов существенное как в теоретическом, так и в практическом отношении значение приобретает вопрос о выяснении закономерностей, наблюдаемых при взаимных соединениях металлов. Здесь возможно наблюдать следующие три результирующие состояния сочетаемых металлов: образование механических смесей, твердых растворов и определенных химических соединений. Наибольший интерес с рассматриваемой точки зрения представляют два последние случая, из которых случай образования определенных химических соединений заслуживает исключительного внимания. И в этом направлении основные, руководящие указания даются уже первыми работами Н. С. Курнакова. Рассматривая общий случай взаимодействия двух элементов, Н. С. Курнаков¹³ пишет: „Разнообразные сочетания металлического элемента М с простыми или сложными кислотными группами Х могут быть изображены схематически в виде следующего ряда: $(\text{M}_m)\text{X} \dots \text{MX} \dots \text{M}(\text{X}_m)$, где для примера взяты: М — щелочной металл, Х — галлоид.

При обычных представлениях об атомности элементов в данном ряду возможно только одно соединение MX . Но периодическая система элементов заставляет предвидеть существование и других крайних членов этого ряда. Так как по одному из основных свойств этой системы сумма атомностей элемента по отношению к кислороду и водороду равняется 8, то, очевидно, типы щелочных металлов и галлоидов, относительно одноименных по химическому характеру элементов (металлоидных или металлических), могут быть весьма высоки; например, ClX_7 . Отсюда следует заключить, что при увеличении активной массы галлоида или ме-

талла в сложной частице будут наблюдаться комплексы (X_m) и (M_m), образованные взаимным соединением одноименных по химическому характеру атомов и под влиянием одноименных же средств (кислотных или основных).

С этой точки зрения становятся понятными самый факт существования и многие свойства таких веществ, которые мы называем полигалоидными, многосернистыми соединениями, перекисями, двойными солями и производными сложных кислот.

Не меньший теоретический интерес представляет другая противоположная область химических соединений, содержащих комплексы (M_m), образованные взаимным сочетанием металлов, при участии средств, которые следует назвать металлическими (или положительными), потому что они определяются типами возможных по периодической системе водородистых соединений для металла.

Принимая во внимание, что формы водородистых и кислородных соединений элемента совершенно отличны друг от друга, мы должны признать, что типы соединений металла M с другими металлами будут сильно различаться от типов соответствующих кислородных или вообще металлоидных производных. Область взаимных металлических сочетаний должна заключать в себе особые, свойственные для нее типы, характеризующиеся своей стойкостью и способностью повторяться в различных рядах веществ.

Так, исследование меркуридов щелочных металлов показало появление в них соединений, отвечающих следующим общим типам:



Заменяя в меркуридах натрия ртуть кадмием, Н. С. Курнаков и А. Н. Кузнецов¹⁴ могли констатировать образование двух соединений NaCd_2 и NaCd_6 , принадлежащих к типам, свойственным меркуридам щелочных металлов.

Сопоставляя типические соединения с максимальной температурой плавления для сплавов натрия с металлами ртутью, таллием, свинцом и висмутом, Н. С. Курнаков с Н. А. Пушиным наблюдали следующее правильное изменение составов этих соединений:



Общность типов интерметаллических соединений оказывается широко распространенной при явлениях взаимодействия отдельных металлов друг с другом; поэтому нахождение и установление их является одной из увлекатель-

нейших и необходимейших сторон изучения металлических сплавов. Не имея в данном кратком обзоре возможности останавливаться сколько-либо подробно на этой стороне вопроса, необходимо отметить всю важность проводимых в этом направлении работ для систематики обширного класса металлов, приобретающих в настоящее время особенное значение в связи с успехами в области применения рентгенографического анализа к разрешению этой проблемы.

Применение методов физико-химического анализа к изучению металлических сплавов помимо глубокого теоретического значения представляет огромную важность и при разрешении целого ряда сложных практических задач. Уже в самом начале настоящего обзора была показана ценность такого применения к изучению металлургических реакций. Теперь будет показана необходимость применения методов физико-химического анализа к разрешению практических задач, стоящих перед производством металлических сплавов. И в этом направлении в настоящем обзоре будет остановлено внимание лишь на некоторых сторонах вопроса, связанных с производством сплавов легких металлов, так как изучению сплавов металлов платиновой группы и благородных металлов, а также металлов железной группы посвящаются самостоятельные обзоры.

