Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института, том XXIX, вып. 3, 1954 г.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ МЕДЬ — МАРГАНЕЦ — АЛЮМИНИЙ

Доц. Н. Н. Иванов-Скобликов

1. Диатраммы состояния систем алюминий — медь, алюминий — марганец и медь — марганец

Диаграммы состояния систем алюминий — медь, алюминий — марганец и медь — марганец, ограничивающие с трех сторон пространственную диаграмму состояния медь — марганец — алюминий, изучались на протяжении ряда лет многими русскими [1—16, 60—64 и 83—92] и иностранными [17—59, 65—82 и 93—109] исследователями и довольно обстоятельно охарактеризованы Хансеном [45] по состоянию на 1936 г. Хансен дал критический обзор изученных им исследований и привел достаточно полные библиографические данные.

Дальнейшие библиографические данные по 1942 г. включительно (но уже без всякого обзора) были опубликованы Хоттоном [46].

Имеются указания [50 и 58] на то, что Рейнер [49] в 1944 г. опубликовал аннотации, дополняющие предыдущие работы. Изучение литературы последних лет позволило выяснить значительные уточнения диаграмм состояния рассматриваемых металлических систем.

1. По диаграмме состояния алюминий — медь

Из всех частичных и полных диаграмм состояния алюминий — медь, приведенных у Хансена [45], диаграмма, представленная на рис. 1 на основании данных Тадзаки [17], учитывая все просмотренные Хансеном исследования других авторов до 1936 г., казалась Хансену наиболее вероятной, поскольку она согласовывалась с результатами большинства исследователей.

Броневский, Ельницкий и Сквара [33], зная результаты работы Тадзаки и учитывая свои личные исследования на основе металлов наивысшей чистоты, опубликовали в 1938 г. несколько отличающуюся, от приведенной у Хансена, диаграмму состояния медь — алюминий (рис. 2).

Эти диаграммы, благодаря дополнительным данным еще многих исследований [1—16, 18—32 и 34—59], в значительной мере уточнены за последние 13 лет. Полная уточненная диаграмма состояния системы медь — алюминий представлена на рис. 3 [49, 50 и 58].

При сравнении рис. 1 и 2 с рис. 3 видно, что последняя, более полная, диаграмма состояния медь — алюминий в области 14—30% алюминия при высоких температурах значительно отличается от приведенных у Хансена и Броневского.

Не говоря уж об установлении более точных положений границ между отдельными фазами, тщательными исследованиями [26] было

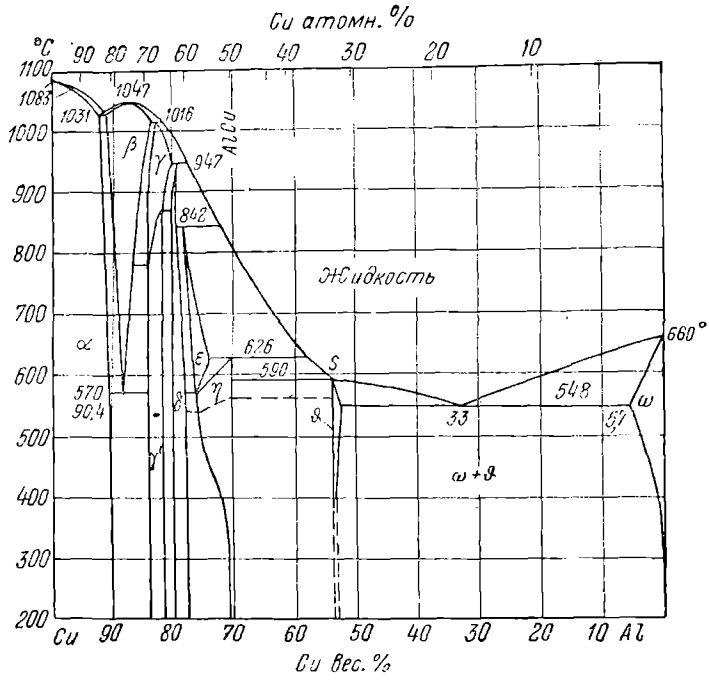


Рис. 1. Полная двойная диаграмма состояния системы алюминий — медь по данным 1925 г. [17], с учетом предыдущих и последующих до 1936 г. исследований [45]

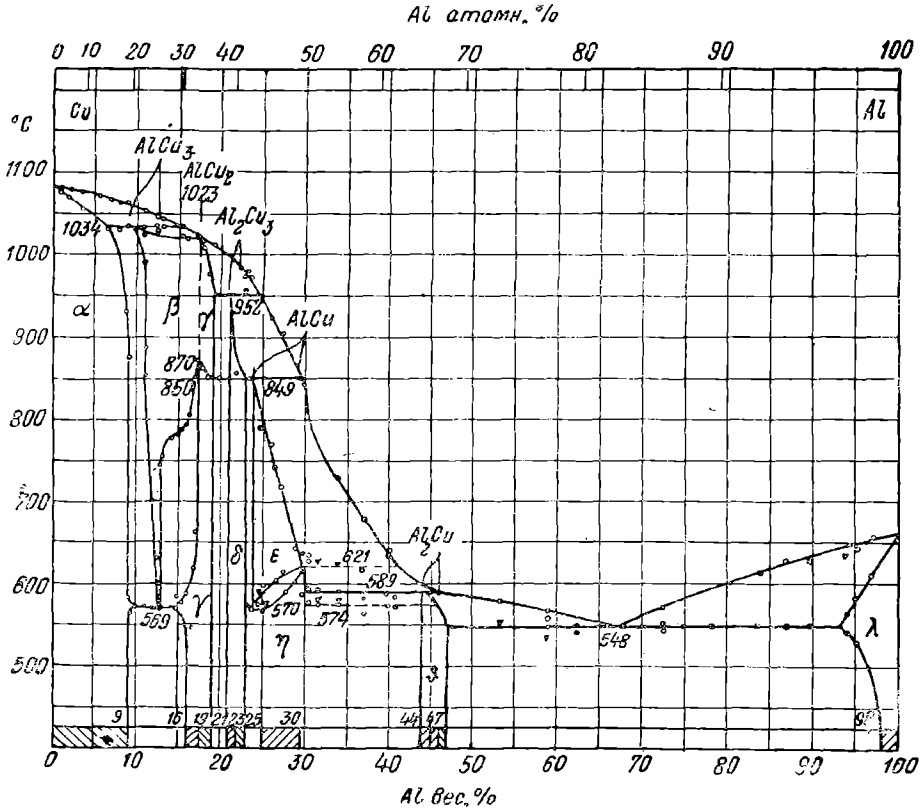


Рис. 2. Двойная диаграмма состояния системы медь — алюминий по данным 1938 г., с учетом предыдущих исследований [33]

открыто существование новой фазы X между 15 и 17% алюминия при температуре свыше 963° при которой она претерпевает эвтектойдное

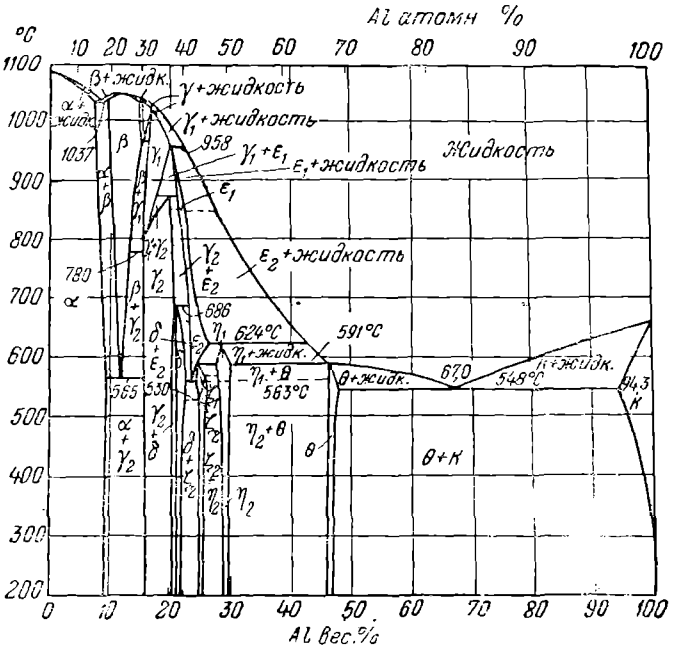


Рис. 3. Новейшая двойная диаграмма состояния системы медь — алюминий, уточненная по данным ряда исследований [49, 50, 58]. Построена в масштабе весовых процентов

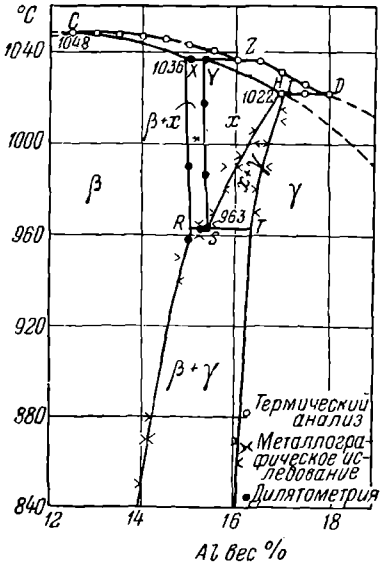


Рис. 4. Область распространения новой фазы X на участке двойной диаграммы состояния системы медь — алюминий при повышенных температурах [26]

распадение на смесь β и γ фаз. Точка эвтектойда определена была в 15,4% алюминия по весу (рис. 4).

Как сообщают Дей и Филиппс [140], богатая алюминием область диаграммы состояния системы алюминий — медь достаточно уже изучена и дальнейшие исследования в этом направлении нецелесообразны. Того же мнения придерживается Лорд [59], добавляя со своей стороны, что и в области, богатой медью, все достаточно точно установлено. Вместе с тем, им все же делается замечание, что в областях от 18 до 47% алюминия (53% меди) диаграмма состояния медь — алюминий еще не достаточно точно установлена, так как там, по существу, располагаются неприменяемые в практической жизни сплавы, композиция которых представляет лишь теоретический интерес.

На рис. 5 представлена позднее всех опубликованная диаграмма равновесия системы медь — алюминий [59], построенная в атомных процентах. Левые

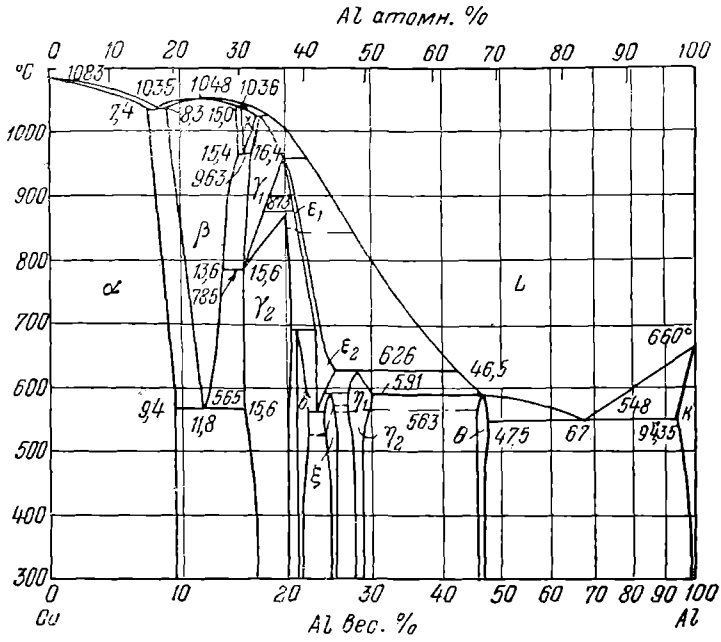


Рис. 5. Диаграмма состояния системы медь — алюминий, построенная в масштабе атомных процентов [59]

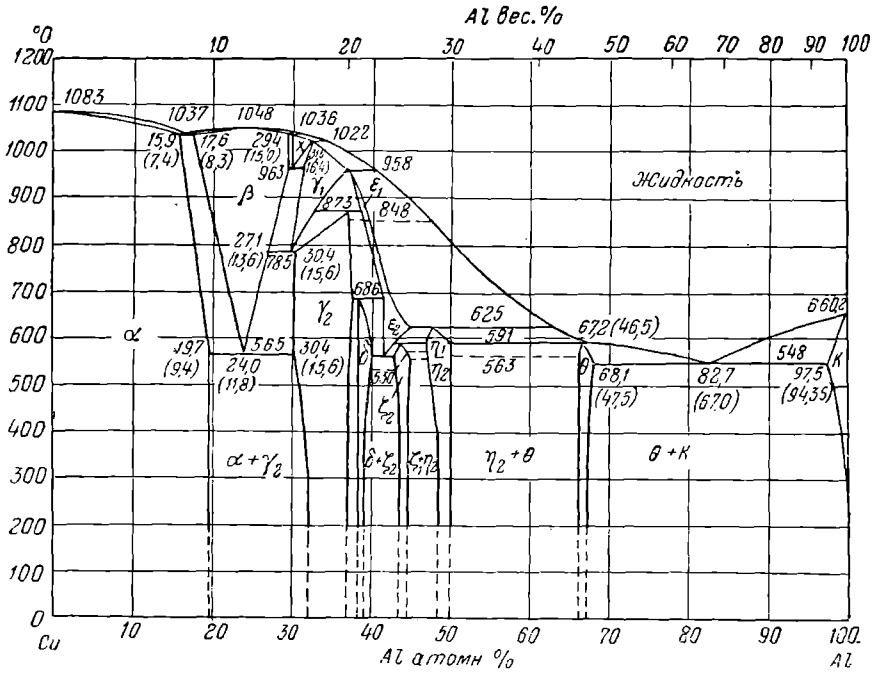


Рис. 6. Диаграмма равновесия системы медь — алюминий по совокупности литературных данных и состоянию исследования на 1952 г.

