

МЕТАЛЛОХИМИЯ ВАНАДИЯ

И. И. Корнилов и Н. М. Матвеева

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Металлический ванадий	1076
2. Металлохимия ванадия	1078
3. Взаимодействие с элементами I группы	1079
4. Взаимодействие с элементами II группы	1080
5. Взаимодействие с элементами III группы	1081
6. Взаимодействие с элементами IV группы	1083
7. Взаимодействие с элементами V группы	1088
8. Взаимодействие с элементами VI группы	1090
9. Взаимодействие с элементами VII группы	1096
10. Взаимодействие с элементами VIII группы	1097
11. Таблица взаимодействия элементов Периодической системы с ванадием	1100

1. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ВАНАДИЙ

Ванадий расположен в V группе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Из практически важных металлов по распространенности в земной коре ванадий занимает после хрома седьмое место и значительно превосходит в этом отношении ниобий и тантал, а также молибден и вольфрам.

Для атома ванадия характерна незаполненность d -оболочки, в связи с чем ванадий принадлежит к группе переходных металлов Периодической системы.

В ряду электроотрицательности металлов (согласно проекта номенклатуры неорганических соединений¹) ванадий располагается в средней части, т. е. он может быть в одинаковой степени и электроположительным металлом (по отношению к металлам, стоящим за ним в ряду электроотрицательности) и электроотрицательным (по отношению к металлам, стоящим впереди него). Это придает ванадию особую химическую природу, и разнообразие химических соединений ванадия находится в соответствии с его положением в ряду электроотрицательности металлов.

Ванадий относится к числу наиболее трудно получаемых в чистом виде металлов. Вследствие высокой реакционной способности при высоких температурах ванадий дает ряд прочных тугоплавких соединений с металлоидами. Металлический ванадий способен поглощать значительные количества водорода. Только теперь, когда разработаны новые методы получения чистейшего ванадия с менее, чем 0,05% примесей, можно считать точно установленными его физические и механические свойства.

В табл. 1 приведен химический состав различных сортов ванадия как пластиичного, так и хрупкого, алюмотермического. К этой таблице следует добавить, что в последнее время для некоторых новых отраслей техники получен ванадий сверхвысокой чистоты с содержанием 99,99%². Ванадий такой высокой чистоты получают в виде монокристаллов путем воричного рафинирования металла, содержащего 99,5% ванадия, ме-

ТАБЛИЦА 1

Состав в вес. %	Сорт ванадия				
	алюмотер- мический	хлоридный (металлич. тубка)	углерод- мический	кальцие- термический	иодидный
V	95,37	90,5—99,6	99,73	99,63—99,8	99,88
O	1,54	0,14—0,57	0,045	0,01—0,1	0,012
N	0,066	0,01	0,020	0,005—0,004	0,008
H	0,002	0,001	—	0,005	0,005
C	—	—	0,20	0,12—0,05	—
Si	0,96	—	—	0,04	0,002
Fe	0,78	0,03—0,1	—	0,001—0,05	0,07
Ca	—	—	—	0,001—0,05	—
Mg	—	0,07—0,20	—	—	—
Al	0,61	—	—	0,01	0,05
Cr	—	—	—	—	0,002
Mo	—	—	—	—	0,005

ТАБЛИЦА 2

Основные свойства ванадия

Кристаллическая структура до 1550°	Пространственно-центрированный куб.
Параметр кристаллической решетки, Å	3,034
Удельный вес при 20°	5,8
Температура плавления, °С	1900±25
Теплота плавления, кал/моль	4185
Энтропия плавления, кал/г·град	2,1
Температура кипения, °С	3000
Испаряемость при температуре плавления	очень низкая
Теплоемкость при постоянном давлении в интервале температур 20—100° кал/г·град	0,120
Коэффициент теплопроводности, кал/см·сек	0,074
	0,088
Коэффициент линейного расширения (200—1000°)	8,95·10 ⁻⁶
Удельное электросопротивление при 20°C, ом·см	26·10 ⁻⁶
Температурный коэффициент удельного электросопротивления (25—100°)	28·10 ⁻³
Магнитная восприимчивость, CGS	1,4·10 ⁻⁶
Твердость по Виккерсу:	
Иодидный ванадий	70
Иодидный холоднокатанный ванадий	120
Кальциетермический ванадий	143
Модуль упругости, кг/мм	14070
Модуль сдвига, кг/мм ²	4730
Предел прочности, σ _b кг/мм ²	22,2
Предел пропорциональности, кг/мм ²	8,5
Предел текучести, σ _{so,1} кг/мм ²	10,7
σ _{so,2} кг/мм ²	11,6

тодами электролиза, бестигельной зонной плавки, плавки электронным пучком и др.².

Физические и особенно механические свойства ванадия различного химического состава подробно описаны в монографии³. В табл. 2 даны основные свойства ванадия 99,7—99,9%-% чистоты.

Пластические свойства чистого металлического ванадия резко изменяются уже при содержании в нем кислорода выше 0,05% и азота выше 0,03%. Поэтому мерой чистоты ванадия можно считать его способность к различным видам механической обработки, так как значительные количества кислорода, азота и водорода делают его весьма хрупким и твердым материалом.

Чистый ванадий имеет невысокий предел прочности, высокие пластические свойства, небольшой удельный вес, высокую коррозионную стойкость, высокую температуру плавления и напоминает в этом отношении титан и цирконий.

2. МЕТАЛЛОХИМИЯ ВАНАДИЯ

Разрешение в 50-х годах нашего столетия проблемы промышленного получения чистого ванадия и потребности различных отраслей промышленности в новых материалах позволили поставить задачу систематического изучения химического взаимодействия ванадия с различными элементами и равновесий между фазами в металлических системах на основе ванадия.

ТАБЛИЦА 3

Различие атомных диаметров ванадия и элементов Периодической системы

Группа	Элементы	Атомный диаметр, %	Различие, %	Группа	Элементы	Атомный диаметр, %	Различие, %				
Подгруппа А											
1	H	1,20	55,3	8	Fe	2,54	5,5				
1	Li	3,13	16,3	8	Co	2,50	7,05				
1	Na	3,83	42,6	8	Ni	2,49	7,42				
1	K	4,76	71,7	8	Ru	2,67	0,74				
1	Rb	5,40	100,7	8	Rh	2,68	0,37				
1	Cs	5,40	100,7	8	Pd	2,75	2,22				
Подгруппа В											
2	Be	2,25	16,3	1	Cu	2,55	5,2				
2	Mg	3,20	18,9	1	Ag	2,883	7,05				
2	Ca	3,93	45,9	1	Au	2,877	6,7				
2	Sr	4,29	59,4								
2	Ba	4,48	66,5	2	Zn	2,748	22,2				
2	Ra	—	—	2	Cd	3,042	13,1				
3	B	1,94	27,9	2	Hg	3,10	15,2				
3	Al	2,80	4,08	3	Ga	2,74	1,86				
3	Sc	3,02	12,2	3	In	3,138	16,6				
3	Y	3,62	34,6	3	Tl	3,427	27,4				
4	Ti	2,93	8,2	4	C	1,54	42,8				
4	Zr	3,19	18,8	4	Si	2,34	13,01				
4	Hf	3,17	17,8	4	Ge	2,78	3,3				
4	Th	3,60	33,8	4	Sn	3,168	17,8				
5	V	2,69	—	4	Pb	3,494	29,8				
5	Nb	2,94	9,3								
5	Ta	2,94	9,3	5	N	1,42	47,2				
6	Cr	2,57	4,46	5	P	2,20	18,2				
6	Mo	2,80	4,08	5	As	2,80	4,08				
6	W	2,82	4,82	5	Sb	3,228	2,0				
6	U	2,81	4,46	5	Bi	3,640	35,2				
7	Mn	2,60	3,3								
7	Re	2,75	2,2								

Началом систематического изучения взаимодействия ванадия с другими элементами можно считать работу Ростокера⁴, который изучил растворимость в ванадии двадцати одного элемента Периодической системы и предложил диаграммы равновесия ряда изученных им систем. За последнее время опубликовано много исследований по диаграммам равновесия двойных и тройных систем на основе ванадия с использованием чистых исходных металлов.

Вопрос о взаимодействии ванадия с другими элементами можно решать с точки зрения общих закономерностей образования металлических растворов и соединений, установленных работами Юм-Розери⁵, Агеева⁶, Корнилова⁷ и других. Образование твердых растворов определяется следующими условиями: 1) близостью химических свойств металлов, вытекающей из положения их в периодической системе и в ряду электроотрицательности элементов; 2) небольшим различием в атомных радиусах элементов, не превышающим 8—10% для образования непрерывных твердых растворов и 14—18% для ограниченных; 3) изоморфной кристаллической структурой для образования непрерывных твердых растворов.

Металлические соединения образуются в случае возрастания различия химических свойств элементов вплоть до перехода от промежуточного типа полупроводниковых соединений к соединениям ионного типа. Обзор работ по закономерностям образования металлических соединений приведен в работе⁸.

Указанные условия образования твердых растворов и металлических соединений были неоднократно проверены при рассмотрении вопроса о растворимости элементов в железе, никеле, хроме, титане^{7, 9—12}. Эти же закономерности приложимы к изучению образования твердых растворов и соединений ванадия.

В табл. 3 показано различие атомных диаметров ванадия и элементов периодической системы. Данные этой таблицы имеют важное значение для определения характера взаимодействия ванадия с другими элементами. Ниже рассмотрим имеющиеся в литературе данные по взаимодействию ванадия с другими элементами в порядке их положения в периодической системе.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭЛЕМЕНТАМИ I ГРУППЫ

Из элементов I группы только для водорода, меди, серебра и золота имеются данные о взаимодействии их с ванадием. Взаимодействие ванадия с водородом рассмотрено в специальной монографии Михеевой по гидридам переходных металлов¹³.

Исходя из того, что у ванадия при поглощении водорода резко повышается твердость, ряд авторов предполагает образование твердого раствора водорода в ванадии, однако неизвестно, какого типа твердый раствор при этом получается. Поглощенный водород может быть удален из металла нагреванием до 400° в вакууме. Это свидетельствует о неустойчивости гидридов ванадия как химических соединений. Гидрид ванадия с содержанием 38,6—50 ат.% водорода получают¹⁴ восстановлением V_2O_3 гидридом кальция в токе водорода при 1175° в продолжение 45 минут. Такой гидрид имеет темно-серый до черного цвет. Впервые он был обнаружен Хэггом при изучении адсорбции водорода ванадием при нагревании¹⁵. Следует отметить отрицательное влияние водорода на физико-химические и механические свойства ванадия.

Щелочные металлы сильно отличаются от ванадия по своим химическим свойствам и по величине атомных диаметров. Поэтому ванадий не должен взаимодействовать со щелочными металлами за исключением, возможно, лития. Отсутствие взаимодействия с щелочными металлами обусловливает использование их в реакциях восстановления соединений ванадия и получения чистого ванадия без примесей в нем этих элементов.

Металлы подгруппы меди (Cu, Ag, Au) характеризуются полным заполнением d -электронной оболочки и меньшей склонностью давать твердые растворы с металлами переходных групп, в том числе и с ванадием.

Медь образует с ванадием ограниченные твердые растворы. Ростокер и Ямамото⁴ считают, что предел растворимости меди в ванадии составляет 5,5—8 ат.%. В диаграмме равновесия медь—ванадий предполагается существование области расслоения в пределах от 20 до 80 вес.% меди, но эти данные нужно считать только ориентировочными¹⁶. В отношении серебра имеются лишь отдельные данные о взаимной нерастворимости металлов как в жидким, так и в твердом состоянии⁴. Диаграмма равновесия (рис. 1) ванадий—золото опубликована недавно¹⁷. Согласно результатам этой работы, растворимость золота в ванадии при 1520° составляет 19 ат.%, а при комнатной температуре 8 ат.%. По перитектической реакции между расплавом и α-твердым раствором золота в ванадии при 1520° образуется соединение V_3Au (24 ат. % Au), которое имеет небольшую область гомогенности. При 1400° по перитектической реакции $Ж + V_3Au \rightleftharpoons \gamma^*$ образуется твердый раствор ванадия в золоте. Состав фаз при этом следующий: Ж—44 ат. % золота, V_3Au —28 ат. % золота, γ —41 ат. % золота. При 1200° растворимость ванадия в золоте составляет 59 ат.%, а при комнатной температуре 48 ат. % ванадия.