Перед практикой изготовления легких металлических сплавов, применяемых в авиационной и автомобильной промышленности, в качестве одной из основных проблем стоит на разрешении вопрос нахождения сплавов с наивысшими механическими свойствами, приспособленными для тех или иных специальных условий работы изделий из этих сплавов. Этот вопрос успешно может быть разрешен лишь систематическим и планомерным изучением диаграмм состояний систем, образованных соответствующими металлами, и тщательным исследованием их физико-химических и механических свойств. Ввиду этого главное внимание отдела по изучению сплавов легких металлов было сосредоточено в указанном направлении, в соответствии с чем был изучен, а отчасти и теперь еще изучается целый ряд как бинарных, так и тройных систем.

Из бинарных систем, подвергавшихся изучению, следует указать следующие: магний-алюминий, магний-цинк, алюминий-цинк, алюминий-ванадий, алюминий-хром, алюминий-кобальт, алюминий-железо, алюминий-кремний, магний-медь, магний-кадмий и др.

Из тройных систем укажем: магний-алюминий-цинк, магний-алюминий-кадмий, алюминий-медь-кремний, алюминий-магний-кремний и др.

Полученные в результате приведенных исследований данные позволяют сделать выводы, имеющие существенное значение не только для изучения легких металлических сплавов, но и для металлических сплавов вообще. Эти выводы вытекают из более подробного рассмотрения следующих отдельных конкретных случаев.

Изучение диаграммы состояния и свойств сплавов тройной системы алюминий-медь-кремний в части, прилегающей к алюминию, и изучение политермического объема кристаллизации тройного твердого раствора меди и кремния в алюминии было начато с целью познания природы сплава „лауталья“, запатентованного в 1923 г. германской фирмой Vereinigte Aluminium-Werke A-G. Lautawerk. Полученные результаты исследования после сведения их в диаграммы показали, что запатентованный сплав „лауталь“, содержащий 4% Cu и ~2% Si, близко располагается в плоскости концентрационного треугольника от особенной точки диаграммы, отвечающей точке насыщения тройного

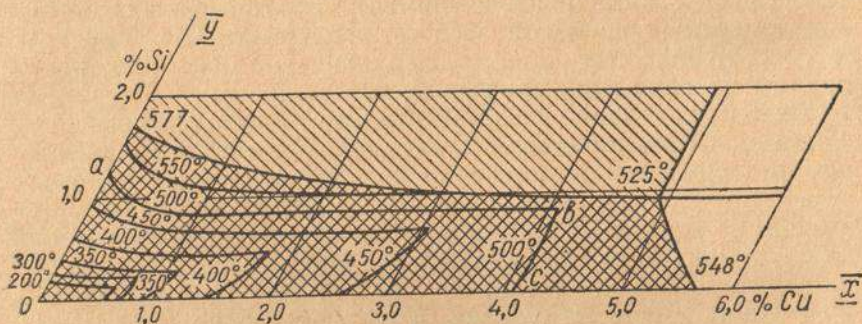


Рис. 7. Область твердого раствора люталья в тройной системе Al-Si-Cu.

твердого раствора одновременно медью и кремнием при температуре закалки сплава (500°). Указанное можно видеть из рис. 7, где представлен объем кристаллизации указанного тройного твердого раствора, определенный Г. Г. Уразовым, С. А. Погодиным и Г. М. Заморуевым¹⁵.

На рис. 7. по горизонтальной оси отложено содержание меди в сплавах, а по наклонной оси — содержание кремния. Здесь же представлены области существования тройного твердого раствора при различных температурах. Каждая из этих областей ограничена определенными отрезками на осях состава и двумя изотермами. Так например, об-

ласть существования рассматриваемого тройного твердого раствора при 500° представлена четырехугольником $Oabc$, причем линия ab представляет геометрическое место сплавов, насыщенных по отношению кремния, а линия bc — геометрическое место сплавов, насыщенных медью. Точка b , являющаяся точкой пересечения обеих указанных изотерм, отвечает составу сплава, одновременно насыщенного медью и кремнием. Совокупность областей распространения рассматриваемого тройного твердого раствора при различных температурах дает наглядное представление и об объеме кристаллизации его. Последний, как это легко видеть, будет ограничен двумя координатными плоскостями OXt и OYt (где t — температура), двумя поверхностями насыщения одним веществом (медью или кремнием) и поверхностью $solidus$ 'а. Две поверхности насыщения одним веществом будут в пространстве X, Y, t пересекаться по некоторой линии политермической кривой насыщения одновременно двумя веществами (и медью, и кремнием). Эта кривая, представляющая одну из особенных кривых диаграммы состояния, как это будет видно далее, помимо своего теоретического значения имеет большую практическую ценность. Из произведенного же рассмотрения в настоящий момент следует лишь отметить следующее обстоятельство, что особенная точка изотермы растворимости меди и кремния в алюминии при 500° представляет, как было уже выше сказано, особый интерес и в практическом отношении, так как она по своему составу близка сплаву „лауталь“, обладающему высокими механическими качествами после его надлежащей термической обработки.

