

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. БООМ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИЕВО-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 17 VI 1949)

Данное исследование было предпринято в связи с изучением природы модифицирования сплавов типа силумин (группа сплавов алюминия с содержанием кремния от 5 до 13% и с небольшими добавками легирующих элементов).

Известно, что модифицирование силумина состоит в том, что в сплав вводится небольшое количество (0,1%) натрия, что вызывает измельчение кристаллов кремния и повышение механических свойств (особенно удлинения) сплава.

Целью настоящей работы явилась проверка выдвинутой автором теории модифицирования, согласно которой дисперсная структура силумина с добавкой натрия представляет собой тройную эвтектику из алюминия, кремния и тройного силицида.

В качестве модификатора литий был выбран по той причине, что он является ближайшим химическим аналогом натрия. Наиболее обстоятельная работа по установлению возможности модифицирования силумина литием была сделана Чохральским⁽¹⁾; им было показано, что литий измельчает структуру силумина подобно натрию, хотя в меньшей степени, чем натрий, повышает механические свойства сплава.

Диффузия лития в твердый алюминиево-кремниевый сплав

Для этих опытов мы воспользовались методикой, разработанной для исследования диффузии натрия в силумин⁽²⁾.

В цилиндрическом образце, полученном отливкой в землю из сплава алюминия с 9% кремния, просверливался вдоль оси канал. Внутри образца запрессовывался кусочек лития, после чего наружное отверстие закрывалось.

После этого образец нагревался до температуры несколько более низкой, чем температура плавления двойной эвтектики алюминий — кремний (577°). Время нагрева составляло 20—30 мин. После охлаждения образец разрезался в продольном направлении, и из одной его половины готовился микрошлиф.

На рис. 1 показан участок образца, который находился в соприкосновении с литием. Стрелка указывает направление диффузии лития.

Совершенно отчетливо видно, что здесь образуются три структурно отличные друг от друга диффузионные зоны.

1. Крайняя поверхностная зона, место наибольшей концентрации лития — потемневшие и потрескавшиеся кристаллы.

2. Средняя зона — кристаллические образования; под микроскопом эти кристаллы имеют светлолиловый цвет.

3. Наиболее удаленная от поверхности зона — мелкозернистая структура и зерна α твердого раствора; представляет обычную модифицированную структуру.

Поскольку две первые зоны являются кристаллами каких-то новых фаз, первоочередной задачей было выяснить их природу.

Кристаллы первой крайней зоны очень неустойчивы на воздухе. При полировке водной эмульсией они почти моментально окисляются и темнеют, выделяя пузырьки газа. Эти кристаллы не могли быть фазой $AlLi$, возможным химическим соединением в данном случае, также нестойким на воздухе. Это соображение основывается на характере расположения их в диффузионной зоне. Совершенно ясно видно, что зерна твердого раствора остались без изменения, а диффузия шла через кристаллы кремния.

Естественно было предположить, что этот диффузионный слой является двойным силицидом лития, впервые полученным Муассаном ⁽³⁾. Силицид лития (Li_3Si), нестойкое на воздухе вещество, легко разлагается водой, выделяя газообразный силан (SiH_4).

Мы решили произвести микроструктурное сравнение синтетическим путем полученного силицида лития с кристаллами диффузионной зоны. Для этого был разработан оригинальный метод сплавления лития с кремнием под флюсом тяже-

лее сплава, а также способ приготовления быстро окисляющихся шлифов, который позволял производить просмотр структуры и ее фотографирование ⁽⁴⁾.

После сопоставления кристаллов полученного двойного силицида с кристаллами первой диффузионной зоны мы убедились в полном их тождестве. Кристаллы второй диффузионной зоны устойчивы на воздухе; под микроскопом они имеют лиловый цвет и обладают характерной особенностью покрываться поверхностными трещинами, которые, вероятно, образуются в результате термических напряжений. Природа этих кристаллов была определена в результате проведенных исследований по термическому и микроскопическому анализу тройных сплавов ($Al - Si - Li$).

Термический анализ

Эта часть исследования представляла особый интерес, потому что термический анализ применялся впервые к тройным сплавам ($Al - Si - Li$).

Запись кривых охлаждения производилась на пирометре Н. С. Курнакова при помощи платиново-платиновородиевой термопары. Скорость охлаждения составляла 8° в минуту. Были исследованы сплавы от 1 до 20% кремния. После записи кривой охлаждения немодифицированного сплава и повторного его расплавления в него вводился кусочек металлического лития в количестве 1% от веса металла, и вновь производилась запись кривой охлаждения. Тройные сплавы плавилась и охлаждались под покровным флюсом (50% KCl , 50% $LiCl$).