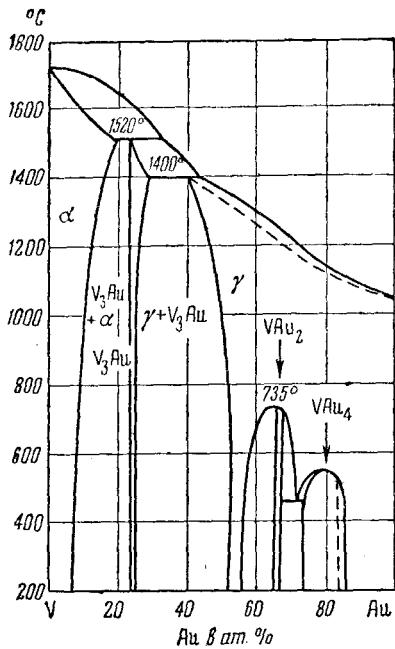


Рис. 1. Диаграмма равновесия системы ванадий—золото

крова V_3Au_2 и VAu_4 , температуры их образования равны соответственно 735 и 565°. Оба соединения имеют области гомогенности и находятся друг с другом в эвтектоидном равновесии при 460°. Область диаграммы, в которой существуют обе фазы, лежит между 56 и 85 ат. % золота, VAu_4 имеет структуру типа $MoNi_4$ с $a=6,39 \text{ \AA}$ и $c/a=0,622$. Структура VAu_2 не установлена. V_3Au изоморфно V_3Co , V_3Ni и V_3Pd , параметр кристаллической решетки V_3Au равен 4,87 \AA .

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭЛЕМЕНТАМИ II ГРУППЫ

Металлы II группы подгруппы А, также как и щелочные металлы, значительно отличаются от ванадия по химическим свойствам и атомным диаметрам, поэтому они не должны образовывать твердых растворов с ванадием. Исключением является бериллий (различие в атомных диаметрах составляет 16,3%). Предельная растворимость бериллия в ванадии составляет 0,8 вес.% (4,3 ат.%). Диаграмма равновесия системы ванадий—бериллий⁴ представляет собой эвтектический тип. Эвтектическая точка отвечает сплаву с 49,9 ат. % Be и температуре 1680°. В системе ванадий—бериллий рентгенографически обнаружена фаза VBe_2 , изоморфная $MgZn_2$, обладающая гексагональной структурой и фаза VB_{12} , принадлежащая к типу $ThMn_{12}$ ¹⁸.

Отсутствие взаимодействия магния и кальция с ванадием обусловило широкое применение их в разработке методов получения ванадия из его соединений: хлоридов, окислов, сульфидов.

* Здесь и далее Ж—жидкая фаза.

Вопрос о взаимодействии ванадия с элементами подгруппы В II группы (цинком, кадмием и ртутью) в литературе не освещен. Ввиду значительного различия атомных диаметров и большого различия температур плавления и испарения трудно предполагать возможность их взаимодействия и образования растворов и соединений этих металлов с ванадием.

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭЛЕМЕНТАМИ III ГРУППЫ

Из элементов III группы подгруппы А бор, имея малый атомный диаметр, может давать с ванадием очень разбавленные твердые растворы, и образовывать с ним ряд металлических соединений — боридов. По данным⁴ растворимость бора и ванадии не превышает 2 ат. %. Ростокер и Ямамото подтвердили рентгеноструктурным методом существование известных ранее боридов ванадия VB (17,52 вес. % B) и VB_2 (29,81 ат. %). VB имеет ромбическую решетку типа CrB и образуется, согласно⁴ по перитектической реакции между VB_2 и расплавом при

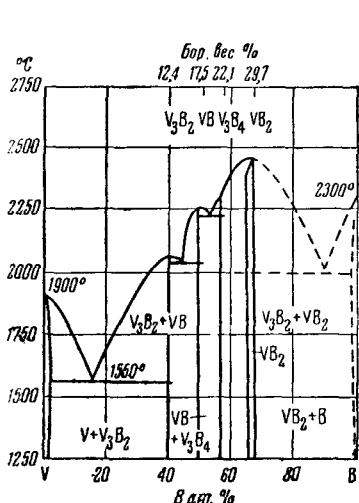


Рис. 2. Предварительная диаграмма равновесия системы ванадий — бор

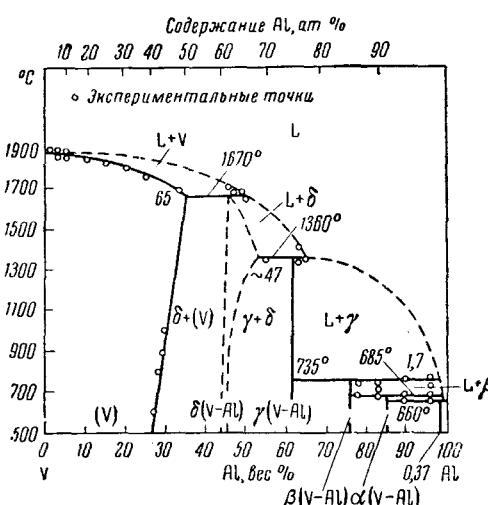


Рис. 3. Диаграмма равновесия системы ванадий — алюминий

1780° . VB_2 имеет гексагональную структуру и изоморфен другим диборидам (Ti , Zr , Nb , Ta) B_2 . Известны такие бориды V_2B_5 : изоморфный Ti_2B_5 , W_2B_5 и Cr_2B_5 ¹⁹ и V_3B_4 ²⁰.

Недавно опубликована работа²¹, в которой предложена предварительная диаграмма состояния системы ванадий — бор (рис. 2). В качестве исходных материалов использовались ванадий с менее чем 0,5 % примесей и порошок бора с 96 % B, 0,9 % Mg, 0,14 % Fe, 0,1 % Si и значительным содержанием O. Сплавы готовились из порошков методом спекания под давлением в течение 12 часов при 1600° в аргоне и обычном спекании в трубчатой вольфрамовой печи под аргоном в течение 4 часов при 1800° . При такой обработке сплавы, богатые ванадием, и сплавы, богатые бором, расплавлялись.

Рентгенографическим методом подтверждено наличие в системе ванадий — бор известных ранее боридов VB , V_3B_4 , VB_2 и найдено новое соединение V_3B_2 . Однако существование ранее известного соединения V_2B_5 не доказано ни в спеченных, ни в плавленных образцах. Концентрационная протяженность гомогенных областей названных боридов рентгенографически не установлена, но предполагается, что она должна

быть невелика. Определение температур плавления при помощи микропирометра, а также данные изучения микроструктуры, указывают на то, что соединения V_3B_2 , VB , VB_2 плавятся без разложения, а V_3B_4 образуется по перитектической реакции. Эвтектическая реакция $Ж \rightleftharpoons V_3B_2 + \alpha$ происходит при 1550° и 15 ат. % В. Положение второй эвтектики, прилегающей к противоположной стороне диаграммы, точно не установлено. О способах получения различных боридов ванадия и о свойствах последних можно получить сведения в обзорной работе²².

Диаграмма равновесия ванадий — алюминий представлена на рис. 3. Для приготовления сплавов использовался ковкий кальциетермический ванадий. В отличие от работы Ростокера и Ямамото, в которой изучались сплавы до 70 вес. % ванадия, авторы более поздней работы²³ изучили полностью всю систему и внесли добавления и исправления в предложенную ранее фазовую диаграмму. Так, обнаружена новая фаза δ , которая образуется по перитектической реакции между жидким раствором и ванадиевым твердым раствором при 1670° . Состав ее лежит при 54,2 вес. % (38,5 ат. %) ванадия и отвечает формуле V_5Al_8 . Это единственная фаза, которая имеет широкую область гомогенности. Две другие фазы: $\gamma(VAl_3)$, плавящаяся при 1360° , и $\beta(VAl_6)$, плавящаяся инконгруэнтно при 735° , были описаны ранее Ростокером и Ямамото. При этом β -фаза была обнаружена ими впервые. По перитектической реакции между жидкостью и β -фазой при 658° образуется новая α -фаза, которой может быть приписан состав VAl_{11} (14,6 вес. % или 8,3 ат. % В). Ее можно рассматривать также как твердый раствор между VAl_{10} и V_2Al_{21} . Алюминий растворяет лишь незначительное количество ванадия, при 660° составляющее 0,37 вес. % (0,19 ат. %). В работе²³ не подтверждилось образование соединения по перитектической реакции при 1215° , которое предполагали Ростокер и Ямамото. Не подтверждилось существование и таких

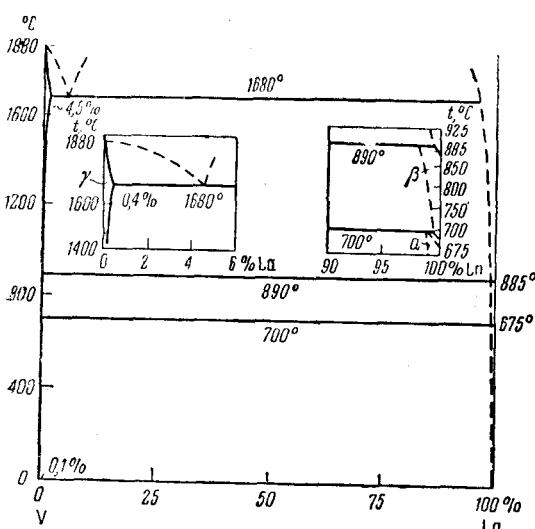


Рис. 4. Диаграмма равновесия системы ванадий — лантан

фаз, как V_2Al , VAl , V_2Al_3 , VAl_7 , VAl_4 . В работе²⁴ была изучена кристаллическая структура α' -фазы в сплаве с 2,5 вес. % алюминия. Периоды моноклинной α' -фазы следующие: $a = 25,604 \pm 0,014$, $b = 7,6213 \pm 0,0018$, $c = 11,081 \pm 0,012$ Å, $\beta = 128^\circ 55'$. Из значений плотности и объема элементарной ячейки установлен состав α' -фазы, V_7Al_{45} . Приведены положения всех атомов, межатомные расстояния, координация, отмечено сходство структуры α' -фазы со структурами α - и β -фаз.

Диаграммы равновесия систем ванадия с остальными элементами III группы периодической системы, в том числе и элементами группы лантанидов, не известны. Из факта получения чистого ванадия путем восстановления V_2O_5 смесью лантанидов можно заключить, что эти металлы не образуют значительных областей твердых растворов с ванадием. Недавно²⁵ было исследовано взаимодействие ванадия с лантаном. Сплавы готовились из карбонатического ванадия (99,3 % V) и лантана чистотой 98,5 % в дуговой печи в атмосфере гелия (0,5 атм) путем че-

тырехкратного переплава. На рис. 4 показана диаграмма равновесия системы ванадий — лантан. Это — диаграмма с широкой областью расстояния в жидким и твердом состояниях. Микроструктура сплавов с 4—99,5% лантана показала наличие двух слоев: γ -богатого ванадием и α -богатого лантаном. В сплаве с содержанием лантана меньше, чем 4% и больше, чем 99,5% наблюдается двухфазная структура. Лантан и ванадий образуют области ограниченных твердых растворов. Предел растворимости лантана в ванадии при 20° составляет 0,1%, при 1650° — 0,47%. Растворимость ванадия в α - и β -лантане меньше, чем 0,5% ванадия и увеличивается также с повышением температуры.

Введение лантана в ванадий резко снижает т. пл. ванадия до 1680° , последняя является монотектической температурой. При 890° протекает перитектическая реакция $\mathcal{J} + \gamma \rightleftharpoons \beta$ образования β -твердого раствора на основе лантана. Ванадий повышает температуру полиморфного превращения лантана, твердый раствор на основе α -модификации лантана образуется при 700° по перитектойдной реакции $\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$. Авторы отмечают сильную окисляемость сплавов, содержащих свыше 0,5% лантана.

С элементами подгруппы В III группы (галлием, индием и таллием) в соответствии с различием химических свойств и соотношением атомных диаметров ванадий не образует твердых растворов. В работе ⁹⁰ описаны свойства металлического соединения V_3Ga , которое при $17^\circ K$ является сверхпроводником. Имеются доказательства, что при $0^\circ K$ критическое магнитное поле этого соединения может достичь более 500 000 эрстедов.

6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭЛЕМЕНТАМИ IV ГРУППЫ

Элементы IV группы подгруппы А (титан и цирконий) взаимодействуют с ванадием и образуют с ним твердые растворы. Ближайший сосед ванадия по периодической системе — титан имеет близкий с ванадием атомный диаметр и при высокой температуре (β -модификация) изоморфную с ванадием решетку. Следовательно, он должен в этой модификации образовывать при кристаллизации непрерывный ряд твердых растворов с ванадием. Диаграмма равновесия системы титан — ванадий изучена подробно ^{26, 27}. На рис. 5 приведена диаграмма равновесия системы титан — ванадий по данным работы ²⁶.

Диаграмма плавкости имеет некоторый минимум при 31 ат.% ванадия. Ванадий резко снижает температуру полиморфного превращения титана и уменьшает, следовательно, поле α -фазы. Двухфазная область $\alpha + \beta$ простирается при 650° до 21 ат.% ванадия. Данные о диаграмме равновесия ²⁶ ванадий — титан были подтверждены другими работами ^{4, 27}, расхождения состоят только в несколько различном пределе растворимости ванадия в α -титане.

