

ХИМИЯ

Е. С. МАКАРОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ γ -ФАЗЫ СИСТЕМЫ Al—Mg
И γ -ФАЗЫ СИСТЕМЫ Tl—Bi

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 5 VIII 1950)

В плане кристаллохимического изучения интерметаллических фаз бертоллидного типа мною произведено рентгенографическое исследование границ однородности и кристаллического строения γ -фазы системы Al—Mg и γ -фазы системы Tl—Bi.

1. γ -ФАЗА Al—Mg

Кристаллическая структура сплава состава Mg_3Al_2 , лежащего в области однородности γ -фазы системы алюминий — магний, была изучена ранее (¹). При этом было найдено, что Mg_3Al_2 обладает кубической структурой типа α -марганца и имеет постоянную решетку $a = 10,54 \text{ к}\text{\AA}$. Элементарная ячейка структуры типа α -Мп включает 58 атомов, и поэтому идеальным для данного типа структуры является сплав состава $Mg_{17}Al_{12}$ (41,38 ат. % Al), в элементарной ячейке которого содержится 34 атома магния и 24 атома алюминия. Ход изменения постоянной решетки с изменением состава γ -фазы изучался Ридерером (²). Вопрос о том, как изменяется кристаллическое строение с изменением состава в пределах области однородности γ -фазы, имеющей значительную протяженность, оставался открытым.

Как нашли Н. С. Курнаков и В. И. Михеева (³), γ -фаза системы Al—Mg относится к бертоллидному типу фаз.

В настоящем исследовании нашей целью было выяснить, относится ли γ -фаза системы Al—Mg к фазам, построенным по типу замещения, или к фазам с переменным числом атомов в элементарной ячейке (⁴).

Сплавы готовились из алюминия и магния высшей марки отечественного производства под карналлитовым флюсом при температуре печи около 550°. Контрольное взвешивание корольков сплавов (навеска 50,0 г) показало, что угар магния при изготовлении сплавов практически отсутствовал. Вследствие этого состав сплавов принимался нами по синтезу. Все сплавы после изготовления были подвергнуты гомогенизационному отжигу при 450° в течение 3 суток, с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Рентгенограммы порошка получались на медном фильтрованном излучении в камерах диаметром 114,7 мм при температуре 20°. Проведенная нами расшифровка рентгенограмм подтвердила правильность отнесения (¹) кристаллической структуры сплавов γ -фазы алюминий — магний к кубической структуре типа α -марганца. Химический состав изученных сплавов вместе с данными о постоянных решетки (a), плотности (δ_{20}) и числе атомов в элементарной ячейке (N) приведены в табл. 1. Значения по-

стоянных решетки рассчитывались из „самых задних“, хорошо дублированных линий: (9 8 1), (9 8 3) и (13 3 2). Точность определения постоянных решетки составляла в среднем 0,0003 кХ.

На рис. 1 показана кривая изменения постоянной решетки с изменением состава изученных сплавов. Сплавы состава 33,65 и 35,60 по данным фазового рентгеноанализа являются двухфазными и, в соответствии с этим, обладают одинаковыми значениями постоянной решетки. На рентгенограмме сплава состава 37,55 ат. % Al присутствуют только линии γ -фазы и он мог бы считаться однофазным, но, повидимому, он лежит в двухфазной области почти у самой границы однородности γ -фазы, богатой магнием, о чем говорит, во-первых, значение постоянной решетки, практически одинаковое с соответствующими значениями для двухфазных сплавов рассматриваемой области, и, во-вторых, определяемая по пересечению кривых постоянных решетки граница однородности γ -фазы, лежащая, как это видно из рис. 1, при составе 38,5 ат. % Al. Граница однородности γ -фазы, богатая алюминием, найденная таким же путем, лежит, как это видно из рис. 1, при составе 48,4 ат. % Al. Сплавы состава 49,42 и 50,08 ат. % Al лежат в двухфазной области.

Как видно из рис. 1, постоянная решетки в пределах γ -фазы уменьшается по линейному закону с увеличением содержания алюминия в сплавах. Приведенные в табл. 1 экспериментальные значения плотности были использованы для расчета числа атомов (N) в элементарной ячейке. Результаты этого расчета приведены в последнем столбце табл. 1, откуда мы видим, что с изменением состава число атомов в элементарной ячейке сплавов γ -фазы выдерживается постоянным и равным в среднем 58.

Таким образом, γ -фаза системы Al—Mg при 20° существует в пределах от 38,5 до 48,4 ат. % Al и построена по типу твердых растворов замещения. Характер изменения постоянной решетки с изменением состава γ -фазы становится понятным, если учесть величину атомных радиусов алюминия (1,43 кХ) и магния (1,60 кХ), взятых из структур соответствующих металлических элементов. Замена больших атомов Mg меньшими атомами алюминия приводит к уменьшению постоянной решетки a с увеличением содержания Al в сплавах γ -фазы системы Al—Mg.

