

ТРОЙНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Б. К. Вульф

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	774
1. Общие особенности тройных металлических соединений	775
2. Тройные фазы Курнакова	777
3. Валентные тройные металлические соединения	779
4. Электронные тройные металлические соединения	780
5. Тройные фазы Лавеса	782
6. Тройные никель-арсенидные фазы	783
7. Тройные фазы внедрения	784
8. Свойства и практическое применение тройных металлических соединений	786

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучено большое число металлических соединений, образованных двумя элементами, т. е. двойных металлических соединений.

Учение Курнакова¹ о бертоллидах и дальтонидах легло в основу научной классификации этих соединений и позволило точно определить их место среди двойных металлических фаз. Отдельные монографии посвящены классификации двойных металлических соединений по типам кристаллических решеток²⁻⁴.

За последние годы опубликован ряд обзорных работ, посвященных анализу общих закономерностей строения, образования и свойств отдельных групп двойных металлических соединений, а также выяснению роли последних в промышленных сплавах, и возможностей их практического использования. Данные о двойных металлических соединениях позволили полнее и глубже изучить двойные диаграммы состояния.

Значительно меньше в этом отношении исследованы трехкомпонентные системы. В последних могут возникать разнообразные фазы, содержащие от одного до трех элементов; большей частью они представляют собой тройные металлические фазы, так как чистые компоненты тройных систем, а также часто образующиеся в этих системах двойные металлические соединения всегда в той или иной мере способны растворять избыточные компоненты, образуя, соответственно, обычные или металлидные твердые растворы.

Автором⁵ разработана классификация тройных металлических фаз, основанная на сравнении характера и протяженности гомогенных областей тройной диаграммы состояния.

Из восьми типов тройных металлических фаз к металлическим соединениям не могут быть отнесены четыре различных типа, включающие тройные твердые растворы на основе одного из компонентов системы.

Тройные фазы, представляющие собой ограниченные металлидные твердые растворы, по строению и свойствам близки к соответствующим двойным металлическим соединениям, являющимся их основой.

Поскольку, как отмечалось выше, исследованию двойных металлических соединений было посвящено большое число работ, тройные фазы этого типа здесь также не рассматриваются.

Наиболее интересны тройные фазы, характеризующиеся на тройных диаграммах состояния всесторонне-ограниченными областями гомогенности, вырождающимися в точки при отсутствии способности растворять избыточные компоненты. Эти фазы, отличающиеся обычно собственными типами кристаллических решеток и особыми свойствами, представляют собой самостоятельные химические индивиды в смысле, установленном Курнаковым, и должны быть названы тройными металлическими соединениями.

Фазы подобного типа являются главным предметом рассмотрения в настоящей статье.

Особо следует отметить тройные фазы, представляющие собой непрерывные твердые растворы между двумя двойными металлическими соединениями. Хотя эти фазы являются частным случаем металлидных твердых растворов, однако в ряде случаев, — обычно при эквимолекулярных и близких к ним концентрациях, — они проявляют на рентгенограммах сверхструктурные линии и обнаруживают особые свойства, отличающиеся от рассчитанных по принципу аддитивности, а потому представляют собой самостоятельные фазы, имеющие характер тройных соединений. В связи с этим подобные фазы также рассматриваются далее наряду с типичными тройными металлическими соединениями.

1. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Подобно двойным соединениям, тройные металлические соединения могут возникать в сплавах в результате первичной кристаллизации, перитектического превращения, выделения из твердых растворов или превращения твердых растворов в соединения Курнакова.

Устойчивость тройных соединений сильно зависит от состава и, как правило, возрастает с увеличением различия химической природы составляющих элементов. Среди типичных тройных металлических соединений встречаются фазы дальтонидного и бертоллидного типа.

Примером дальтонида может служить соединение $S(Al_2CuMg)$, подробно изученное в работах ^{6,7} и др.

Бертоллидную природу имеют, например, тройные соединения $T(Al, Cu, Mg)$ ⁶ и $T(Al, Mg, Zn)$ ⁸. Исследованию тройных бертоллидов посвящена, в частности, работа ⁹.

Основными факторами, определяющими состав и кристаллическую структуру тройных металлических соединений, являются: химическая природа образующих их элементов, валентно-электронная концентрация и размерные соотношения атомов (ионов). Эти факторы рассматриваются ниже более подробно.

Автором ¹⁰ впервые были систематизированы данные по кристаллическим решеткам тройных металлических соединений. Всего описано около 250 соединений с указанием структурных типов.

Некоторые общие закономерности, связывающие кристаллическую структуру тройных металлических соединений с валентно-электронной концентрацией и атомными радиусами, рассмотрены в работе ¹¹.

Анализ имеющихся данных показывает, что большинство тройных металлических соединений кристаллизуется в плотно упакованных решетках с высокими координационными числами, характерных для чистых металлов и двойных металлических соединений. Наиболее распространены среди них решетки с высокой симметрией — кубическая и гексагональная.

Существуют группы изоморфных тройных металлических соединений, различающихся элементами, расположенными в одной или смежных группах периодической системы Менделеева. Это указывает на большую роль химической природы элементов, входящих в состав тройного соединения. Некоторые типичные примеры такой кристаллохимической аналогии рассмотрены ниже.

Характер кристаллических решеток сходных тройных металлических соединений также зависит от химических свойств составляющих их элементов. Например, сравнение кристаллических решеток тройных соединений LiMgN и LiZnN (рис. 1) показывает, что различие между ними состоит лишь в том, что для первой решетки расположение металлических атомов (Mg и Li) является статистическим, а для второй (атомы Li и Zn) — упорядоченным. Это можно объяснить тем, что Li и Mg различаются между собой по своей химической природе в меньшей степени, чем Li и Zn.

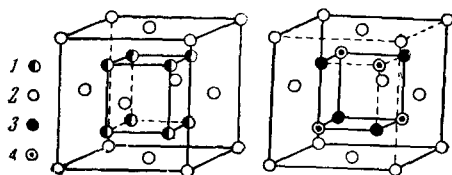


Рис. 1

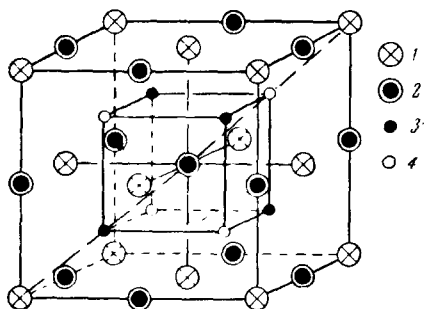


Рис. 2

Рис. 1. Кристаллические решетки LiMgN и LiZnN ¹². 1 — $\frac{1}{2}$ Mg + $\frac{1}{2}$ Li; 2 — N; 3 — Zn; 4 — Li

Рис. 2. Кристаллические решетки NiMnSb и Ni_2MnSb ¹³

Положения атомов
для NiMnSb : 1 — Ni; 2 — Sb; 3 — Mn;
для Ni_2MnSb : тип Oh^5 : 1 и 2 — Ni; 3 — Mn; 4 — Sb;
тип Td^2 : 1 и 3 — Ni; 2 — Mn; 4 — Sb

При наличии непрерывного перехода между двумя тройными соединениями перестройка кристаллической решетки тесно связана с изменением характера химической связи. Так, при переходе от NiMnSb к Ni_2MnSb ¹³ решетка меняется от типа CaF_2 к гейслеровому плотноупакованному типу (рис. 2). Одновременно происходит усиление металлической связи, что подтверждается соответствующим изменением магнитных свойств и возрастанием пластичности.

Часто одинаковыми кристаллическими решетками обладают двойные и тройные металлические соединения, обладающие аналогичными химическими формулами и различающиеся химически — аналогичными элементами. Характерным примером могут служить пары соединений $\text{Co}_2\text{Al}_5\text{—Fe}_3\text{NiAl}_{10}$ и $\text{Co}_2\text{Al}_9\text{—FeNiAl}_9$, имеющих, соответственно, весьма сходные рентгенограммы¹⁴.

Исследованию кристаллических структур тройных металлических соединений в последнее время уделяется все большее внимание. Следует отметить работу Шуберта¹⁵ по применению разработанной им теории пространственной корреляции электронов к объяснению строения решеток тройных соединений. На рис. 3 приведена схема такой модели для фазы $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$, с указанием пространственного распределения атомов и электронов.

Для ряда тройных металлических соединений, обладающих сложными кристаллическими структурами, точно установлено расположение

атомов и построены зоны Бриллюэна. При сравнении пространственных моделей зон Бриллюэна для аналогичных двойных и тройных соединений нередко обнаруживается большое сходство (см., например, на рис. 4 модели для соединений Mn_3SiAl_9 и Co_2Al_5 по ¹⁶).

Ниже дан краткий систематический обзор металлических соединений, показывающий, что их составы и строение зависят прежде всего от химической природы образующих элементов, соответственно положению последних в периодической системе Менделеева; кроме того, среди них встречаются все типы, характерные для двойных соединений. В этом проявляется единство природы двойных и тройных металлических соединений.