Сплавы системы ванадий — титан в области 15—17 вес.% ванадия подвержены сильному дисперсионному упрочнению, при этом значительно повышается твердость, уменьшается пластичность, наблюдается значительное изменение параметра решетки ²⁸.

Исследование монокристалла сплава с 16% ванадия после старения при 460° в течение 30 минут показало наличие на рентгенограмме отражений новой ω -фазы, элементарная ячейка которой может быть представлена в гексагональной системе с параметрами $a = 4,60 \text{ \AA}$ и $c = 2,82 \text{ \AA}$. ω -Фаза является метастабильной фазой. Изучена кинетика ее образования в сплавах с 15 и 17,5 вес.% ванадия ²⁹. Образцы после гомогенизации в области β (900 — 950°) закаливались в воде, затем выдерживались при температурах от 200 до 700° . При этом наблюдалось выделение ω -фазы. Кратковременный нагрев при температурах выше 550° состаренных сплавов приводит к почти полному растворению

ω -фазы. При повторной выдержке при более низких температурах ω -фаза снова образуется и в тем меньшем количестве, чем больше была предшествующая выдержка при температуре растворения ω -фазы.

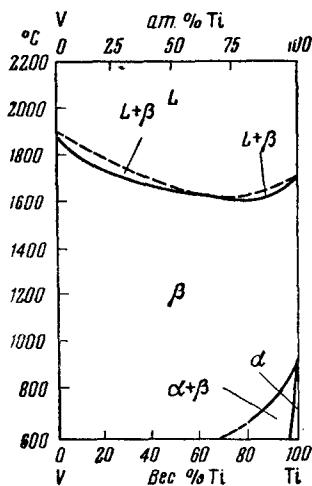


Рис. 5. Диаграмма равновесия системы ванадий — титан

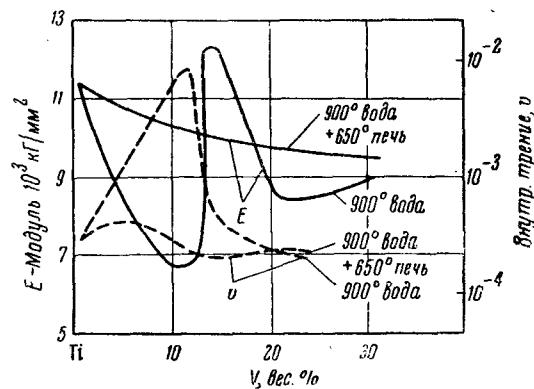


Рис. 6. Изменение модуля упругости (E) и внутреннего трения (v) в зависимости от состава сплавов титана и ванадия

В системе титан — ванадий исследовалось изменение модуля упругости и внутреннего трения в зависимости от состава закаленных и отожженных сплавов³⁰. Исходными материалами служили: ванадий чистотой 99,5% и титановая губка с $H_B = 130$ кг/мм².

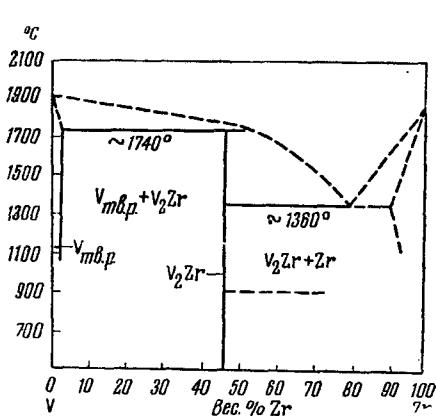


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы ванадий — цирконий

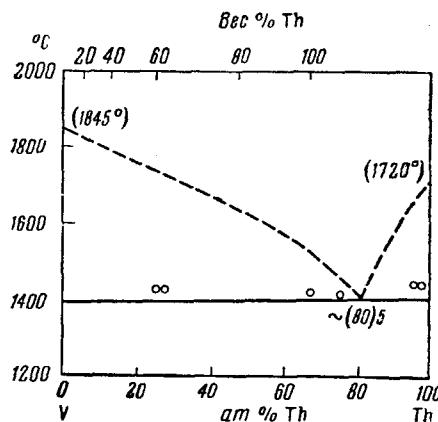


Рис. 8. Диаграмма равновесия системы ванадий — торий

На рис. 6 представлена концентрационная зависимость модуля упругости и внутреннего трения сплавов при комнатной температуре. Анализ кривых показывает, что минимум модуля упругости и максимум внутреннего трения закаленных сплавов расположен в области мартэнситной α -фазы, а максимум E — в области β -фазы. В работе³⁰ найдено, что критическая концентрация для стабилизации β -фазы составляет

14,5 вес. % ванадия. Авторы, изучая температурную зависимость модуля упругости, приходят к выводу о том, что у сплавов системы титан — ванадий с β -структурой первая ступень образования ω -фазы наступает в температурной области ниже 280°, образование ω -фазы — выше 280° и выделение равновесной фазы — выше 500°.

В соответствии с большим различием атомных диаметров, ванадий с цирконием образуют ограниченные твердые растворы. Предельная растворимость циркония при 1000° составляет менее 1,7 ат. %, а при комнатной она еще меньше. На рис. 7 изображена фазовая диаграмма системы ванадий — цирконий, приведенная в работе⁴. Если ванадий с титаном не образуют соединений, то в системе ванадий — цирконий имеет место соединение ZrV_2 , которое образуется по перитектической реакции между ванадиевым твердым раствором и расплавом при 1740°. ZrV_2 находится в эвтектическом равновесии при 1360° с циркониевым твердым раствором.

О взаимодействии ванадия с гафнием в литературе сведений нет. По соотношению атомных диаметров можно предполагать, что гафний как ближайший аналог циркония будет давать с ванадием весьма ограниченные твердые растворы. По тем же причинам торий совсем не должен растворяться в твердом состоянии в ванадии. На рис. 8 изображена диаграмма равновесия ванадий — торий³¹, показывающая простой эвтектический тип системы. Эвтектика расположена при 1400° и приблизительно 19 ат. % ванадия.

Углерод и кремний взаимодействуют с ванадием с образованием весьма ограниченных твердых растворов и ряда соединений — типа карбидов и силицидов.

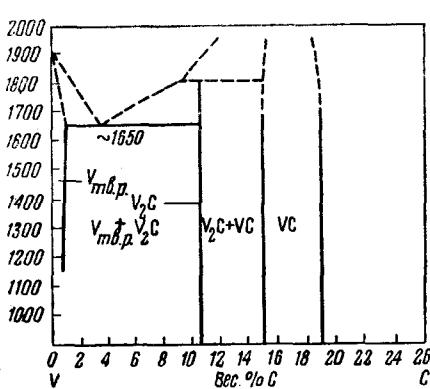


Рис. 9. Диаграмма равновесия системы ванадий — углерод

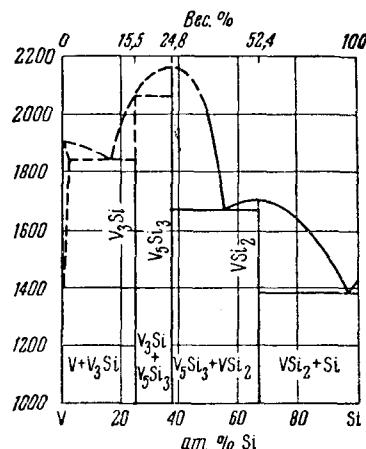


Рис. 10. Диаграмма равновесия системы ванадий — кремний

В связи с большим различием атомных диаметров углерод образует с ванадием весьма ограниченные твердые растворы^{32, 33}. Малый атомный диаметр углерода, как и в случае взаимодействия углерода с железом, способствует образованию твердых растворов типа внедрения. По данным Шенберга³³, растворимость углерода в ванадии при 1000° составляет 0,2 вес. % (1 ат. %).

Карбидные фазы ванадия исследовались во многих работах, критический обзор которых сделан в работах^{3, 34}. Авторы⁴ провели исследование равновесия в системе ванадий — углерод до 19 вес. % углерода. Предлагаемая ими диаграмма изображена на рис. 9. Шенберг для приготовления сплавов системы ванадий — углерод использовал 99,7 %

ванадия. Им обнаружены две карбидные фазы V_2C и VC . Гексагональная фаза V_2C имеет область гомогенности от 8 вес.% (27 ат.%) до 10,5 вес.% (33 ат.%). Фаза VC имеет область гомогенности от 15,1 вес.% (43 ат.%) С до 18,5 вес.% (49 ат.%) С.

Гуревич и Ормонт³⁵ изучили строение карбидных фаз ванадия, содержащих до 18 вес.% С и 0,14 вес.% О. Эти авторы сделали заключение о том, что карбидные фазы, каким бы способом они не получались, содержат некоторое количество кислорода. Кислород находится в них в виде оксикарбидов. Помимо известных карбидов V_2C и VC , которые в работе³⁵ рассматриваются как оксикарбиды, обнаружена новая фаза с ориентировочными границами гомогенности от $VC_{0,5}O_{0,0-0,1}$ до $VC_{0,7}O_{0,0-0,14}$, имеющая кубическую гранецентрированную решетку с параметрами от 4,115 до 4,130 \AA . Работы^{4, 34, 35} отвергают существование в системе ванадий — углерод таких фаз, как V_2C и V_4C , которые нашли в этой системе Осава и Ойя³⁶.

Расторимость кремния и ванадия при температурах, близких к температуре плавления ванадия, меньше, чем 5 вес.% (6,4 ат.%), при 900° меньше, чем 2,5 вес.% (3 ат.%). При 1840° в сплавах системы ванадий — кремний со стороны ванадия, согласно работе⁴, имеет место эвтектическая реакция $\text{Ж} \rightleftharpoons V_{\text{тв.р.}} + V_3Si$. Изучение микроструктуры литьих сплавов показало, что при температуре выше 2000° протекает перитектическая реакция между жидкой фазой и V_3Si с образованием новой фазы, состав которой авторами не определен и ориентировочно принят как VSi .

В работе³⁷ методом рентгеноструктурного анализа установлены тип решетки и состав неизвестного силицида, который отвечает формуле V_5Si_3 и изоморфен Ta_5Si_3 , $\beta-Nb_5Si_3$, Cr_5Si_3 , Mo_5Si_3 и W_5Si_3 .

Киффер, Бенесовский и Шмидт³⁸, изучая диаграмму равновесия ванадий — кремний, подтвердили структуру и состав и дали диаграмму состояния, изображенную на рис. 10.

Интересно отметить ряд работ австрийского ученого Новотного, посвященных изучению систем силицидов^{37, 39}, имеющих большое значение для изыскания сверхтвёрдых, жаростойких материалов. Были получены все имеющиеся на диаграмме равновесия ванадий — кремний силициды ванадия и изучены системы, состоящие из силицидов.

В табл. 4 собраны данные из работ Новотного о характере взаимодействия силицидов ванадия с силицидами других металлов.

ТАБЛИЦА 4

VSi_2			V_5Si_3		V_3Si	
непрерывные твердые растворы	ограниченные твердые растворы	наименьшая растворимость	непрерывные твердые растворы	ограниченные твердые растворы	непрерывные твердые растворы	ограниченные твердые растворы
$NbSi_2$	$TiSi_2$ $MoSi_2$	$ZrSi_2$	Ta_5Si_3 Nb_5Si_3	Zr_5Si_3	Cr_3Si Mo_3Si	—

Более подробно изучена VSi_2 — $TiSi_2$ ⁴⁰. На рис. 11 показано изменение физических свойств сплавов этой системы. Сплавы этой системы имеют очень высокую жаростойкость. Добавление их к другим сплавам, подверженным сильному окислению при нагревании, значительно повышает их жаростойкость.

В табл. 5 приводятся основные свойства силицидов ванадия^{34, 38, 40, 41}.

Взаимодействию ванадия с германием посвящена работа⁴², в которой рентгеновскими микроструктурными методами исследованы сплавы, содержащие 29—83% ванадия. Помимо известного германида V_3Ge , принадлежащего к структурному типу Cr_3Si ⁴³, авторами⁴² уста-

Основные свойства силицидов ванадия

Свойства	Силициды		
	V ₃ Si	V ₅ Si ₃	VSi ₂
Содержание кремния, %	15,5	24,8	52,4
Структура	кубическая	тетрагональная	гексагональная
Параметр решетки, kX			
$a, \text{ \AA}$	4,712	9,41	4,562
$c, \text{ \AA}$	—	4,74	6,359
c/a	—	0,504	1,394
Плотность экспериментальная, г/см^3	5,67	4,80	4,71
Микротвердость при нагрузке 100 г, кг/мм^2	1430—1560	1350—1510	1090
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	1730	2150	1670
Удельное электросопротивление (25°) м\Omega \cdot см	—	—	9,5
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, $^{\circ}\text{К}$	17,0	—	—
Изменение веса при окислении, кг/см^2 при 1250°	63,0	—7,7	+25
при 1400°	—	—600	—12
Стандартная теплота образования, $\Delta H_{298}^{\circ} \text{ ккал/моль}$	-27 ± 9	-96 ± 46	-75 ± 21

новлено новое соединение V_5Ge_3 , имеющее структуру типа $MnSi_3$ ($a = 7,270 \text{ \AA}$, $c = 4,960 \text{ \AA}$, $c/a = 0,676$). В быстроохлажденных сплавах это соединение находится в равновесии с германием и соединением V_3Ge . Согласно соотношению атомных диаметров в системе ванадий — германий, возможно образование твердого раствора германия в ванадии.