2. γ -фаза Ti—Bi

Литературные данные о кристаллической структуре сплавов γ -фазы системы Ti—Bi противоречивы. Оландер⁽⁵⁾ нашел для них гексагональную структуру с отношением осей $c/a = 0,59$ и тремя атомами в элементарной ячейке при частично неупорядоченном распределении их по местам ячейки 000, $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ и $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$. С другой стороны,

Таблица 1

Вес. % Mg	Ант. % Al	a , кХ	δ_{20°	N
64,0	33,65	10,5700	—	—
62,0	35,60	10,5700	—	—
60,0	37,55	10,5703	2,05058,01	—
58,0	39,51	10,5578	2,06458,40	—
56,0	41,47	10,5334	2,07857,95	—
54,0	43,45	10,5093	2,10858,22	—
52,0	45,43	10,4849	2,12558,20	—
50,0	47,42	10,4600	2,13958,04	—
48,0	49,42	10,4480	2,14957,96	—
47,5	50,08	10,4480	—	—

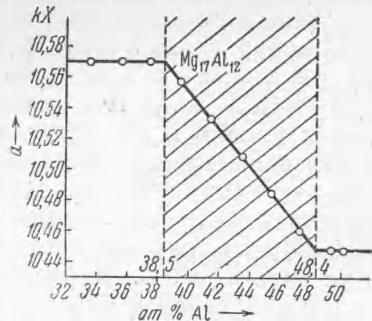


Рис. 1. Изменение постоянной решетки в пределах γ -фазы Al—Mg

Н. С. Курнаков, В. А. Агеева и Н. В. Агеев (6) нашли, что область однородности γ -фазы лежит в пределах от 55,0 до 65,0 ат. % Ви и что сплав состава 62,8 ат. % Ви обладает ромбоэдрической структурой с двумя атомами в ячейке и размерами: $a = 4,61 \text{ кX}$ и углом $\alpha = 57^\circ 32'$, что весьма близко отвечает структуре чистого металлического висмута.

Ниже приводятся результаты проведенного нами рентгенографического исследования сплавов γ -фазы системы таллий — висмут. Состав сплавовдается по синтезу, поскольку, как показали контрольные взвешивания корольков, при сплавлении под парафином не происходит угар компонентов. Сплавы были подвергнуты гомогенизационному отжигу в вакууме при 140° в течение 7 суток и медленно охлаждены. Во избежание возможного окисления сплавов рентгеноосъемка порошковых образцов производилась в тонкостенных линдемановских капиллярах. Применялось медное фильтрованное излучение. Фазовый рентгеноанализ показал, что область однородности γ -фазы Т1 — Ви лежит в пределах от 56,0 до 61,4 ат. % Ви. Сплавы γ -фазы обладают гексагональной структурой, предложенной Оландером (1). В табл. 2 приводится сравнение экспериментальных и теоретических данных по углам рассеяния и интенсивностям для сплава состава 56,0 ат. % Ви. Постоянные решетки для этого сплава равны: $a = 5,642 \text{ кX}$, $c = 3,372 \text{ кX}$ и $c/a = 0,597$. Плотность при 20° , найденная путем определения потери веса в воде, равна $11,02 \text{ г/см}^3$, что дает 3,00 атома в элементарной ячейке. Значения теоретических интенсивностей ($I_{\text{теор}}$) рассчитывались в предположении неупорядоченного распределения атомов таллия и висмута по трем местам ячейки $000, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$, причем средний атомный фактор находился с учетом состава сплава. Сходимость между экспериментальными и теоретическими данными табл. 2 является хорошей. Следует заметить, что благодаря близости атомных номеров таллия и висмута трудно, на основании одних интенсивностей рентгеновских интерференций, сделать выбор между неупорядоченным и упорядоченным вариантами структуры, поскольку, в случае наличия упорядоченности, сверхструктурные линии, имеющие структурную амплитуду вида $f_{\text{Vi}} - f_{\text{Tl}}$, должны были бы иметь исчезающую малую интенсивность, практически не обнаруживаемую экспериментально.