богатые медью области этой диаграммы легче читаются, чем диаграммы рис. 3 (построенной в весовых процентах). Построение диаграммы рис. 5 имеет ряд неточностей: 1) нижняя точка области γ_1, сливающаяся с точкой 15,6, должна отступать по горизонтальной прямой влево от точки 15,6; 2) начало образования фазы ε_1, сливающееся с крайней правой точкой области γ_1, должно быть несколько правее на линии перитектики, так как фаза ε_1 образуется от взаимодействия фазы γ_1 и жидкого сплава при температуре перитектики; 3) отметка 15,4 вес. % алюминия, отнесенная к одной из правых границ области β у начала эвтектойдной горизонтали при температуре 963°, должна характеризовать непосредственно эвтектойд (рис. 4).

Исправив эти ошибки и придерживаясь более правильной точки зрения [17 и 33] об образовании фазы θ по перитектической реакции при 591°, приводим более точную диаграмму равновесия медь — алюминий (рис. 6). Этой диаграммой можно уверенно охарактеризовать состояние исследования природы алюминиево-медных сплавов на 1952 г.

2. По диаграмме состояния алюминий — марганец

Полная диаграмма состояния алюминий — марганец (рис. 7) приводится Хансеном [45] по данным исследований Исивара. Поправки к этой диаграмме, данные в 1933 г. на основании более позднего иссле-

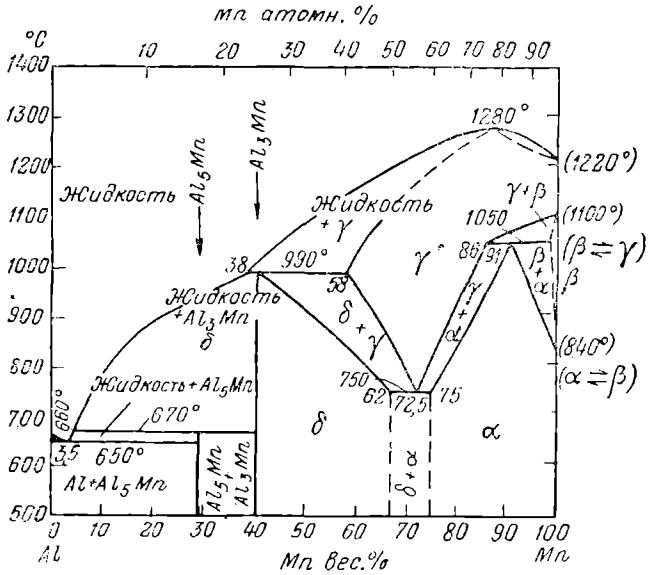


Рис. 7. Двойная диаграмма состояния системы алюминий марганец по данным 1926—1930 гг. [45]

дования Дикса, Финка и Уиллея, характеризуются областями богатых алюминием сплавов.

В дальнейшем пределы растворимости марганца в алюминии были значительно уточнены [61—64, 67 71].

Пользуясь различными методами исследования (измерением электросопротивления, температурного коэффициента электросопротивления, термоэлектродвижущей силы и металлографическим способом) и применяя для приготовления сплавов чистейший алюминий и электро-

литический марганец, различные авторы пришли почти к идентичным результатам. На рис. 8 приведены сравнительные кривые растворимости марганца в алюминии по результатам этих работ. Во всех указанных исследованиях встречающимися фазами являлись: α-твердый раствор марганца в алюминии и два интерметаллических соединения $MnAl_6$ и $MnAl_4$. Составы этих соединений были также подтверждены Рейнером [72], отделившим первичные кристаллы из охлаждающихся полужидких составов. Кроме того, Рейнер [74] привел изученные им данные о пространственной решетке твердого раствора марганца в алюминии, на основании которых показал некоторое сужение решетки твердого раствора по мере растворения марганца в алюминии по сравнению с пространственной решеткой чистого алюминия.

Сравнение данных зафиксированных областей фаз по всему диапазону диаграммы состояния алюминий — марганец при нормальной температуре (по результатам наиболее крупных работ) приведено на рис. 9 в виде отмеченных областей фаз (за исключением α-твердого раствора марганца в алюминии).

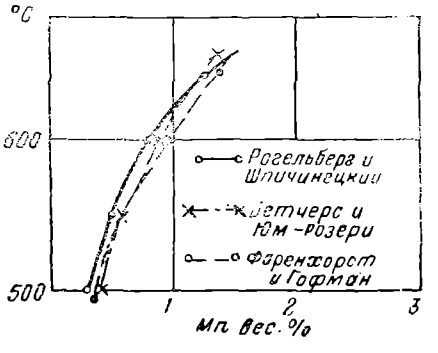


Рис. 8. Кривые растворимости марганца в алюминии [61—64, 67 и 71]

Наконец, Филиппс [70] в начале своей работы приводит сводную полную диаграмму состояния системы алюминий—марганец (рис. 10) на основе всех предыдущих исследований, и в частности, Дикса, Финка и Уиллея (см. библиографию Хансена [45]), от 0 до 36% марганца и Кёстера и Бечольда [65] от 45 до 100% марганца.

Как видно из диаграммы, там в различных областях состояния левой части диаграммы имеет еще место много вопросительных знаков. Число их значительно уменьшилось после дополнительных исследований Филиппса. В результате левая часть диаграммы состояния системы алюминий — марганец выглядит теперь так, как это показано на рис. 11.

Сделав значительные уточнения (рис. 11) в диапазоне от 23 до 37% марганца, Филиппс все же не открыл полностью точную природу равновесного состояния системы алюминий — марганец (рис. 12). Кроме того, он не использовал для отжига сплавов температуру ниже 600° Более поздними исследованиями открыта была еще одна новая богатая алюминием g-метастабильная фаза системы, которая, кроме существенного теоретического интереса, имеет и некоторое практическое значение в связи с определенными эффектами термической обработки на механические качества двойных богатых алюминием алюминиево-марганцевых сплавов. Новая фаза подробно исследована Литль, Рейнером и Юм-Розери [75 и 79] и подтверждена дополнительными данными Маченда и Скофильда [77].

К исследованиям детального изучения различного рода физико-химических свойств алюминиево-марганцевых сплавов можно отнести, например, работу Фурье [73], в которой изучены алюминиево-марганцевые сплавы с содержанием марганца от 0 до 50%. Автор описывает условия производства этих сплавов, их термический анализ,

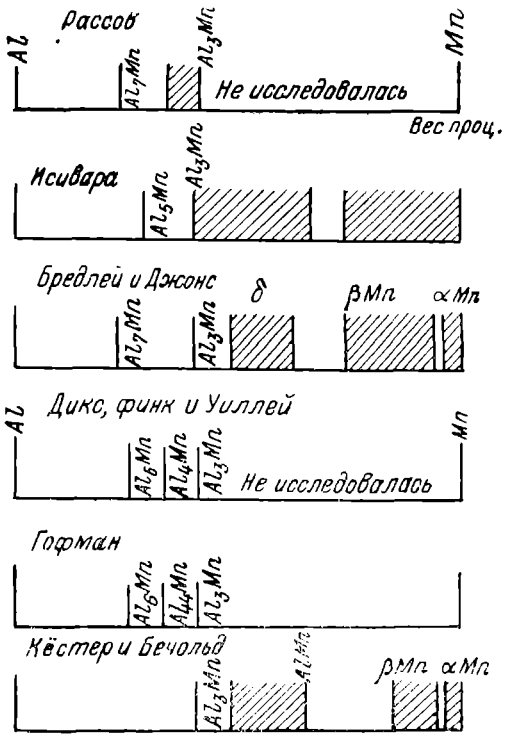


Рис. 9. Области фаз при комнатной температуре системы алюминий — марганец [45, 65, 66 и 135]

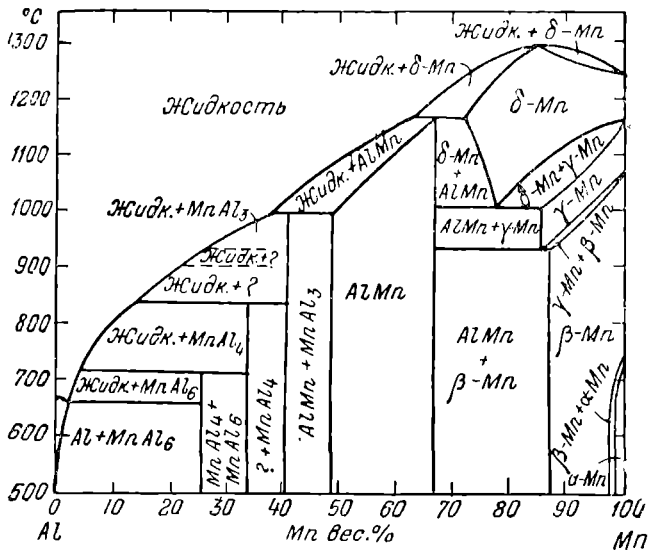


Рис. 10. Двойная диаграмма состояния системы алюминий — марганец. Левая часть до 36% Mn по данным 1933 г. [45], правая — по данным 1938 г. [65]

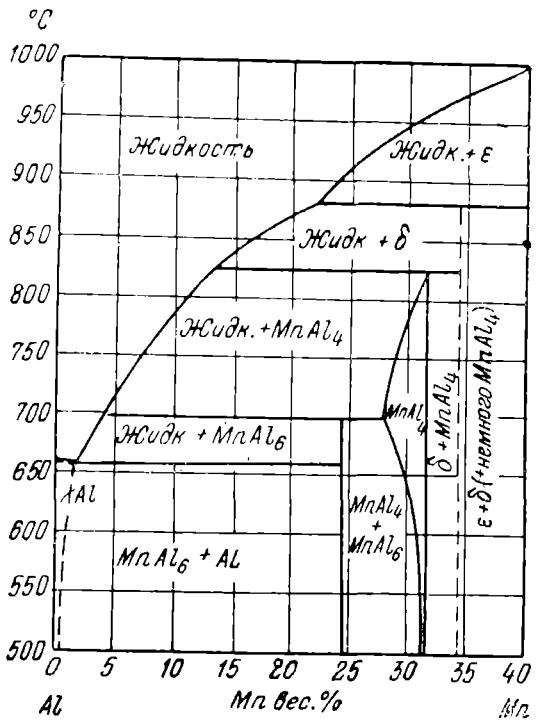


Рис. 11. Двойная диаграмма состояния системы алюминий — марганец от 0 до 40% Mn по данным 1943 г. [70]

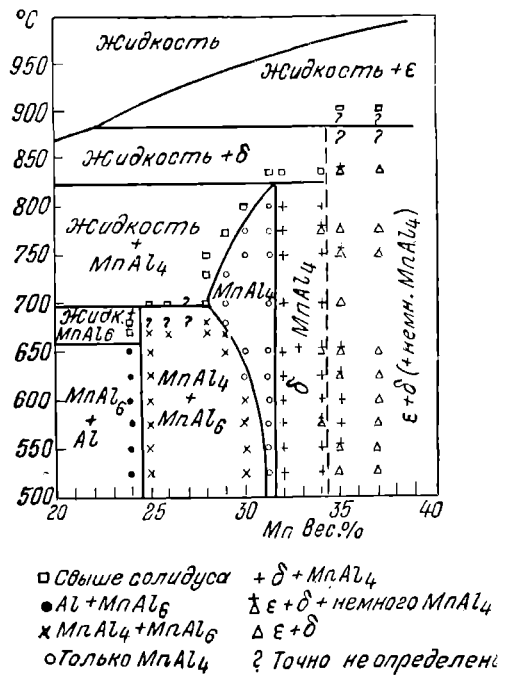


Рис. 12. Подробная двойная диаграмма состояния системы алюминий — марганец от 20 до 40% Mn по данным 1943 г. [70]

стабильные испытания в атмосфере аргона, приводит определение удельного веса, теплового расширения, данные электросопротивления и результаты металлографического исследования.