Ориентировочная диаграмма равновесия системы ванадий — олово приведена на рис. 12. Она построена⁴⁴ по данным рентгеновского и микроструктурного анализов десяти сплавов, отожженных при различ-

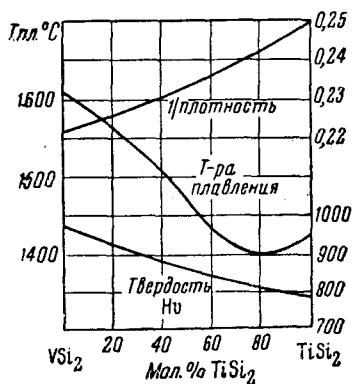


Рис. 11. Изменение физических свойств в системе VSi_2-TiSi_2

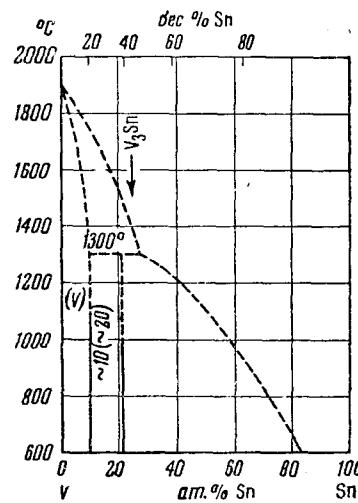


Рис. 12. Ориентировочная диаграмма равновесия системы ванадий — олово

ных температурах до 1100°. Максимальная растворимость олова в ванадии (*α*-твёрдый раствор) равна приблизительно 20 вес.% (10 ат.%)⁴⁴. Соединение V₃Sn (47,71 вес.% Sn) имеет кубическую решётку с параметрами $a = 4,94 \text{ \AA}$ ⁴⁵ и образуется по перитектической реакции $\text{Ж} + \alpha \rightleftharpoons \text{V}_3\text{Sn}$.

О взаимодействии ванадия со свинцом в литературе указаний нет. По соотношению атомных диаметров образование твердых растворов между ванадием и свинцом не должно иметь места.

7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭЛЕМЕНТАМИ V ГРУППЫ

Ниобий и тантал, элементы V группы подгруппы A, являются непосредственными аналогами ванадия, имеют изоморфную с ванадием кристаллическую структуру и небольшое различие в атомных диаметрах. Это и определяет их взаимодействие с ванадием.

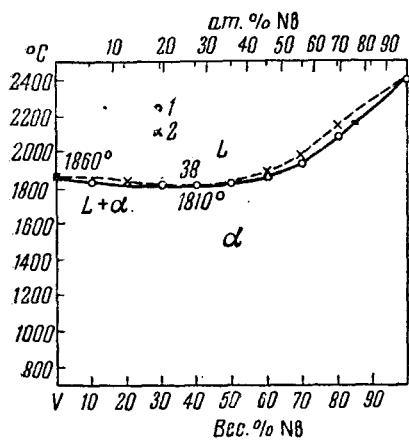


Рис. 13

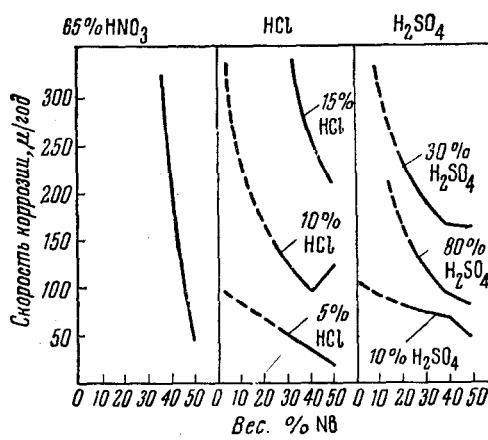


Рис. 14

Рис. 13. Диаграмма равновесий системы ванадий — ниобий
1 — конец кристаллизации, 2 — начало кристаллизации

Рис. 14. Сопротивление коррозии сплавов ванадия с ниобием в кипящих средах

Одним из авторов настоящей статьи¹² при исследовании образования непрерывных твердых растворов металлов переходных групп было предсказано образование непрерывных твердых растворов ванадия с ниобием и ванадия с tantalом¹². Позже экспериментальные исследования сплавов системы ванадий — ниобий до 70 вес.% ниобия⁴ показали, что компоненты системы образуют непрерывный ряд твердых растворов. Сплавы в области 36 ат.% ниобия после отжига при 900° показали некоторые признаки превращения в твердом состоянии. Авторы⁴ приписывают это превращение образованию σ -фазы, которое весьма характерно для сплавов металлов переходных групп. В более поздней работе⁴⁶ отвергается предположение об образовании в системе ниобий — ванадий каких-либо фаз и предлагается диаграмма равновесия с непрерывным рядом твердых растворов (рис. 13). Линия ликвидуса диаграммы при 1810° и 35 вес.% ниобия характеризуется минимумом.

В работе⁴⁷ было проведено изучение жаростойкости, механических свойств и коррозии в кипящих водных средах сплавов ванадия с ниобием, содержащих 20—50 вес.% ниобия. Как показывает рис. 14, добавка ниобия к ванадию резко повышает сопротивление коррозии в кипящих H_2SO_4 и HNO_3 кислотах. Сплавы ванадия с 20—50 вес.% ниобия обладают скоростью коррозии во влажном хлоре при комнатной температуре 25 μ в год. Наиболее коррозионностойким во всех рассмотренных средах является сплав с 50% ниобия.

Из табл. 6 видно, что сплавы на основе ванадия не обладают достаточным сопротивлением окислению при продолжительной службе на воздухе выше 700° , хотя добавки ниобия подавляют образование жидких окислов. Относительно простые сплавы с 60% ванадия и 40% ниобия показывают, однако, такую высокую коррозионную устойчивость при высоких температурах, что могут вполне соревноваться с лучшими промышленными сплавами на основе железа или никеля, особенно, если сравнение проводить, исходя из удельной прочности.

ТАБЛИЦА 6
Коррозионные и механические свойства сплавов ванадия с ниобием

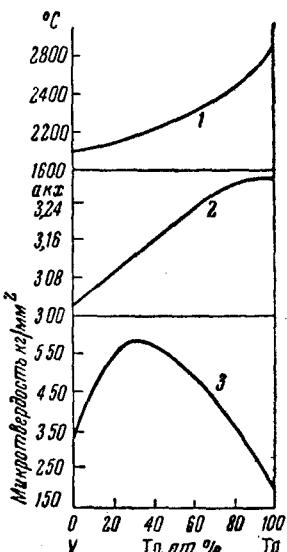
Состав сплавов, вес. %	Скорость равновесного окисления, $\text{мг}/\text{см}^2/\text{час}$			Предел прочности при растяжении σ , $\text{кг}/\text{мм}^2$			Предел текучести $\sigma_{0.2}$, $\text{кг}/\text{мм}^2$			Относительное удлинение при разрыве %		
	700°	800°	900°	комн.	700°	1000°	комн.	700°	1000°	комн.	700°	1000°
70 V 30 Nb	14,4	32,6*	—	хрупкое разрушение	88,9	—	—	63,7	—	—	24	—
60 V 40 Nb	9,8	57,4	64,0*	хрупкое разрушение	71,6	24,4	—	63	21,6	—	7,4	8
50 V 50 Nb	8,7	312,0	510,0*	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Наблюдается некоторое количество жидкой фазы.

В работе⁴ были исследованы сплавы до 80 вес. % тантала, которые в литом состоянии представляют собой только твердый раствор. Отожженные при 900° сплавы в области 25—80 вес. % тантала содержат вторую фазу, которую, согласно картине дифракции рентгеновских лучей, авторы относят к семейству σ -фаз.

В работе⁴⁸ исследовались строение и свойства сплавов тантала с ванадием с целью построения диаграммы состояния системы. Исходный ванадий содержал 0,5% алюминия, 0,22% железа и значительное количество кислорода. Приготовление сплавов производилось в дуговой печи в атмосфере аргона при 6—7-кратном переплаве корольков ввиду большого различия температур плавления и плотности компонентов. Сплавы, содержащие до 50 ат. % Та, отжигались при

Рис. 15. Кривые состав—свойство сплавов системы ванадий—тантал: 1 — температура кристаллизации, 2 — параметр кристаллической решетки, 3 — микротвердость



1600° , свыше 50 атм. % Та — при 1800° в течение трех часов. Результаты исследования показаны на рис. 15 и подтверждают образование непрерывного ряда твердых растворов ванадия и тантала. Отжиг сплавов с 32,04 и 41,5 ат. % Та при 1400° привел к распаду твердого раствора с выделением небольшого количества новой фазы; с понижением температуры область распада твердого раствора расширяется. Авторы⁴⁸

не делают никаких выводов относительно природы новой фазы. Другие авторы⁴⁹ нашли на диаграмме плавкости минимум при 1820° и 30% Та и промежуточную фазу β (TaV₂—63,9% Та), которая образуется ниже 1320°. Двухфазная область $\alpha + \beta$ существует в интервале 27,5—87,5% Та при 900°.

Элементы подгруппы В группы V резко отличны по своим химическим свойствам от ванадия. В какой мере металлы — аналоги V группы склонны к образованию непрерывных твердых растворов, в той же мере элементы подгруппы В склонны давать различного рода соединения без заметных областей твердых растворов.

Известно, что азот растворяется в ванадии весьма ограниченно⁴. Сплав с 1 вес. % (2,9 ат. %) азота в литом состоянии, имея однофазную структуру, после отжига при 900° имеет явно двухфазную структуру. При более высоком содержании азота образуется нитрид ванадия VN, имеющий структуру хлорида натрия, подобно окислам, карбидам и нитридам других металлов. Область гомогенности нитрида ванадия находится между 37,8 и 49,4 ат. % азота, температура плавления лежит около 2050°⁵⁰.

В работе⁵⁰ открыт новый нитрид ванадия V₃N с гексагональной структурой и областью гомогенности от 27,1 до 29,9 ат. % азота. Его можно получить, если смесь стехиометрических количеств VN и порошка ванадия, спрессованную в таблетки под высоким давлением, нагревать 24 часа в хорошо эвакуированных кварцевых трубках при 1000—1100°⁵¹.

Нитриды ванадия в порошкообразном состоянии имеют серо-коричневый с бронзовым оттенком цвет, устойчивы в химическом отношении, причем VN более устойчив, чем V₃N.

Ванадий образует ряд фосфидов VP₂, VP, VP<1 (несколько фаз на диаграмме равновесия фосфор — ванадий)⁵². Наиболее устойчив из них VP, стабильный до 1057° V₂P можно получить синтезом из элементов при избытке фосфора. VP получают разложением VP₂ в вакууме при 700—900°. Фосфиды ванадия — темно-серые вещества, низшие имеют полуметаллический блеск, обладают кислотоупорными свойствами. Структура VP₂ подобна структуре NbP₂ и TaP₂, структура V₃P структуре Cr₃P и (Fe, Co, W)₃P.

Систематически диаграммы равновесия системы ванадий — мышьяк и ванадий — сурьма не исследовались.

Новотный с сотрудниками⁵³ предполагают существование нескольких соединений ванадия с мышьяком. Они получили соединение VAs путем нагревания элементов в эвакуированном кварцевом сосуде. Оно диссоциирует в вакууме выше 1000° до V₂As, который плавится при 1345°. В этой же работе получено соединение VSb₂, изоморфное CuAl₂.

Сведения о взаимодействии ванадия с висмутом в литературе отсутствуют.

8. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭЛЕМЕНТАМИ VI ГРУППЫ

Из элементов VI группы подгруппы А хром и молибден образуют с ванадием непрерывные твердые растворы. Это находится в полном соответствии с изложенными выше условиями образования непрерывных твердых растворов ванадия и согласуется с предсказаниями одного из авторов данной статьи об образовании непрерывного ряда твердых растворов в этих системах¹². Никаких превращений в твердом состоянии в системе ванадий — хром не найдено^{4, 54, 55}.

