

В. Г. КУЗНЕЦОВ и Е. С. МАКАРОВ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАГНИЯ И КРЕМНИЯ В АЛЮМИНИИ И ИХ СТАРЕНИЕ*(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 28 II 1939)*

Гансон и Гейлер (1), впервые изучившие диаграмму состояния алюминиевого угла системы алюминий—магний—кремний, доказали наличие в системе квазибинарного разреза Al—Mg₂Si области тройных твердых растворов магния и кремния в алюминии, уменьшающейся с понижением температуры и способности алюминиевого твердого раствора упрочняться (стареть) во время выдержки при температурах 100—200°.

К настоящему времени это замечательное свойство старения, открытое Вильмом (2) на дуралюминии, широко используется промышленностью для изготовления различных марок алюминиевых сплавов, в которых основными добавками являются кремний и магний. Сплавы под названиями—альдрей с 0.55% кремния и 0.43% магния; альмелек с 0.6% кремния и 0.7% магния, 51 S, панталь, алюдур и др.—относятся к этому типу. Последние содержат 0.6—2% магния и 0.5—1% кремния и в качестве дополнительной присадки 0.4—1.4% марганца. Сплавы алюминия с кремнием (до 20% кремния) и небольшими добавками других металлов обладают кроме того прекрасными литейными свойствами и известны под названием силуминов.

Последующие исследования растворимости магния и кремния в алюминии в твердом состоянии, проведенные Диксом, Келлером и Грэхемом (3) для квазибинарного разреза, а А. А. Бочваром, Горевым и Корольковым (4) для всего алюминиевого угла, дополнили данные Гансона и Гейлера более точными результатами растворимости при различных температурах.

Гейлер и Престон (7), Кокубо (6), Уразов и Шушпанова (8), Бочвар с сотрудниками (4), исследовавшие процессы старения сплавов алюминия с различными добавками магния и кремния, в общем подтвердили выводы Гансона и Гейлера о способности этих сплавов стареть и о том, что упрочняющей фазой у них является силицид магния (Mg₂Si).

Однако вопрос о том, существует ли силицид магния в твердом растворе как самостоятельный молекулярный комплекс, или же он распределен в атомарном состоянии в кристаллической решетке твердого раствора, является до настоящего времени спорным. Ответ на этот вопрос имеет существенное значение для понимания механизма старения твердых растворов магния и кремния в алюминии, а также механизма старения наиболее широко употребляемого в настоящее время легкого сплава—

дуралюминия, в состав которого магний и кремний входят в качестве добавок.

Случаи образования молекулярных комплексов в других тройных системах аналогичного типа отрицаются. Так, Вассерман (10), исследуя рентгенографически сплавы алюминия с $MgZn_2$, пришел к выводу об атомарном строении твердых растворов $Al-MgZn_2$. В двойных же системах, например медь—золото и др., Н. В. Агеевым и Д. Шойхетом (5) и Н. В. Агеевым (9) показано на основании изучения степени упорядоченности образование молекулярных комплексов $AuCu$ и $AuCu_2$ внутри твердого раствора. О сегрегации атомов меди в сплавах с алюминием при старении указывают Хенстенберг и Вассерман (11).

Предположения об образовании силицида магния в алюминиевом твердом растворе в начальной стадии старения имеются у Престона и Гейлера (7), Кюкубо (6), а более определенные доказательства приводятся в работе Уразова и Шушпановой (8).

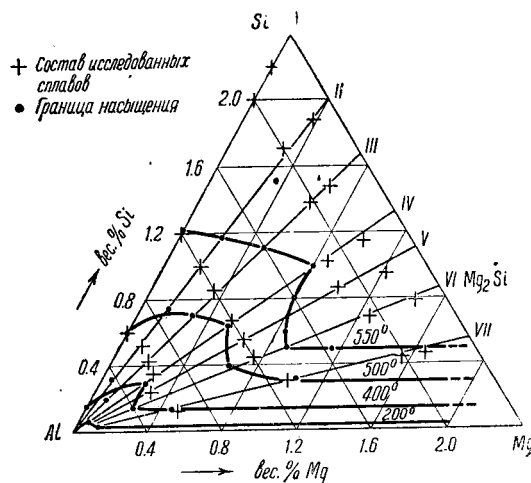
По данным Уразова и Шушпановой твердость по Бринеллю и временное сопротивление разрыву для сплавов, лежащих на квазибинарном разрезе, оказались минимальными по сравнению со сплавами, содержащими избыток магния или кремния, при той же сумме магния и кремния. Это приводило к заключению о возможности существования молекул Mg_2Si в алюминиевом твердом растворе.