Диаграмма состояния тройной системы медь-кремний-алюминий, изученная в области, прилегающей к алюминию, и представленная на рис. 8, наглядно показывает все значение для практических целей знания расположения в концентрационной плоскости отдельных фазовых областей. Как показывает рис. 8, в рассматриваемой части диаграммы состояния мы имеем четыре фазовые области: область Alt_2T , отвечающую сплавам типа лауталь, две двухфазные области ($t_1Tf_1F_1$ и $t_2Tf_2F_2$) и одну трехфазную область f_2Tf_1 . Каждая из этих областей, характеризующаяся определенными структурными элементами, определяющими физико-механические свойства сплавов, имеет свою практическую ценность. Мы здесь лишь укажем на практический интерес одной (кроме области „лауталья“) из областей, а именно: области $Tt_1F_1f_1$. Структурными элементами этой области являются тройной твердый раствор меди и кремния в алюминии и кремнии; сплавы этой области по аналогии с соответствующими бинарными сплавами алюминия

с кремнием должны представлять большой практический интерес как литейные сплавы, подобные силуминам, но в отличие от последних они должны обладать более высокими механическими качествами вследствие вхождения в их конституцию тройного твердого раствора. Это предположение вполне подтвердилось последующими исследованиями сплавов этой области. Изучение свойств специ-

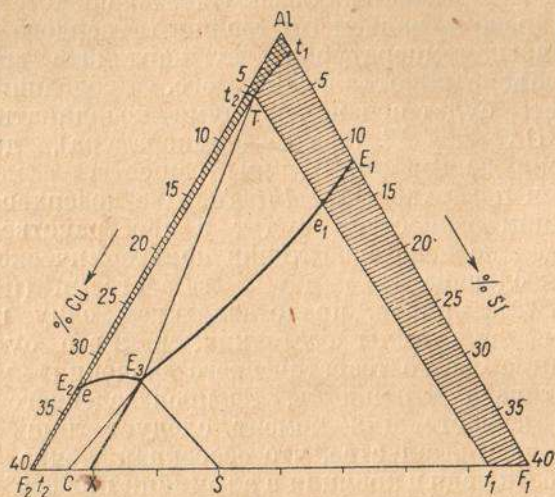


Рис. 8. Диаграмма состояния тройной системы

альных, медистых силуминов, произведенное Г. Г. Уразовым и И. Р. Низжарадзе, показало, что сплавы рассматриваемой области являются новыми литейными сплавами, обладающими высокими механическими качествами.

Применение методологии физико-химического анализа к изучению сплавов позволяет нам не только совершенно точно представлять конституцию сложных металлических образований, намечать области новых, интересных с точки зрения промышленности сплавов, но и раскрывать истинную сущность процессов, происходящих в сплавах при их термической обработке.

Для иллюстрации сказанного обратимся к рассмотрению интереснейшего явления, наблюдаемого в сплавах и впервые обнаруженного Вильмом в начале нынешнего столетия на примере дуралюминия. Это явление проявляется в самопроизвольном возрастании механических свойств этого рода сплавов при обыкновенной температуре после надлежащей их термической обработки. После того, как была выяснена физико-химическая природа происходящих при

этом процессов, оказалось, что самопроизвольное или искусственное облагораживание сплавов, или, как принято теперь называть это явление, — „старение“ сплавов — свойственно всем сплавам, дающим твердые растворы меняющейся с изменением температуры концентрации. В случае тройных и более сложных сплавов, применяемых в настоящее время техникой, было показано, что наиболее значительный эффект старения получается тогда, когда из сложного, тройного твердого раствора в процессе старения выделяется интерметаллическое соединение, образованное легируемыми металлами. На основании этого создалась общепринятая в настоящее время точка зрения, которую можно было бы назвать „стехиометрической“ и по которой для получения сплава с наивысшими механическими качествами после их старения нужно легируемые с основным металлом компоненты прибавлять в стехиометрических отношениях, соответствующих образуемому ими соединению. Так например, для получения тройного сплава, образованного алюминием и незначительными прибавками к нему магния и кремния, последние нужно добавлять в отношении, отвечающем соединению Mg_2Si .