Полная диаграмма равновесия системы ванадий — хром опубликована недавно⁵⁶. Исходный ванадий содержал 1% Al, 0,15% Fe, 0,2% C, 0,35% Si и значительное количество O, что отразилось на величинах свойств сплавов двойной системы. Добавка второго компонента сравни-

тельно мало влияет на температуру плавления сплавов. Все сплавы в средней части диаграммы имеют температуру плавления около 1700° (рис. 16). Однако некоторые свойства (H_v , δ) сильно изменяются в зависимости от состава (рис. 16), причем характер этого изменения и микроструктура сплавов свидетельствуют о полной растворимости ванадия и хрома в твердом состоянии. Наличие примесей в ванадии не препятствует взаимной неограниченной растворимости компонентов, повышая лишь значительно твердость и удельное электросопротивление и смещая максимум свойств в сторону ванадия.

В работе⁵⁷ исследовалась магнитная восприимчивость твердого раствора ванадия и хрома с целью установления тонкой структуры в нем.

На рис. 17 представлены изменения плотности, твердости, магнитной восприимчивости сплавов в зависимости от состава. Твердость сплавов, приготовленных из чистых материалов, растет от $90 H_v$ для чистого ванадия до $400 H_v$ для сплавов с 50% хрома. Твердость сплавов, приготовленных из менее чистых металлов, лежит примерно на 150 единиц выше основной кривой. Сравнительно широкий максимум на кривой магнитной восприимчивости при 50% хрома авторы связывают с образованием соединения типа Курнакова, при этом скорость упорядочения твердого раствора меньше не сколько секунд. Однако никаких сверхструктурных линий на рентгенограмме авторы не наблюдали и, если упорядочение имеет место, то оно проходит менее, чем на 10%. Это явление вполне возможно, так как атомы ванадия и хрома имеют близкие электрохимические свойства и размеры. Наличие в указанной области тонкой структуры показано в других работах методом дифракции нейтронов и измерениями удельной теплоемкости. На рис. 18 представлена диаграмма равновесия системы ванадий — молибден с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях⁵⁸. Сплавы были приготовлены из алюминотермического ванадия, содержащего 95,5% ванадия, и молибдена, содержащего 99% молибдена, электродуговой плавкой в атмосфере аргона. Перед испытанием свойства сплавы отжигались в течение 10 часов при 1600° в вакууме.

Как видно из рис. 19 и 20, добавление второго компонента резко повышает твердость, микротвердость, удельное электросопротивление сплавов и уменьшает пластичность.

В работе⁵⁹, а затем и⁶⁰ была предложена диаграмма равновесия ванадий — вольфрам, которая представляет собой диаграмму с полной взаимной растворимостью компонентов. Прибавление вольфрама к ванадию и особенно ванадия к вольфраму понижает температуру плавления сплавов; при 4,5 ат. % вольфрама на диаграмме плавкости обнаруживается минимум, равный 1430° .

В работе⁶⁰, кроме определения температур ликвидуса и солидуса диаграммы, изучен ряд свойств сплавов в зависимости от их состава

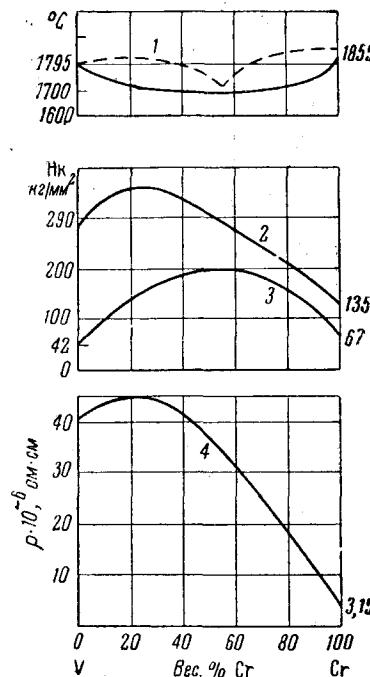


Рис. 16. Диаграмма равновесия и свойства сплавов системы ванадий — хром: 1 — диаграмма плавкости, 2 — твердость в отожженном состоянии, 3 — твердость при 1000° , 4 — удельное электросопротивление при 25°

(рис. 21). Сплавы были приготовлены из карбонтермического ванадия (98,6%) и вольфрама в штабиках (99,95%) в дуговой печи в атмосфере гелия, затем отожжены при 1100° в течение 500 часов. Добавка до 1,25 ат. % вольфрама уменьшает твердость, увеличивает пластичность и

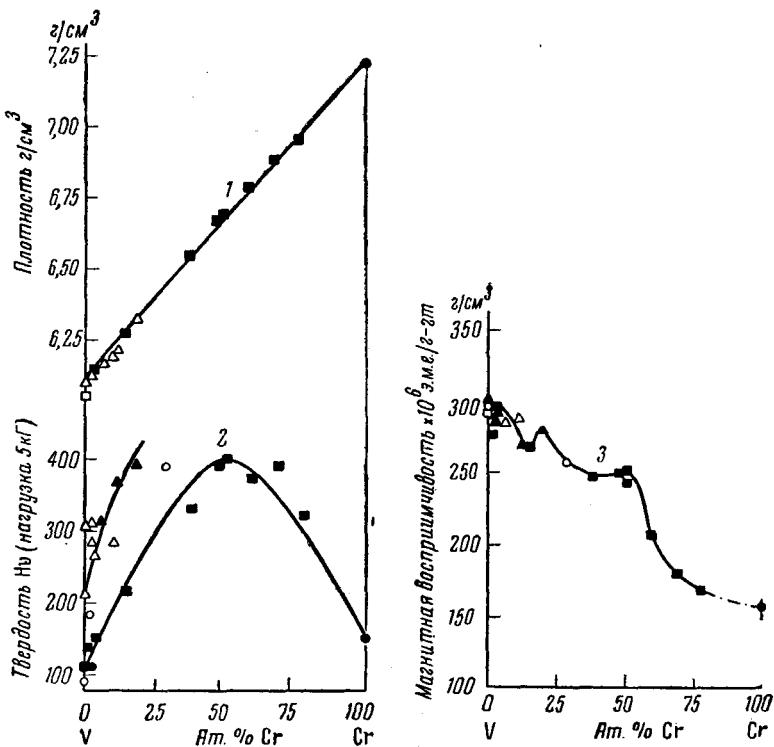


Рис. 17. Зависимость свойств от состава сплавов системы железо — хром; 1 — плотность, 2 — твердость, 3 — магнитная восприимчивость

повышает прочность при сжатии. Дальнейший ход кривых состав — свойство характерен для систем с неограниченной растворимостью компонентов. Исследовалась также окисляемость сплавов на воздухе, которая оказалась высокой и прогрессивно возрастающей с повышением температуры и содержания ванадия в сплавах. Авторы⁶⁰ делают вывод, что при 700—1000° все сплавы сильно окисляются и требуют защиты.

Диаграмма равновесия системы ванадий — уран изображена на рис. 22⁶¹. Сплавы готовились в электродуговой печи в атмосфере гелия из иодидного ванадия и чистейшего урана с суммой примесей не более 0,1 %. Диаграмма равновесия относится к эвтектическому типу, эвтектический состав соответствует 18 ат. % ванадия и 1040°. Ванадий снижает температуру аллотропных превращений урана. Растворимость ванадия в γ-уране составляет 12 ат. % при эвтектической температуре и снижается до 9 ат. % при эвтектоидной температуре (727°). Растворимость ванадия в β-модификации при 700° 2 ат. %, в α-модификации при 600° 1,5 ат. %. Растворимость урана в ванадии (δ-фаза) максимальна при температуре эвтектики и составляет 4 ат. % или 15 вес. % урана.

За последнее время стала известна диаграмма равновесия системы ванадий — плутоний⁶², имеющая простой эвтектический вид (рис. 23). Эвтектическая точка имеет место при содержании 2,3 ат. % ванадия и 625°. Добавки ванадия не влияют на температуры полиморфных превращений плутония.

Взаимодействие ванадия с элементами подгруппы B VI группы кислородом, серой и их аналогами приводит к образованию ряда соединений, хорошо изученных и описанных в литературе. Данные о взаимодействии ванадия с полонием отсутствуют.

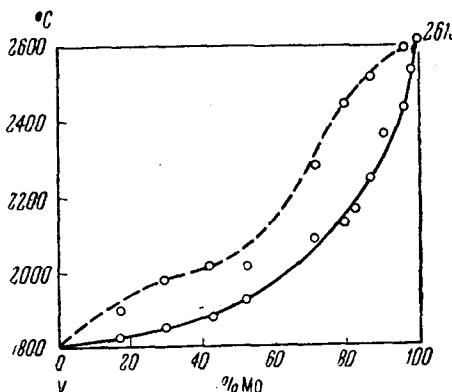


Рис. 18

Рис. 18. Диаграмма плавкости системы ванадий — молибден

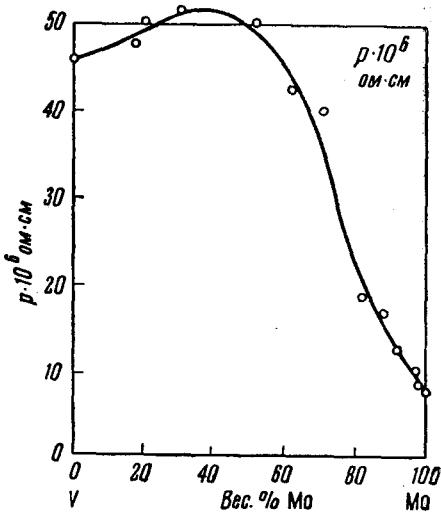


Рис. 19

Рис. 19. Изменение удельного электросопротивления в системе ванадий — молибден

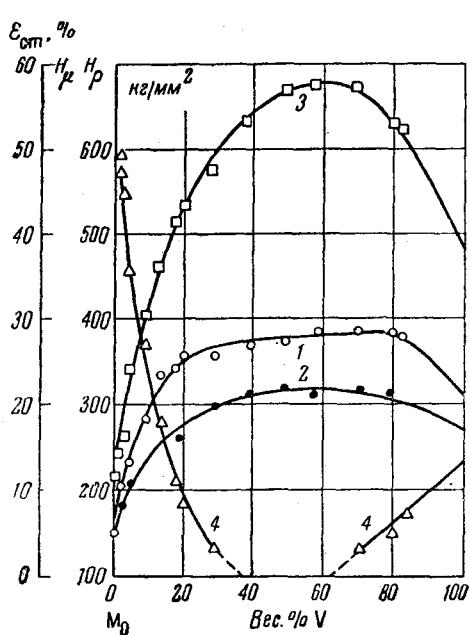


Рис. 20

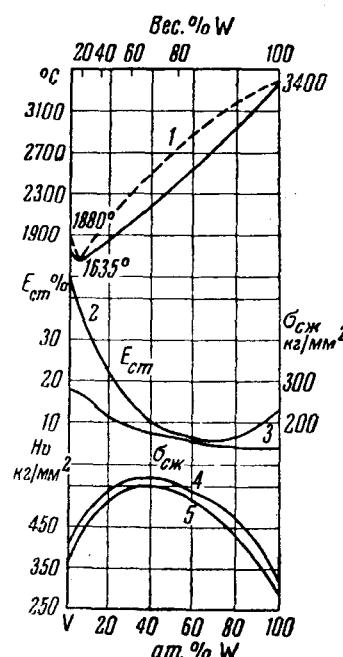
Рис. 20. Изменение механических свойств в системе ванадий — молибден: 1 — твердость литых сплавов (H_p), 2 — твердость отожженных сплавов 3 — микротвердость (H_p), 4 — пластичность при сжатии (ϵ_{ct})

Рис. 21

Рис. 21. Диаграмма разновесия и свойства сплавов системы ванадий — вольфрам: 1 — диаграмма плавкости, 2, 3 — пластичность и прочность при сжатии, 4 — твердость литых сплавов, 5 — твердость отожженных сплавов

В связи с большим практическим значением диаграмма состояния системы ванадий — кислород изучалась многократно и подробно. Обзор ранних работ, посвященных в основном изучению окислов ванадия VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 , их кристаллической структуры, условий и пределов существования сделан в работе Пирзона⁶³. Исследование Сейболта и Самшена⁶⁴ установило высокотемпературное полиморфное превращение ванадия при 1500° . Это отражено на диаграмме равновесия системы V — VO_3 , предложенной авторами (рис. 24).

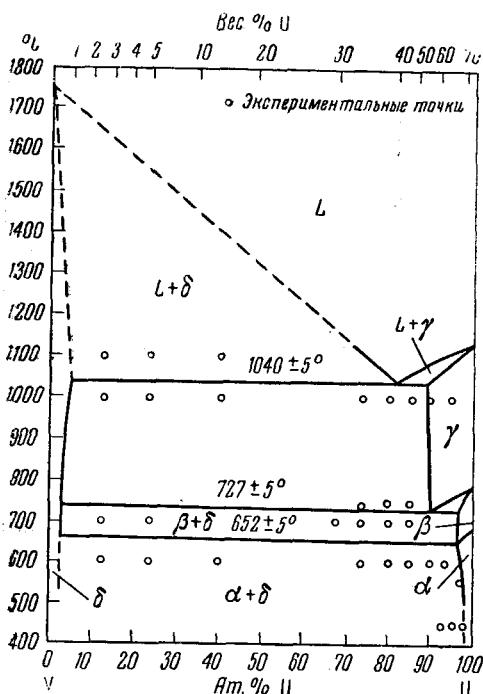


Рис. 22. Диаграмма равновесия системы ванадий — уран.