3. По диаграмме состояния медь — марганец

После классических исследований русских ученых школы Н. С. Курнакова, работы которых [83—92] позволили построить довольно близкую к точной основную диаграмму состояния системы медь — марганец (рис. 13), диаграмма этой системы была в разных своих областях, в том числе и в области чистого марганца, много раз обследована различными методами [93—107].

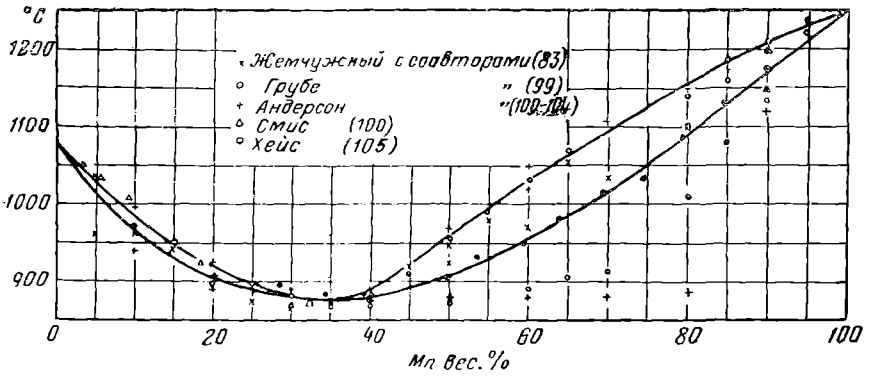


Рис. 13. Линия начала и конца кристаллизации твердого раствора двойной диаграммы состояния системы медь — марганец по данным 1906—1945 гг. [83, 99—105]

Хансен [45] в порядке последовательности опубликования до 1936 г. счел возможным привести только две диаграммы: Исивара и Исобе [95], представленную на рис. 14, и Персона [98], изображенную на рис. 15. Совмещенные диаграммы состояния системы медь — марганец по Исивара [96] и Персону [98] приводит Дин с соавторами [105] (рис. 16).

Значительные уточнения в областях твердых растворов двойной диаграммы состояния медь — марганец вызваны, с одной стороны, обнаруженным полиморфизмом марганца [93 и 94], а с другой, что также очень важно, — применением особо чистых металлов для шихты сплавов. В этом свете интересны последние уточненные диаграммы, опубликованные в 1939 г. Грубе [99] (рис. 17) и в 1944—1945 гг. Дином [105, 106] (рис. 18). Наблюдаемые превращения [109] в твердом чистом электролитическом марганце — $\alpha \rightarrow \beta$ при 727°, $\beta \rightarrow \gamma$ при 1100°, $\gamma \rightarrow \Delta$ при 1138° и $\Delta \rightarrow$ жидкость при 1245° — вызывают соответствующие изменяющиеся по кривым превращения в твердом состоянии и в богатых по содержанию марганца медно-марганцевых сплавах [106, 107], что вполне подтверждается последними диаграммами состояния.

Измерения теплосодержания двойных медно-марганцевых сплавов, произведенные Нейлером [108], подтвердили последнюю опубликованную диаграмму состояния системы медь — марганец [105 и 106].

Представляя в застывшем состоянии одно- или двуфазные твердые растворы, медно-марганцевые сплавы обладают ценными для техники

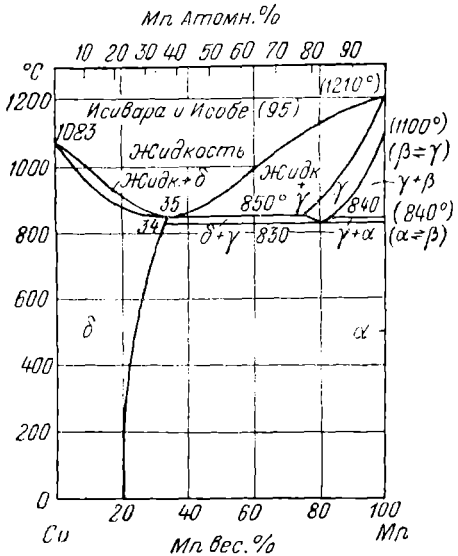


Рис. 14. Двойная диаграмма состояния системы медь — марганец по данным 1929 г. [95]

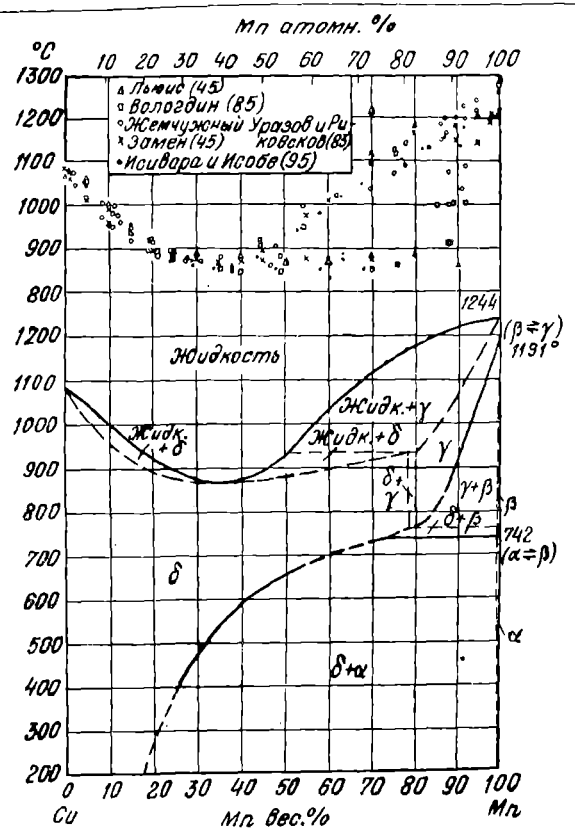


Рис. 15. Двойная диаграмма состояния системы медь — марганец по данным 1930—1932 гг. [98]

Вверху отмечены критические точки для линий начала и конца кристаллизации твердого раствора той же диаграммы по данным 1906 г. [83], 1907—1908 гг. [85, 45] и 1929 г. [95]

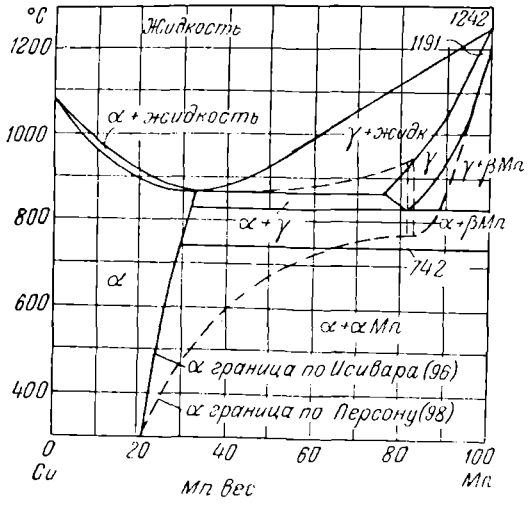


Рис. 16. Полная двойная диаграмма состояния системы медь — марганец [105] по совмещенным данным 1929 г. [96] и 1932 г. [98]

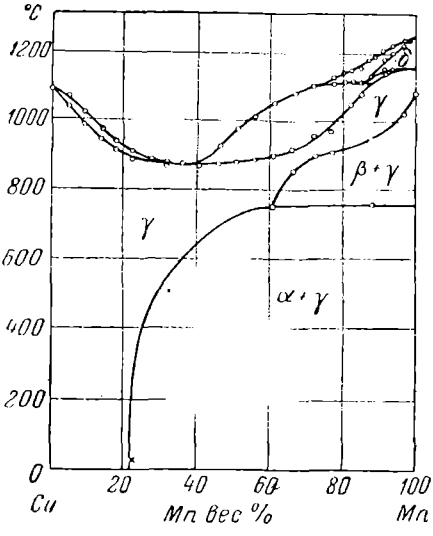


Рис. 17. Двойная диаграмма состояния системы медь—марганец по данным 1939 г. [99]

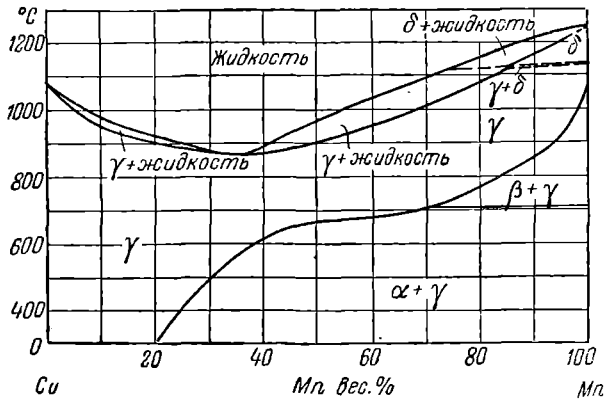


Рис. 18. Новейшая двойная диаграмма состояния системы медь — марганец по данным 1944 г. [105 и 106]

свойствами высокой электросопротивляемости. Детальной характеристике этих свойств посвящена работа Жемчужного и Погодина [89].

Данные об исследовании обрабатываемости медно-марганцевых сплавов высокой электросопротивляемости приводятся в работе Славинского, Беляева и Сыромятникова [90].

Подробное изучение микроструктуры медно-марганцевых сплавов произвели Дин, Андерсон и Джекобс [102]. Примененные ими условия термообработки сплавов, изготовленных из чистых электролитических металлов, позволили получить микроснимки различных областей твердых растворов, вполне согласовывающихся с последними данными исследованной системы медь — марганец.

II. Тройная диаграмма состояния системы медь — марганец — алюминий

Первые опубликованные данные о начале исследования тройной диаграммы состояния металлической системы медь — марганец — алюминий относятся к 1903—1912 гг. [111—113]. Были изучены ферромагнитные сплавы, лежащие в богатых медью и марганцем областях,

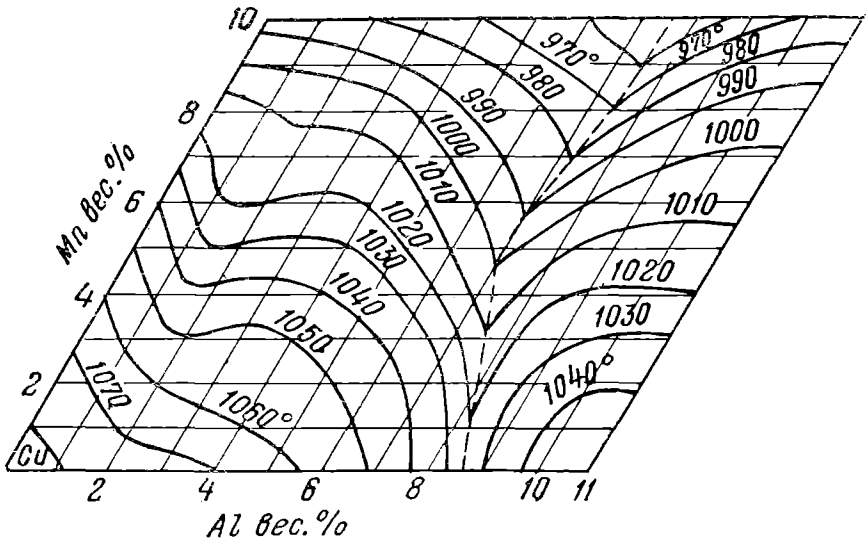


Рис. 19. Контуры поверхности жидкости для тройных сплавов меди с алюминием и марганцем, содержащих до 11% Al и до 10% Mn [112]

построены контуры поверхности жидкости для тройных сплавов меди с алюминием и марганцем, содержащих до 11% алюминия и до 10% марганца (рис. 19), и опознано одно из богатых алюминием химическое соединение $MnAl_3$ [112]. Подробностей же тройной структуры получено не было.

В 1927 г. [116], наряду с ферромагнитными сплавами квазибинарной системы $AlCu_3 — AlMn_3$, сечение которой позднее опровергнулось [135], продолжено было изучение и алюминиевого угла тройной системы алюминий — медь — марганец. Установлено что сечение $Al_4Mn — Al_2Cu$ является квазибинарной системой [116] (рис. 20). По

Рассову (см. Хансена) Al_4Mn может быть только насыщенным твердым раствором алюминия в Al_3Mn, температура плавления которого соответствует 980° Однако и эта квазибинарная система позднее [130 и 135] также была опровергнута.

По системе алюминий — медь — марганец самой ранней и большой была работа Крингса и Остмана [116]. Окантовывающие эту систему двойные диаграммы состояния алюминий — медь, медь — марганец и алюминий — марганец не были к тому времени достаточно разработаны. Крингс и Остман считали, например, что медь и марганец образуют при всех температурах непрерывный твердый раствор. По системам алюминий — медь и алюминий — марганец точных данных тоже еще не было.