Рис. 3. Кристаллическая решетка CuMgAl_2 ¹⁵. Показано расположение атомов и электронов (проекция по оси b). Цифры указывают высоту расположения атомов в значениях $b/14$

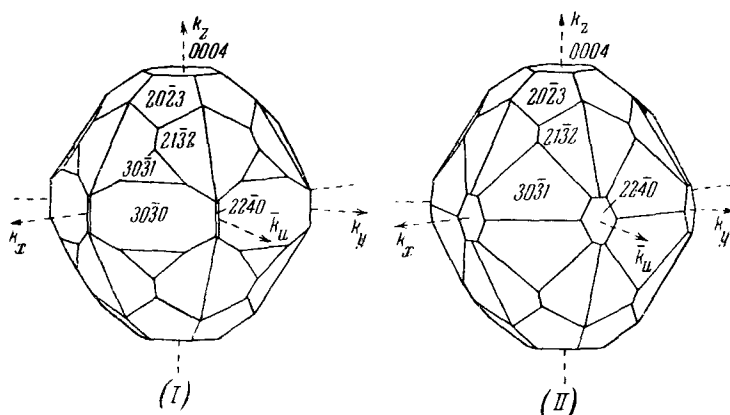
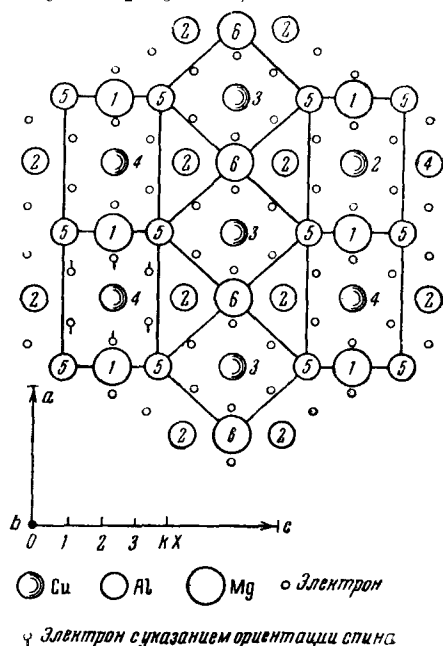


Рис. 4. Первые зоны Бриллюэна для структур тройного металлического соединения MnSiAl_9 (I) и двойного соединения Co_2Al_5 (II)¹⁶

2. ТРОЙНЫЕ ФАЗЫ КУРНАКОВА

В литературе почти нет указаний на существование тройных металлических соединений, образующихся при превращениях тройных твердых растворов. Можно отметить лишь работу Нemiлова и Рудницкого¹⁷, в которой доказано образование тройного металлического соединения CuFePt_2 при $\sim 1200^\circ$ в результате превращения твердого раствора медь — платина — железо (рис. 5).

Однако в ряде работ установлено влияние третьего компонента на условия образования двойных соединений Курнакова. Выяснено, например, влияние Zn, Ni, Cd, Ti, Mg, Al, Mn и Ag на образование соединений AuCu и AuCu_3 ¹⁸⁻²¹.

торой неограниченная взаимная растворимость существует как ниже, так и выше области температур образования σ -фаз (рис. 8).

Аналогичные соотношения растворимости существуют при взаимодействии μ -фаз. Так, например, для изоморфных фаз $\mu(\text{Fe}_7\text{Mo}_6)$ и $\mu(\text{Co}_7\text{Mo}_6)$ подтверждено²⁹ существование непрерывных твердых растворов (рис. 9).

В ряду подобных твердых растворов иногда образуются тройные фазы, имеющие экс-

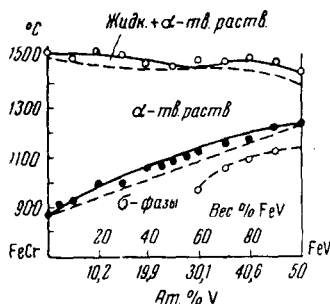


Рис. 8. Непрерывные твердые растворы между соединениями FeCr и FeV (σ -фазы)²³

○ — остановки по кривым охлаждения; ● — остановки по кривым нагревания

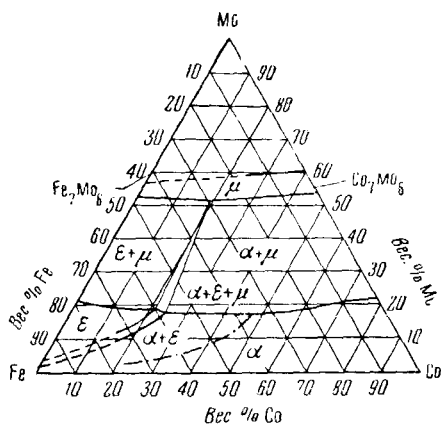


Рис. 9. Непрерывные твердые растворы между соединениями $\mu(\text{Co}_7\text{Mo}_6)$ и $\mu(\text{Fe}_7\text{Mo}_6)$ при 1200° на тройной диаграмме Fe—Co—Mo²⁹

тремальные значения свойств. В таких фазах, несомненно, изменяется величина химической связи между взаимодействующими элементами, что служит признаком образования ассоциаций, близких к типичным тройным соединениям.

3. ВАЛЕНТНЫЕ ТРОЙНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В настоящее время изучена большая группа тройных соединений, содержащих элементы I и V групп периодической системы; некоторые примеры приведены в табл. 1. Составляющие эти соединения элементы проявляют валентность, отвечающую их положению в периодической системе. Исследование аналогичных соединений данного типа показало, что их строение и свойства закономерно изменяются по мере изменения химического состава.

Например, соединения, содержащие неметаллы — LiMgN, Li_3AlP_2 , Li_3AlAs_2 , AgMgAs — и т. п., имеют сильно выраженный солеобразный характер, что подтверждается для большинства из них высокими температурами плавления, легкой гидролизуемостью, малой электропроводностью и другими характерными признаками соединений с ионной связью³². Наоборот, в аналогичных соединениях, образованных только

ТАБЛИЦА 1

Валентные тройные соединения

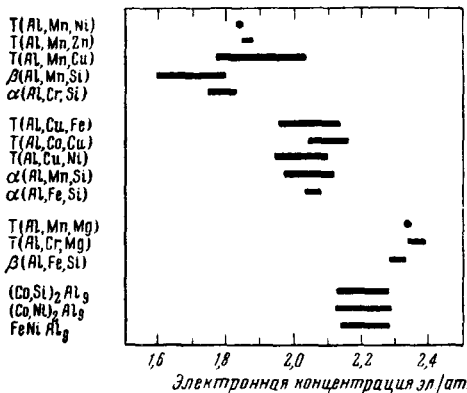
Аналоги, различающиеся элементами V группы		Аналоги, различающиеся элементами II, III и IV групп	
соединение	ссылка на литературу	соединение	ссылка на литературу
LiMgN	12	LiMgP	30
LiMgP	30	LiZnP	30
LiMgAs	31	Li_3AlP_3	32
LiMgSb	31	Li_3GaP_3	33
LiMgBi	31	Li_5SiP_2	33
		Li_5TiP_2	33
		Li_5GeP_2	33

металлами — CuMgBi, CuCdSb и т. п., более резко проявляются металлические свойства и преобладает металлическая связь.

Подробный анализ кристаллических структур, подтверждающий различие в свойствах и характере межатомной связи отдельных групп этих соединений, приводится в работах^{30, 34, 35}.

4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ТРОЙНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Очень немногие электронные тройные металлические соединения удовлетворяют правилам Юм-Розери, если подсчет валентно-электрон-



Фиг. 10. Валентно-электронная концентрация тройных металлических соединений, содержащих алюминий и переходные металлы³⁸

ной концентрации (ВЭК) производится по общим правилам, в частности, если элементам VIII группы приписывается нулевая валентность. Например, MgSnNi_2 по³⁶ и CuAuZn_2 по³⁷ имеют $\text{ВЭК} = 3/2$ и кристаллизуются в структуре β-латуни. Если принимать, согласно¹¹, валентность марганца равной единице, то к электронным β-фазам могут быть отнесены также такие соединения, как Cu_2MnAl , Cu_2MnIn , Co_2MnSn , Ni_2MnSn и т. п.

Большинство других тройных электронных соединений не подчиняется правилу Юм-Розери. Для объяснения их строения Рейнором с соавторами^{38, 39} была использована теория Полинга⁴⁰, основанная на представлении об «отрицательной» валент-

ности переходных металлов с недостроенными *d*-уровнями. Согласно этой теории, при образовании тройных металлических соединений алюминия и кремния с переходными металлами 4-го периода Al и Si отдают свои валентные электроны в общий электронный коллектив, тогда как переходные металлы захватывают часть этих электронов для заполнения своих *d*-уровней. При этом количество захваченных электронов зависит от положения элемента в периодической системе и может быть вычислено на основании определения магнитных свойств этих элементов. Таким образом, переходным металлам приписывается не нулевая валентность, как в двойных фазах Юм-Розери, а некоторая отрицательная валентность, по Полингу, равная числу электронов на так называемых «атомных» орбитах (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Число «вакантных» электронов для некоторых металлов
(по данным магнитных измерений)

Элемент	Ni	Co	Fe	Mn	Cr
Число эл/атом на «атомных» орбитах	0,61	1,71	2,66	3,66	4,66

Если рассчитать по этим значениям ВЭК для различных тройных соединений, то можно выделить несколько групп, имеющих одинаковые значения ВЭК (табл. 3 и рис. 10).