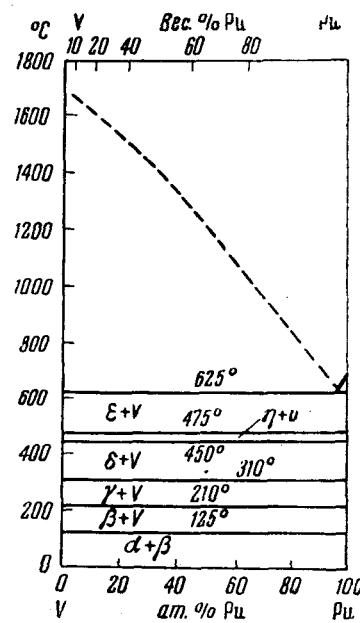


Рис. 23. Диаграмма равновесия системы ванадий — плутоний

Кислород растворяется в α -модификации ванадия до 3,2 ат.%, в высокотемпературной γ -модификации — до 35—40 ат.%. Авторы более поздней работы⁶⁵ отрицают существование высокотемпературной модификации ванадия и дают иную диаграмму равновесия V — VO (рис. 25). Сплавы изготавливались из кальциетермического ванадия с суммой примесей 0,13% и химически чистого V_2O_5 в электродуговой печи. Найдено, что предел растворимости кислорода в α -ванадии при температурах ниже 900° лежит между 0,27 и 0,98 ат.%. При 1600° максимум растворимости достигает 3,9 ат.%. Рентгенографически установлено, что при комнатной температуре в пределах от 8 до 40 ат.% кислорода существует область β -фазы, имеющей объемноцентрированную тетрагональную решетку. Эта фаза рассматривается авторами⁶⁵ как стабильная при высокой температуре в системе ванадий — кислород низкотемпературная аллотропная модификация ванадия.

Граница фаз $\alpha + \beta/\beta$ проходит от 14,5 ат.% кислорода при 900° до 22,1 ат.% при 1800° , что согласуется с данными Сейболта и Самшена. Ниже 1100° по перитектоидной реакции между β -фазой и VO образуется δ -фаза, кристаллическая структура которой не была выяснена. Между 41—56 ат.% кислорода находится область гомогенности соединения VO , имеющего структуру $NaCl$ с параметром решетки $a = 4,08 \text{ \AA}$.

Кроме изучения превращений в твердом состоянии, авторы⁶⁴ провели исследования диаграммы плавкости, которая показала минимум при 30,2 ат.-% кислорода, согласующийся с минимумом на диаграмме плавкости по данным Сейболта и Самшена. При температуре минимума происходит затвердевание β -фазы, а не γ -фазы, как представили Сейболт и Самшен. Диаграмма плавкости в области 0—50 ат.-% кислорода имеет две пе-

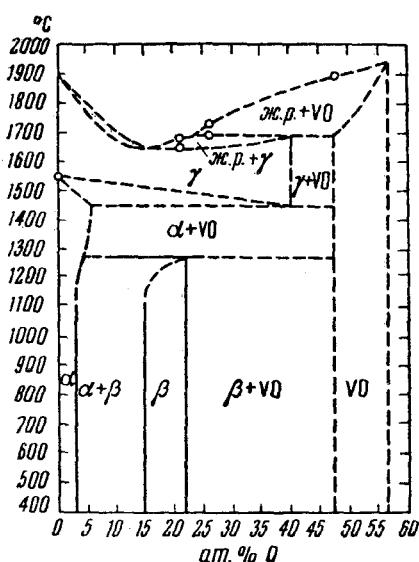


Рис. 24. Диаграмма равновесия системы V—VO по Сейболту и Самшену

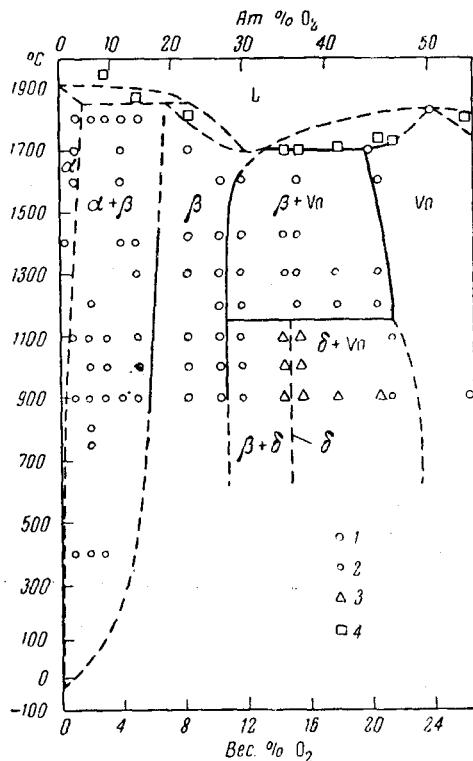


Рис. 25. Диаграмма равновесия системы V—VO по Ростокеру: 1 — однофазные, 2 — двухфазные, 3 — трехфазные, 4 — термический анализ

ритектические горизонтали по обе стороны минимума, при температуре которых совершаются следующие реакции: $\text{Ж} + \alpha \rightleftharpoons \beta$ (1850°) и $\text{Ж} + \text{VO} \rightleftharpoons \beta$ (1690°).

Для подтверждения своей гипотезы о низкотемпературной аллотропной модификации ванадия авторы⁶⁵ провели измерение электросопротивления тонкой ванадиевой проволоки в зависимости от температуры в сосуде с сухим льдом и ацетоном. Кривая (рис. 26) показывает изменение электросопротивления (излом) в пределах от -33 до -25° .

Кислород способствует стабилизации β -модификации. В системе ванадий — кислород она имеет значительную область гомогенности. Однако авторы⁶⁶ подвергают сомнению наличие у ванадия низкотемпературной модификации. Они также изучали зависимость электросопротивления от температуры холоднокатаной ванадиевой проволоки, содержащей 99,7 и 99,9% ванадия. Температурная кривая электросопротивления не имела никаких изломов, указывающих на превращения первого рода, она характеризовалась лишь небольшим отрицательным отклонением от линейности при 73° . Кривая температурной зависимости модуля упругости ванадиевой проволоки не показала ни излома, ни отклонения от линейности. Рентгеновский анализ фиксировал только объемноцентрированную кубическую решетку.

В системе ванадий — сера установлены⁶⁷ α -фаза VS , которая находится в эвтектическом равновесии с ванадием при 1312° и имеет структуру никельарсенидного типа, β -фаза, V_2S_3 с асимметричной структурой и VS_4 , стабильная в присутствии серы до 400° . В работе⁶⁷ отвергается существование открытого ранее сульфида V_2S_5 .

В работе⁶⁸ проведено изучение кристаллической структуры наиболее богатого ванадием сульфида V_3S , который существует в виде двух аллотропных модификаций: β - V_3S , стабильного выше 950° и α - V_3S , стабильного ниже 825° ; взаимный переход этих двух сульфидов происходит между этими температурами. β - V_3S имеет объемноцентрированную тетрагональную структуру с параметрами решетки: $a = 9,470$ и $c = 4,589$ Å. α - V_3S имеет тетрагональную структуру с параметрами, $a = 9,881$ и $c = 4,663$ Å. Тип структуры β - V_3S близок к типу Ni_3P , тип структуры α - V_3S близок к β - W . В работе дается полная кристаллографическая характеристика этих двух форм сульфида V_3S .

Общий характер диаграмм равновесия систем ванадий — селен и ванадий — сера аналогичен⁶³.

В работе⁶⁹ рентгеноструктурным методом установлены следующие фазы в системе ванадий — селен: VSe , изоморфная $NiAs$, V_2Se_3 , имеющая гексагональную решетку с низкой симметрией, и VSe_2 , изоморфная CdJ_2 . Из теллуридов ванадия известен пока VTe , изоморфный $NiAs$ ⁷⁰.

9. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭЛЕМЕНТАМИ VII ГРУППЫ

Диаграммы равновесия систем ванадия с металлами VII группы изучены не полностью. Образование непрерывных твердых растворов марганца с ванадием исключено вследствие неизоморфности кристаллических структур компонентов и наличия нескольких полиморфных модификаций марганца. Однако, в соответствии с очень небольшим различием в атомных диаметрах компонентов, марганец имеет значительную растворимость в ванадии. В сплаве с 14,2 ат.-% марганца при 900° предел растворимости еще не достигнут⁴. Эквивалентный сплав имеет объемноцентрированную кубическую структуру и рассматривается как металлическое соединение ванадия с марганцем состава VMn ⁷¹.

В сплавах, богатых марганцем, образуется σ -фаза, область гомогенности которой при 1000° лежит в пределах 13,4—24,5 ат.-% ванадия⁷².

В литературе имеется указание на существование соединения VMn_2 (33,3 ат.-% ванадия) с т. пл. 1370° . Литой и отожженный при 1300° и 1200° сплав состава VMn_2 имеет объемноцентрированную кубическую структуру, отожженный при 1000 , 800 и 600° представляет собой смесь двух фаз, одна из которых имеет объемноцентрированную кубическую структуру, другая — структуру σ -фазы³¹.

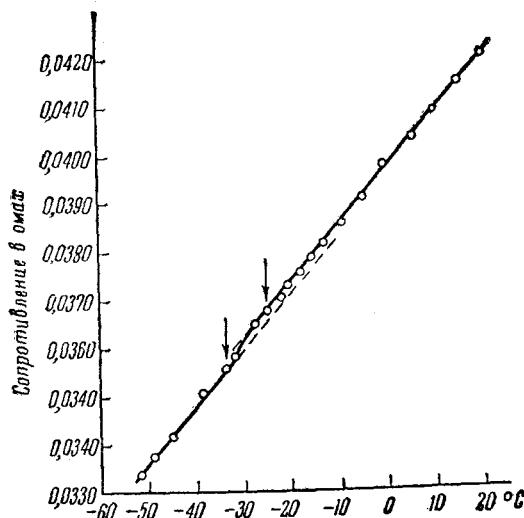


Рис. 26. Изменение электросопротивления ванадиевой проволоки в пределах от -33 до -25° .

Ванадий и рений имеют небольшое различие в атомных диаметрах, что благоприятствует образованию значительной области твердых растворов между ними. По данным работы⁷³, твердый раствор ванадия в рении содержит до 40 ат.-% ванадия. В области 40—68 ат.-% ванадия никаких металлических соединений не обнаружено.

В работе⁷⁴ установлено, что в системе ванадий — рений образуется σ -фаза состава VRe_3 по перитектической реакции между расплавом и твердым раствором на основе рения при 2490° . Данные рентгеновского и микроструктурного анализов показали наличие эвтектоидного распада σ -фазы при 1500° с образованием смеси двух твердых растворов на основе ванадия (α) и на основе рения (β). Параметр решетки фазы $a=9,36$ и $c=4,86$ Å.

Данные о взаимодействии ванадия с технецием отсутствуют.

С галогенами ванадий образует галогениды типа $V\Gamma_2$, $V\Gamma_3$, $V\Gamma_4$. Хлориды и иодиды имеют важное значение как исходное сырье в технологии получения чистого ванадия.

10. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭЛЕМЕНТАМИ VIII ГРУППЫ

Ванадий должен взаимодействовать со всеми элементами VIII группы с образованием твердых растворов и соединений с металлическим характером связи. Из девяти элементов, расположенных в восьмой группе, диаграммы равновесия известны только для железа^{54, 75, 76}, кобальта⁷⁷, никеля^{4, 72, 78} и палладия⁷⁹.

Взаимодействие ванадия с железом характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов в согласии с общими условиями образования непрерывных твердых растворов между металлами.

На рис. 27 дана диаграмма равновесия системы железо — ванадий, приведенная в справочнике Хансена³¹. При охлаждении α -твердого раствора при 1230° образуется соединение Курнакова VFe ⁷⁶, которое растворяет как железо, так и ванадий. Область гомогенности этого соединения, σ -фазы, находится между 37 и 57 ат.-% ванадия. На диаграммах состав — твердость и состав — удельное сопротивление сплавов, отожженных при 900° в течение 70 часов, обнаружены сингулярные минимумы при 25 ат.-% ванадия, отвечающие соединению VFe_3 и при 50 ат.-% ванадия, отвечающие соединению VFe ^{80, 81}. Двойная система железо — ванадий имеет замкнутое поле гранецентрированного γ -твердого раствора, вершина которого лежит при 1,2 ат.-% ванадия.

