

Т. А. БАДАЕВА

О НАЛИЧИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ТРОЙНЫХ ПЕРВИЧНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 3 XII 1948)

Широко распространенное представление о статистическом распределении атомов компонентов в первичных твердых растворах в настоящее время вряд ли можно считать правильным. В первичных твердых растворах следует ожидать не беспорядочного расположения атомов компонентов в узлах решетки, а избранного соседства для каждого рода атомов в зависимости от их химической индивидуальности. Химическая природа первичных двойных твердых растворов хорошо демонстрируется данными термохимических исследований. Здесь существует общее правило, согласно которому теплота образования первичного твердого раствора, отнесенная к грамм-атому растворенного вещества, не меньше, чем теплота образования ближайшего к этому твердому раствору химического соединения растворителя и растворенного вещества, рассчитанная на грамм-атом последнего. Это говорит о том, что энергия химической связи компонентов в первичном твердом растворе, образованном на базе решетки растворителя, такая же, как и энергия химической связи между этими компонентами в случае образования самого соединения. Это правило, т. е. большая теплота образования твердых растворов, не оправдывается на системах, в которых интерметаллические соединения не образуются. Сплавы систем с непрерывным рядом твердых растворов образуются из компонентов с относительно малыми тепловыми эффектами.

Таким образом, представление об атомарном, а не молекулярном строении всех двойных твердых растворов в свете термохимических исследований не оправдывается. Повидимому, твердые растворы, образующиеся с тепловыми эффектами, равными теплотам образования интерметаллических соединений, можно рассматривать как растворы интерметаллического соединения в основном металле.

Можно ли распространить эти представления и на тройные первичные твердые растворы? Существуют ли те соединения, которые образуются при определенном стехиометрическом составе компонентов, и в первичных тройных твердых растворах в виде отдельных молекул? В тройных твердых растворах этот вопрос, как нам представляется, может быть разрешен не только путем термохимического исследования, но, например, путем тщательного изучения величины электросопротивления.

Имеются отдельные исследования, указывающие на наличие определенного химизма в первичных твердых растворах алюминия с магнием и кремнием.

В системе Al—Mg—Si рядом исследователей было установлено отсутствие каких-либо тройных интерметаллических фаз и наличие квазибинарного разреза Al—Mg₂Si. Также было установлено наличие области твердого раствора алюминия, уменьшающейся с понижением температуры. Сплавы этого твердого раствора показали способность к упрочнению за счет выделения соединения Mg₂Si.

Гейлер и Пристон, а также Кокубо (1) при изучении процессов упрочнения этих твердых растворов высказали предположение о возможности образования молекул Mg_2Si в алюминиевом твердом растворе в начальной стадии старения. Г. Г. Уразов и Т. И. Шушпанова (2) при изучении твердости и временного сопротивления разрыву сплавов алюминия с магнием и кремнием впервые экспериментально показали существование молекул Mg_2Si в алюминиевом твердом растворе. На разрезах с постоянным содержанием алюминия указанные свойства сплавов после закалки и закалки и искусственного старения дали минимум в точках пересечения этих разрезов лучом $Al-Mg_2Si$. Рентгеновские исследования этих же образцов после определения твердости, проведенные В. Г. Кузнецовым и Е. С. Макаровым (3), показали различный характер экспериментальных и вычисленных кривых изменения параметра решетки для случая атомарного строения твердого раствора. На основании этих данных авторы считают, что молекулярные комплексы образуются не только перед началом распада, но уже в твердом растворе имеют зародыши этих комплексов.

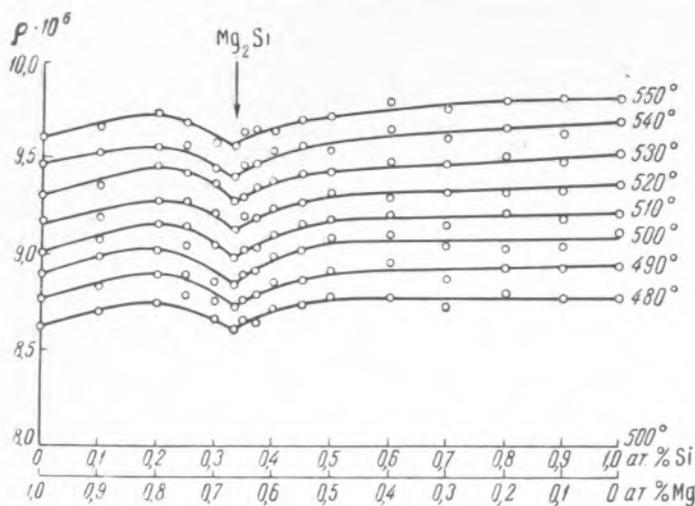


Рис. 1. Изотермы электросопротивления твердого раствора алюминия с магнием и кремнием по разрезу с 99 ат. % Al