Детальное физико-химическое рассмотрение этого вопроса на примере тройной системы алюминий с магнием и кремнием показывает, что стехиометрическая точка зрения не является правильной; она должна уступить свое место „физико-химической“ точке зрения¹⁶, по которой максимальными механическими качествами в результате процесса старения обладают сплавы, лежащие по обе стороны сингулярного разреза и совпадающие по своему составу с политермическими линиями одновременного насыщения тройного твердого раствора двумя фазами.

Высказанная точка зрения вытекает из следующего теоретического рассмотрения, покоящегося на двух положениях, вытекающих из многочисленно наблюдаемых экспериментальных фактов.

С одной стороны, Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным¹⁷ в связи с производившимся ими изучением зависимости между твердостью и составом сплавов была констатирована очень важная в практическом отношении закономерность, согласно которой, в случае растворения одного металла в другом в твердом состоянии, твердость, а также и другие механические свойства полученных сплавов повышаются тем в большей степени, чем выше концентрация твердого раствора. С другой стороны, экспериментальные наблюдения над эффектом старения показывают¹⁸, что при прочих равных условиях повышение механических качеств сплавов в результате их старения тем выше, чем выше концентрация выделяющейся при старении сплава фазы.

Графическая иллюстрация указанных обоих положений в применении к тройным твердым растворам дается на рис. 9 и 10.

На рис. 9 представлена диаграмма изменения твердости закаленного с некоторой температурой t тройного твердого

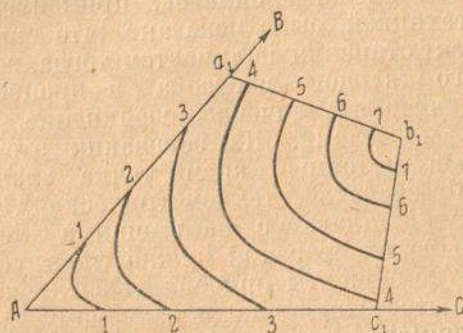


Рис. 9. Диаграмма изменения твердости закаленного тройного твердого раствора.

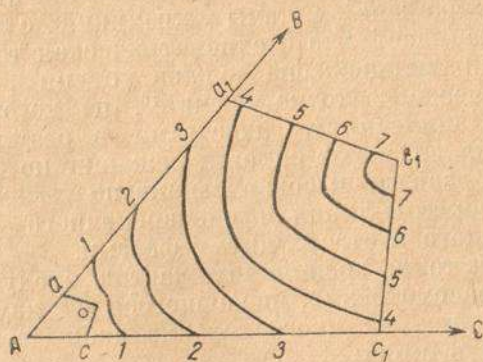


Рис. 10. Диаграмма приращения твердости тройного твердого раствора при старении сплавов

раствора, получаемого в случае растворения металлов В и С в металле А. Область распространения такого твердого раствора в плоскости концентраций ограничена контуром $Aa_1b_1c_1$, показывающим, что при температуре t растворимость металлов В и С порознь в А даются соответственно точками a_1 и c_1 .

Линия a_1b_1 представляет составы тройного твердого раствора, насыщенного металлом В, а линия b_1c_1 — составы

тройного твердого раствора, насыщенного металлом С. Легко видеть из рис. 9, что точка b_1 отвечает составу твердого раствора, насыщенному одновременно обоими металлами, и что суммарная концентрация металлов В и С в точке b_1 является максимальной; поэтому твердый раствор, отвечающий этому составу, будет обладать максимальной твердостью. От сплава этого состава твердость остальных сплавов тройного твердого раствора от точки b_1 будет падать так, как показывают изосклеры 7—7, 6—6, 5—5

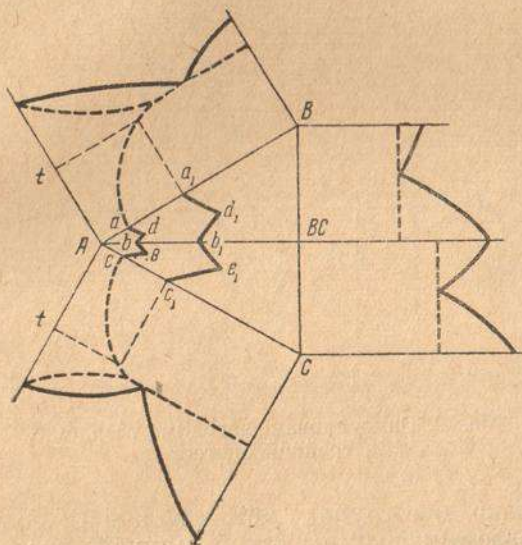


Рис. 11. Диаграмма тройной системы при образовании тройного твердого раствора и определенном химическом соединении растворяющихся металлов

и т. д. Понижающаяся нумерация изосклер соответствует падению твердости.

