

Е. А. БООМ

**О НОВЫХ ФАЗАХ В СИСТЕМАХ АЛЮМИНИЙ — ГЕРМАНИЙ —  
НАТРИЙ И АЛЮМИНИЙ — ГЕРМАНИЙ — ЛИТИЙ**

*(Представлено академиком И. И. Черняевым 3 IV 1952)*

Автором данной статьи развивается новая теория модифицирования сплавов типа силумин (промышленные алюминиево-кремниевые сплавы) натрием, согласно которой мелкая структура сплава получается в результате образования тройной эвтектики из  $\alpha$ -алюминия, кремния и тройного химического соединения из этих компонентов (1, 2).

В развитие этого взгляда были предприняты опыты по модифицированию сплавов, в которых вместо кремния был представлен его химический аналог — германий, т. е. сплавов системы Al — Ge — Na. При этом было показано (3), что небольшие добавки натрия к алюминиево-германиевым сплавам вызывают измельчение эвтектического германия.

Оставался неясным вопрос, образуется ли тройное соединение между натрием, германием и алюминием, как это имеет место в системе Al — Si — Na.

Ранее было показано также (4), что эффект модифицирования и образование тройного химического соединения имеет место и в сплавах Al — Si — Li. Представляло интерес установить, происходит ли подобное явление в системе, где одновременно кремний и натрий заменены их химическими аналогами, т. е. в сплавах системы Al — Ge — Li.

Опыты, результаты которых излагаются в настоящем сообщении, были поставлены с целью дать ответ на эти два вопроса.

Для приготовления сплавов были использованы алюминий (99,96% Al), германий (99,99% Ge) и натрий (химически чистый). Расплавление производилось в корундизовом тигле, помещенном в электрическую печь сопротивления.

Для предохранения от окисления плавку производили под флюсом (50% LiCl + 50% KCl). В жидкую соляную ванну загружали алюминий и после его расплавления германий. После полного расплавления и размешивания тигель вынимали и медленно охлаждали на шамотовой крышке печи, в которой перед этим производили плавку. Навеска сплава составляла 10 г. Сплав готовился из расчета 65 вес.% Ge. Это соответствует заэвтектическому сплаву, согласно диаграмме состояния Al — Ge\*.

Часть слитка была оставлена для микроанализа. Остальное количество сплава было использовано для опытов по модифицированию.

Опыты по модифицированию алюминиево-германиевых сплавов натрием. Расплавление сплава производилось

\* Диаграмма состояния алюминий — германий эвтектического типа с эвтектической точкой при 54% Ge и температурой плавления эвтектики, равной 424° (5).

под слоем флюса вышеуказанного состава. После полного расплавления и перегрева сплава примерно до  $700^{\circ}$  в него вводили кусочек металлического натрия (1 вес. %) при помощи фарфоровой трубочки. Затем сплав охлаждался в тех же условиях, что и сплав без натрия.

Шлифы из сплавов в модифицированном и немодифицированном состоянии готовились обычным способом шлифовки на наждачной бумаге и полировкой с суспензией из окиси хрома и воды. Просмотр и фотографирование шлифов производились на микроскопе МИМ-3 при увеличении 100, 200 и 500 раз.

Предварительно шлифы протравливались в слабом растворе царской водки (1 : 4) на холоду. Травление производили до выявления границ зерен.

На рис. 1 (см. вклейку) показана микроструктура сплава Al — Ge (65% Ge) до модифицирования. В соответствии с диаграммой состояния на микроструктуре видны первичные кристаллы германия и двойная эвтектика: Al — Ge.

После прибавления натрия в структуре сплава появляются характерные изменения. Эвтектические кристаллы германия, имеющие до введения натрия вид дендритов или вытянутых палочек более или менее прямолинейной формы, после введения натрия приобретают зернистую структуру. Кроме германия (первичного и вторичного) и твердого раствора алюминия на шлифе обнаруживаются крупные иглообразные кристаллы новой фазы, указанные на рис. 2 стрелками. В изученном сплаве эти кристаллы почти всегда ассоциированы с кристаллами германия (рис. 2).