В работе Крингса и Остмана было исследовано термическим и металлографическим методами более 70 сплавов (рис. 21). В результате, помимо уже отмеченных выше, но не подтвердившихся позднее, квазибинарных систем, ими построены были изотермы поверхности ликвидуса (рис. 22), значительно отличающиеся (ср. с рис. 19) от результатов первого исследования в этой области [112].

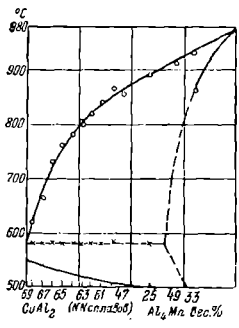


Рис. 20. Квазибинарное сечение $CuAl_2$—Al_4Mn тройной диаграммы состояния системы медь — алюминий — марганец по данным 1927 г. [116]

Крингс и Остман в процессе своего исследования не опознали тройных соединений в системе алюминий — медь — марганец и заключили, что фазы $MnAl_4$, $CuAl_2$ и Al образуют тройную эвтектику состава (в вес. %): 29,6% меди, 3% марганца и 67,4% алюминия, затвердевающую при 536—538° Фусс [129] подвергает сомнению предположение Крингса и Остмана о том, что Al_4Mn может растворить значительные количества Al_2Cu. Найденный ими интервал в одинаковой степени мог получиться и при образовании двойных твердых растворов в чистой алюминиево-марганцевой области. Согласно этому замечанию, правой области твердого раствора на рис. 20 не существует, а эвтектическая горизонтальная линия мысленно должна быть продлена до оси Al_4Mn.

Точно так же он считает не опознанными перитектические образования Al_7Mn из Al_3Mn и жидкой фазы. Al_7Mn должно образовать, по мнению Фусса, с Al_2Cu двойную эвтектику, в противном случае невозможна была бы тройная эвтектика. Так как слева (утверждает Фусс) от сечения Al_3Mn — Al_2Cu тройного соединения не найдено, то сечение Al_7Mn — Al_2Cu должно дать двойную систему. Ни Крингс и Остман, ни Фусс в данном случае не правы, так как последующими исследованиями тройная эвтектика опровергнута и тройные соединения были найдены.

По данным исследования Крингса и Остмана и других авторов [111—125] Фусс привел распределение фаз в алюминиевом углу тройной диаграммы состояния системы алюминий — медь — марганец (рис. 23) и дал более подробную диаграмму состояния алюминиевого угла этой системы (рис. 24), соответственно переработанную и построенную для твердых сплавов. Диаграмма эта названа им тройной диаграммой состояния системы Al — Al_3Mn — Al_2Cu. Она сопровождается объяснительной таблицей с описанием процессов кристаллизации (табл. 1).

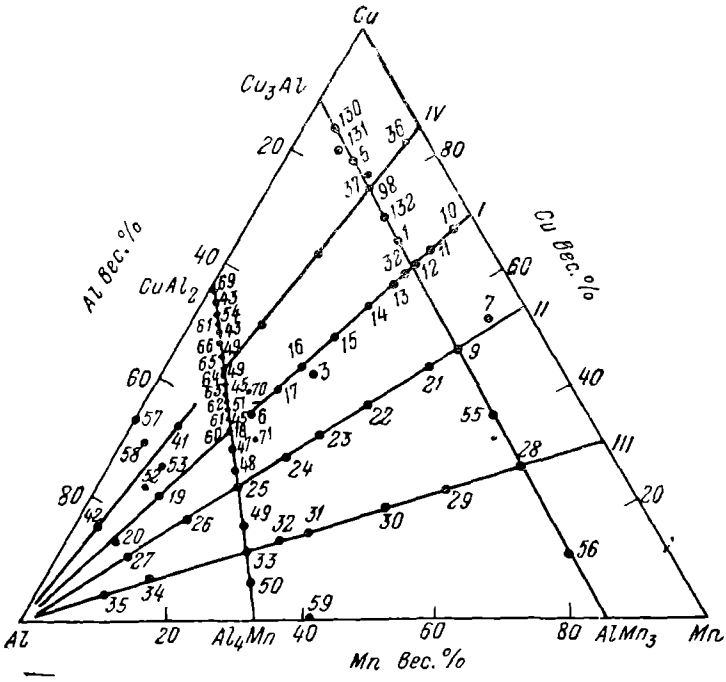


Рис. 21. Расположение исследованных сплавов Кингсом и Остманом [116] в концентрационном треугольнике тройной диаграммы состояния системы медь — алюминий — марганец

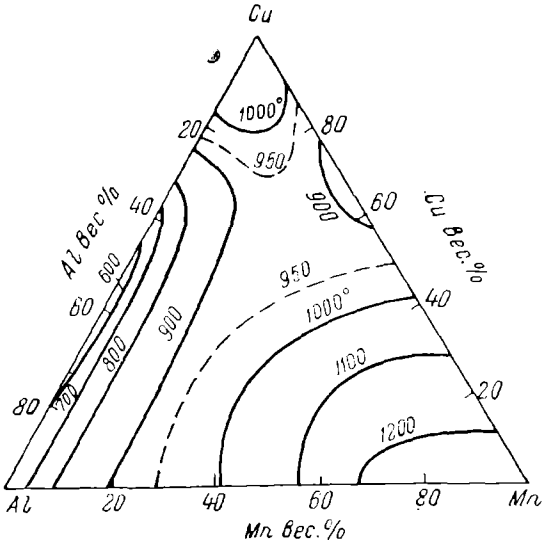


Рис. 22. Изотермы поверхности жидкости тройной диаграммы состояния системы медь — алюминий — марганец по данным работы 1927 г. [116]

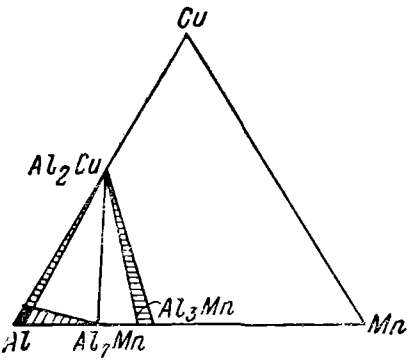


Рис. 23. Распределение фаз в алюминиевом углу тройной диаграммы состояния системы медь — алюминий — марганец [111—125 и 129]

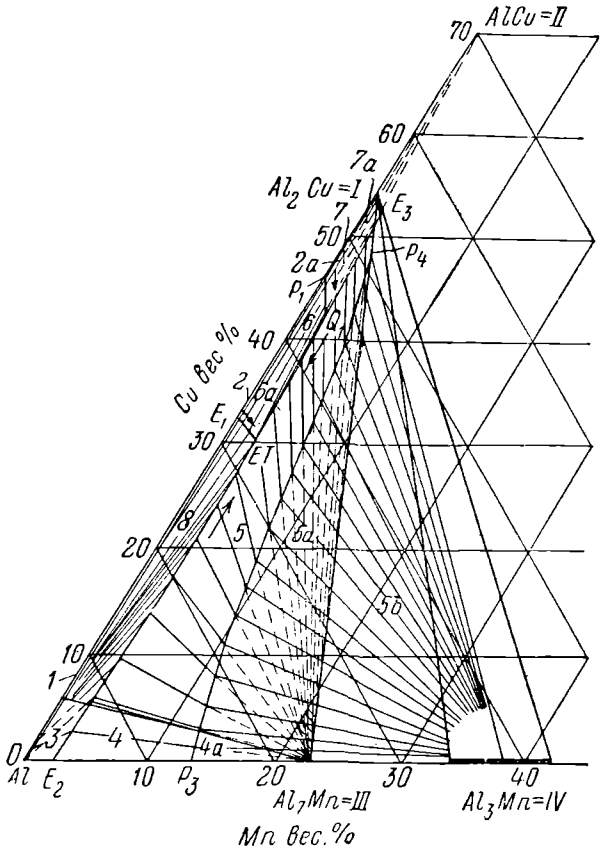


Рис. 24. Тройная диаграмма состояния алюминиевого угла системы медь — алюминий — марганец по данным исследований на 1933 г. [129]

Таблица 1

Область диаграммы	Первичная кристаллизация	Вторичная кристаллизация	Третичная кристаллизация
0	α		
1	α	Эвтектика $\alpha + I$	—
2	*I*	Эвтектика $\alpha + I$	—
2a	*II*	В точке P_1 происходит перитектическая реакция: II + жидкий сплав = I, причем кристаллы II исчезают; затем выделяются первичные кристаллы I и, наконец, образуется эвтектика $I + \alpha$	
3	α	Эвтектика $\alpha + III$	—
4	*III*	Эвтектика $\alpha + III$	—
4a	*IV*	Перитектическая реакция: IV + жидкий сплав = III; при этом кристаллы полностью исчезают; в дальнейшем жидкая фаза изменяется, подобно сплавам из области *4*	—
5	*III*	1. Справа от линии $Al_7Mn - Q_1$ получается эвтектика $III + II$, образующаяся по E_3Q_1; в точке Q_1, вследствие реакции II + жидкий сплав = I, устанавливается равновесие четырех фаз, сохраняющееся до полного исчезновения фазы II; в дальнейшем по линии Q_1ET образуется эвтектика $III + I$ и в точке ET	тройная эвтектика $\alpha + I + III$
		2. Слева от линии $Al_7Mn - Q_1$, образуется эвтектика $III + I$ или $III + \alpha$, в обоих случаях образуется	тройная эвтектика $\alpha + I + III$
5a	*IV*	На определенном участке кривой P_3P_4 происходит перитектическая реакция: IV + жидкий сплав = III; при этом фаза IV полностью исчезает; далее остатки жидкой фазы застывают так же, как сплавы области *5*	тройная эвтектика $\alpha + 1 + III$
5b	*IV*	Вначале, как в области *5a*; однако при перитектической реакции не все кристаллы IV исчезают, часть их сохраняется без изменения; жидкая фаза доходит до точки пересечения линии P_3P_4 с E_3Q_1, в которой устанавливается равновесие четырех фаз; здесь жидкая фаза затвердевает и дает эвтектику $IV + I$; одновременно происходит реакция: жидкий сплав + IV = = III	—
6	*I*	По линии Q_1ET образуется эвтектика $I + III$	тройная эвтектика $\alpha + I + III$
6a	*I*	По линии E_1ET образуется эвтектика $I + \alpha$.	тройная эвтектика $\alpha + I + III$
7	*II*	По линии P_1Q_1 идет перитектическая реакция: II + + жидкий сплав = I; после исчезновения кристаллов II остаток жидкой фазы изменяется так же, как сплавы областей *6* и *6a*	тройная эвтектика $\alpha + I + III$
7a	*II*	По линии E_3Q_1 образуется эвтектика $II + III$; в точке Q_1, вследствие начавшейся перитектической реакции II + жидкий сплав = I, устанавливается равновесие четырех фаз, сохраняющееся до полного исчезновения кристаллов II; затем по линии Q_1ET образуется эвтектика $II + I$	тройная эвтектика $\alpha + I + III$
8	α	Эвтектика $\alpha + I$ или $\alpha + III$	тройная эвтектика $\alpha + I + III$

Примечание. 1. При травлении разбавленная HNO_3 окрашивает фазу *IV* в темносерый цвет, *III* — в серый, а *II* — в коричневый до черного. Твердый раствор меди и марганца в аллюминий (*a*) остается без изменения.

2. Сплавы областей *4a*, *5a*, *5b*, *7* и *7a* и верхних частей областей *5*, *6* и *6a* не имеют (по данным 1933 г.) никакого технического значения. Вблизи мест соприкосновения областей *4*, *6a*, *6*, *5* и *8* находятся сплавы, применяемые для подшипников и отливок поршней. В областях 0, *3* и в левой половине области *8* расположены улучшаемые сплавы для литья; точно так же в области 0 находятся известные улучшаемые сплавы для прокатки: лауталь, 25S и др. В противоположность чистым медноалюминиевым сплавам, сплавы, содержащие марганец, обладают большим сопротивлением коррозии.

Савамото [125] в 1933 г. опубликовал данные об исследовании системы Al — Cu — Mn. Система была изучена им при помощи ряда сплавов с содержанием от 0 до 40% Cu и от 0 до 3% Mn посредством дифференциального метода термического анализа и микроскопическим

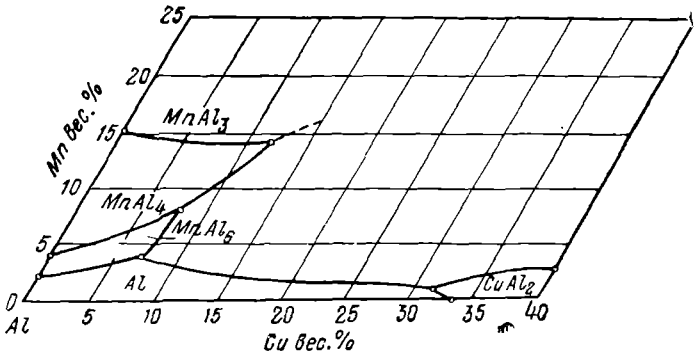


Рис. 25. Проекция поверхности жидкости на концентрационный треугольник алюминиевого угла системы марганец—алюминий—медь по данным 1938 г. [130]

методом. Он сообщил о случае перитектической реакции, результирующейся в образовании $MnAl_3$ и Al при температуре 630° и составе 8,3% Cu и 1,75% Mn. Тройная же эвтектика, по его данным, состава 30,5% Cu и 0,65% Mn, затвердевает при 544° и содержит фазы $MnAl_3$, $CuAl_2$ и Al.

