

М. С. МИРГАЛОВСКАЯ

ОБ ОДНОЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ ОСОБЕННОСТИ В СИСТЕМАХ Mg — Zn и Mg — AlCu

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 14 IV 1951)

При анализе свойств тройных фаз системы AlCuMg автором была установлена определенная кристаллохимическая последовательность в образовании фаз систем Mg — Zn и Mg — AlCu.

Как известно, в системе Mg — Zn при определенных соотношениях компонентов образуются фазы $MgZn_5$, $MgZn_2$, MgZn, существование которых в настоящее время можно считать бесспорно установленным (1).

Согласно литературным данным (2), фаза $MgZn_5$ кристаллизуется в простой кубической решетке, постоянная которой равна 8,53 Å. Число атомов в элементарной ячейке фазы равно ~ 32. Фаза обладает собственным типом структуры.

Фаза $MgZn_2$ кристаллизуется в гексагональной решетке C_{14} , имеющей параметры $a = 5,15$ Å, $c = 8,48$ Å; $c/a = 1,65$.

В ячейке содержится 4 атома. Фаза имеет структуру собственного типа, относящуюся к пространственной группе D_{6h}^4 .

Фаза MgZn по кристаллографическим данным очень близка фазе $MgZn_2$.

Согласно данным Таршиша (3), структура фазы MgZn относится к той же пространственной группе D_{6h}^4 . Так же как и $MgZn_2$, MgZn кристаллизуется в гексагональной решетке, только с увеличенными почти вдвое по сравнению с $MgZn_2$ параметрами ($a = 10,66$ Å, $c = 17,16$ Å, $c/a = 1,61$). В элементарной ячейке фазы содержится 48 атомов.

Следует отметить, что фаза MgZn и по микроструктурным данным очень похожа на фазу $MgZn_2$. Очевидно, этим обстоятельством и можно объяснить тот факт, что фаза MgZn была открыта относительно недавно лишь после того, как был применен в качестве травителя специальный раствор Бенедикса.

Все три фазы $MgZn$, $MgZn_2$, $MgZn_5$ являются фазами дальтонидного типа (4).

При исследовании тройной системы AlCuMg нами было установлено (4,5), что в системе при 400° существуют следующие фазы: T, V, S, Q, U, M (см. рис. 1). Из общего числа тройных фаз две фазы (V и M) кристаллизуются в структурах двойных соединений системы Mg — Zn.

Лавес, исследовавший методом рентгеновского анализа сплавы системы AlCuMg, впервые установил существование в ней фаз, обладающих кристаллическими структурами типа $MgZn_2$ и Mg_2Zn_{11} (6). Исходя из данных этой работы, а также основываясь на своих преды-

дущих исследованиях, Лавес высказал мнение, что тройные фазы часто кристаллизуются в структурах бинарных соединений. Определив правильно тип решетки, Лавес приписал фазе, обладающей структурой $MgZn_5$ (Mg_2Zn_{11}), слишком приближенную формулу $Al_{10}Mg_3Cu_7$, состав которой (буква А на рис. 1), по нашим данным, лежит в трехфазной области $\delta + S + V$.

Согласно проведенному нами исследованию, фаза V, кристаллизующаяся в структуре $MgZn_5$, является фазой дальтонидного типа, в основе которой лежит соединение $Mg_2Al_5Cu_5$. Параметр решетки фазы равен 8,27 Å, в ячейке содержится примерно 36 атомов.

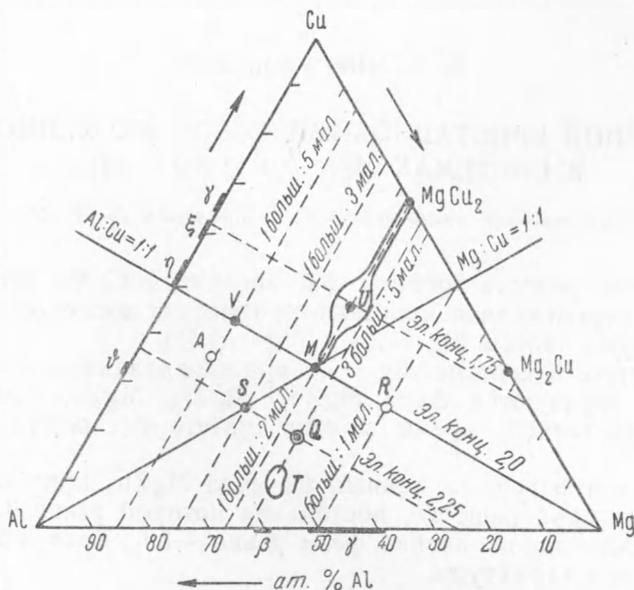


Рис. 1

Фазе M представляет собой твердый раствор на основе [много] соединения $AlCuMg$, кристаллизующегося в решетке типа $MgZn_5$, с параметрами $a = 5,07$ Å, $c = 8,29$ Å, $c/a = 1,64$.