Эта новая фаза имеет светлосерый цвет, незначительно отличаясь от германия более темного цвета. Она имеет волокнистое строение и довольно устойчива против действия обычных кислот.

Волокнистое строение этой фазы, вероятно, связано с образованием продольных трещин под действием атмосферной коррозии и травителей. При сравнении этой фазы с химическим соединением натрия, алюминия и кремния в системе Na — Al — Si (см. рис. 3) можно установить их подобие. Это следует из характера расположения фаз, формы кристаллов, их строения, цвета и их способности ассоциироваться с германием или кремнием.

Таким образом, можно ответить положительно на первый из двух вопросов, поставленных в начале этой статьи: в системе Al — Ge — Na образуется тройное химическое соединение натрия с алюминием и германием, ранее в литературе не описанное.

Опыты по модифицированию алюминиево-германиевых сплавов литием. В сплав Al — Ge при температуре около  $700^{\circ}$  при помощи фарфоровой трубочки вводили литий в количестве 1% от веса металла. Горение лития почти не происходило, из чего можно было заключить, что потери при плавке были незначительны.

Приготовление шлифов производилось по той же методике, что и для сплавов Al — Ge — Na.

Микроанализ позволил установить, что прибавление лития к сплаву Al — Ge приводит к изменению формы эвтектического германия, которая приближается к форме зерен или коротких изогнутых «червячков». Кроме серых кристаллов германия (первичного и эвтектического) и светложелтых твердого раствора алюминия, на микрошлифе обнаруживаются крупные кристаллы новой фазы (на рис. 4 показаны стрелками).

На свежеприготовленных шлифах эти кристаллы имеют светлосерый цвет, но при выдерживании на воздухе в течение одних суток цвет их меняется и приобретает темносерый оттенок. При этом их поверхность покрывается частой сеткой глубоких трещин. Чаще всего эти кристаллы новой фазы обнаруживаются на микроструктуре рядом с кристаллами первичного германия, иногда даже в середине последних.

При сравнении этой фазы с химическим соединением лития с алюминием и кремнием видно их полное подобие, что устанавливается по характеру расположения фаз, форме кристаллов, цвету, отношению к травителям и склонности покрываться поверхностными трещинами при вылеживании на воздухе.

Таким образом, можно дать положительный ответ на второй вопрос, поставленный в начале данной статьи.

Поступило  
5 III 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Боом, Цветн. мет., № 1 (1944).    <sup>2</sup> Е. Боом, ДАН, 66, № 4 (1949).  
<sup>3</sup> Е. Боом, Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 317 (1947).    <sup>4</sup> Е. Боом, ДАН, 67, № 5 (1949).    <sup>4</sup> Н. Stöhr и W. Klemm, Zs. anorg. u. allg. Chem., 241, 4, 205 (1939).



Рис. 1.  $\times 100$



Рис. 2.  $\times 200$



Рис. 3.  $\times 200$

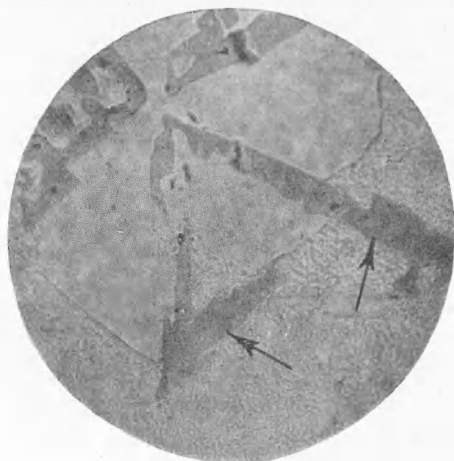


Рис. 4.  $\times 200$