

Член-корреспондент АН СССР Н. Е. АЛЕКСЕЕВСКИЙ,
И. И. КОРНИЛОВ, Н. М. МАТВЕЕВА

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $V_3Al - V_3Sn$

Принято считать, что сплавы на основе ванадия являются перспективными материалами, обладающими комплексом особых свойств, начиная от высокой удельной прочности и коррозионной стойкости до специальных физических свойств (сверхпроводимость и др.). В настоящее время широко изучаются тройные и четверные диаграммы состояния на основе ванадия, особенно с такими элементами, которые составляют вместе с ванадием основу промышленных сплавов: Ti, Nb, Mo, Si, Al, Ga и др. Тройная диаграмма состояния $V - Al - Sn$ не исследована, хотя составляющие ее двойные системы в основном изучены.

Для системы ванадий — алюминий общепринятой является диаграмма с широкой областью твердых растворов на основе ванадия, построенная Карлсоном с сотрудниками (1). Эта область в работе (1) подробно не была обследована. Лишь в последние несколько лет к этой области диаграммы системы ванадий — алюминий повысился интерес в связи с опубликованием Х. Новотным и сотрудниками (2) данных о соединении V_3Al со структурой типа Cr_3Si , структурой наиболее типичной для сверхпроводников с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Это соединение получено на металлокерамических образцах после их отжига при $1100^\circ C$ в течение 15 час.

Однако в литературе до сих пор отсутствуют подтверждения существования соединения V_3Al . Изучение сверхпроводимости сплавов этого состава также не подтвердило возможности образования такого соединения (3).

Вопрос о соединении V_3Al является важным не только для разработки сверхпроводящих сплавов, но и для химии металлических сплавов вообще. В работе (3, 4) было показано, что структура типа Cr_3Si может образовываться в системе ванадий — алюминий за счет примесей, в частности за счет кремния при длительной термообработке сплавов в кварцевых ампулах.

Настоящее исследование имело целью подробно изучить фазовый состав и некоторые свойства системы ванадий — алюминий в области 20—35 ат. % Al, а также легирование состава V_3Al , отвечающего стехиометрической формуле соединений V_3X со структурой типа Cr_3Si , некоторыми элементами, образующими с ванадием эти соединения. В качестве такого элемента выбрано олово. Соединение V_3Sn образуется в системе ванадий — олово по перитектической реакции при $1300^\circ C$ (5), имеет температуру перехода $3,8^\circ K$ (6).

Сплавы системы ванадий — алюминий в области состава V_3Al (от 20 до 35 ат. % Al) были изготовлены из электролитического ванадия марки ВЭЛ-1 (99,9% V) и алюминия марки АВ-000 методом высокочастотного бестигельного нагрева в атмосфере гелия. Затем сплавы были гомогенизированы при 1200° в течение 15 час. в гелии и подвергнуты длительному отжигу при 1000° в течение 60 час., 900° 200 час., 800° 500 час. и 600° 700 час. После всего цикла термообработок произведен химический анализ сплавов, который установил, что содержание алюминия в сплавах по срав-

нению с шихтой изменилось на 0,5—1%. После отжига при каждой из указанных выше температур следовала закалка.

Проведено измерение удельного электросопротивления при комнатной температуре на сплавах, закаленных с указанных выше температур. Результаты измерения помещены в табл. 1 и в зависимости от состава для одной из температур представлены на рис. 16. Удельное электросопротив-

Таблица 1

Удельное электросопротивление (ом·см) и химический состав сплавов системы V—Al вблизи состава V_3Al

Al, вес. %	Al, ат. %	При 1100° С	При 800° С	При 600° С
11	19	130	130	129
13	22	148	150	149
14	23,5	159	158	158
15	25	175	177	174
16	26,5	180	181	180
17	27,9	188	189	190
18	29,3	201	200	201
19	30,7	220	200	220
20	32	220	220	221
21	33,4	215	216	218
22	34,8	223	225	—

ление для определенного состава сплава остается практически постоянным, независимо от температуры закалки. С увеличением содержания алюминия наблюдается плавное и непрерывное увеличение его, типичное для случая образования твердых растворов. В области составов 30—35 ат. % Al кривой наблюдается некоторое плато.