На рис. 10 показано приращение твердости, полученное тройным твердым раствором в результате старения сплавов при температуре t_1 . Перед старением сплавы были закалены с температуры t . Здесь, как и на рис. 9, линии a_1b_1 и b_1c_1 дают область распространения тройного твердого раствора при температуре старения t_1 . Отсюда ясно, что явление старения будет наблюдаться лишь для сплавов, составы которых лежат внутри контура $aa_1b_1c_1cc_1$; максимальное приращение при этом твердости будет для сплава b_1 , так как из него выделится при процессе старения наибольшее количество избыточно растворенных ме-

полученная диаграмма твердости характеризуется появлением: одной пространственной, сингулярной, синклиальной складки, проекция оси которой в плоскости концентрационного треугольника совпадает с линией А — ВС, и двух антиклинальных складок, расположенных по обе стороны от сингулярного разреза А — ВС. Такой вид диаграммы твердости сплавов, образующих тройной твердый раствор,

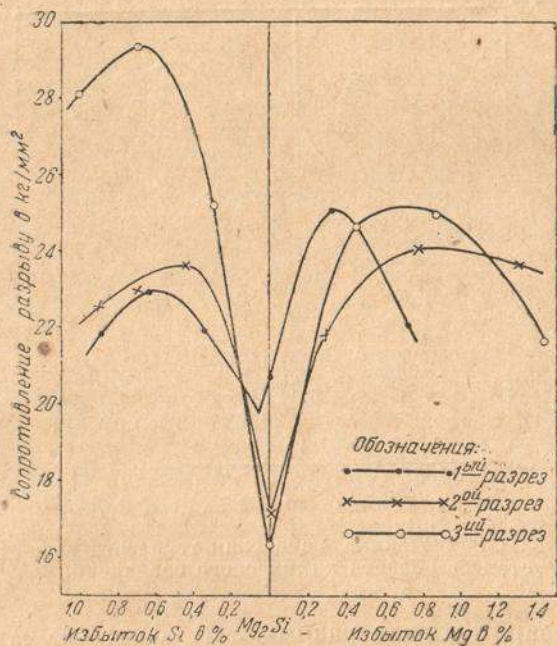


Рис. 13. Диаграмма изменения сопротивления разрыву в системе Mg-Si в области химического соединения Mg₂Si

показывает, что максимальные механические свойства лежат в стороне от сингулярного сечения.

Полученный вывод экспериментально был подтвержден при изучении процесса старения сплавов тройной системы, образованной алюминием, магнием и кремнием. В этой системе, как показывает изучение ее диаграммы состояния, мы имеем наличие сложных тройных твердых растворов, образованных алюминием как с магнием и кремнием, так и с силицидом магния (Mg₂Si). Существующий здесь сингулярный разрез Al—Mg₂Si делит диаграмму состояния в области, прилегающей к алюминию, на две элементарные тройные, каждая из которых характеризуется присутствием тройного твердого раствора. Результаты изуче-

ния механических свойств сплавов, отвечающих этим растворам, после их старения представлены на рис. 13 и 14.

Были изучены твердость и сопротивление разрыву сплавов трех разрезов, перпендикулярных сингулярной линии Al—Mg₂Si и содержащих в сумме магния и кремния 1,2%, 1,7% и 2,1% соответственно для разрезов 1-го, 2-го и 3-го. На рис. 13 представлено изменение твердости по Бринеллю, а на