В группе I соединения 1, 2 и 5 изоморфны; все они содержат 80 ат. % алюминия.

ТАБЛИЦА 3

Валентно-электронная концентрация и кристаллические решетки некоторых тройных металлических соединений

№ пп.	Группа	Валентно-электронная концентрация (ВЭК) эл/атом	Тройное соединение	Кристаллическая решетка	Ссылка на литературу
1	I	1,85	T(Cu ₂ Al ₂₀ Mn ₃)	орторомбич.	41
2		1,85	T(ZnAl ₂₄ Mn ₅)	орторомбич.	41
3		1,85	α(Al ₃ SiCr)	кубич.	39
4		1,85	β(Al ₉ SiMn ₃)	гекс.	16
5		1,85	T(Al ₆₀ Mn ₁₁ Ni ₄)	орторомбич.	41
6	II	2,04	N(Cu ₂ Al ₇ Fe)	тетрагон.	42
7		2,04	τ(Cu ₃ Al ₆ Ni)	кубич.	43
8		2,04	T(Cu ₅ Al ₁₃ Co ₂)	—	44
9		2,04	α(Al ₁₂ SiFe ₃)	кубич.	42
10		2,04	α(Al ₁₀ SiMn ₂)	кубич.	42
11	III	2,37	E(Mg ₃ Al ₂₅ Cr ₂)	кубич.	45
12		2,37	T(∼Mg ₂ Al ₁₀ Mn)	—	46
13		2,37	β(Al _{4,5} SiFe)	монокл.	42
14		2,37	π(Al ₉ FeNi)	монокл.	14

В группе II изоморфны соединения 9 и 10, образующие между собой непрерывные твердые растворы³⁸.

В группе III близкие моноклинные решетки имеют соединения 13 и 14; интересно, что электронная концентрация, отвечающая этой группе, достигается также в изоморфных предельно насыщенных растворах кремния или никеля в двойном соединении Co₂Al₉; Рейнор и Пфейль⁴⁷ считают, что эта электронная концентрация вообще является предельной для тройных металлических соединений.

Возможен расчет электронной концентрации по другому методу³⁸, в предположении, что переходные металлы воспринимают целое число электронов на атом (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Число «вакантных» электронов для некоторых металлов по³⁸

Элемент	Ni	Co	Fe	Mn	Cr
Число эл/атом на «атомных» орбитах	0	1	2	3	4

Однако данные, полученные по этому методу, в меньшей степени согласуются с формой и объемом зон Бриллюэна и дают худшее совпадение значений электронной концентрации для некоторых твердых растворов на основе двойных металлических соединений.

Принятые при этих расчетах значения чисел «вакантных» электронов для переходных металлов не являются естественно возможными. Так, в работе²⁹, посвященной исследованию твердых растворов между σ- и μ-фазами в некоторых тройных системах признается целесообразным приписать переходным металлам значения чисел вакантных электронов, указанные в табл. 5.

В этом случае, например, для твердых растворов между μ-фазами электронно-валентная концентрация сохраняет постоянное значение в пределах 2,95—3,24 эл/атом.

ТАБЛИЦА 5

Число «вакантных» электронов для некоторых металлов по²⁹

Элемент	Ni	Co	Fe	Mn	Cr
Число эл'а том на «атомных» орбитах	1,6	1,71	2,2	3,2	4,66

Приведенные примеры показывают некоторую искусственность расчета ВЭК, основанного на теории вакантных электронов, проявляющуюся в тенденции к нивелированию значения этой величины для отдельных групп тройных металлических фаз. Кроме того, данные табл. 3 показывают, что закономерности связи между электронной концентрацией и кристаллической структурой, найденные Юм-Розери для ряда двойных металлических соединений, в случае тройных соединений, за редкими исключениями, не проявляются.

Таким образом, результаты изучения тройных соединений электронного типа не позволяют в настоящее время удовлетворительно объяснить их строение. Только более глубокое исследование условий химического взаимодействия элементов при образовании этих соединений поможет выяснить их природу и объяснить присущие им свойства.

Значительно яснее строение тройных электронных фаз, представляющих собой твердые растворы между двойными электронными соединениями. Установлено, что в большинстве случаев двойные соединения, относящиеся к фазам Юм-Розери, обладающие одинаковой электронной концентрацией и одинаковыми типами кристаллических решеток, образуют между собой непрерывные твердые растворы; некоторые примеры приведены в табл. 6*.

ТАБЛИЦА 6

Непрерывные твердые растворы между двойными электронными соединениями

Тип β -латуни; ВЭК = $\frac{1}{2}$		Тип γ -латуни; ВЭК = $\frac{21}{13}$		Тип ϵ -фазы; ВЭК = $\frac{7}{4}$	
система	ссылки на литературу	система	ссылки на литературу	система	ссылки на литературу
CuZn — AgZn	48	Cu ₅ Zn ₃ — Ag ₃ Zn ₃	53	CuZn ₃ — AgZn ₃	57
AgMg — AgCd	48	Ag ₅ Cd ₃ — Ag ₃ Zn ₃	48	CuZn ₃ — MnZn ₇	57
AgMg — AgZn	49	Cu ₅ Zn ₃ — Cu ₉ Al ₄	54	AgZn ₃ — Ag ₅ Al ₃	58
AgCd — AgZn	48	Cu ₅ Zn ₃ — γ (Cu, Ga)	55	AgZn ₃ — MnZn ₇	57
AlFe — AlCo	50	Cu ₅ Zn ₃ — Cu ₃₁ Sn ₃	56		
AlFe — AlNi	51				
AlCo — AlNi	52				

Образование таких непрерывных твердых растворов в большинстве случаев подчиняется условиям, сформулированным в работе Корнилова⁵⁶. В данном случае двойные соединения, имеющие близкую химическую природу и состоящие из элементов-аналогов, как правило, образуют между собой непрерывные твердые растворы, характеризующиеся постоянным значением ВЭК.

5. ТРОЙНЫЕ ФАЗЫ ЛАВЕСА

Среди тройных металлических соединений были найдены фазы с гомеотектическими структурами MgCu₂ — MgNi₂ — MgZn₂, удовлетворя-

* Более полные данные приведены в работе⁵.

ющие условию объемных соотношений атомных радиусов, характерных для двойных фаз Лавеса.

Подробный анализ кристаллической структуры этих фаз, отличающихся высокими координационными числами, и их систематика приведены в исследовании⁵⁹. В работе¹¹ также рассмотрен ряд тройных фаз Лавеса и подчеркнута их распространенность.

В табл. 7 приводятся некоторые примеры по данным⁶⁰.

ТАБЛИЦА 7
Тройные фазы Лавеса

Тип кристаллической структуры	Состав	Отношение радиусов R_A/R_B	Тип кристаллической структуры	Состав	Отношение радиусов R_A/R_B
MgCu ₂	CuCdZn	1,15	MgZn ₂	Cu _{1,5} MgSi _{0,5}	1,24
	Ag _{0,8} MgZn _{1,2}	1,14		CuMgAl	1,18
	MgZn _{1,3} Co _{0,7}	1,21		Ag _{0,9} MgAl _{1,1}	1,12
	MgNiZn	1,23			1,37
	MgSi _{0,2} Ni _{1,8}	1,30		CuMgZn	1,21
			MgNi ₂	Cu _{1,4} MgSi _{0,6}	1,23
				CuMgAl	1,18
				Ag _{0,4} MgZn _{1,6}	1,16

Для этих соединений R_A/R_B в среднем равно 1,206, что мало отличается от идеального соотношения (1,225).

Обращает на себя внимание химическое сходство ряда соединений, составленных элементами-аналогами. Это показывает, что химическая природа элементов, составляющих данную группу соединений, имеет существенное значение наряду с объемным фактором.

Двойные связи Лавеса редко образуют между собой непрерывные твердые растворы. При их взаимодействии более характерны случаи последовательного перехода от структуры MgCu₂ через MgNi₂ к MgZn₂, наблюдаемые в некоторых тройных системах^{61–65}.

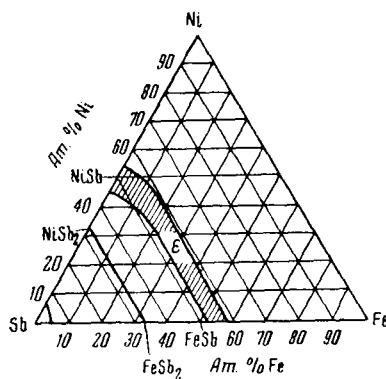
Возможно, что образующиеся при этом промежуточные фазы могут быть отнесены к группе тройных металлических соединений.