Так как систематических рентгенографических исследований тройного твердого раствора

магния и кремния в алюминии не производилось, за исключением отдельных сплавов псевдобинарного разреза (7), было решено с целью проверки предположений о существовании молекулярных комплексов в твердом растворе исследовать всю область тройного твердого раствора рентгенографическим методом и определить изменения параметров в твердом растворе по различным направлениям, границу растворимости магния и кремния при разных температурах и влияние искусственного и естественного старения на изменение параметра решетки и характера линий на рентгенограммах при широком варьировании состава твердого раствора.

Изучение проведено по 6 радиальным разрезам алюминиевого угла системы $Al-Mg-Si$ в пределах до 2.2% суммы магния и кремния, а также двойных сплавов алюминия с кремнием до 2.2% кремния. Исходные вещества алюминий содержал: кремния 0.25—0.30%; железа 0.08—0.14%. Сплавы были гомогенизированы при температуре 550° в течение 15 суток и предоставлены нам для исследования Г. Г. Уразовым.

Рентгенографическими методами Дебая, Престона и Захса определены значения параметров для сплавов, закаленных от 550°, 500°, 400° и 200°. На основе этих данных, пользуясь методами определения границ фаз в тройных системах по разрезам, построены изотермы растворимости алюминиевого угла системы $Al-Mg-Si$, которые представлены на фиг. 1. Можно считать, что наши данные для растворимости при 400° и выше в основном подтверждают диаграмму, приведенную в работе Уразова



Фиг. 1.

и Шушпановой⁽⁸⁾, составленную ими на основе данных Бочвара с сотрудниками⁽⁴⁾ и других авторов; но при 200° область твердого раствора по нашим данным значительно меньше.

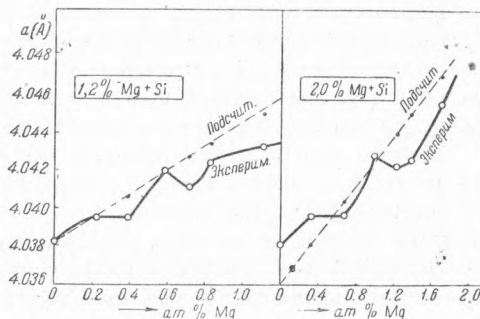
Далее, пользуясь данными, полученными при изучении двойных систем: алюминий—кремний и алюминий—магний^(13, 14), —было составлено уравнение, по которому должен был бы изменяться параметр алюминиевого тройного твердого раствора при условии атомарного строения:

$$a = 4.0412 + 0.0040 \text{ ат. \% Mg} - 0.0027 \text{ ат. \% Si},$$

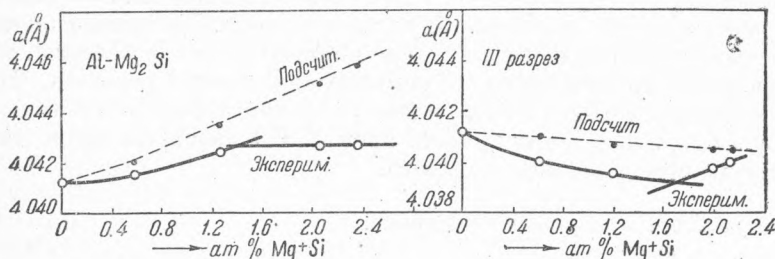
где 4.0412 Å — параметр исходного алюминия.

На фиг. 2—3 представлены вычисленные по уравнению и экспериментальные кривые изменения параметров твердого раствора для двух разрезов из четырех изученных, с концентрацией в атомных процентах, с постоянной суммой магния и кремния 1.2% и 2% и двух радиальных разрезов при температуре закалки 550°. Аналогичная картина, но в более расплывчатой форме получается и для более низких температур закалки.

При рассмотрении полученных результатов прежде всего бросается в глаза совершенно различный характер экспериментальной и подсчитанной кривой. Подсчитанная кривая, как это и следует из уравнения, представляет собой идеальную прямую, в то время как экспериментальная кривая по всем четырем разрезам с постоянным содержанием алюминия не дает прямой зависимости изменения параметров решетки твердого раствора



Фиг. 2.—Экспериментальная и подсчитанная кривые изменения параметров с составом для разрезов с постоянным содержанием суммы магния и кремния. Сплавы закалены от 550°.



Фиг. 3.—Экспериментальная и подсчитанная кривые изменения параметров с составом для радиальных разрезов. Сплавы закалены от 550°.

с составом. Для радиальных разрезов экспериментальная кривая также значительно отклоняется от подсчитанной, за исключением одного разреза, проходящего по линии совместного насыщения кремнием и силицидом магния.