Составы указанных тройных фаз (V и M) лежат на разрезе, соединяющем составы чистого компонента Mg и бинарного сплава, содержащего медь и алюминий в отношении 1:1 (фаза η_{Al-Cu}), соответственно, при ~ 17 и ~ 33 ат. % Mg (см. рис. 1).

Если сопоставить этот разрез, проходящий через тройную систему $AlCuMg$, с диаграммой состояния системы $Mg-Zn$, то легко можно установить некоторую закономерность в образовании структур двойных и тройных фаз. Разрез как бы повторяет в кристаллохимическом отношении диаграмму двойной системы $Mg-Zn$ (см. рис. 2).

Подобная закономерность в чередовании структурных типов явилась, очевидно, следствием благоприятных факторов (размерного и электрохимического), в результате чего замещение в структурах двойных фаз двух цинковых атомов на атомы алюминия и меди происходит, очевидно, без нарушения симметрии решетки.

Действительно, сумма радиуса атомов $Al + Cu$ равна 2,71 Å ($1,43 + 1,28 = 2,71$), сумма радиусов двух атомов цинка равна 2,74 Å. При подобной замене, очевидно, общее число валентных электронов, поступающих в решетку от каждого двух атомов, остается неизменным и равным четырем ($2Zn^{II} \rightarrow 4$ эл.; $Al^{III} + Cu^I \rightarrow 4$ эл.).

Установленная нами последовательность в образовании структур тройных фаз, повторяющих (на соответствующих разрезах, проходя-

ших через тройную систему) чередование структурных типов, [при-
сущих двойным системам, очевидно, имеет общий характер.

В системе AlCuMg на разрезе Mg — AlCu (1:1) из трех структур-
ных типов $MgZn$, $MgZn_2$ и $MgZn_5$ до настоящего времени обнаружено
только два типа: $MgZn_2$ и $MgZn_5$. Тип $MgZn$, которому должна была
бы, в соответствии с изложенным выше, отвечать фаза с приближен-
ной формулой Mg_2AlCu (см. рис. 1, точка R) обнаружен не был.

Известно, однако, что Лавес (7), исследуя разрез $Cu_2Mg — AlMg_2$,
обнаружил в системе фазу, существующую при температурах выше

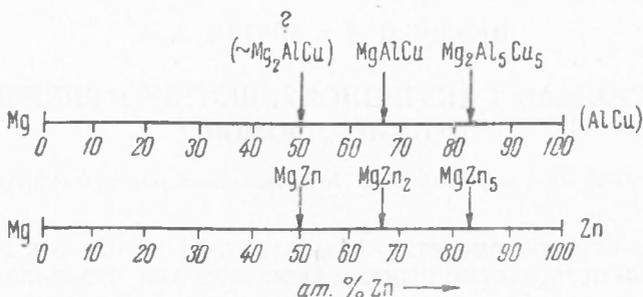


Рис. 2

600°, которую он рассматривал как полиморфную модификацию трой-
ной фазы (AlCuMg), обладающей структурой $MgZn_2$ ($a = 5,119 \text{ \AA}$,
 $2c = 16,77 \text{ \AA}$). По данным Лавеса, эта высокотемпературная фаза кри-
сталлизуется в решетке типа $MgNi_2$ и имеет параметры $a = 5,08 \text{ \AA}$,
 $c = 16,57 \text{ \AA}$, $c/a = 3,26$ ($MgNi_2$ — собственный тип структуры (C_{36})).
Решетка гексагональная; $a = 4,80 \text{ \AA}$, $c = 15,7 \text{ \AA}$, $c/a = 3,28$, $Z = 8$;
пространственная группа D_{6h}^4).

Как следует из приведенных выше данных, структурные типы
 $MgZn$ и $MgNi_2$ близки как между собой, так и к типу $MgZn_2$.

Является ли фаза со структурой $MgNi_2$ именно той фазой, которой
не хватает на разрезе Mg — AlCu, или в системе AlCuMg существует
еще не открытая фаза, по структуре отличная от фазы Лавеса, — во-
прос, который должен быть решен прецизионным рентгеновским
исследованием.

В заключение автор выражает глубокую благодарность акад.
Г. Г. Уразову, предложившему тему исследования и проявлявшему
постоянное внимание к этой работе.

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

Поступило
4 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. М. Савицкий и В. В. Барон, ДАН, 44, № 5 (1949). ² Б. Ф. Ормонт,
Структура неорганических веществ, 1950, стр. 244. ³ L. Tarschisch, Zs. Kri-
stallogr., 86, 423 (1933); 91, 501 (1935). ⁴ Г. Г. Уразов и М. С. Миргаловская,
Изв. СФХА, 19, 514 (1949). ⁵ М. С. Миргаловская, ДАН, 77, № 2 (1951).
⁶ F. Laves u. S. Werner, Zs. Kristallogr., 95 (1936). ⁷ F. Laves u. H. Witte,
Metallwirtschaft, 15, 15 (1936).