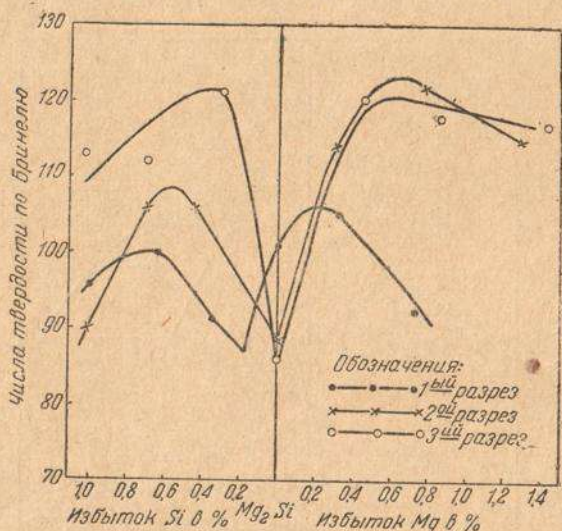


Рис. 14. Диаграмма изменения твердости в системе в области химического соединения

рис. 14 — сопротивление разрыву. В обоих случаях изменение механических свойств происходит по одному и тому же закону, а именно: сплавы, лежащие на сингулярной линии, показывают минимум свойств; в разрезе 1-м минимум свойств очень незначительно сдвинут в сторону сплавов с избытком кремния, что может объясняться или неточностью изготовления сплава или не вполне надлежащими условиями его старения. По обе стороны от минимума ясно видно образование максимумов свойств.

Приведенный пример наглядно иллюстрирует всю важность применения детального и углубленного физико-химического анализа к изучению в сплавах явлений, имеющих большой практический интерес. Сингулярные элементы химической диаграммы „состав — свойство“ имеют не только большой теоретический интерес, но приобретают не менее важное практическое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Уразов, П. А. Воробьев и Я. В. Айнбиндер, *Металлург.* №№ 2 и 3, 1936.
2. Г. Г. Уразов и Н. Н. Ногиннов, *Частное сообщение.*
3. G. Tamman, *Zeitschr. für Elektrochem.* 14 (1908), 789.
4. Н. С. Курнаков, *Записки Русск. техн. об-ва* 35 (1901), № 1, стр. 7.
5. Н. С. Курнаков, *ЖРХО*, 35 (1903) 558; 36 (1904) 841; 37 (1905) 578, *Zeitschr. anorg. Chem.* 42, (1904) 184, *Изв. СПбургск. политехн. ин-та*, 1-11 (1904), 183.
6. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, *ЖРХО*, 38 (1906), 1048; 39 (1906), 1148; 40 (1908), 1067, *Изв. СПбургск. политехн. ин-та* 6 (1906), 569; 9 (1908), 393, *Zeitschr. anorg. Chem.* 54 (1907), 149, 60 (1908), 1.
7. Н. С. Курнаков и В. П. Смирнов, *ЖРХО*, 43 (1911), 725; *Zeitschr. anorg. Chem.* 72 (1911), 1.
8. Г. Г. Уразов, *ЖРХО*, 43, (1911) 752; *Zeitschr. anorg. Chem.*, 72 (1911), 31.
9. Н. С. Курнаков и Н. А. Пушкин, *ЖРХО*, 32 (1900), 830; 38 (1906), 896; 39 (1907), 657, *Изв. СПбургск. политехн. ин-та*, 6 (1906), 535, *Zeitschr. anorg. Chem.* 52 (1907), 430.
10. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, *Изв. СПбургск. политехн. ин-та*, 11 (1909), 367.
11. Н. С. Курнаков и В. Тарарин, *Изв. СПбургск. политехн. ин-та* 18 (1912), 433.
12. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, *ЖРХО*, 44 (1912), 1964.
13. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, *Изв. СПбургск. политехн. ин-та*, 19 (1913), 323.
14. Н. С. Курнаков, *ЖРХО*, 31 (1899), 927; *Zeitschr. anorg. Chem.* 23 (1899), 439.
15. Н. С. Курнаков и А. Н. Кузнецов, *ЖРХО*, 38 (1906), 809.
16. Г. Г. Уразов, С. А. Погодин и Г. М. Заморюев, *Минеральное сырье и цветные металлы*, 1929 г., № 27.
17. Н. С. Курнаков и Т. И. Шушпанова (в печати).
18. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, *Изв. СПбургск. политехн. ин-та*, 9 (1908), 394; *Zeitschr. anorg. Chem.* 60 (1908), 2.
19. M. Hanser, *Zeitschr. der Physik* 59 (1930), 466; *Zeitschr. für Metallkunde* 22 (1930), 149.
20. L. Nowack, *Zeitschr. für Metallkunde* 22 (1930), 94, 140.
21. F. R. Hensel and E. I. Larsen, *Trans. americ. Inst. Min. — Met. Eng.-rs. (Inst. Metals Div.)* 99 (1932), 55.