В 1938 г. Петри [130] опубликовал данные о термическом и металлографическом анализах над рядом сплавов, содержащих от 0 до 45% Cu и от 0 до 17% Mn. Сплавы были изготовлены им из чистого алюминия (99,996%), электролитической меди и безводного хлористого марганца и изучены как в процессе медленного охлаждения, так и после продолжительного отжига. Проекция поверхности жидкости (ликвидуса) на концентрационный треугольник, полученная Петри, приведена на рис. 25, а изотермический разрез при 500°, обозначающий фазы, присутствующие в сплавах, которые были отожжены в вакууме в течение 14 дней при температуре 500° и затем закалены в воде, показан на рис. 26. Присутствующими фазами были: алюминий, содержащий медь и марганец в виде твердого раствора (Al), $MnAl_6$, $MnAl_4$, $MnAl_3$ и тройные фазы *T* и *Y* Тройные фазы детально не исследованы. Фаза *T* отмечена как непостоянная, т. е. с изменяющимся составом; пределы ее гомогенности (ниже состояния равновесия при 500°) простираются между составами, обозначенными на рис. 26 точками T_1 и T_2.

Позднее было доказано, что фаза T появляется на основе состава $Cu_2Mn_3Al_{20}$ [136]. Если точку P, соответствующую этому составу, нанести на рис. 26, то она расположится в непосредственной близости от точки T_2 (Петри). Фазы Al, $CuAl_2$ и T образуют тройную эвтектику, содержащую 31,5% Cu, 0,8% Mn и остальное Al, затвердевающую при 547,3°. Найдены были также три перитектические нонвариантные реакции (из-за переохлаждения и сегрегации установить точно соответствующие им температуры не удалось):

Жидкость (ликвидус) + $MnAl_6 \rightleftarrows Al + T$, 628,5° (приблизительно 7% Cu, 4% Mn).

Жидкость (ликвидус) + $MnAl_4 \rightleftarrows MnAl_6 + T$, приблизительно 700° (приблизительно 8% Cu, 8% Mn).

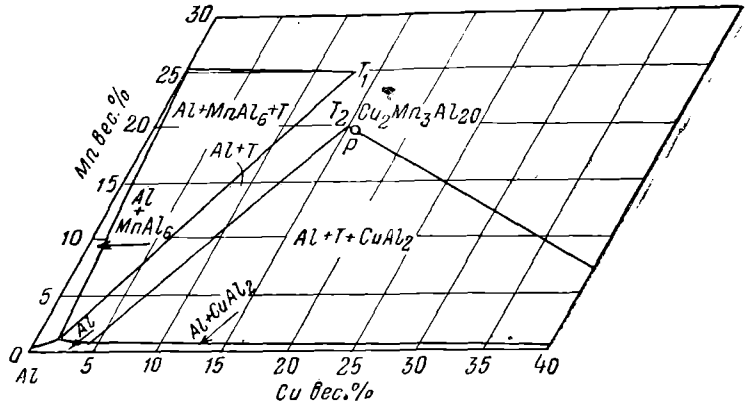


Рис. 26. Изотермический разрез тройной диаграммы состояния алюминий — медь — марганец при 500°, обозначающий фазы, присутствующие в сплавах, отожженных в вакууме в течение 14 дней и закаленных в воде при той же температуре. По данным 1938 г. [130]

Жидкость (ликвидус) + $MnAl_3 \rightleftarrows MnAl_4 + T$ (приблизительно 12% Cu, 14% Mn).

Фаза T, отделенная от сплава, в котором она выделилась первичной, была исследована рентгенографически. При этом было установлено, что она кристаллизуется в орторомбической системе ($a = 7{,}69$, $b = 24{,}06$, $c = 12{,}48$ Å). Выделенный отдельно кристалл имел состав 19% Cu и 24% Mn.

Фаза Υ встречалась в сплавах, богатых медью и марганцем. Фаза кристаллизуется также в орторомбической системе ($a = 14{,}79$, $b = 12{,}60$, $c = 12{,}43$ Å).

Мондольфо [131] изучал тройную диаграмму состояния системы Al — Cu — Mn. Найденная им поверхность жидкости (ликвидус) показывает устойчивую фазовую область (Cu, Mn) Al_4, простирающуюся от области $MnAl_4$ по направлению оси марганца к эвтектике. Он нашел, что тройная эвтектическая точка соответствует тому же составу и той же точке плавления, что и отмеченные Петри, но присутствующие там фазы — суть Al — (Cu, Mn) Al_4 — $CuAl_2$. Точно тройную основную часть единственной перитектической реакции между $MnAl_4$ и жидкостью, которая образуется в результате образования $MnAl_6$, он не опознал. Это было ограничением для сплавов, в которых содержание меди не превышает 19%.

Использовав рентгеновские лучи для изучения строения сплавов системы (в равновесном состоянии), Гюртлер и Рассман [135] подтвердили диаграмму Петри в отношении фазовых областей. Кроме того, они сообщили, что сечения $MnAl_6 - T$, $Al - T$ и $CuAl_2 - T$ являются квазибинарными диаграммами состояния.

В последней из опубликованных работ по тройной системе сплавов Al — Cu — Mn Дейем и Филиппсом [140] детально изучена эта система при медленном охлаждении термическим и металлографическим методами в пределах от 0 до 18% Cu и от 0 до 8% Mn, т. е. алюминиевый угол тройной диаграммы состояния. В качестве присутствующих составляющих были обнаружены $MnAl_4$, $MnAl_6$, тройное химическое соединение α (Cu — Mn), $CuAl_2$ и алюминий (точнее — твердый раствор меди и марганца в алюминии). В зависимости от присутствующего содержания меди, химическое содержание $MnAl_4$ перитектически реагирует с жидкостью, образуя $MnAl_6$ или α (Cu — Mn). Химическое же соединение $MnAl_6$, в свою очередь, перитектически реагирует с жидкостью, образуя α (Cu — Mn). Эти перитектические реакции редко проходят до конца и в твердых сплавах соответствующего состава остатки фаз $MnAl_4$ или $MnAl_6$, или обеих вместе, могут быть обнаружены в кристаллах $MnAl_6$ и α (Cu — Mn). Нонвариантные точки, отмеченные авторами, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Нонвариантные точки	Присутствующие фазы	Состав, %			Температура, град.
		Cu	Mn	Al	
Перитектика L	$MnAl_4$, $MnAl_6$, α (Cu — Mn), жидкость	15,75	2,20	остальное	625
Перитектика K	Al, $MnAl_6$, α (Cu — Mn), жидкость	14,85	0,90	остальное	616
Тройная эвтектика T	Al, α (Cu — Mn), $CuAl_2$, жидкость	32,5	0,60	остальное	547,5

Проекция поверхности жидкости алюминиевого угла системы алюминий — марганец — медь по данным Дея и Филиппса [140] приводится на рис. 27. Она состоит из четырех областей первичных выделений фаз:

1) начала выделения твердого раствора меди и марганца в алюминии (Al) — область *ABCKH*;

2) $MnAl_6$ — область *HKLG*;

3) α (Cu — Mn) — область *KCDL*;

4) $MnAl_4$ — область *GLDEF*.

В первичной области твердого раствора меди и марганца в алюминии изотермы поверхности жидкости перемещаются практически параллельно марганцевой оси. В области $MnAl_6$ изменения в содержании меди и марганца имеют одинаковые эффекты на температуру поверхности жидкости. В области $MnAl_4$ изотермы поверхности жидкости перемещаются параллельно медной оси.

Область первичного выделения твердого раствора меди и марганца в алюминии (Al) ограничивается линиями (рис. 27): *HK* — выделения двойной эвтектики $MnAl_6$ — Al и *KC* — выделения двойной эвтектики

α(Cu — Mn) — Al. Линия *KC* продолжается вправо (за рисунком), опускаясь вниз до тройной эвтектики состава 32,5% Cu, 0,60% Mn, остальное алюминий, а невидимая оставшаяся часть периметра области замыкается линией выделения двойной эвтектики $CuAl_2$ — Al. Область первичного выделения $MnAl_6$ отделяется от областей первичных выделений $MnAl_4$ и α(Cu — Mn) линиями *GL* и *LK*, соответственно характеризующими перитектические реакции: 1) $MnAl_4$ + жидкость = $MnAl_6$; 2) $MnAl_6$ + жидкость = α(Cu — Mn). Составы и температуры состояний, соответствующие нонвариантным точкам *K* и *L*, указаны в табл. 2.

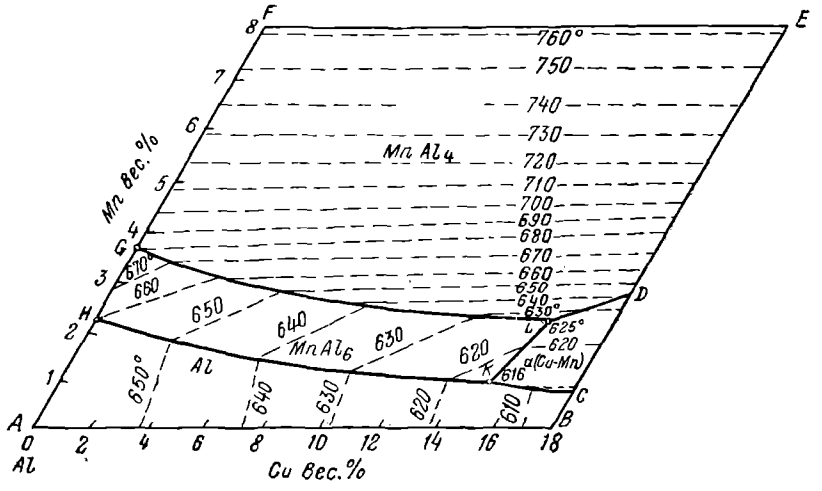


Рис. 27. Проекция поверхности жидкости (ликвидуса) алюминиевого угла системы алюминий — марганец — медь по данным 1947 г. [140]

Последняя из границ, отмеченных на рис. 27, — линия *LD* — характеризует перитектическую реакцию $MnAl_4$ + жидкость = α(Cu — Mn). Проекции поверхностей вторичных и более поздних выделений алюминиевого угла системы алюминий — марганец — медь по тем же данным последовательно приводятся на рис. 28 и 29.

Символы, приведенные в этих проекциях, обозначают следующие располагающиеся в областях фазы:

A — твердый раствор меди и марганца в алюминии; разбивается изотермами; вторичные выделения;

4 — химическое соединение $MnAl_4$; пунктирные изотермы; третичные выделения;

6 — химическое соединение $MnAl_6$;

a — α(Cu — Mn);

C — химическое соединение $CuAl_2$;

L — жидкость.

Порядок кристаллизации фаз указывается порядком расположения символов слева направо. В надписях по длине каждой изотермы первая цифра или буква обозначает выделяющуюся фазу, вторая — температуру.