Микроструктура сплавов после всех видов термообработки является однофазной и выявляется в виде полиэдров твердого раствора. Рентгенофазовый анализ, проведенный на сплавах, закаленных с 1200, 800 и 600°, показал присутствие во всех сплавах только одной фазы с о.ц.к. структурой. Измерение периода решетки проведено с точностью $\pm 0,002 \text{ \AA}$ по рентгенограммам, снятым с порошковых образ-

разцов в камере РКУ-86 на $K_{\alpha}Cu$ -излучении. На рис. 1а показано изменение периода решетки твердого раствора для сплавов, закаленных с 800°, в зависимости от содержания алюминия. Характер зависимости и значения периодов решетки соответствует литературным данным (1).

Таким образом, сплавы системы ванадий—алюминий вблизи состава V_3Al не претерпевают изменения кристаллической структуры после длительного отжига при различных температурах от 1200 до 600°, и от линии солидус до 600° представляют собой твердый раствор алюминия в ванадии с о.ц.к. структурой.

Легирование состава V_3Al оловом проводилось по разрезу системы ванадий—алюминий—олово с постоянным 75 ат. % содержанием ванадия. Использовалось гранулированное олово марки ч.д.а. Сплавы изготовлены из чистых компонентов методом высокочастотного нагрева в атмосфере гелия в корундизовых тиглях. Проведен химический анализ сплавов, который показал удовлетворительное совпадение состава полученных сплавов с исходной шихтой.

Термообработка сплавов состояла в длительном отжиге при 1200° в атмосфере аргона и закалке с этой температуры. Нагрев под закалку проведен в кварцевых ампулах. Образцы были заключены в патрон из ванадиевой жести для предохранения сплавов от соприкосновения с кварцем (1).

Проведено изучение микроструктуры, твердости, кристаллической структуры и температуры перехода в сверхпроводящее состояние сплавов, закаленных с 1200°. Микроструктура сплавов с содержанием олова от 0 до 5 ат. % однофазна и представляет собой крупные полиэдры твердого раствора олова и алюминия в ванадии. Микроструктура сплавов с содержанием олова от 5 до 20 ат. % Sn двухфазна, количество второй фазы возрастает с увеличением содержания олова. Сплавы с 20—25 ат. % олова практически однофазны и представляют собой мелкие полиэдры твердого раствора алюминия в соединении V_3Sn . Сплавы с 15—25 ат. % Sn весьма хрупки.

Рентгеноструктурный анализ показал, что до 5 ат. % олова со стороны состава V_3Al сплавы имеют объемноцентрированную кубическую структуру твердого раствора алюминия и олова в ванадии (α -фаза). При замеще-

нии атомов алюминия на атомы олова наблюдается увеличение периода решетки от 3,05 Å для состава V_3Al до 3,07 Å для сплава с 5 ат. % олова. Далее, в сплавах появляется вторая фаза, которая имеет структуру типа Cr_3Si (β -W). Сплавы с 20—25 ат. % олова однофазны и представляют собой твердый раствор алюминия в соединении V_3Sn , β -фазу. Период решетки β -фазы с увеличением в ней алюминия уменьшается от 4,975 Å для чистого соединения V_3Sn до 4,938 Å для сплава с 10 ат. % Al. Изменение периода решетки в α - и β -фазах представлено на рис. 2б.