6. ТРОЙНЫЕ НИКЕЛЬ-АРСЕНИДНЫЕ ФАЗЫ

Тройных металлических соединений со структурой NiAs найдено пока мало. Примерами могут служить: соединение BeSiZr⁶⁶, а также некоторые соединения, содержащие германий (MnFeGe, MnCoGe, MnNiGe, FeCoGe, FeNiGe) и другие, систематизированные в работе⁶⁷.

Однако известно много тройных фаз, представляющих собой непрерывные твердые растворы между двумя двойными металлическими соединениями; некоторые примеры приведены в табл. 8; область твердых растворов между FeSb и NiSb показана на диаграмме (рис. 11)⁶⁹. Эта система представляет интерес как пример образования непрерывных твердых растворов между дальтоидом (NiSb), и бертсслидом (FeSb).

В химическом отношении эти фазы очень близки, так как образованы элементами-аналогами V и VIII групп. Вместе с тем, они пред-



Фиг. 11. Непрерывные металлидные растворы в системе Sb—Fe—Ni⁶⁹

ставляют собой яркий пример проявления установленных ранее⁵⁶ закономерностей образования непрерывных металлических твердых растворов.

ТАБЛИЦА 8

Непрерывные твердые растворы между двойными никель-арсенидными металлическими соединениями

Система	Ссылки на литературу	Система	Ссылки на литературу
FeSb — CoSb	69	CoSb — NiSb	48
FeSb — NiSb	69	NiAs — NiSb	71
CoAs — NiAs	70	NiSb — NiBi	48

7. ТРОЙНЫЕ ФАЗЫ ЛАВЕСА

Бориды. Отмечено образование тройных соединений, содержащих бор^{72, 73}. Найденные тройные бориды имеют составы, указанные в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Тройные металлические соединения, содержащие бор

Состав	Ссылки на литературу	Состав	Ссылки на литературу
Mo ₂ FeB ₂	72	Mo ₂ FeB ₄	72
Mo ₂ CoB ₂	72	Mo ₂ CoB ₄	72
Mo ₂ NiB ₂	72	Mo ₂ NiB ₄	72
		Cr ₂ NiB ₄	73

Сопоставление формул тройных боридов позволяет установить глубокое сходство их химической природы, поскольку они различаются в соответствующих колонках (табл. 9) лишь элементами-аналогами VIII группы периодической системы.

Установлен ряд случаев образования между двойными боридами непрерывных твердых растворов (табл. 10).

Анализ этих систем показывает, что: 1) образование непрерывных твердых растворов подчиняется основным закономерностям⁵⁶; 2) имеется большое число случаев образования непрерывных твердых раство-

ТАБЛИЦА 10

Непрерывные твердые растворы между боридами

Система	Ссылки на литературу	Система	Ссылки на литературу	Система	Ссылки на литературу
TiB ₂ — ZrB ₂	74	TiB ₂ — CrB ₂	75	CrB ₂ — MoB ₂	78
TiB ₂ — HfB ₂	75	TiB ₂ — MoB ₂	75	CrB — MoB	78
ZrB ₂ — HfB ₂	75	ZrB ₂ — MoB ₂	75		
TiB ₂ — VB ₂	75			MnB ₂ — FeB ₂	79
TiB ₂ — NbB ₂	76	VB ₂ — CrB ₂	75	MnB ₂ — CoB ₂	79
TiB ₂ — TaB ₂	75	NbB ₂ — CrB ₂	75		
ZrB ₂ — NbB ₂	75	TaB ₂ — CrB ₂	75	FeB ₂ — CoB ₂	79
ZrB ₂ — TaB ₂	77				

ров между двойными соединениями, составленными элементами-аналогами*; 3) во всех известных случаях (за исключением трех систем,

* В табл. 10 такие системы сгруппированы отдельно.

содержащих элементы IV и VI групп) непрерывные твердые растворы образуются между двойными бориды, содержащими переходные металлы либо одной группы, либо смежных групп периодической системы.

Эти данные указывают на близкую химическую природу и общность строения отдельных групп непрерывных твердых растворов, содержащих бор.

Карбиды. Тройные соединения, содержащие углерод, представляют собой особенно яркий пример химической аналогии. Можно выделить ряд групп этих соединений, различающихся элементами-аналогами, обладающих одинаковым молекулярным составом и изоморфными кристаллическими решетками (табл. 11).

ТАБЛИЦА 11

Тройные металлические соединения, содержащие углерод

Состав	Ссылки на литературу	Состав	Ссылки на литературу	Состав	Ссылки на литературу
$\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{C}$	80	$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{C}$	85	$\text{Fe}_4\text{Mo}_4\text{C}$	80
$\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$	81	$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	81	$\text{Fe}_4\text{W}_4\text{C}$	88
$\text{Co}_2\text{W}_2\text{C}$	82	$\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$	86		
		$\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$	87	$\text{Fe}_5\text{Mo}_5\text{C}$	80
$\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$	83	$\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{C}$	83	$\text{Fe}_5\text{W}_5\text{C}$	81
$\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$	84	$\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$	85	$\text{Co}_5\text{W}_5\text{C}$	84
$\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$	83			$\text{Ni}_5\text{W}_5\text{C}$	89
$\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{C}$	83	$\text{Mn}_3\text{Mo}_3\text{C}$	83	$\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$	90
		$\text{Mn}_3\text{W}_3\text{C}$	83	$\text{Fe}_{21}\text{W}_2\text{C}_6$	90

Изученные карбиды составлены преимущественно элементами VI и VIII групп периодической системы. Многие из них способны растворять избыточные составляющие элементы и образуют на тройных диаграммах гомогенные области. Все они представляют собой фазы внедрения.

Ряд тройных фаз, содержащих углерод, представляют собой непрерывные твердые растворы между изоморфными карбидами (табл. 12).

Здесь также хорошо проявляется химическая аналогия. Включенные в табл. 12 системы составлены фазами, содержащими элементы либо IV, либо V группы периодической системы.

Силициды. Среди тройных силицидов наиболее изучены тройные соединения, содержащие алюминий или элементы VIII группы периодической системы. Некоторые примеры приведены в табл. 13.

Тройные силициды, относящиеся к электронным соединениям, рассмотрены также выше (стр. 781).

Ограниченность экспериментальных данных по сложным силицидам не позволяет сделать каких-либо обобщений. Изучены более детально лишь некоторые их представители (например Mn_3SiAl_9 , см. выше).

Некоторые тройные силициды представляют собой непрерывные твердые растворы между двойными соединениями (табл. 14).

Первые две системы химически аналогичны. Остальные системы содержат элементы-аналоги IV, V и VI групп периодической системы и хо-

ТАБЛИЦА 12

Непрерывные твердые растворы между карбидами

Система	Ссылки на литературу	Система	Ссылки на литературу
$\text{TiC} - \text{VC}$	91	$\text{VC} - \text{NbC}$	91
$\text{TiC} - \text{NbC}$	92	$\text{VC} - \text{TaC}$	91
$\text{TiC} - \text{TaC}$	92	$\text{NbC} - \text{TaC}$	91
$\text{ZrC} - \text{NbC}$	92		
$\text{ZrC} - \text{TaC}$	92		
$\text{HfC} - \text{TaC}$	93		

ТАБЛИЦА 13

Тройные металлические соединения, содержащие кремний

Соединение	Ссылки на литературу	Соединение	Ссылки на литературу
NaAlSi ₄	94	TiFeSi	98
MgAl ₉ Si	95	V ₅ Fe ₄ Si ₄	99
α (CrAl ₃ Si)	39	MoNi ₄ Si ₂	100
β (Cr, Al, Si)	39	Mo ₂ Ni ₃ Si	100
α (Mn ₃ Al ₂₁ Si ₅)	39	WFeSi	101
β (Mn ₃ Al ₉ Si)	96	W ₂ FeSi	101
α (Fe _{1,5} Al ₆ Si)	97	MnCo ₂ Si	102
β (FeAl _{4,5} Si)	97		
γ (Fe _{0,5} Al _{1,5} Si)	97		

ТАБЛИЦА 14

Непрерывные твердые растворы между силицидами

Система	Ссылки на литературу	Система	Ссылки на литературу
V ₃ Si—Cr ₃ Si	103	Ti ₅ Si ₃ —Zr ₅ Si ₃	104
V ₃ Si—Mo ₃ Si	103	VS ₂ —NbSi ₂	105
		Cr ₃ Si—Mo ₃ Si	106
		MoSi ₂ —WSi ₂	107

рошо подчиняются правилу образования непрерывных твердых растворов ⁴⁸.

Нитриды. Тройные соединения невалентного типа, содержащие азот, были открыты сравнительно недавно. Некоторые из них, сгруппированные в табл. 15, проявляют хорошо выраженную химическую аналогию строения.