Как видно из рис. 28, имеются три основные вторичные области, примыкающие к первичной области *ABCKH* (сравни рис. 27). Они разделяются линиями *NK*, *NM* и *NQ*. Линия *NQ* продолжается направо (вне участка рисунка) до точки тройной эвтектики *T*. Кроме

того, остается небольшая, но единственная однофазная область твердого раствора меди и марганца в алюминии — область *AMNP*. В области *PNKH* вторичными выделениями являются Al — $MnAl_6$ (где под Al разумеется твердый раствор меди и марганца в алюминии). Эта область

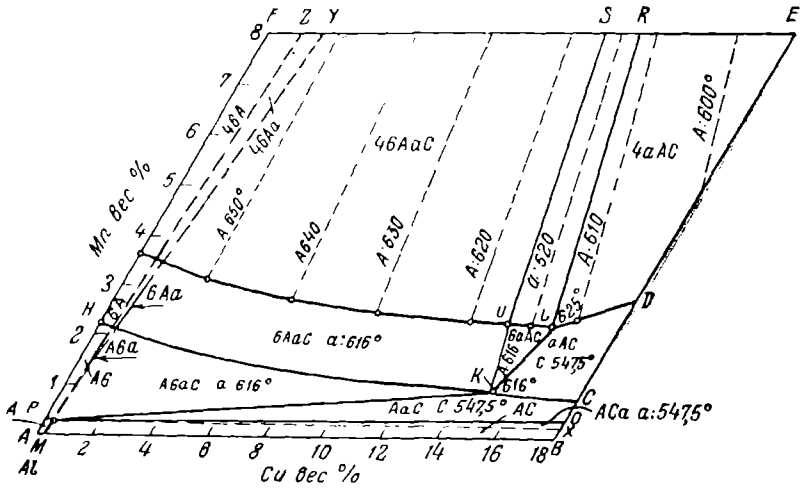


Рис. 28. Проекция поверхностей вторичных выделений алюминиевого угла системы алюминий — марганец — медь.
По данным 1947 г. [140]. Сплавы охлаждались медленно

промежуточно может быть разделена на три вспомогательные области. Если содержание меди очень небольшое, как в сплавах, лежащих влево от линии *NZ* (рис. 29), то затвердевание будет заканчиваться выделением

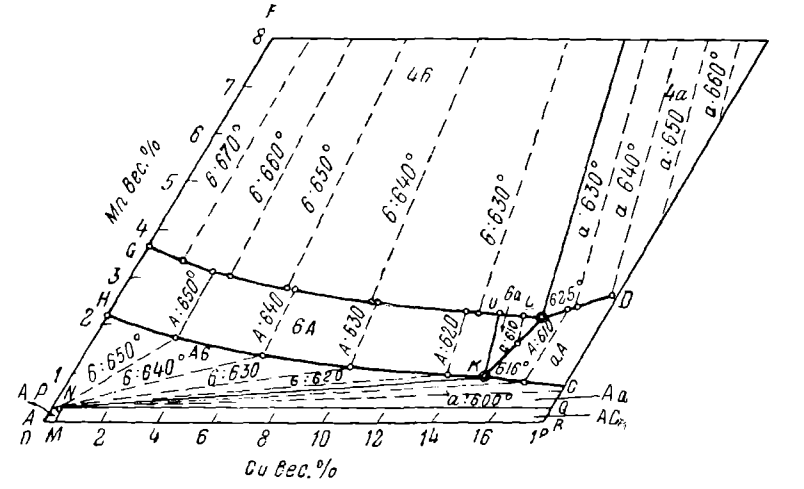


Рис. 29. Проекция поверхностей третичных и более поздних выделений алюминиевого угла системы алюминий — медь — марганец.
По данным 1947 г. [140]. Сплавы охлаждались медленно

двойной эвтектики $MnAl_6$ — Al. Если же содержание меди выше, т. е., если сплавы по составу располагаются между *NZ* и *NV*, то вторичные выделения Al — $MnAl_6$ будут кристаллизоваться до тех пор, пока температура не упадет до 616°. В этой точке (*K*) имеет место перитектическая реакция, в результате которой образуется

α(Cu — Mn). Реакция часто проходит не до конца, в связи с чем в сплавах наблюдается иногда остаточное количество $MnAl_6$. Кристаллизация продолжается с выделением сложного комплекса Al — α(Cu — Mn). В случае же составов сплавов, лежащих во вспомогательной области, обозначенной *A6aC* (рис. 29) кристаллизация продолжается до тех пор, пока температура не упадет до температуры затвердевания тройной эвтектики — до 547,5°.

В области *NQCK* вторичным выделением является двойной комплекс Al — α(Cu — Mn), кристаллизация же продолжается до тех пор, пока температура не достигнет температуры тройной эвтектики.

В области *MBQN* вторичным выделением является двойной комплекс Al $CuAl_2$. Если содержание марганца в сплавах небольшое (как в сплавах, лежащих ниже линии *NX*), то затвердевание заканчивается выделением двойной эвтектики Al — $CuAl_2$. Но если марганца содержится больше 0,2% по весу, то вторичное выделение продолжается до тех пор, пока температура не упадет до температуры затвердевания тройной эвтектики.

Область первично выделившегося химического соединения $MnAl_6$ (рис. 27) соединяется с двумя областями вторичного выделения линией *KU* (рис. 28). Связывающая линия совместима с вычисленным составом химического соединения $MnAl_6$ (25,35% Mn). Во всей области *HKUG* вторично выделяющейся фазой является твердый раствор меди и марганца в алюминии (фаза Al). Если содержание меди очень небольшое, то кристаллизация заканчивается выделением двойной эвтектики $MnAl_6$ — Al (вспомогательная область между линиями *HG* и *NZ*, рис. 29). При других концентрациях кристаллизация будет продолжаться по линии *HKCT* и процесс ее будет аналогичен отмеченному для сплавов области *PNKH*.

Сплавы, имеющие концентрации, очерченные треугольником *KLU*, в качестве вторичного выделения имеют фазу α(Cu — Mn), образующуюся как продукт перитектической реакции между $MnAl_6$ и жидкостью. Как обычно, в сплавах алюминиевых систем и эта перитектическая реакция не проходит до конца, а прекращается как только первично выделившаяся фаза $MnAl_6$ обволакивается продуктом реакции. При наступлении этого момента кристаллизационная точка, обозначающая состав оставшейся жидкой фазы, покидает линию *KL* и, двигаясь в области *CDLK*, достигает эвтектической линии в некоторой точке, правее точки *K*. Соединительные линии в этих областях совпали с данными Петри [130] и фаза α(Cu — Mn) определилась приблизительным составом 19% Cu, 24% Mn и остальное Al. Когда кристаллизационная точка достигает линии двойной эвтектики, начинает кристаллизоваться двойной сложный комплекс Al — α(Cu — Mn) и кристаллизация идет до тех пор, пока жидкая фаза не достигнет состава тройной эвтектики в точке *T*.

Из сплавов, ограниченных концентрационной площадью *KCDL*, первой кристаллизуется фаза α(Cu — Mn), второй — твердый раствор меди и марганца в алюминии (Al) вместе с α(Cu — Mn) и третьей $CuAl_2$ в составе тройной эвтектики [Al + α(Cu — Mn) + $CuAl_2$]. Область первичной кристаллизации *GLDEF*) (рис. 27) граничит с двумя областями вторичной кристаллизации (рис. 28, 29). Связующие линии этих областей совместимы с вычисленными составами сплавов, соответствующих чистым химическим соединениям $MnAl_4$ и $MnAl_6$ (для первого 33,72% Mn, остальное Al и для второго 25,35% Mn и осталь-

ное Al). В площади *GLRF* вторичным выделением является химическое соединение $MnAl_6$, которое образуется в результате перитектической реакции между $MnAl_4$ и жидкостью. Так как эта реакция редко проходит до конца, образующиеся сплавы почти постоянно содержат некоторое количество остаточного $MnAl_4$. Дальнейшая кристаллизация фаз проходит аналогично отмеченным для кристаллизации фаз ниже первичной $MnAl_6$ области.

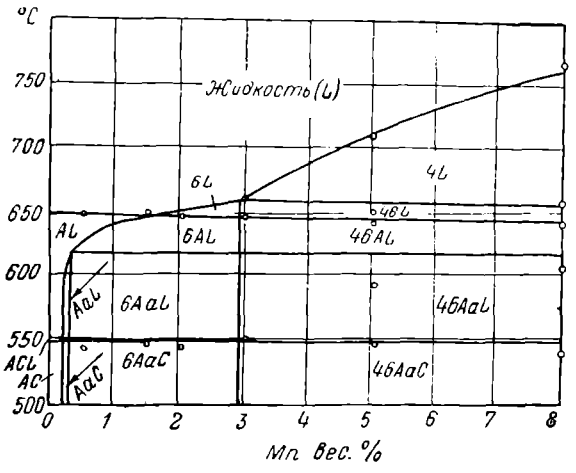


Рис. 30. Вертикальный разрез алюминиевого угла тройной диаграммы состояния системы алюминий — медь — марганец, параллельный стороне Al — Mn для серии сплавов с 4% Cu.

По данным 1947 г. [140]. Сплавы охлаждались медленно

В площади *GUSF* твердый раствор меди и марганца в алюминии (Al) кристаллизуется только в фазе третичного выделения. В площади же *ULRS* в фазе третичного выделения кристаллизуется α (Cu — Mn).

В области *LDER* вторичным выделением является химическое соединение α (Cu — Mn), образующееся в процессе перитектической реакции между $MnAl_4$, и жидкостью. Эта реакция также редко протекает до конца и образующиеся сплавы часто содержат некоторое количество остаточного $MnAl_4$. В фазе третичной кристаллизации выделяется твердый раствор меди и марганца в алюминии (Al). Вместе с тройной эвтектикой к сплавам добавляется в конце и фаза $CuAl_2$.

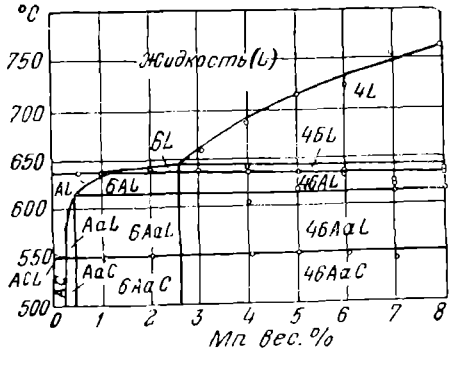


Рис. 31. Вертикальный разрез алюминиевого угла тройной диаграммы состояния системы алюминий—медь—марганец, параллельный стороне Al—Mn для серии сплавов с 8% Cu.

По данным 1947 г. [140]. Сплавы охлаждались медленно

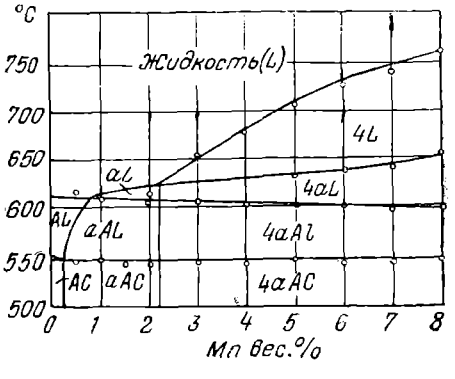


Рис. 32. Вертикальный разрез алюминиевого угла тройной диаграммы состояния системы алюминий — медь — марганец, параллельный стороне Al—Mn для серии сплавов с 16% Cu.

По данным 1947 г. [140]. Сплавы охлаждались медленно

Таким образом, говоря о присутствующих твердых фазах в сплавах алюминиевого угла диаграммы состояния алюминий — медь — марганец (рис. 29), можно заключить следующее: только площадь *AMNP* представляет собой выражение концентрации однофазных сплавов твердого раствора меди и марганца в алюминии (Al).

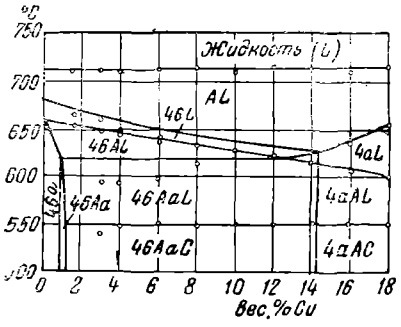


Рис. 33. Вертикальный разрез алюминиевого угла тройной диаграммы состояния системы алюминий — медь — марганец, параллельный стороне Al—Cu для серии сплавов с 5% Mn.

По данным 1947 г. [140]. Сплавы охлаждались медленно

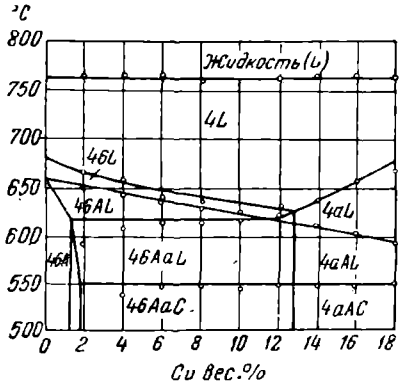


Рис. 34. Вертикальный разрез алюминиевого угла тройной диаграммы состояния системы алюминий — медь — марганец, параллельный стороне Al — Cu для серии сплавов с 8% Mn.

По данным 1947 г. [140]. Сплавы охлаждались медленно

Химическое соединение α(Cu — Mn), считавшееся ранее переменной фазой, но определенное теперь составом 19% Cu, 24% Mn и остальное Al, встречается во всех сплавах, лежащих справа от пунктирной линии *MNZ* и свыше пунктирной линии *PNX*.

Химическое соединение $CuAl_2$ обнаруживается во всех сплавах, расположенных справа от линии *MNY*

Перитектическая линия *GLD* отмечает нижний предел случаев присутствия химического соединения $MnAl_4$. И, наконец, химическое соединение $MnAl_6$ встречается во всех сплавах внутри контура *PNKLRF*.