Термический анализ показал, что при добавке к сплаву лития на кривых охлаждения появляется три термических эффекта (два перегиба и одна остановка), причем температура остановки снижается по сравнению с температурой кристаллизации двойной эвтектики $Al - Si$ на 8° .

Таким образом был построен вертикальный разрез, параллельный стороне Al — Si.

В качестве примера на рис. 2 показаны кривые охлаждения сплавов с 5 и 6% Si (*a* и *б*) и те же сплавы с добавкой лития (*в* и *г*). Можно совершенно отчетливо видеть три термических эффекта.

Металлографический анализ

После записи кривых охлаждения слитки разрезались в вертикальном направлении и из одной половинки обычным способом приготавливались микрошлифы. Просмотр и фотографирование структур производились при увеличении 200 раз.

Соответственно кривым охлаждения, на шлифах мы обнаружили три структурные составляющие: первичные кристаллы, двойную эвтектику и тройную эвтектику. Последняя имеет мелкодисперсное строение, соответствующее структуре силумина, модифицированного натрием.

В качестве примера на рис. 3 показан сплав с 5% кремния, а на рис. 4 — тот же сплав с добавкой 1% лития.

В заэвтектических сплавах с большим содержанием лития мы обнаружили кристаллы первично кристаллизующегося компонента, являющегося новой фазой, ранее не описанной в литературе, и, как мы предположили, представляющего тройной силицид лития ⁽⁵⁾.

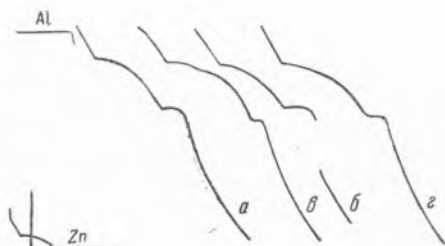


Рис. 2



Рис. 3

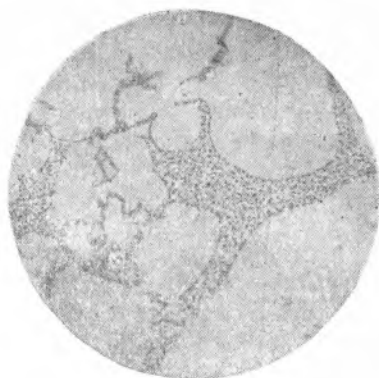


Рис. 4

Исследование новой фазы

А. Химический состав. Навеска для химического анализа была получена следующим образом. Сначала был приготовлен сплав (13% кремния и 2% лития), в котором микроструктурно обнаруживались сравнительно большие первичные кристаллы новой фазы. Кусочек сплава был обработан в горячей соляной кислоте (силицид в кислоте не растворяется).

После полного растворения на дне стакана остался темный порошок, который был извлечен и высушен. Под микроскопом из этого порошка (представляющего в основном кристаллы силицида) были удалены отбо-

ром отдельные кусочки нерастворившегося твердого раствора и кремния. Полученная таким образом навеска новой фазы была подвергнута химическому анализу на алюминий, кремний и литий; последний определялся как по разности, так и прямым путем.

Были получены следующие результаты химического анализа: кремния 44,71%, алюминия 38,27%, лития 16,49%. Этот химический состав соответствует приблизительно следующей формуле $\text{Li}_3\text{Al}_2\text{Si}_2$, т. е. тройному силициду лития.

Б. Микротвердость. Микротвердость определялась на приборе конструкции Хрущева и Берковича с целью сравнения твердости тройного силицида с сосуществующими с ним фазами — твердым раствором и кремнием. Нагрузка составляла 10 и 100 г.

Были получены следующие результаты: твердый раствор 38,3 кг/мм², кремний 421 кг/мм², тройной силицид 946 кг/мм². Таким образом, мы видим, что тройной силицид обладает исключительно высокой твердостью.

В усадочной раковине нами был получен полногранный кристалл тройного силицида. Исследование этой новой фазы привело нас к заключению, что второй диффузионный слой, который был описан в начале данной статьи, является не чем иным, как тройным силицидом лития.

В работе принимала участие А. Арюзина.

Поступило
16 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Czochralski, *Wiadomosci Inst. Metall. i Metalloznawstwa*, [4], 3, 173 (1936).
² Е. А. Боом, *Цветные металлы*, № 1 (1944). ³ H. Moissan, *C. R.*, 134, 1083 (1902). ⁴ Е. А. Боом, *Зав. лабор.*, № 9, 1139 (1947). ⁵ Е. А. Боом, *ДАН*, 66, № 4 (1949).