Таблица 2

hkl	$\sin^2 \theta_{\text{теор}}$	$\sin^2 \theta_{\text{эксп}}$	$I_{\text{теор}}$	$I_{\text{эксп}}$	hkl	$\sin^2 \theta_{\text{теор}}$	$\sin^2 \theta_{\text{эксп}}$	$I_{\text{теор}}$	$I_{\text{эксп}}$
001	0,052	0,054	5,8	о. о. сл.	203	0,568	0,566	4,0	о. сл.
110	0,074	0,073	100,0	о. с.	141	0,572	—	2,0	—
101	0,077	0,076	42,0	с.	213	0,641	0,640	7,8	сл.-ср.
111	0,126	0,125	10,0	сл.-ср.	3301	0,669	4,6	4,1	сл.-ср.
201	0,151	0,151	30,2	ср.-с.	501	0,671	0,669	4,1	сл.-ср.
002	0,208	0,205	6,8	сл.	303	0,690	—	1,0	—
300	0,223	0,224	18,0	с.	412	0,727	0,726	18,4	ср.-с.
211	0,225	0,225	32,3	с.	421	0,744	0,745	8,3	сл.-ср.
301	0,275	0,274	2,9	о. сл.	223	0,766	—	1,0	—
112	0,282	0,281	25,5	ср.-с.	313	0,789	0,788	9,6	сл.-ср.
220	0,297	0,296	12,1	ср.	511	0,818	0,819	10,2	сл.-ср.
221	0,349	0,349	2,0	о. с. сл.	004	0,833	—	0,2	—
311	0,374	0,372	15,0	ср.	403	0,865	0,862	6,2	о. сл.
302	0,431	0,430	13,5	ср.	332	0,875	0,875	14,0	сл.-ср.
401	0,448	0,446	5,3	сл.-ср.	600	0,890	0,889	7,5	сл.
003	0,469	—	0,2	—	114	0,905	0,905	15,5	ср.
103	0,493	0,491	4,5	сл.	233	0,940	0,937	17,4	ср.
222	0,505	0,503	9,8	сл.-ср.	601	0,942	—	2,2	—
410	0,520	0,520	9,5	ср.-с.	520	0,964	0,964	22,3	ср.-с.
231	0,523	0,523	8,4	ср.-с.	341	0,968	0,967	19,8	ср.

Однако, если учесть, что исследованное нами недавно⁽⁷⁾ соединение In_2Bi обладает вполне доказуемой неупорядоченной структурой такого же типа, как и γ -фаза $Tl-Bi$, и принимая во внимание кристаллохимическое родство индия и таллия, все же следует отдать предпочтение неупорядоченному варианту структуры. Заметим, кстати, что эта структура представляет собой не что иное, как разупорядоченную структуру типа AlB_2 (тип С-32).

В табл. 3 приведен состав изученных сплавов, данные фазового рентгеноанализа, постоянные решетки a , c и c/a , плотность однофазных сплавов и число атомов в элементарной ячейке N , рассчитанное из сопоставления состава, плотности и объема элементарной ячейки изученных сплавов.

Характер изменения постоянной решетки с составом представлен по данным табл. 3 на рис. 2. Как видно из данных табл. 3, с изменением состава сплавов число атомов в ячейке с хорошей точностью сохраняется постоянным и равным 3. Это указывает на строение γ -фазы $Tl-Bi$ по типу твердых фаз замещения.

Рис. 2. Кривые постоянных решетки γ -фазы $Tl-Bi$. 1—3 — данные фазового рентгеноанализа:
1 — $\gamma + \beta$, 2 — γ , 3 — $\gamma + Bi$

ным и равным 3. Это указывает на строение γ -фазы $Tl-Bi$ по типу твердых фаз замещения.

Таблица 3

At. % Bi	Фазовый состав	a , кк	c , кк	c/a	δ_{20°	N
50,0	$\gamma + \beta$	$5,641 \pm 0,001$	$3,371 \pm 0,001$	0,597	—	—
52,0	$\gamma + \beta$	5,642	3,377	0,598	—	—
54,0	$\gamma (+\beta?)$	5,642	3,372	0,597	—	—
56,0	γ	5,642	3,372	0,597	11,02	3,00
58,0	γ	5,644	3,375	0,598	10,96	2,99
60,0	γ	5,652	3,371	0,596	10,95	2,99
62,0	$\gamma (+Bi?)$	5,664	3,372	0,595	10,81	2,99
64,0	$\gamma + Bi$	5,662	3,370	0,595	—	—

Поступило
7 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Laves, K. Löberg и P. Ralfs, Nachr. Gesellsch. zu Göttingen, Math.-Phys. Klasse, Fachgruppe IV, Geol. u. Mineral., Neue Folge, 1, No. 7 (1934).
- ² K. Riederer, Zs. Metallkunde, 28, 312 (1936). ³ Н. С. Курнаков и В. И. Михеева, Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. хим., № 2, 259 (1937). ⁴ Е. С. Макаров, Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке, Изд. АН СССР, М., 1947. ⁵ A. Oelander, Zs. Kristallogr., (A), 89, 89 (1934).
- ⁶ Н. С. Курнаков, В. А. Агеева и Н. В. Агеев, Изв. ИФХА, 7, 49 (1935).
- ⁷ Е. С. Макаров, ДАН, 68, 509 (1949).