Дей и Филиппс [140] опубликовали также шесть вертикальных разрезов алюминиевого угла диаграммы состояния алюминий — медь — марганец (рис. 30—35). Три из них (рис. 30—32) параллельны стороне Al — Mn — серии сплавов, содержащих 4,8 и 16% Cu, и три (рис. 33—35) — параллельны стороне Al — Cu — серии сплавов, содержащих 5,8 и 1,25% Mn. Все обозначения на рисунках идентичны приведенным на рис. 27, 28 и 29. Эти сечения характеризуют поэтапное образование, строение и состав сплавов. Наиболее детально это

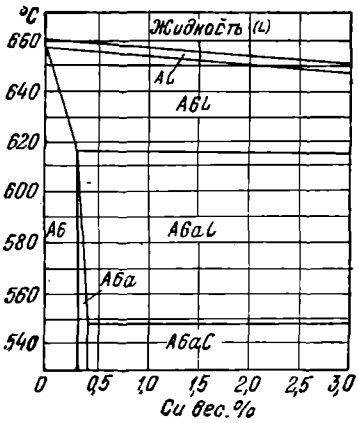


Рис. 35. Вертикальный разрез алюминиевого угла тройной диаграммы состояния системы алюминий — медь — марганец, параллельный стороне Al — Cu для серии сплавов с 1,25% Mn.

По данным 1947 г. [140]. Сплавы охлаждались медленно

рисуют разрезы рис. 30 и 35 (т. е. соответственно — серии сплавов с 4% Cu и 1,25% Mn).

Как видно из рис. 30, при небольшом содержании (до 0,2%) марганца в сплавах, содержащих 4% меди, не присутствует никакого марганецсодержащего соединения. При достижении содержания марганца 0,2% также незаметно никакого изменения в температуре линий жидкости и начала твердого состояния. Как только содержание мар-

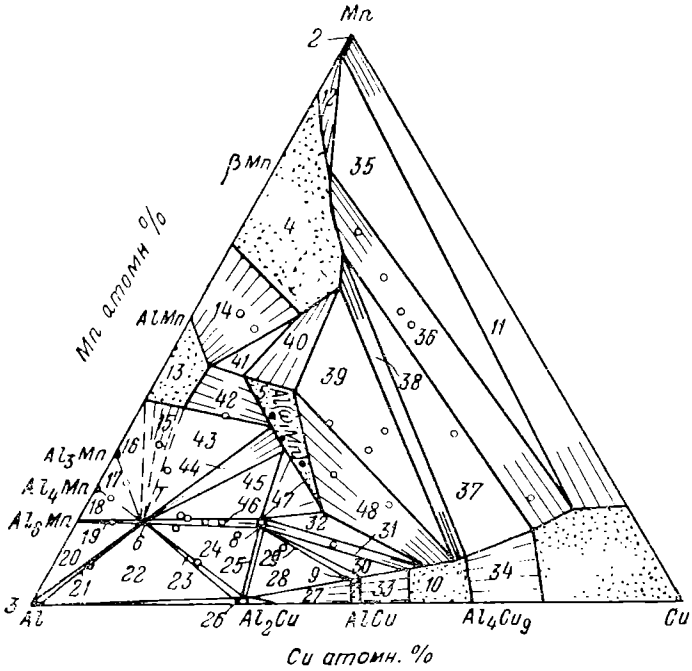


Рис. 36. Полная тройная диаграмма состояния системы алюминий — медь — марганец:

1 — твердый раствор Al и Mn в Cu; *2* — α-твердый раствор Cu и Al в Mn; *3* — твердый раствор Cu и Mn в Al; *4* — β-твердый раствор Cu и Al в Mn; *5* — тройная переменная фаза Al (Cu — Mn) с кристаллической решеткой, близкой к химическому соединению Al_2CuMn; *6* — химическое соединение *T*; *7* — химическое соединение Al_2Cu; *8* — химическое соединение $Al_{11}Cu_5Mn_3$; *9* — твердый раствор Mn в химическом соединении AlCu; *10* — твердый раствор Mn в химическом соединении Al_4Cu_9; *11* — α-твердый раствор Cu и Al в Mn + твердый раствор Al и Mn в Cu; *12* — α-твердый раствор Cu и Al в Mn + β-твердый раствор Cu и Al в Mn; *13* — твердый раствор Cu в химическом соединении Al — Mn; *14* — β-твердый раствор Cu и Al в Mn + твердый раствор Cu в химическом соединении AlMn; *15* — химическое соединение *T* + твердый раствор Cu в химическом соединении AlMn; *16* — Al_3Mn + AlMn + *T* (не твердо доказано); *17* — Al_4Mn + Al_3Mn + *T* (не твердо доказано); *18* — Al_6Mn + Al_4Mn + *T* (не твердо доказано); *19* — Al_6Mn + *T*; *20* — твердый раствор Cu и Mn в Al + Al_6Mn + *T*[1]; *21* — твердый раствор Cu и Mn в Al + *T*[1]; *22* — твердый раствор Cu и Mn в Al + *T* + Al_2Cu[1]; *23* — Al_2Cu + *T*; *24* — $Al_{11}Cu_5Mn_3$ + Al_2Cu + *T*; *25* — $Al_{11}Cu_5Mn_3$ + + Al_2Cu; *26* — твердый раствор Cu и Mn в Al + $CuAl_2$; *27* — $CuAl_2$ + твердый раствор марганца в химическом соединении AlCu; *28* — $Al_{11}Cu_5Mn_3$ + $CuAl_2$ + твердый раствор Mn в химическом соединении AlCu; *29* — $Al_{11}Cu_5Mn_3$ + твердый раствор Mn в химическом соединении AlCu; *30* — $Al_{11}Cu_5Mn_3$ + твердый раствор Mn в химическом соединении AlCu + твердый раствор Mn в химическом соединении Al_4Cu_9; *31* — $Al_{11}Cu_5Mn_3$ + твердый раствор Mn в химическом соединении Al_4Cu_9; *32* — $Al_{11}Cu_5Mn_3$ + Al (Cu, Mn) + + твердый раствор Mn в химическом соединении Al_4Cu_9; *33* — твердый раствор Mn в химическом соединении AlCu + твердый раствор Mn в химическом соединении Al_4Cu_9; *34* — твердый раствор Al и Mn в Cu + + твердый раствор Mn в химическом соединении Al_4Cu_9; *35* — α-твердый раствор Cu и Al в Mn + твердый раствор Al и Mn в Cu + β-твердый раствор Cu и Al в Mn; *36* — β-твердый раствор Cu и Al в Mn + + твердый раствор Al и Mn в Cu; *37* — β-твердый раствор Cu и Al в Mn + твердый раствор Al и Mn в Cu + твердый раствор Mn в химическом соединении Al_4Cu_9; *38* — β-твердый раствор Cu и Al в Mn + + твердый раствор Mn в химическом соединении Al_4Cu_9; *39* — β-твердый раствор Cu и Al в Mn + + твердый раствор Mn в химическом соединении Al_4Cu_9 + Al_2CuMn; *40* — β-твердый раствор Cu и Al в Mn + + Al_2CuMn; *41* — β-твердый раствор Cu и Al в Mn + твердый раствор Cu в химическом соединении AlMn + + Al_2CuMn; *42* — Al_2CuMn + твердый раствор Cu в химическом соединении AlMn; *43* — *T* + Al_2CuMn + + твердый раствор Cu в химическом соединении AlMn; *44* — *T* + + Al_2CuMn; *45* — *T* + Al_2CuMn + + $Al_{11}Cu_5Mn_3$; *46* — $Al_{11}Cu_5Mn_3$ + *T*; *47* — $Al_{11}Cu_5Mn_3$ + Al_2CuMn; *48* — Al_2CuMn + твердый раствор Cu в химическом соединении Al_4Cu_9.

[1] Более точные фазы левой части области приведены на рис. 29.

ганца достигнет 1,6% выделяется фаза $MnAl_6$ и в слитке может быть сегрегация.

В сплавах, содержащих 1,25% Mn (рис. 35), эффект от прибавления меди заключается в понижении температур линий жидкости и первичного выпадения кристаллов. Линия круто снижается до начала выделения α(Cu — Mn), затем еще более круто опускается до появления $CuAl_2$ в составе тройной эвтектики. Следовательно, повышенное содержание меди в сплавах с 1,25% Mn может повлечь за собой явление красноломкости. Первое появление медесодержащей фазы α(Cu — Mn) имеет место при содержании в сплаве Cu — 0,3%, а $CuAl_2$ — при содержании 0,4% Cu. Превышать эти содержания меди в алюминиевых сплавах с содержанием 1,25% Mn не рекомендуется, так как отжиг при высокой температуре может ослабить тенденцию к красноломкости, переведя медь в твердый раствор только за счет бывшего ранее неравновесного состояния.

В заключение Дей и Филиппс [140] подтверждают названную Литль, Рейнером и Юм-Розери [75] новую богатую алюминием метастабильную в условиях двойной системы Al — Mn фазу *G* (предполагающегося состава $MnAl_{11,8-13}$, но отмечают, что ее трудно было точно отличить от α(Cu — Mn). Работы, которые они продолжают над тройными сплавами алюминий — медь — марганец дают повод полагать, что эта фаза метастабильна также и в системе Al — Cu — Mn.

Подводя итог сказанному, надо бы привести общую сводную диаграмму равновесия тройной системы медь — марганец — алюминий, по состоянию ее исследования на сегодняшний день. Однако, принимая во внимание мелкий масштаб приведенных данных исследования Дей и Филиппса, уточняющих алюминиевый угол упомянутой системы, целесообразнее ограничиться приведением полной диаграммы состояния Cu — Mn — Al, на основании данных, опубликованных Гюртлером и Рассманом [135] в 1943 г. (рис. 36). Необходимо только на основании данных Дея и Филиппса, опубликованных в 1947 г., внести соответствующие коррективы в алюминиевом углу концентрационного треугольника этой диаграммы.

ЛИТЕРАТУРА

Алюминий — медь

1. Курдюмов Г. Общие закономерности фазовых превращений в эвтектойдных сплавах. Известия АН СССР. Химическая серия, 1936, вып. 2, стр. 271 — 283.
2. Гриднев В. и Курдюмов Г Превращения в эвтектойдных сплавах медь — алюминий. Журнал технической физики, 1936, т. VI, вып. 5, стр. 775 — 780.
3. Курдюмов Г и Стеллецкая Т. Новая метастабильная фаза в заэвтектойдных медно-алюминиевых сплавах. Рентгенография в применении к исследованию материалов. ОНТИ, 1936, стр. 254—258.
4. Трапезников А. К. О структуре $CuAl_2$. Рентгенография в применении к исследованию материалов. ОНТИ, 1936, стр. 119—122.
5. Гриднев В. и Курдюмов Г Микроструктурная характеристика метастабильных фаз медно-алюминиевых сплавов. Рентгенография в применении к исследованию материалов. ОНТИ, 1936, стр. 259 — 261.
6. Каминский Э. и Курдюмов Г. Влияние концентрации алюминия на температуру образования метастабильных фаз в эвтектойдных сплавах медь — алюминий. Рентгенография в применении к исследованию материалов. ОНТИ, 1936, стр. 261—264.
7. Гавранек В., Каминский Э. и Курдюмов Г. Влияние концентрации алюминия на температуру образования метастабильной фазы γ′ в заэвтектойдных сплавах медь — алюминий. Рентгенография в применении к исследованию материалов. ОНТИ, 1936, стр. 265—267.