ТАБЛИЦА 15

Тройные металлические соединения, содержащие азот

Соединения	Ссылки на литературу	Соединения	Ссылки на литературу
Ti _{0,7} Co _{0,3} N	68	Ta ₂ FeN _{2,5}	108
Ti _{0,7} Ni _{0,3} N	68	Ta ₂ CoN _{2,5}	108
Mo _{0,8} Co _{0,2} N	68	Ta ₂ NiN _{2,5}	108
Mo _{0,8} Ni _{0,2} N	68		

ТАБЛИЦА 16

Непрерывные твердые растворы между нитридами

Система	Ссылки на литературу	Система	Ссылки на литературу
TiN—ZrN	109	TiN—VN	109
		TiN—NbN	109
ZrN—HfN	109	ZrN—NbN	109
		HfN—NbN(?)	109

Сопоставление непрерывных твердых растворов, образованных нитридами (табл. 16), также показывает близкую химическую природу тройных фаз, содержащих азот.

Анализ приведенных выше данных позволяет установить, что во всех известных в настоящее время группах типичных тройных металлических соединений и тройных фаз, относящихся к непрерывным металлным твердым растворам, между двумя двойными металлическими соединениями, резко проявляется влияние химического фактора, выражающееся в химической и кристаллохимической аналогии тройных фаз этой группы.

Роль химического фактора является доминирующей также при образовании тройных фаз других групп, не относящихся к тройным соединениям ¹¹, например ограниченных металлических твердых растворов или тройных твердых растворов на основе компонента тройной диаграммы. Это позволяет во многих случаях заранее предугадывать образование тех или иных тройных фаз в неисследованных еще системах и, тем самым, значительно облегчить построение последних.

8. СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТРОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследованию свойств тройных металлических соединений посвящено очень мало работ. Однако даже имеющиеся экспериментальные

данные позволяют установить связь между свойствами и химической природой тройных соединений.

В табл. 17 приведены данные по окраске соединений, относящихся к «валентным» соединениям. Легко видеть, что в каждой триаде, имеющей два общих элемента, интенсивность окраски закономерно усиливается по мере увеличения атомного номера третьего элемента (V группы).

ТАБЛИЦА 17

Окраска некоторых «валентных» тройных соединений

Состав	Цвет	Ссылки на литературу	Состав	Цвет	Ссылки на литературу	Состав	Цвет	Ссылки на литературу
LiMgN	светлый красно-коричневый	33	Li ₃ GaN ₂	светло-серый	110	Li ₅ GeN ₃	желтый	33
LiMgP	красно-коричневый	30	Li ₃ GaP ₂	светло-коричневый	33	Li ₅ GeP ₃	коричн.	33
LiMgAs	коричневый	33	Li ₃ GaAs ₂	черно-коричневый до черного	33	Li ₅ GeAs ₃	серо-черный	33
Li ₃ AlN ₂	белый до светло-серого	110	Li ₅ SiN ₃	серо-желтый	33	Li ₅ TiN ₃	желт.	33
Li ₃ AlP ₂	до красно-коричневого	32	Li ₅ SiP ₃	коричневый	33	Li ₅ TiP ₃	коричн.	33
Li ₃ AlAs ₂	до темно-коричневого	32	Li ₅ SiAs ₃	серо-черный до черного	33	Li ₅ TiAs ₃	черн.	33

Многочисленными исследованиями так называемых «гейслеровых сплавов»^{111–123} доказано, что их *магнитные свойства* тесно связаны с образованием тройных металлических соединений Cu₂MnAl, Cu₂MnGa, Cu₂MnIn и Cu₂MnSn. Первые три из них являются химическими аналогами, а последнее отличается от них лишь одним близким по химической природе элементом.

Подобная связь проявляется и в других тройных системах. Например¹²⁴, магнитными свойствами обладает ряд тройных соединений, имеющих общую химическую природу и одинаковые кристаллические решетки, а именно Co₂MnGe, Ni₂MnGe, Co₂MnSn и Ni₂MnSn.

В работах автора совместно с Черновым¹²⁵ определены *электрохимические потенциалы* некоторых тройных металлических соединений, содержащих магний или алюминий (табл. 18).

ТАБЛИЦА 18

Электрохимические потенциалы некоторых тройных металлических соединений, содержащих магний или алюминий

Состав тройного соединения	Электрохим. потенциал при 20°, V*	Ссылки на литературу	Состав тройного соединения	Электрохим. потенциал при 20°, V*	Ссылки на литературу
MgLiZn	—1,199	—	Al ₉ Si ₃ Mn ₄	—0,557	125
Mg ₅ Ca ₂ Zn ₅	—1,129	—	Mg ₂ Al ₁₂ Cr	—0,470	125
Mg ₄ Zn ₃ Al ₃	—0,826	125	MgCuZn	—0,459	—
MgLiAl ₂	—0,689	—	MgCu ₄ Sn	—0,019	—

* Приведены установившиеся значения потенциалов в 3%-ном растворе NaCl по отношению к водородному электроду.

Сравнение тройных соединений, имеющих два общих элемента, показывает, что в большинстве случаев с увеличением различия химических свойств между каждым из этих двух элементов и третьим элементом, потенциалы становятся более положительными.

Определены количественные значения *микротвердости* отдельных тройных металлических соединений^{7, 125–127}. Автором была определена микротвердость некоторых тройных соединений, содержащих алюминий и магний, представляющих интерес с точки зрения разработки легких авиационных сплавов. Результаты этих исследований представлены в табл. 19 и 20.

ТАБЛИЦА 19

Микротвердость некоторых тройных соединений, содержащих магний

№ пп.	Состав тройного соединения	Микротвердость при 20° H_{\square} кг/мм ²	Ссылки на литературу	№ пп.	Состав тройного соединения	Микротвердость при 20° H_{\square} кг/мм ²	Ссылки на литературу
1	MgLiZn	239	—	5	Mg ₂ Cu ₄ Sn	445	—
2	MgLiAl ₂	297	—	6	Mg ₅ Ca ₂ Zn ₅	322	—
3	MgCuZn	381	—	7	Mg ₄ Zn ₃ Al ₃	345	125
4	MgCuAl ₂	380—400	7	8	Mg ₂ Al ₁₃ Cr	461	125

Сравнивая значения микротвердости, можно видеть, что в большинстве случаев последняя возрастает с увеличением химического различия элементов, образующих тройное соединение. Подобную закономерность можно наблюдать, сопоставляя тройные соединения, имеющие два общих элемента, например (табл. 19) №№ 1—2; 3—4—5; 6—7; 7—8. Кроме того, в этой серии тройных соединений, содержащих магний, твердость выше в тех случаях, когда магний соединяется с элементами, отстоящими от него далеко в периодической системе (№№ 5—8 имеют $H_{\square} = 445—461$ кг/мм²), по сравнению с тройными соединениями, составленными более близко расположенными элементами (№№ 1—4 и 6—7 с твердостью $H_{\square} = 239—345$ кг/мм²).

ТАБЛИЦА 20

Микротвердость некоторых тройных соединений, содержащих алюминий

№ пп.	Состав тройного соединения	Микротвердость при 20° H_{\square} кг/мм ²	Ссылки на литературу	№ пп.	Состав тройного соединения	Микротвердость при 20° H_{\square} кг/мм ²	Ссылки на литературу
1	Al ₂ LiMg	297	—	9	T(Al, Cu, Mn)	628	127
2	Al ₃ Mg ₄ Zn ₃	345	125	10	T(Al, Si, Mn)	880	127
3	Al ₂ Mg ₃ Zn ₃	422	127	11	Al ₆ Cu ₃ Ni	740	125
4	Al ₂ CuMg	380—400	7	12	Al ₆ FeNi	860	125
5	Al ₆ CuMg ₄	414	127	13	Al ₆ FeNi	987	127
6	Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	421	125	14	α (Al, Si, Fe)	1097	127
7	Al ₁₂ Mg ₂ Cr	461	125	15	Al ₄ Si ₂ Fe	1147	127
8	T(Al, Si, Mn)	589	125				

В группе тройных металлических соединений, содержащих алюминий (табл. 20), наблюдается в общем проявление аналогичной закономерности. Так, твердость соединений 1—5 в табл. 20, содержащих кроме алюминия только элементы I и II групп периодической системы, меняется в пределах сравнительно низких значений ($H_{\square} = 297—414$ кг/мм²); соединения 6—10, включающие элементы VI и VII групп, имеют повы-

шенную твердость ($H_{\square} = 421-880 \text{ кг/мм}^2$); наконец, последние пять соединений (№ 11—15 в табл. 20), содержащие в своем составе элементы VIII группы, обладают наибольшей твердостью ($H_{\square} = 740-1147 \text{ кг/мм}^2$).

Таким образом, твердость тройных металлических соединений находится в известной зависимости от положения образующих их элементов в периодической системе Менделеева, а именно растет с увеличением различия химических свойств элементов.

Ряд работ^{125, 126} (стр. 151)¹²⁷ посвящен определению твердости тройных металлических соединений при повышенных температурах.

Микротвердость некоторых тройных соединений, содержащих алюминий при 300°, выражается значениями, приведенными в табл. 21¹²⁵.