Исследования⁸² показывают, что при определенных условиях термической обработки в сплаве железа с 47% ванадия образуется вторая ферромагнитная фаза. Решающее значение при этом имеет высокотемпературный отжиг при 1360° в течение 60 часов с последующей закалкой в щелочи.

В работе⁸³ изучалась структура сплавов железа с 28,5; 43,0, 49,5 и 74,0 ат.-% ванадия после нагрева при различных температурах в интервале 1400 — 600° с последующей закалкой в воде. Все сплавы в области температур от 1400 до 1150° состоят из смеси двух фаз ($\alpha + \beta$). Вторая — кубическая гранецентрированная β -фаза — является, по мнению авторов⁸³, равновесной фазой в области температур выше перехода $\alpha \rightleftharpoons \sigma$; количество ее увеличивается с увеличением содержания ванадия. При 800° сплав с 28,5% ванадия состоит из одной α -фазы, сплавы с 43; 49,5 и 74% ванадия состоят из двух фаз α и σ . При 600° в сплаве с 49,5% ванадия исчезают кристаллы α -фазы, и структура состоит только из σ -фазы. Таким образом, авторы⁸³ считают, что в системе железо — ванадий в области 28,5—74 ат.-% ванадия при понижении температуры от 1400 до 600° фазовые превращения протекают более сложным путем, чем это следует из имеющейся в литературе диаграммы состояния.

Аналоги железа, кобальт и никель, имеют большее различие с ванадием в атомных диаметрах и не изоморфную с ним кристаллическую структуру. Этим объясняется разрыв растворимости кобальта и никеля в ванадии. По литературным данным⁷⁷, растворимость кобальта в ванадии составляет 20 ат. % при высокой температуре и 5 % при комнатной.

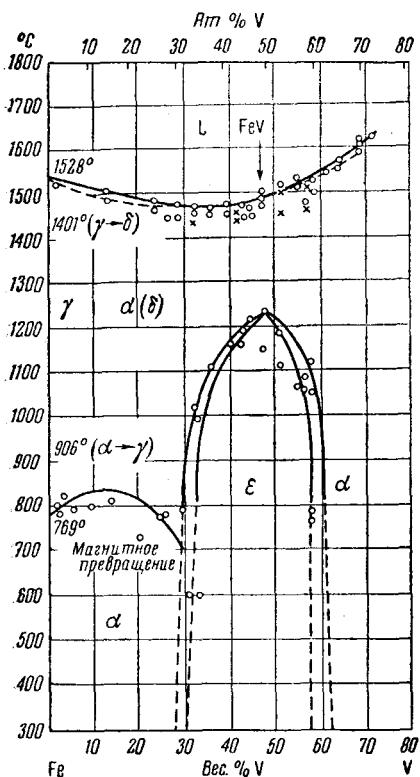


Рис. 27. Диаграмма равновесия системы ванадий — железо

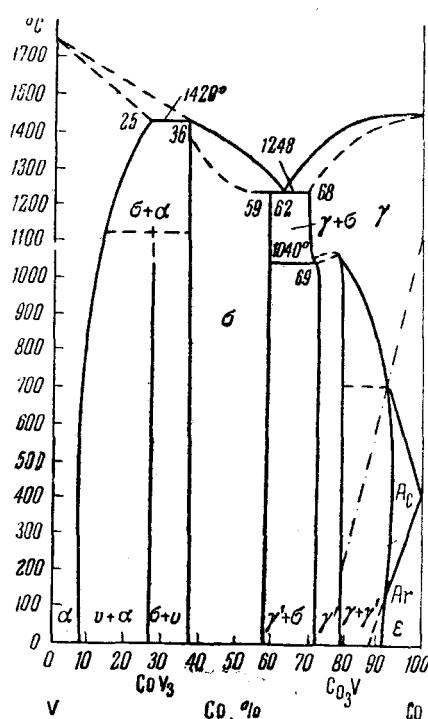


Рис. 28. Диаграмма равновесия системы ванадий — кобальт

Диаграмма равновесия системы ванадий — кобальт ⁷⁷ приведена на рис. 28. При температуре эвтектики 1248° в равновесии с расплавом находятся γ - и σ -фазы. σ -фаза образуется при 1420° по перитектической реакции между расплавом и ванадиевым твердым раствором. Область гомогенности твердого раствора (σ -фаза) на основе соединений VCo находится между 38,5 и 59,5 ат.-% ванадия ⁶⁷. В сплаве с 70,7 ат.-% ванадия между 1100 и 1150° происходит эвтектоидная реакция между α - и σ -фазами с образованием металлического соединения V_3Co , кристаллизующегося в структуре β -вольфрама. В области кобальтового твердого раствора при 1070° ⁸⁴ происходит образование новой упорядоченной фазы γ' на основе соединения VC_2O_3 (соединение Курнакова) с областью гомогенности между 19,1 и 26,09 ат.-% ванадия, по обе стороны которой находятся двухфазные области $\gamma+\gamma'$ и $\gamma'+\sigma$. Упорядоченная фаза имеет слабые сверхструктурные линии на рентгенограмме. В работе ⁸⁵ определена ее структура, которая является плотноупакованной гексагональной с 24 атомами в элементарной ячейке с параметрами $a=5,032$ и $c=1,227$ kX .

Расторимость никеля в ванадии, по данным⁴ составляет 6—9 ат. %. Фазовая диаграмма системы никель — ванадий⁷⁷ до 60 % ванадия при-

ведена на рис. 29. При эвтектической температуре в равновесии находятся твердый раствор ванадия в никеле, α - и σ' -фаза, которая имеет значительную область однородности от 55 до 74 ат.-% ванадия и при 760° претерпевает превращение $\sigma' \rightarrow \sigma$, природа которого пока неизвестна. Рентгенографически фазы σ и σ' не различаются. Границы $\alpha/\alpha + \sigma$ и $\alpha + \sigma'/\sigma$ установлены рентгенографически. При 840° происходит эвтек-

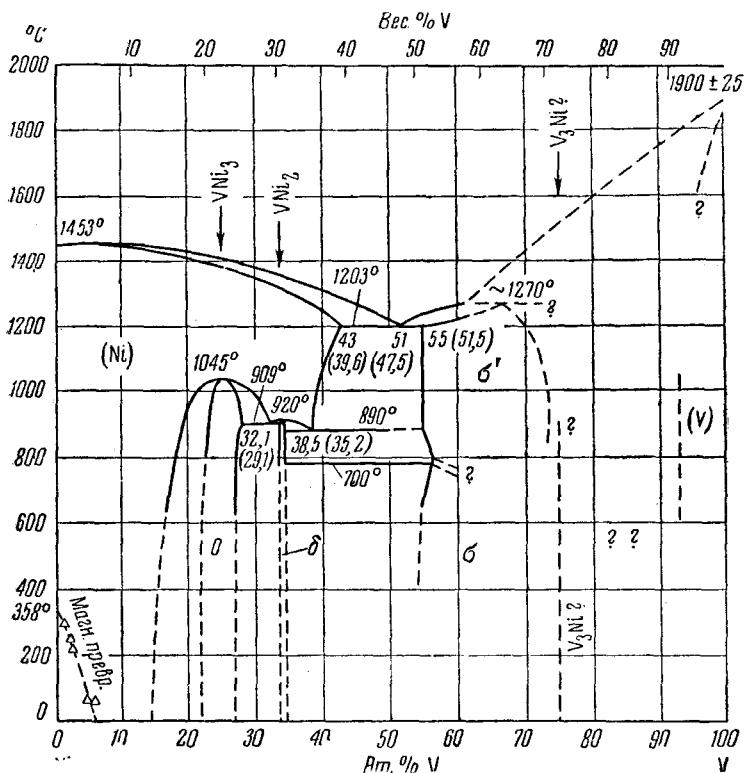


Рис. 29. Фазовая диаграмма системы никель — ванадий

тоидный распад $\alpha \rightleftharpoons \delta + \sigma'$, а при 907° — $\alpha \rightleftharpoons \theta + \delta$. Фаза δ , имеющая ромбическую объемноцентрированную решетку, представляет собой твердый раствор на основе соединения VNi_2 (30,27 вес.% ванадия). θ -фаза, имеющая тетрагональную решетку типа $TiAl_3$ является твердым раствором на основе соединения VNi_3 , образующегося при 1045° .

Имеются указания^{4, 86} на образование в области, богатой ванадием, по перитектической реакции при 1380° соединения V₃Ni (72,25 вес.% ванадия) со структурой β -W.

Между ванадием и элементами платиновой группы по причине неизоморфности кристаллической структуры возможно образование только ограниченных твердых растворов и металлических соединений. Наиболее полному исследованию подвергались сплавы ванадия с палладием^{78, 79}, частичному — сплавы ванадия с рутением, родием и платиной⁷⁸. О взаимодействии ванадия с осмием и иридием в литературе сведений не имеется.

Диаграмма равновесия ванадий — палладий относится к эвтектическому типу (рис. 30). При эвтектической температуре 1340° в равновесии находятся α -твердый раствор палладия в ванадии, содержащий при этой температуре до 37,5 ат.-% палладия, и γ -твердый раствор ванадия

в палладии. При 840° по перитектоидной реакции образуется соединение V_3Pd , имеющее структуру β -W с $a=4,80 \text{ \AA}$, и изоморфное V_3Ni . Соединение это имеет небольшую область однородности, непластично. В области γ -твёрдого раствора в процессе его упорядочения образуются два металлических соединения VPd_3 , VPd_2 при 815 и 905° , соответственно, с гранецентрированной тетрагональной решёткой с параметрами

$a=3,84$, $c=3,87 \text{ \AA}$ и $c/a=1,007$ для VPd_3 , изоморфного VNi_3 , и $a=3,88 \text{ \AA}$, $c=3,72 \text{ \AA}$ и $c/a=0,962$ для VPd_2 . Эвтектоидная реакция $\gamma \rightleftharpoons VPd_3 + VPd_2$ лежит при 720° и 28 ат. % ванадия. При комнатной температуре поле γ -фазы существует не только до 21 ат. % ванадия, но и между 44 и 50 % ванадия. При 500° растворимость палладия в ванадии составляет 15 ат. %.

О растворимости рутения в ванадии определенных данных нет. В работе⁷³ рентгеноструктурным методом были исследованы сплавы с 36, 50, 71 и 82 ат. % рутения после закалки с 1200° . Сплав с 36 ат. % рутения имеет кубическую решётку типа $CsCl$ с параметром, очень близким к параметру твёрдого раствора на основе ванадия. В сплаве с 50 ат. % рутения найдена фаза, имеющая тетрагональную решётку. Твёрдый раствор ванадия в рутении, согласно⁷³, содержит меньше, чем 18 ат. % ванадия. В той же работе⁷³ исследовались сплавы с 25, 42, 50 и 60 ат. % родия после закалки с 1200° . Обнаружено соединение V_3Rh (42,24 вес. % родия) со структурой кристаллической решётки типа β -W. В сплаве с 60 ат. % родия найдено второе соединение с плотноупакованной гексагональной структурой.

Предельная растворимость платины в ванадии⁴⁵ составляет 8 ат. % (25 вес. %), растворимость ванадия в платине — 40 ат. %⁷³. В системе ванадий — платина установлено соединение V_3Pt (43,91 вес. % ванадия), изоморфное V_3Pd . Между богатым платиной твёрдым раствором и V_3Pt возможно существование еще одного соединения⁷³.

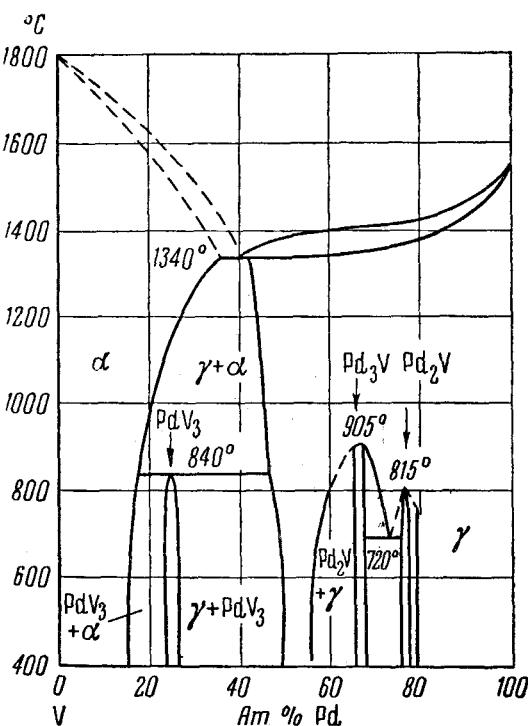


Рис. 30. Диаграмма равновесия системы ванадий — палладий

лись сплавы с 25, 42, 50 и 60 ат. % родия после закалки с 1200° . Обнаружено соединение V_3Rh (42,24 вес. % родия) со структурой кристаллической решётки типа β -W. В сплаве с 60 ат. % родия найдено второе соединение с плотноупакованной гексагональной структурой.