изучение электросопротивления твердых растворов алюминия с магнием и кремнием при температурах их устойчивости. В случае образования молекул Mg_2Si внутри первичного твердого раствора за счет объединения трех атомов в один комплекс следовало ожидать уменьшения числа точек, в которых происходит рассеивание кинетической энергии, приобретенной электронами проводимости за счет приложения электрического поля, а значит, и уменьшения величины электросопротивления.

Для исследования в системе $Al-Mg-Si$ был выбран разрез с содержанием алюминия 99 ат.%. Сплавы изготавливались из предварительно приготовленных лигатур алюминия с 1 ат.% Mg и алюминия с 1 ат.% Si. Образцы сплавов были изготовлены в виде деформированных проволок. Измерение электросопротивления образцов производилось на специальной установке для измерения электросопротивления при высоких температурах. Сопротивление образца находилось путем сравнения падения напряжения на образце и эталонном сопротивлении.

Полученные данные в виде изотерм электросопротивления в зависимости от состава сплавов представлены на рис. 1. Кривые показывают anomalous уменьшение величины электросопротивления в интервале концентраций, соответствующем равновесию твердого рас-

Однако все эти экспериментальные данные были получены на закаленных образцах. В этом случае всегда могла оставаться неуверенность в том, насколько выявленные аномалии в изменении свойств и параметра зависят от процессов естественного старения, проходящего в образцах после закалки. С целью дальнейшего исследования этого вопроса нами было предпринято

твора с соединением Mg_2Si . Наименьшее значение электросопротивления для всех изотерм (550—480° С) соответствует составу, лежащему на разрезе $Al - Mg_2Si$. Появление минимума на изотермах электросопротивления твердого раствора алюминия при температурах его

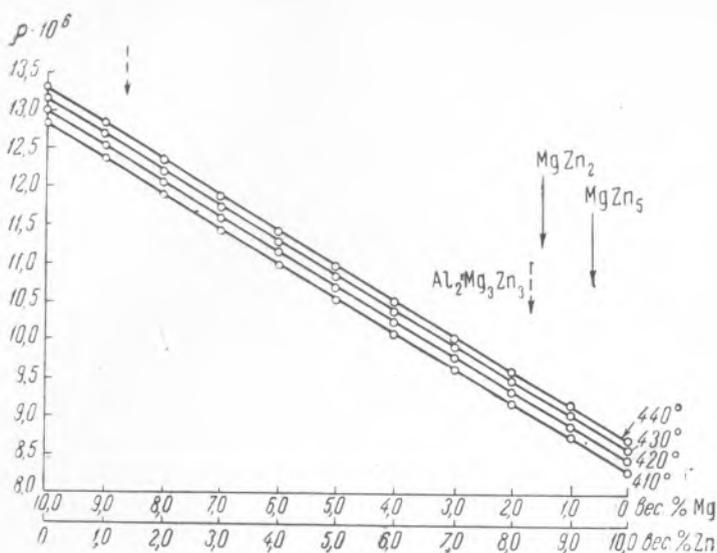


Рис. 2. Изотермы электросопротивления твердого раствора алюминия с магнием и цинком по разрезу с 90% Al

устойчивости позволяет сделать заключение о наличии в твердом растворе молекул соединения Mg_2Si . Наибольшее количество их отвечает разрезу $Al - Mg_2Si$. Эффект образования молекул в данном случае не маскируется взаимодействием атомов кремния и алюминия, так как из диаграммы состояния двойной системы $Al - Si$ видно, что образования соединений между атомами кремния и алюминия не происходит. Взаимодействие атомов алюминия и магния, вероятно, выражено слабее, чем взаимодействие атомов магния и кремния, что может быть объяснено различной силой химической связи соединений Al_3Mg_2 и Mg_2Si .

Твердый раствор алюминия с магнием и цинком также был исследован нами с точки зрения наличия в нем молекулярных образований.