8. Гриднев В. и Курдюмов Г Превращения в эвтектойдных сплавах медь — алюминий. Журнал технической физики, 1937, т. VII.
9. Курдюмов Г. и Мирецкий В. Превращения в эвтектойдных медно-алюминиевых сплавах. Журнал технической физики, 1938, т. VIII.
10. Захарова М. И. Растворимость в твердом состоянии при низких температурах кремния в алюминии, меди в алюминии и алюминия в магнии. Известия сектора физико-химического анализа АН СССР, 1938, № 10.
11. Гриднев В. К вопросу о механизме бездиффузионных мартенситных превращений. Металлург, 1938, № 9.
12. Курдюмов Г Мирецкий В., Стеллецкая Т. Превращения в эвтектойдных сплавах медь — алюминий. Журнал технической физики, 1938, т. VIII.
13. Грузин П. и Курдюмов Г. Превращения в эвтектойдных медно-алюминиевых сплавах. Журнал технической физики, 1940, т. X.
14. Курдюмов Г. и Мирецкий В. Превращения в эвтектойдных сплавах медь — алюминий. Журнал технической физики, 1940, т. X.
15. Конобеевский С. Т. Теория фазовых изменений Журнал экспериментальной физики, 1943, № 13.
16. Петров Д. А. и Берг Г. С. Исследование областей распространения твердых растворов магния и меди в алюминии. Журнал физической химии. АН СССР, 1946, т. XX, вып. 12.
17. Tazaki M. Kinzoku no Kenkyu, 1925, № 2.
18. Hisatsune Ch. Mem. Coll. Eng. Kyoto. Imp. Univ., 1934, № 8 (2).
19. Uno, Murakamy. Këgyë Kwagaku Zaschy, 1934, № 37.
20. Matsuyama K. Kinzoku no Kenkyu, 1934, № 11.
21. Aner H. und Gerlach W. Metallwirtschaft, 1935, № 14.
22. Wasserman G. und Wirts. Metallwirtschaft, 1935. № 14.
23. Ley. Zeitschr. Metallkunde, 1936, № 28.
24. Brey, Karudsers, Eier. Frans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1936, № 122.
25. Aner H. Zeitschr. Metallkunde, 1936, № 28.
26. Dowson A. T. Inst. Met., 1937, № 61.
27. Obinata I., Haiashy. Tetsu tu Hagane,. 1937, № 23.
28. Koch, Forschungsarb. Metallkunde und Rentgenmetallographie, 1937, № 24.
29. Boutillier A. Compt. rend. Acad, Scien., 1939, № 208.
30. Bradlay A., J. Goldschmidt, Lipson H. J. Inst. Met., 1938, № 63.
31. Preston G. D. Proc. Royal. Society, 1938.
32. Hume—Rothery W., Reynolds P., Raynor G. J. Inst. Met., 1940, № 66 (6).
33. Broniewski W., Jelnicki S., Skwara M. Comtes. Rendus Acad. Scien. 1938, № 207.
34. Samens. Metals. techn., 1940. № 7 (3).
35. Hume—Rothery W., Raynor G., Raynolds P., Packer H. J. Inst. Met., 1940, № 66.
36. Greninger A. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1939, № 133.
37. Hass und Hekker. Zeitschr. Metallkunde, 1929, s. 166.
38. Sachs G. u. Galer. Mitt. d. deutsch, Mat. Prüf. Aust. Sonderheft 10.
39. Braesko. Ann. Physik, 1920, № 14.
40. Rörig, Borchert. Zeitschr. Metallkunde, 1924, 29; 1932, s. 231.
41. Portevin, Chevenar. Rev. Met., 1930.
42. Fogel. Zeitschr. Anorg Chem., 1919, № 107.
43. Rushbrooke G. Proc. Phys. Soc., 1940, № 52 (293).
44. Broun, Fink, Hünter. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1941, № 143.
45. Хансен М. Структуры бинарных сплавов, т. 1, Металлургиздат, 1941.
46. Hanghton I. Bibliography of the litterature relating to constitutional diagrams of the alloys., 1942 № 1.
47. Knappwost A., Nowotky H. Zeitschr. Metallkunde, 1941, № 33.
48. Bollenrath F., Bungardt W. Zeitschr. Metallkunde, 1943, № 35 (8).
49. Raynor G,. Annotated Egnilibrium Diagrams, 1944, № 4. Inst. of Metals, Ldn.
50. Stribrig, Hume-Rothery W., Little K. J. Inst. Met., 1945, № 74.
51. Borelius G., Ström L. Arkiv Met,. Astronom, Physik, 1945, (A), № 32 (21).
52. Stanley Smith G. Chem. a Ind., 1946, № 33 (3).
53. Metals Handbook, 1948.
54. Ellwood E., Silcock I. J. Inst. Met., 1948, № 74.
55. Mack D. Metals Technol., 1947 № 14 (6).
56. Klier E., Grymko S. I. Metals., 1949, № 1 (9).

57. Ellwood E., Bagley K. J. Inst. Met. 1950, № 76 (6).
58. Юм-Розери В. Электроны и металлы, Металлургиздат, 1950.
59. Lord, James Osborn. Alloy Systems, 1949.

Алюминий — марганец

60. Бахметев Е. Ф. Рентгеноанализ структур интерметаллических гомогенных фаз в системах алюминий — марганец и магний — никель. Рентгенография в применении к исследованию материалов. ОНТИ, 1936.
61. Рогельберг И. Л. и Шпичинецкий Е. С. Термоэлектрический метод определения границы растворения марганца в алюминии. Заводская лаборатория. Металлургиздат, 1948, № 14 (10).
62. Шпичинецкий Е. С., Рогельберг И. Л. и Чутко. В. В. Граница растворимости марганца в алюминии. Металловедение цветных металлов и сплавов. Металлургиздат, 1950, вып. XII.
63. Шпичинецкий Е. С., Рогельберг И. Л. и Чутко В. В. О структуре и электрических свойствах неравновесных алюминиево-марганцевых сплавов. Металловедение цветных металлов и сплавов. Металлургиздат, 1950, вып. XII.
64. Wöhler F. u Michel F. Liebigf. Ann., 1860, № 115.
65. Köster und Bechthold. Zeitschr. Metallkunde, 1938, № 30.
66. Hoffmann W. Aluminium, 1938, № 20.
67. Fahrenhorst E., Hoffmann W. Metallwirtschaft, 1940, № 19.
68. Dean R. U. S. Bur. Mines. Rep. Invest, 1941. № 58.
69. Wolf H., Neunzig H. Aluminium, 1942, № 24 (4).
70. Phillips H. J. Inst. Met., 1943, № 69.
71. Batchers E., Hume-Rothery W. J. Inst. Met. 1945, № 71 (2).
72. Raynor G., Hume-Rothery W. J. Inst. Met., 1943. № 69.
73. Fournier. Publ. Sci. Techn. Ministére Air, 1945, № 185.
74. Raynor G., Phil. Mag., 1945, № 36 (VII).
75. Little K. Raynor G., Hume-Rothery W. J. Inst. Metals., 1946, № 73.
76. Raunor G., Little K. J. Inst. Met. 1945, № 71 (10).
77. Matchend, Skofield. J. Inst. Met., 1947, № 73.
78. About Mn Al_6. The letter to the Editor. J. Inst. Met., 1947, № 73.
79. Little K., Hume-Rothery W. J. Inst. Met., 1948, № 74.
80. Dudek M., Mahl H. Seeman H. Metall, 1948, № 5/6.
81. Beck P. Holzwarth M., Sperry P. Metals Technol., 1948, № 15.
82. Klemm W. Fiat Rev. German Sci, 1939—1946, Inorganic Chemistry, III, 1948.

Медь — марганец

83. Жемчужный С. Ф., Уразов Г. Г. и Риковсков А. Диаграмма состояния двойных медно-марганцевых сплавов. Журнал Русского физико-химического общества, 1906, т. 38.
84. Жемчужный С. Ф., Уразов Г. Г. и Риковсков А. Сплавы марганца с медью и никелем. Известия Политехнического института, 1907, № 8.
85. Вологдин С. Сплавы марганца с медью. Rev. Mèt., 1907, № 4.
86. Жемчужный С. Ф. и Петрашевич В. К. Электропроводность и твердость марганцево-медных сплавов. Известия Российской академии наук, 1917.
87. Погодин С. А. Дополнения к статье С. Ф. Жемчужного и В. К. Петрашевича. Известия сектора физико-химического анализа, 1940, № 13.
88. Жемчужный С. Ф., Погодин С. А. и Фикайзен. О сплавах высокого сопротивления. Известия института физико-химического анализа, 1924, № 2.
89. Жемчужный С. Ф. и Погодин С. А. Сплавы для электрических измерительных и нагревательных приборов, 1928.
90. Славинский М. П., Беляев А. П. и Сыромятников Р. Р. Исследования обрабатываемости медно-марганцевистых сплавов высокой электросопротивляемости. Металлург, 1932, № 7 (2).
91. Коренев Н. И. О сплавах марганца с медью. Известия сектора физико-химического анализа. 1938, № 11.
92. Менделев И. А., Орлова С. И. и Шпичинецкий Е. С. Электролитический марганец и его сплавы. Цветная металлургия, 1941, № 16 (2/3),
93. Bradley A. Phiel. Mag., 1925, № 50
94. Westgren A. Phragmen G. Zeitschr. Phys, 1925, № 33.
95. Ishiwara T. Isobe M. Kinzoku no Kenkyi, 1929, № 6
96. Ishiwara T. Wold Eng. Congress, 1929. Sci. Rep. Tôhoku Univ, 1930, № 19.
97. Sekito S. Zeitschr. Kristallographie, 1929, № 72.
98. Persson E. Zeitschr. Physik. Chemie, 1930, № 9, 1932, № 9.

99. Grube G., Ostreiche E., Winkler O. Zeitschr. Elektrochemie, 1939, № 45 (10).
100. Smith C. Metals Handbook, 1939.
101. Dean R. Anderson C. Moos, Cresop, Ambrase P. U. S. Burean of, Mines, 1941, № 3580.
102. Dean R., Anderson C., Jacobs J. Trans. Amer. Sos. Metals, 1941, № 29, 4.
103. Dean R., Anderson C. Trans. Amer. Soc. Merals, 1941, № 29, 3.
104. Dean R. Anderson C., Potter E. Trans Amer. Soc. Metals, 1941, № 29, 2
105. Dean R., Long J., Graham T., Potter E., Hayes E. Amer. Soc. Metals preprint, 1944, № 9.
106. Dean R., Potter E., Long I., Huber R. Amer. Soc. Metals preprint, 1944, № 10.
107. Dean R. Trans. Amer. Inst. Min. a Met. Eng., 1944, № 156.
108. Naylor B. U. S. Bur. Mines. Rep. Invest., 1945, № 3835.
109. Potter E., Lukens H. Metals Technol., 1946, № 13.

Медь — марганец — алюминий

110. Лившиц Е. М. К теории фазовых переходов второго рода. О химическом соединении Cu_2AlMn. Журнал экспериментальной теоретической физики, 1941, № 11 (2/3).
111. Heusler O., Stark, Gaupt. Ferch. d. deutcsh. phys. Ges., 1903, № 5.
112. Rosenhain W., Lantsbery. F. C. A. H., Proc. Inst. Mech. Eng., 1910, № 74.
113. Heusler O., Take. Trans. Faradey Soc., 1912, № 8.
114. Portevin, Le Chatelier. L'expliçation de la Metallographie, 1924,
115. Anderson R. L'explication de la Metallographie, 1924.
116. Krings W., Ostmann W. Zeitschr. Anorg. Chem., 1927, № 163.
117. Harang L. Zeitschr. Kristallographie, 1927, № 65.
118. Heusler O. Zeitschr. Anorg. Chemie, 1928, № 171.
119. Persson E. Naturwiss, 1928, № 16.
120. Moreet E. Compt. rand. Acad. Scien., 1929.
121. Persson E. Zeitschr. physik, 1929, № 54.
122. Obinata J. Mem. Riojen. Coll. Eng., 1931, № 3.
123. Valentiner S. Becker G. Physikal, Zeitschr., 1932, № 33.
124. Heusler O. Z. Elektrochem., 1933, № 39.
125. Sawamoto H. Suiyôkwai — Shi., 1933, № 8.
126. Bradlay A. Rogers I. Proc. Royal Soc., № 1934, № 144 (A).
127. Heusler O. Ann. Physik, 1934, № 19.
128. Valentiner S., Becker G. Zeitschr. Physik, 1935, № 93.
129. Фусс В. Металлография алюминия и его сплавов. ОНТИ, НКТП, 1937, стр. 173—187.
130. Petri H. Aluminium — Archiv, 1938, № 14.
131. Mondolfo L. Metallographie of Aluminium Alloys., 1943.
132. Phillips H. Varley P. J. Inst. Metals, 1943, № 69.
133. Hidnart P., Dickson G. J. Research. Nat. Bur. Stand., 1943, № 31 (2).
134. Cook. M., Alexander W. Trans Faradey Soc., 1943, № 39 (9/10).
135. Guertler W., Rassmann G. Metallwirtschaft, 1943, № 1—6.
136. Raynor G., J. Inst. Met., 1944, № 70.
137. Dean R., Long J. Graham T., Roberson A., Armantront C Metals Technol., 1946, № 13 (7).
138. Hume-Rothery W. J. Inst. Met., 1947, № 73.
139. Dean R., Long J., Graham T. Metals Techn., 1947, № 14.
140. Дау М., Phillips H. J. Irst. Met., 1947, № 74.
141. The Alloys of Copper, Manganese and Aluminium, Engineer, 1947, № 183.
142. Туркин В. Д. и Румянцев М. В. Структура и свойства цветных металлов. Металлургиздат, 1947.
143. Hames F., Eppelsheimer Д. Nature, 1948, № 162.
144. Pawlek F., Matting A. Fiat. Rev. german Sci,, 1939—1946: Non — Ferrous Metallurgg, 1948, № 9—16.
145. Heusler O. Zeitschr. Metallkunde, 1948, № 39 (11).
146. Coles B, Hume-Rothery W. Myers H. Proc. Roy. Soc., 1949, № 196.
147. Giesen K. Metall, 1949, № 3 (9/10).

Поступило
3 IV 1953 г.