ТАБЛИЦА 21

*Микротвердость при 300° тройных металлических соединений, содержащих алюминий**

Состав тройного соединения	Микротвердость, кг/мм ² , выдержка		Состав тройного соединения	Микротвердость, кг/мм ² , выдержка	
	30 сек.	60 мин.		30 сек.	60 мин.
$\text{Al}_{60}\text{Mn}_{11}\text{Ni}_4$	307	231	$\text{Al}_9\text{Mn}_4\text{Si}_3$	458	361
$\text{Al}_3\text{Mg}_4\text{Zn}_3$	225	101	$\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Ni}$	585	316
$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	404	302	Al_9FeNi	719	414
$\text{Al}_{12}\text{CrMg}_2$	402	358			

* Нагрузка на индентор 50 г.

Следует отметить, что при достаточно высокой температуре большинство металлических соединений переходит в пластичное состояние и приобретает способность легко деформироваться.

Для двойных металлических соединений это было впервые доказано Савицким. Им выполнено большое количество экспериментальных работ¹²⁸⁻¹³¹, обобщенных в обширной монографии¹³², где показана возможность прессования металлических соединений при нагревании и детально исследовано происходящее при этом изменение структуры и свойств.

Наши опыты по прессованию тройных металлических соединений также позволили установить, что хрупкие при обычной температуре тройные соединения в условиях нагревания переходят в пластичное состояние и становятся способными к значительной деформации. В частности, установлено, что возможность деформации некоторых тройных соединений (например $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_5$) позволяет придавать им более благоприятную структурную форму и тем самым положительно влиять на показатели пластичности сплава в целом.

В заключение следует отметить, что экспериментальные данные еще недостаточны, чтобы установить определенные количественные соотношения между составом тройных соединений и их свойствами. Однако произведенные исследования указывают на существование в этом отношении некоторых закономерностей, определяемых химической природой элементов, образующих тройное соединение; с увеличением различия химических свойств элементов соответственно растет сила их взаимной химической связи и образующиеся тройные соединения становятся более устойчивыми; в связи с этим повышается их твердость, увеличиваются температуры плавления и облагораживаются электрохимические потенциалы. Эти свойства в ряде случаев могут быть успешно использованы в сплавах для повышения механических свойств, жаропрочности и коррозионной стойкости последних.

Тройные металлические соединения встречаются в структуре многих практически важных сплавов. Наибольшее число работ, в которых это показано, посвящено алюминиевым сплавам¹³³⁻¹⁴². Тройные соединения присутствуют в этих сплавах как в структурно-свободном состоянии, так и в виде эвтектик или в форме твердых растворов, содержащих эти соединения.

Свойства тройных металлических соединений и условия их взаимодействия с металлом, составляющим основу сплава, позволяют наметить следующие общие принципы их практического использования.

1. *Упрочнение твердых растворов* путем растворения в них тройных металлических соединений. При образовании таких тройных твердых растворов в них возникают более сложные межатомные связи по сравнению с двойными твердыми растворами и происходит более значительное искажение кристаллической решетки, вызывающее большее ее упрочнение.

2. *Упрочнение сплавов за счет образования в них структурно-свободных тройных металлических соединений*, отличающихся более высокими механическими свойствами. Некоторые из таких тройных соединений обладают большей твердостью, чем двойные, поэтому эффект упрочнения может быть также более резко выраженным. Весьма характерны в этом отношении примеры увеличения твердости инструментальных сталей вследствие образования тройных карбидов типа $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$, $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ ^{81, 143}, $\text{Ti}_2\text{W}_2\text{C}$ ¹⁴⁴ и т. п.

3. *Упрочнение сплавов за счет образования в них тройных металлических соединений, содержащих относительно большее по сравнению с двойными соединениями количество металла, представляющего основу сплава*. В этом случае влияние легирующих элементов на структуру и свойства сплава проявляется значительно сильнее, чем при образовании двойных соединений.

Так, Дудзинский^{145, 146} с соавторами показал, что образование тройных металлических соединений в алюминиевых сплавах может в некоторых случаях заметно увеличить модули нормальной упругости последних. Подчеркивая, что в отдельных случаях модуль алюминиевых сплавов увеличивается на ~20%, авторы отмечают большое, практически важное влияние тройных металлических соединений на свойства промышленных, в частности авиационных сплавов.

4. *Использование переменной по температуре растворимости тройных металлических соединений в основном металле для достижения эффекта упрочнения путем термической обработки*, состоящей в закалке с последующим старением. Установлено, что в ряде тройных систем твердые растворы на основе металлов могут находиться в равновесии с различными тройными металлическими соединениями; для многих сплавов систем «металл — тройное металлическое соединение» доказан факт увеличения растворимости тройного соединения при нагревании. Таким образом, в результате закалки определенных сплавов этого типа можно получать пересыщенные твердые растворы, способные к упрочнению при последующем старении.

Отмечена возможность использования тройных соединений для упрочнения при старении алюминиевых сплавов^{16, 138, 147, 148}. Особенно следует отметить ряд работ Багаряцкого¹⁴⁹⁻¹⁵², в которых дан подробный анализ роли тройной фазы $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$ в процессах старения алюминиевых сплавов. Из некоторых исследований¹⁵³⁻¹⁵⁶ становится очевидной аналогичная роль тройного соединения $\text{T}(\text{Al, Mg, Zn})$.

Нами¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ проведены специальные исследования литых и прессованных сплавов на алюминиевой и магниевой основе, в которых доказана возможность упрочнения этих сплавов тройными металлическими соединениями.

5. *Повышение жаропрочности* сплавов, содержащих тройные металлические соединения, путем создания благоприятной структуры, в максимальной степени препятствующей пластической деформации при нагревании. При определенных температурах такая структура, как это показано в ряде работ Корнилова¹⁶⁰⁻¹⁶² и др., отвечает состоянию предельно насыщенного твердого раствора. В данном случае образуются твердые растворы, насыщенные тройными металлическими соединениями. В силу большей усложненности кристаллической решетки тройные твердые растворы должны обладать большей сопротивляемостью деформации при высоких температурах по сравнению с двойными твердыми растворами.

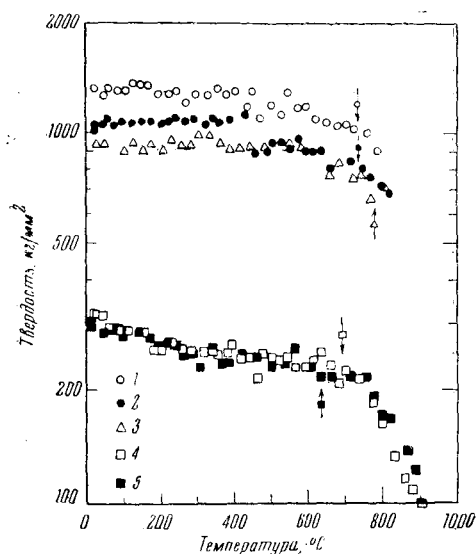


Рис. 12

Фиг. 12. Влияние температуры на твердость некоторых металлических соединений и жаропрочных сплавов¹⁶³; стрелки показывают $0,6 T_{пл}$. 1 — η_1 Fe_4Mo_2C ; 2 — η_2 Fe_2Mo_4C ; 3 — Fe_7Mo_5 ; 4 — сплав S-816; 5 — сплав джеталлой 1650

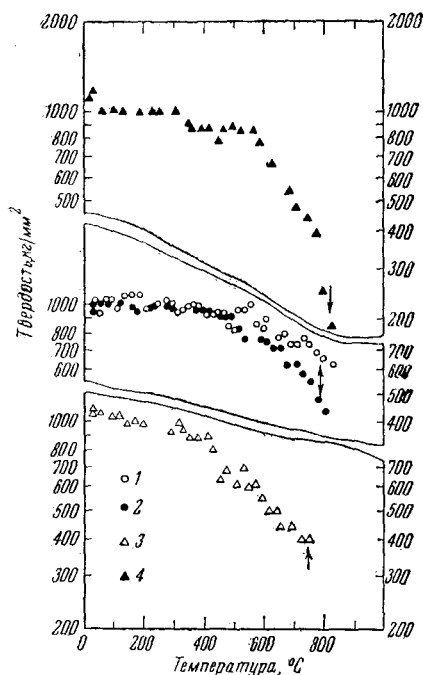


Рис. 13

Фиг. 13. Влияние температуры на твердость некоторых металлических соединений¹⁶³; стрелки показывают $0,6 T_{пл}$. 1 — σ $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$; 2 — χ $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$; 3 — σ $CoCr$; 4 — σ $FeCr$

Распад тройных твердых растворов с выделением частиц тройных металлических соединений, в состоянии дисперсного рассеяния или с предвыделением этих частиц может также вызывать повышение сопротивляемости пластической деформации при нагревании, а следовательно, увеличивать жаропрочность.

Целесообразно также использование высокой твердости и теплостойкости ряда тройных металлических соединений при разработке жаропрочных сплавов. Некоторые тройные соединения¹⁶³ по твердости при обычной и особенно повышенной температуре значительно превышают современные жаропрочные сплавы (рис. 12) и двойные металлические соединения (рис. 13).