Интересно отметить, что вид кривой изменения параметра с составом аналогичен изотермам растворимости. Параметр увеличивается с возрастанием содержания магния, с небольшим перегибом в области второго и третьего радиальных разрезов (фиг. 1), наконец резкий подъем к линии совместного насыщения кремнием и силицидом магния, которая в точности соответствует четвертому радиальному разрезу. После этого параметр уменьшается, проходит через минимум, отвечающий примерно составу, несколько сдвинутому в сторону кремния от псевдобинарного разреза Al—Mg₂Si, затем снова наступает резкий подъем при переходе

в область, богатую магнием. Подобное соответствие выявляется очевидно не случайно, если вспомнить, что значения параметров твердого раствора зависят прежде всего от концентрации растворенных компонентов. Как кривая растворимости обязана своим видом наличием химического соединения Mg_2Si в системе $Al-Mg-Si$, так очевидно и кривая изменения параметров с составом отражает структурные особенности, связанные с образованием молекулярных комплексов силицида магния в однородном твердом растворе.

Поэтому, отмечая факт несовпадения рассчитанных и экспериментальных кривых изменения параметров с составом и имея в виду особенности поведения твердости и сопротивления разрыву в области квазибинарного разреза (8), мы делаем вывод о молекулярном распределении силицида магния в алюминиевом твердом растворе в системе $Al-Mg-Si$.

Однако все попытки прямого обнаружения решетки силицида магния по рентгенограммам сплавов, простаревшим до 150 часов при 200° , не дали положительных результатов, что можно объяснить незначительным количеством силицида магния, присутствующего в сплаве.

Вопрос о том, какая доля атомов магния и кремния связана в такие комплексы и как они построены внутри твердого раствора, а также вопрос о механизме распада при старении требуют дополнительного изучения.

Результаты изучения естественного и искусственного при 150, 175 и 200° старения сплавов $Al-Mg-Si$ приводят к выводу, что старение закаленных сплавов при комнатной температуре не вызывает изменения параметров в пределах ошибок измерения. При искусственном старении постоянные решетки изменяются в сторону приближения к параметру чистого алюминия, что указывает на распад твердого раствора. Деформация после закалки очень сильно ускоряет процесс распада двойных сплавов и сплавов квазибинарного разреза $Al-Mg_2Si$, что подтверждает исследования Конобеевского и Захаровой (12).

Рентгенограммы со шлифов, полученные в камерах Захса и Престона для естественно и искусственно простаревших сплавов, дают размытые интерференции, часто распавшиеся на целую серию линий, каждая из которых отвечает определенному составу данного зерна. Это указывает на неоднородность состава сплавов вследствие неравномерности распада, а также на напряженность состояния и сильное искажение решетки. Все это говорит о трудности получения сплавов в равновесном состоянии.

Авторы выражают благодарность проф. Г. Г. Уразову за предоставление сплавов и ценные указания в работе.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
3 III 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Hanson a. M. L. V. Gayler, Journ. Inst. of Metals, **26**, 321 (1921).
² A. Wilm, Metallurgie, **8**, 225 (1914). ³ Dix, Keller a. Graham, Amer. Inst. Min.-Met. Eng. (Inst. Met. Div.), 416 (1931). ⁴ А. А. Бочвар, К. В. Горев и А. М. Корольков, Труды Минцветмет и золота, вып. 1, 92 (1933). ⁵ Н. В. Агеев и Д. Н. Шойхет, Изв. Сектора физ.-химич. анализа—ИОНХ Акад. Наук СССР, **9**, 129 (1936). ⁶ S. Kokubo, Sci. Rep. of the Tohoku Imp. Univ., **20**, 268 (1931). ⁷ M. L. V. Gayler a. G. D. Preston, Journ. Inst. of Metals, **41**, 191 (1929). ⁸ Г. Г. Уразов и Т. Е. Шушпанова, Изв. Акад. Наук СССР, серия химич., № 2, 321 (1936). ⁹ Н. В. Агеев, Изв. Акад. Наук СССР, серия химич., № 2, 285 (1936). ¹⁰ G. Wassermann, ZS. Metallkunde, **22**, 158 (1930). ¹¹ J. Henstenberg u. G. Wassermann, ZS. Metallkunde, **23**, 114 (1931). ¹² М. И. Захарова и С. Т. Конобеевский, ЖТФ, **5**, вып. 7, 1134 (1935); М. И. Захарова, ЖТФ, **5**, вып. 7, 1158 (1935). ¹³ G. Wassermann, ZS. Metallkunde, **22**, 158 (1930). ¹⁴ E. Schmid u. G. Siebel, ZS. Metallkunde, **23**, 202 (1931).