Предельная растворимость платины в ванадии⁴⁵ составляет 8 ат. % (25 вес. %), растворимость ванадия в платине — 40 ат. %⁷³. В системе ванадий — платина установлено соединение V_3Pt (43,91 вес. % ванадия), изоморфное V_3Pd . Между богатым платиной твёрдым раствором и V_3Pt возможно существование еще одного соединения⁷³.

11. ТАБЛИЦА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ВАНАДИЕМ

Рассмотренные выше теоретические и экспериментальные материалы позволяют представить себе в общем виде характер химического взаимодействия ванадия со всеми элементами периодической системы. По аналогии с другими металлами, рассмотренными нами ранее^{87, 88, 89}, взаимодействие элементов с ванадием можно выразить в таблице элементов Д. И. Менделеева. На рис. 31 она приводится в развернутом варианте, где ванадий выведен в верхнюю часть таблицы.

Все элементы по отношению к ванадию можно разделить на четыре семейства: 1) образующие с ним непрерывные твердые растворы, 2) образующие ограниченные твердые растворы и металлические соединения, 3) образующие ионные соединения без твердых растворов, 4) не взаимодействующие с ванадием.

Эти семейства на рис. 31 разделены друг от друга условными обозначениями и связаны стрелками с ванадием, стоящим в верхней части таблицы. Полученную таким образом таблицу, отражающую характер взаимодействия металлов, будем называть таблицей металлохимических

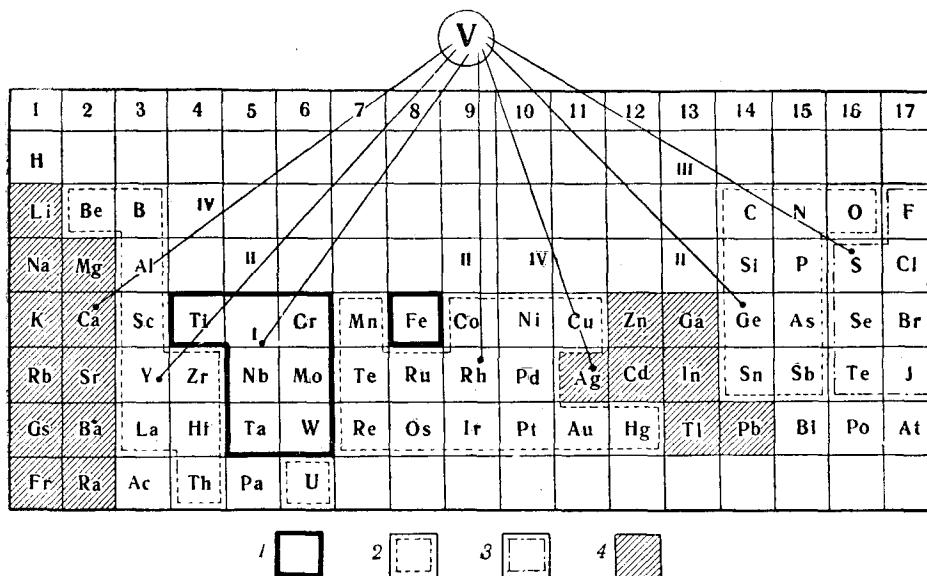


Рис. 31. Металлохимическая таблица элементов

1 — непрерывные твердые растворы, 2 — ограниченные твердые растворы и металлические соединения, 3 — ионные соединения без твердых растворов, 4 — отсутствие взаимодействия

свойств ванадия. Можно считать, что металлы, близко расположенные к ванадию в периодической системе, образуют твердые растворы с ним. Большинство их склонно давать металлические соединения, которые образуются или в результате превращения твердых растворов, или, как это имеет место в системах с ограниченными твердыми растворами, — непосредственно при кристаллизации. Такие металлоиды, как H, B, C, Si, N, D, имеющие малые атомные диаметры, образуют с ванадием весьма ограниченные твердые растворы типа внедрения или замещения. Они в большей степени склонны к образованию соединений типа боридов, карбидов, силицидов, нитридов и окислов ванадия. По мере увеличения различия в электронном строении и химических свойствах уменьшается склонность к образованию твердых растворов. С элементами, резко различными по своим химическим свойствам, ванадий неспособен давать твердые растворы, но образует соединения ионного типа. Последнее семейство составляют те элементы, которые в силу неблагоприятного размерного фактора или электронного строения неспособны взаимодействовать с ванадием. К ним относятся щелочные и щелочноземельные металлы и, возможно, некоторые другие металлы (Zn, Cd, Pd и др.).

ЛИТЕРАТУРА

- Проект номенклатуры неорганических соединений,ложенный на 8 Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Изд. АН СССР, 1939.
- D. D. Blue, D. H. Baker, Second United Nations Internationale Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 1958, USA, 15/p/698.
- W. Rostoker, The Metallurgy of Vanadium, New York, 1958.
- W. Rostoker, A. Jamamoto, Trans. ASM, 46, 1130 (1954).
- В. Юм-Розери, Структура металлов и сплавов, ГОНТИ, 1938.
- Н. В. Агеев, Изв. сектора физ. хим. анализа, 8, 175 (1938).
- И. И. Корнилов, Железные сплавы, Изд. АН СССР, 1951, т. 2.
- И. И. Корнилов, Б. К. Вульф, Усп. химии, 28, 1086 (1959).
- И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 475.
- И. И. Корнилов, Там же, 1953, 980.
- И. И. Корнилов, Там же, 1954, 392.
- И. И. Корнилов, ДАН, 73, 495 (1950).
- В. И. Михеева, Гидриды переходных металлов, Изд. АН СССР, 1960.
- Г. А. Мейерсон, Г. А. Кац, А. В. Хохлова, ЖФХ, 13, 1770 (1940).
- Н. Hägg, Ztschr. physikal. Chem., 11, 444 (1931).
- Ядерные реакторы, З. Материалы для ядерных реакторов, ИЛ, Москва, 1956.
- W. Köster, H. Nordskog, Ztschr. Metallkunde, 51, 501 (1960).
- A. Zalkin и другие, Acta Crystallogr., 14, 63 (1961).
- P. Schwarzkopf, F. Glaser, Ztschr. Metallkunde, 44, 353 (1958).
- D. Moskowitz, Trans. AJME, 206, 1525 (1956).
- H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer, Ztschr. Metallkunde, 50, 258 (1959).
- Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко, Бор, его соединения и сплавы, Изд. АН УССР, Киев, 1960.
- O. Carlson и сотрудники, Trans. ASM, 47, 520 (1955).
- P. Brown, Acta Crystallogr., 12, 995 (1959).
- Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Ю. В. Ефимов, Труды ин-та металлургии АН СССР, 1960, вып. V, 166.
- H. Adensteat и сотрудники, Trans. ASM, 44, 990 (1952).
- P. Pieterkowsky, P. Duwez, J. Metals, 81, 73 (1952).
- F. Brotzen, E. Harmond, A. Troiano, 7, 413 (1955).
- K. Löhberg, H. Westphal, Ztschr. Metallkunde, 9, 449 (1958).
- W. Knott, H. Scholl, Там же, 51, 605 (1960).
- H. Hansen, Constitution of binary alloys, N.-Y., McGraw-Hill, 1959.
- H. Giebelhausen, Ztschr. anorg. allg. Chem., 91, 25 (1915).
- N. Schönberg, Acta Chem. Scand., 8, 624 (1954).
- Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский, Твердые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, 1957.
- М. А. Гуревич, Б. Ф. Ормонд, ДАН, 96, 1165 (1954).
- A. Osawa, M. Oya, Scien. Repts. Tôhoku Univ., 19, 95 (1930).
- E. Parthé, H. Nowotny, H. Schmid, Monatsch. Chem., 86, 385 (1955).
- R. Kieffer и сотрудники, Ztschr. Metallkunde, B. Metallkund, 47, 247 (1956).
- H. Nowotny, Monatsh. Chem., 85, 242 (1954).
- R. Kieffer, F. Benesovsky, Symposium on powder metallurgy, Spacide Report, N 58, 1954.
- Ю. М. Голутвин, Т. М. Козловская, ЖФХ, 34, 2350 (1960).
- Е. И. Гладышевский, Ю. Б. Кузьма, ДАН УССР, 2, 1208 (1958).
- H. Wallbaum, Naturwiss., 32, 76 (1944).
- W. Köster, R. Haug, Ztschr. Metallkunde, 48, 327 (1957).
- S. Geller и сотрудники, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1504 (1955).
- H. Wilhelm и сотрудники, Trans. AJME, 200, 915 (1954).
- S. T. Wlodek, J. Electrochem. Soc., 107, 923 (1960).
- Н. Б. Еременко, Л. А. Третьяченко, Р. И. Яхимович, Ж. неорг. химии, 5, 2290 (1960).
- O. Carlson и его сотрудники, Reactive Metals New York — London, Interscience, 1959, стр. 227.
- H. Nahn, Ztschr. anorg. Chem., 258, 58 (1949).
- Руководство по препаративной неорганической химии под ред. Г. Брауера, ИЛ, 1956.
- M. Zumbusch, W. Biltz, Ztschr. anorg. Chem., 249, I (1942).
- H. Nowotny и сотрудники, Monatsh. Chem., 82, 519 (1951).
- H. Marden, P. Duwez, Trans. ASM, 44, 000 (1952).
- W. Pearson и сотрудники, Nature, 167, 20 (1951).
- Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Ю. В. Ефимов, Труды ин-та металлургии АН СССР, 1960, вып. IV, стр. 230.
- B. Childs, Phil. Mag., 5, 1267 (1960).
- В. В. Барон, Ю. В. Ефимов, Е. М. Савицкий, Изв. АН СССР, ОТН, 1958, 36.
- R. Kieffer, Ztschr. Metallkunde, 50, 18 (1959).

60. В. В. Барон, Ю. В. Ефимов, Е. М. Савицкий, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1960, 70.
61. H. Saller, F. Rough, Trans. ASME, 197, 545 (1953).
62. С. Т. Конобеевский, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Заседание ОХН. Изд. АН СССР, Москва, 1955.
63. W. Pearson, J. Iron and Steel Inst., 164, 149 (1950).
64. A. Seybolt, H. Samson, J. Metals, 5, sec. 2, 292 (1953).
65. W. Rostoker, A. Yamamoto, Trans. ASM, 47, 1002 (1955).
66. J. Hren, C. Wayman, Trans. AJME, 218, 337 (1960).
67. W. Biltz, A. Köcher, Ztschr. anorg. Chem., 241, 224 (1939).
68. B. Pedersen, F. Gronvold, Acta crystallogr., 12, 995 (1959).
69. H. Hoschek, W. Klemm, Ztschr. anorg. Chem., 242, 49 (1939).
70. P. Ehrlich, Там же, 260, 1 (1949).
71. W. Pearson и сотрудники, Nature, 167, 20 (1951).
72. P. Greenfield, P. Beck, Trans. AJME, 200, 253 (1954).
73. P. Greenfield, P. Beck, Там же, 206, 265 (1956).
74. М. А. Тылкина, К. Б. Повороза, Е. М. Савицкий, ДАН, 131, 332 (1960).
75. R. Vogel, G. Tamman, Ztschr. anorg. allg. Chem., 58, 79 (1908).
76. F. Wever, W. Leellinghaus, Mitt. Kais. Wilch. Inst. Eisenforschg., 12, 1377 (1930).
77. W. Köster, H. Schmid, Ztschr. Metallkunde, 46, 195 (1955).
78. W. Pearson, W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals, 80, 641 (1952).
79. W. Köster, W. Hache, Ztschr. Metallkunde, 49, 647 (1958).
80. Н. М. Матвеева, Автореферат кандидатской диссертации. Ин-т металлургии АН СССР, Москва, 1955.
81. И. И. Корнилов, В. С. Михеев, ДАН, 104, 88 (1955).
82. М. И. Захарова, П. Н. Стеценко, Вестник МГУ, серия химии, 1957, № 5, 53.
83. М. И. Захарова и сотрудники, ДАН, 119, 489 (1958).
84. P. Duwez, Trans. AJME, 191, 709 (1951).
85. Saito, Shozo, Acta Crystallogr., 12, 500 (1959).
86. W. Rostoker, J. Inst. of Metals, 80, 698 (1952).
87. И. И. Корнилов, Ж. неорг. химии, 3, 360 (1958).
88. И. И. Корнилов, Никель и его сплавы, Изд. АН СССР, 1958.
89. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1147.
90. J. H. Wenick, F. J. Mogi и сотрудники. Proc. Int. Conf. on High Magnetic Fields, Mass. Inst. Tech., Nov., 1961, 1—4.

Ин-т Металлургии
им. А. А. Байкова