Возможность повышения жаропрочности алюминиевых сплавов тройными металлическими соединениями доказана нами в работах^{164, 165}.

6. Улучшение *коррозионной стойкости* сплавов путем введения и целесообразного структурного распределения в них тройных металлических соединений, обладающих благоприятными электрохимическими потенциалами в данных эксплуатационных средах.

Специальному исследованию по выяснению влияния тройных металлических соединений на коррозионную стойкость прессованных алюминиевых сплавов посвящена работа¹⁶⁶.

7. Получение сплавов с определенными *физическими свойствами* путем использования соответствующих свойств тройных металлических соединений. Сюда относятся, например, цитированные выше (стр. 787) работы по гейслеровым сплавам.

8. Применение тройных металлических соединений в целях сообщения сплавам определенных *технологических свойств*. В связи с этим следует отметить работы, связанные с влиянием тройных соединений на модифицирование силуминов¹⁶⁷⁻¹⁷⁰, на пластичность отливок из алюминиевых сплавов^{133, 171} и сплавов хрома с марганцем¹⁷², а также на процессы рафинирования металлов, например обезуглероживания урана¹⁷³.

Более подробно вопрос о влиянии тройных металлических соединений на свойства алюминиевых и магниевых сплавов рассмотрен в работе¹⁷⁴.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ. Изд. 4 АН СССР, 1940.
2. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Гостехтеорет., 1950.
3. П. И. Крипьякевич, Е. Е. Черкашин, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, **24**, 59 (1954).
4. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ, 1954.
5. Б. К. Вульф, Физ. металлов и металловедение, **3**, 97 (1956).
6. Г. Г. Уразов, М. С. Миргаловская, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, **19**, 514 (1949).
7. М. С. Миргаловская, Е. С. Макаров, там же, **18**, 117 (1949).
8. В. И. Михеева, Сплавы магния с алюминием и цинком, Изд. АН СССР, 1946.
9. В. И. Михеева, О. Н. Крюкова, Изв. Сект. физ. хим. анализа, **20**, 76 (1950).
10. Б. К. Вульф, Тройные металлические фазы в сплавах. Труды ВВИА им. Н. Е. Жуковского, 1959, вып. 718.
11. Л. С. Палатник, В. А. Финкель, Кристаллография, **3**, 467 (1958).
12. R. Juza, F. Hund, Ztschr. anorg. allg. Chem., **257**, 1 (1948).
13. L. Castelliz, Monatsh. für Chem., **82**, (6) 1059 (1951).
14. A. Bradley, A. Taylor, J. Inst. Met., **66** (2), 53 (1940).
15. K. Schubert, Ztschr. Metallk., **44** (6), 254 (1953).
16. K. Robinson, Acta Cryst., **5**, 397 (1952).
17. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, **14**, 263 (1940).
18. E. Raub, P. Walter, Ztschr. Metallk., **41**, 425 (1950).
19. E. Raub, A. Engel, Str. Rep., **11**, 111 (1951).
20. E. Raub, P. Walter, Ztschr. Metallk., **41**, (8), 240 (1950).
21. E. Raub, там же, **40** (2), 46 (1949).
22. Н. В. Грум-Гржимайло, ДАН, **33**, 237 (1941).
23. Н. В. Грум-Гржимайло, ДАН, **41**, 390 (1943).
24. Н. В. Грум-Гржимайло, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, **19**, 531 (1949).
25. Н. В. Грум-Гржимайло, Ж. неорг. хим., **1** (6), 1361 (1956).
26. Н. В. Грум-Гржимайло, там же, **1** (9), 2048 (1956).
27. Н. В. Грум-Гржимайло, Физ. металлов и металловед., **5** (1), 23 (1957).
28. И. И. Корнилов, Н. М. Матвеева, ДАН, **98**, 787 (1954).
29. D. Das, S. Rideout, P. Beck, J. of Metals, **4** (10), 1071 (1952).
30. H. Nowotny, K. Bachmeier, Monatsh. für Chem., **81**, 488 (1950).
31. F. Laves, Kristallchem. (В справ. J. D'Ans, E. Lax. Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2 Aufl. Berlin, 1949).
32. R. Juza, W. Schulz, Ztschr. anorg. Chem., **269**, 1 (1952).
33. R. Juza, W. Schulz, Ztschr. anorg., allg. Chem., **275**, 65 (1954).
34. H. Nowotny, B. Glatzl, C. A., **46**, 3363 (1952).
35. Е. И. Гладышевский, П. И. Крипьякевич, ДАН, **102**, 743 (1955).
36. P. Rahlfs, Metallwirtsch., **16**, 640 (1937).
37. K. Schubert, W. Burkhardt, P. Esslinger, E. Günzel, H. Meissner, W. Schutt, J. Wegst, M. Wilkens, Naturwiss., **11**, 248 (1956).

38. J. Pratt, G. Raynor, Proc. Roy. Soc. (A); **205**, 103 (1951).
39. J. Pratt, G. Raynor, J. Inst. Metals, **79**, 211 (1951).
40. Л. Паулинг, Природа химической связи. Госхимиздат, 1947.
41. K. Robinson, Phil. Mag., **43**, 775 (1952).
42. G. Phragmen, J. Inst. Metals, **77** (6), 489 (1950).
43. A. Bradley, H. Lipson, Proc. Roy. Soc. (A), **167**, 421 (1938).
44. P. Pfeil, G. Raynor, там же, **197**, 320 (1949).
45. K. Little, J. Inst. Met., **82** (9), 463 (1954).
46. D. Wakeman, G. Raynor, там же, **75**, 131 (1948).
47. G. Raynor, P. Pfeil, там же, **73**, 609 (1947).
48. Е. И. Гладышевский, Диссертация, Львовский гос. университет, 1953.
49. G. Raynor, R. Smith, J. Inst. Met., **76**, 389 (1949).
50. O. Edwards, там же, **67**, 67 (1941).
51. A. Bradley, A. Taylor, Proc. Roy. Soc., (A), **166**, 353 (1938).
52. J. Schramm, Ztschr. Metallk., **33**, 403 (1941).
53. K. Moeller, Naturwiss., **27**, 167 (1939).
54. W. Köster, K. Moeller, Ztschr. Metallk., **33**, (8/9), 278 (1941).
55. T. Massalski, G. Raynor, J. Inst. Met., **82**, 539 (1954).
56. И. И. Корнилов, ДАН, **81**, 597 (1951).
57. K. Moeller, Ztschr. Metallk., **35**, 27 (1943).
58. E. Gebhardt, там же, **32**, 407 (1940).
59. П. И. Крипьякевич, Диссертация, Львовский гос. университет, 1956.
60. F. Laves, H. Wallbaum, Ztschr. anorg. Chem., **250**, 110 (1942).
61. K. Lieser, H. Witte, Ztschr. Metallk., **43**, 396 (1952).
62. F. Laves, H. Witte, Metallwirt., **15** (1), 15 (1936).
63. H. Witte, Ztschr., angew. Min., **1** (3), 255 (1938).
64. W. Köster, Ztschr. Metallk., **42**, 326 (1951).
65. G. Brook, G. Williams, E. Smitz, J. Inst. Met., **83** (6), 271 (1954/1955).
66. J. Nielsen, N. Baenziger, U. S. Atom. Energ. Comm. Publ. (AECU—2728) 5pp (1953).
67. R. Esslinger, K. Schubert, Ztschr. Metallk., **48**, 127 (1957).
68. N. Schönberg, Acta Metallurgica, **2**, 427 (1954).
69. Н. В. Агеев, Е. С. Макаров, Изв. АН СССР, ОХН, **1943**, 161.
70. E. Jänecke, Kurz. Hand. aller Legier., 1937, стр. 332.
71. D. Hewitt, Economic Geology, **43**, 408 (1948).
72. R. Steinitz, J. Binder, Powd. Met. Bull., **6**, 123 (1953).
73. B. Post, E. Pipits, W. Herz, там же, **7**, 3, 149 (1956).
74. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Р. Б. Котельников, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, **25**, 89 (1954).
75. B. Potts, F. Glaser, D. Moskowitz, Acta Metallurgica, **2**, 20 (1955).
76. Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор, ДАН, **104**, 405 (1955).
77. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Р. Б. Котельников, Н. Я. Цейтина, Сб. труд. Минцветметзолота № 25, Металлургиздат, 1955, стр. 209—225.
78. R. Steinitz, Powd. Metall. Bull., **6**, 54 (1951).
79. G. Hägg, R. Kiessling, J. Inst. Met., **81**, 58 (1952).
80. Н. Ф. Лашко, М. Д. Нестерова, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 67 (1951).
81. Я. С. Уманский, Н. Д. Чеботарев, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 24 (1951).
82. W. Sykes, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. Inst. Met. Div., **1931**, 227.
83. K. Kujo, Acta Met., **1** (3), 304 (1953).
84. Е. Н. Кислякова, ЖФХ, **17**, 108 (1943).
85. V. Adelsköld, A. Sundelin, A. Westgren, Strukturber., **3**, 623 (1937).
86. Р. П. Залетаева, Н. Ф. Лашко, М. Д. Нестерова, С. А. Юганова, ДАН, **81**, 415 (1951).
87. P. Rautala, J. Norton, J. of Metals, **4**, (10), 1045 (1952).
88. A. Westgren, Strukturber., **3**, 382 (1937).
89. Ф. К. Гарьянов, В. И. Третьяков, ЖТФ, **8**, 1326 (1938).
90. Strukturber., **3**, 59 (1937).
91. J. Norton, A. Mowry, Trans. AIME, **185**, 133 (1949).
92. А. Е. Ковальский, Я. С. Уманский, ЖФХ, **20**, 769, 929 (1946).
93. C. Agte, K. Alterthum, Ztschr. Phys., **1930**, № 6.
94. H. Nowotny, E. Scheil, Metallforschung, **2**, 76 (1947).
95. W. Taylor, Metal treatment, **19**, 259 (1952).
96. H. Lipson, Nature, **167**, 847 (1951).
97. H. Nowotny, K. Komarek, J. Kromer, Berg. u. Hutten. Mh. Mont. Hochschule in Leoben., **96**, 161 (1951).
98. R. Vogel, W. Schlüther, Arch. Eisenhütt., **12**, 207 (1938/39).
99. R. Vogel, C. Jentsch-Uschinski, там же, **13**, 403 (1939/40).
100. H. Pfautsch, Ztschr. Metallk., **17** (2), 48 (1925).
101. J. Mc Mullin, S. Reiter, D. Ebeling, Trans. Am. Soc. Met., **46**, 799 (1954).
102. Е. И. Гладышевский, П. И. Крипьякевич, Ю. Б. Кузьма, Физ. металлов и металлоид., **2** (3), 454 (1956).
103. H. Nowotny, R. Machenschalk, R. Kieffer, F. Benesovsky, Monatsch. Chem., **85**, 245 (1954).