Система $Al - Mg - Zn$ является примером тройной системы, в которой имеет место образование тройной интерметаллической фазы Т. Большинство исследователей считает состав этой фазы близким к формуле $Al_2Mg_3Zn_3$. Фаза Т имеет широкий интервал концентраций существования, в пределах которого происходит процесс диссоциации, и распадается выше 535°. В твердом состоянии фаза Т дает широкие бинарные области, в том числе и с алюминиевым твердым раствором.

В литературе мы не нашли указаний на систематическое изучение твердого раствора алюминия с магнием и цинком с точки зрения наличия в нем молекулярных комплексов тройной фазы и двойных соединений магния с цинком ($MgZn_2$ и $MgZn_5$). В этой связи может быть упомянута лишь работа Вассермана (4), который на основании рентгенографического исследования закаленных двойных сплавов алюминия с магнием и алюминия с цинком и одного тройного сплава алюминия с магнием и цинком в соотношении $Mg : Zn = 1 : 2$ сделал заключение об атомарном строении твердого раствора алюминия.

Нами изучено электросопротивление сплавов по двум разрезам с постоянным содержанием алюминия, равным 90 и 92%. Изготовле-

ние образцов производилось таким же способом, как указано выше для системы Al—Mg—Si.

На основании полученных данных построены изотермы электро-сопротивления для температур 440, 430, 420 и 410° по разрезам с 90

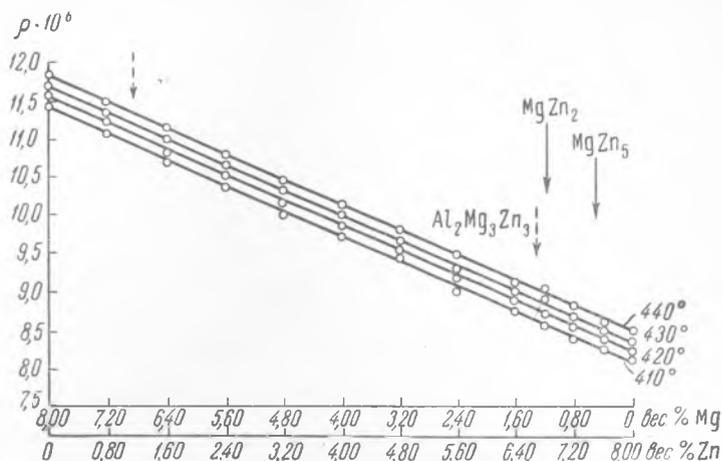


Рис. 3. Изотермы электросопротивления твердого раствора алюминия с магнием и цинком по разрезу с 92% Al

и 92% Al, представленные на рис. 2 и 3. Пунктирными стрелками здесь показаны пределы концентраций равновесия твердого раствора с Т-фазой при 440°. Как видно из рис. 2 и 3, изменение электро-сопротивления твердых растворов алюминия с магнием и цинком при температурах их устойчивости для обоих разрезов происходит плавно во всем интервале концентраций, постепенно снижаясь от двойных сплавов алюминия с магнием к двойным сплавам алюминия с цинком. Изотермы электросопротивления, приближающиеся к прямым линиям, не показывают каких-либо аномалий как в интервале концентраций равновесия твердого раствора с Т-фазой, так и равновесия с соединениями $MgZn_2$ и $MgZn_5$.

Полученные результаты указывают на то, что Т-фаза, так же как и двойные соединения магния с цинком, в твердом растворе алюминия при температурах его устойчивости находится в диссоцииро-ванном состоянии.

Экспериментальный материал по изучению первичных тройных твердых растворов алюминия еще слишком мал для того, чтобы можно было сделать какие-то обобщающие выводы об их химической природе. Однако результаты, полученные в данной работе, наводят на мысль о том, что химическая природа тройных твердых растворов алюминия зависит от характера взаимодействия двух других компо-нентов, от химической индивидуальности интерметаллических фаз, с которыми твердый раствор находится в равновесии.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
26 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. L. V. Gayler and G. D. Preston, J. Inst. of Met., 41, 192 (1929); S. Ko-
kubo, Sci. Rep. Tohoku Univ., 20, 263 (1932); Сб. Старение металлов, 72, 1936.
² Г. Г. Уразов и Т. И. Шушпанова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 321
(1936). ³ В. Г. Кузнецов и Е. С. Макаров, Изв. СФХА, 13, 177 (1940); ДАН,
18, № 3 (1939). ⁴ G. Wassermann, Z. Metallkunde, 22, 158 (1930).