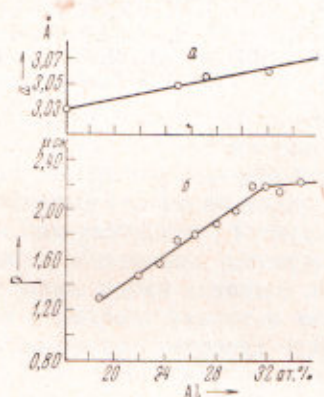


Рис. 1. Концентрационная зависимость периода решетки (а) и удельного электросопротивления (б) сплавов (ом·мм²/м) (б) системы ванадий — алюминий вблизи состава V_3Al

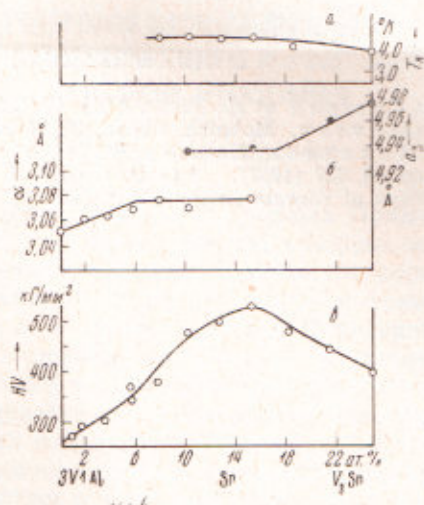


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние (а), периодов решетки (б) и твердости (в) сплавов разреза $V_3Al - V_3Sn$ системы ванадий — алюминий — олово

Изменение твердости HV в зависимости от состава показано на рис. 2в. Наблюдается плавное возрастание твердости с увеличением содержания олова. При (приблизительно) 5 и 18 ат. % на кривой твердости наблюдаются перегибы, отвечающие соответственно появлению фазы со структурой Cr_3Si и исчезновению фазы со структурой о.ц.к. Максимальное значение твердости имеет сплав с 15 ат. % Sn. Измерение температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_k) проведено магнитным методом. Для чистого соединения V_3Sn T_k составляет 3,85° К. При замещении атомов олова на алюминий в решетке соединения V_3Sn , сопровождающемся уменьшением периода решетки, наблюдается некоторое возрастание T_k , максимальное для сплава с 15 ат. % Sn. Затем T_k не изменяется и сплавы с содержанием олова меньше, чем 6 ат. % Sn, не сверхпроводят до 1,4° К. Таким образом, сверхпроводимость сплавов разреза $V_3Al - V_3Sn$ обеспечивается сверхпроводящими свойствами фазы на основе соединения V_3Sn .

Длительный отжиг сплавов при 800° в течение 800 час. не привел к изменению характера фазовых равновесий. Твердость сплавов, закаленных с 800°, имеет примерно те же значения, что и при закалке с 1200°. Растворимость олова в о.ц.к. — твердом растворе уменьшается с понижением температуры. После отжига при 800° в течение 800 час. сплав с 3,5 ат. % Sn становится двухфазным. Рентгенофазовым анализом вторая фаза идентифицирована как фаза на основе соединения V_3Sn .

Таким образом, проведенное исследование сплавов разреза $V_3Al - V_3Sn$, закаленных с 1200° и 800°, показало, что их фазовый состав опреде-

ляется фазовым строением двойных диаграмм состояния систем ванадий — алюминий и ванадий — олово. Легирование состава V_2Al оловом приводит к образованию ограниченных твердых растворов с о.ц.к. структурой, которые не обнаруживают сверхпроводимости до $1,4^\circ K$. Стабилизации оловом предполагаемого соединения V_2Al не происходит.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академия наук СССР
Москва

Поступило
11 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. Carlson et al., Trans. ASM, 47, 520 (1955). ² H. Hollek, H. Nowotny, F. Benisevsky, Monatsh. Chem., 94, 2, 359 (1963). ³ Н. Е. Алексеевский, Н. Н. Михайлов, Письма в ЖЭТФ, 6, в. 4, 584 (1967). ⁴ И. И. Корнилов, talkunde, 48, 327 (1957). ⁵ G. D. Cody, J. J. Hanak, Proc. VII, Intern. Conf. Low Temp. Phys. of Toronto Press, 1961, p. 382.