104. H. Schachner, E. Cerwenka, H. Nowotny, *Monatsch. Chem.*, **85**, 245 (1954).
105. E. Parthé, H. Nowotny, H. Schmid, *Monatsch. Chem.*, **86**, 385 (1955).
106. H. Schachner, H. Nowotny, H. Kudielka, *Mh. Chem.*, **85**, 1140 (1954).
107. R. Kieffer, F. Benesovsky, H. Nowotny, H. Schachner, *Ztschr. Metallk.*, **44**, 242 (1953).
108. N. Schönberg, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 213 (1954).
109. Г. В. Самсонов, Р. С. Уманский, *Твердые соединения тугоплавких металлов*. Металлургиздат, 1957.
110. R. Juza, F. Hund, *Ztschr. anorg. Chem.*, **257**, 13 (1948).
111. B. Coles, W. Hume-Rothery, H. Myers, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **196**, 125 (1949).
112. H. Potter, *Strukturber.*, **1**, 551 (1931).
113. O. Heusler, *Ann. Phys.*, (5), **19**, 155 (1934).
114. O. Heusler, там же (5), **19**, 121 (1934).
115. A. Bradley, J. Rodgers, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **144**, 340 (1934).
116. E. Persson, *Strukturber.*, **2**, 687, 720 (1937).
117. O. Heusler, там же, **3**, 550 (1937).
118. F. Hames, D. Eppelsheimer, *J. Metals*, **1**, 354 (1949).
119. F. Hames, D. Eppelsheimer, там же, **185** (8), 1, 495 (1949).
120. S. Valentiner, *Str. Rep.*, **11**, 118 (1951).
121. S. Valentiner, *Ztschr. Metallk.*, **44**, 59 (1953).
122. F. Hames, D. Eppelsheimer, *Nature*, **162**, 968 (1948).
123. H. Birkeland, L. Vegard, *Str. Rep.*, **11**, 17 (1952).
124. Е. Е. Черкашин, Е. И. Гладышевский, П. И. Крипьякевич, Ю. Б. Кузьма, *Ж. неорг. хим.*, **3**, 654 (1958).
125. М. Н. Чернов, *Диссертация*, Москва, ВВИА им. Н. Е. Жуковского, 1955.
126. К. И. Портной, А. А. Лебедев, *Магнелиевые сплавы*, ГОНТИ, 1952.
127. Г. В. Захарова, *Статья в сб. Методы контроля металлов и сплавов*, Оборонгиз, 1951.
128. Е. М. Савицкий, *Сб. рефератов научно-исследов. работ химических ин-тов АН СССР*, Изд. АН СССР, 1944.
129. Е. М. Савицкий, *Изв. Сект. физ.-хим. анализа*, **19**, 419 (1949).
130. Е. М. Савицкий, *ДАН*, **62**, 349 (1948).
131. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, М. А. Тылкина, *Зав. лаб.*, **15**, 729 (1949).
132. Е. М. Савицкий, *Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов*, Изд. АН СССР, 1957.
133. H. Phillips, *J. Inst. Metals*, **68**, (2), 27, (1942).
134. G. Raup, там же, **70** (11), 507 (1944).
135. Д. А. Петров, *Металлург*, **1937**, № 6, (90), 98.
136. G. Phragmen, *J. Inst. Metals*, **77**, (6), 489 (1950).
137. H. Töller, *Aluminium. Arch.*, **34**, 31 (1940).
138. Д. А. Петров, *Металлург*, **1938**, № 3 (99), 88.
139. H. Phillips, *J. Inst. Metals*, **82**, (5), 197 (1953/54).
140. J. Growther, там же, **76**, 201 (1949).
141. Л. П. Лужников, О. А. Романова, *Исследование фазовой природы сплава АК4-1*, Оборонгиз, 1950.
142. Л. П. Лужников, О. А. Романова, *Исследование влияния Fe, Ni, Si и Mn на механические свойства и фазовый состав сплава Д16*, Оборонгиз, 1955.
143. Н. Т. Чеботарев, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **15**, 39 (1951).
144. P. McKenna, *Metal progress*, **36**, (2), 152 (1939).
145. N. Dudzinski, J. Murray, B. Mott, B. Chalmers, **74**, 291 (1947/48).
146. N. Dudzinski, там же, **83**, 444 (1954/55).
147. H. Nishimura, *Met. Abstr.*, (5), 208 (1938).
148. Д. А. Петров, *J. Inst. Metals*, **62** (1), 81 (1938).
149. Ю. А. Багаряцкий, *ЖТФ*, **20**, 424 (1950).
150. Ю. А. Багаряцкий, *ДАН*, **73**, 1161 (1950).
151. Ю. А. Багаряцкий, *ДАН*, **87**, 397 (1952).
152. Ю. А. Багаряцкий, *ДАН*, **87**, 559 (1952).
153. P. Lakombe, G. Chaudron, *C. r.*, **208**, 1731 (1939).
154. A. Saulnier, G. Cabane, *Str. Rep.*, **12**, 9 (1952).
155. Н. П. Шикалов, *Диссертация*, Москва, ВВИА им. Жуковского, 1954.
156. Я. Е. Афанасьев, Н. Н. Бахметов, *Изв. Сект. физ.-хим. анализа* **16** (2), 307 (1946).
157. Б. К. Вульф, Н. П. Шикалов, там же, **27**, 198 (1956).
158. Б. К. Вульф, *Тройные металлургические фазы и их использование для упрочнения легких авиационных сплавов*, Труды НТК ВВИА им. Н. Е. Жуковского, 1956.
159. Б. К. Вульф, М. Н. Чернов, *Известия ВУЗ, цветная металлургия*, **1958**, № 4, 153.
160. И. И. Корнилов, *ДАН*, **67**, 1037 (1949).
161. И. И. Корнилов, *ДАН*, **86**, 721 (1952).
162. И. И. Корнилов, П. Б. Будберг, *ДАН*, **100**, 73 (1955).
163. J. Westbrook, *J. of Metals*, **9**, № 7 (2), 898 (1957).

164. Б. К. Вульф, М. Н. Чернов, Ж. неорг. хим., **1**, 158 (1956).
165. Б. К. Вульф, М. Н. Чернов, Известия, ВУЗ, цветная металлургия, **1960**, 147.
166. Б. К. Вульф, М. Н. Чернов, там же, **1958**, № 5, 116.
167. H. Nowotny, E. Scheil, Str. Rep., **11**, 28 (1951).
168. Е. А. Боом, Цветные металлы, **1944**, № 1, 33.
169. E. Scheil, R. Zimmermann, Z. Metallk., **40** (1), 24 (1949).
170. Е. А. Боом, ДАН, **66**, 645 (1949).
171. L. Mondolfo, Metallography of aluminium alloys, **1943**, 74.
172. S. Carlile, W. Hume-Rothery, J. Inst. of Metals, **76** (2), 195 (1949).
173. C. Schramm, P. Gordon, A. Kaufmann, J. of Metals, **188** (1), 195 (1950).
174. Б. К. Вульф, Тройные металлические соединения в авиационных сплавах. Труды ВВИА им. Н. Е. Жуковского, **1958**, вып. 734.

Военно-воздушная инженерная
академия им. Н. Е. Жуковского