

С. П. АЛИСОВА, П. Б. БУДБЕРГ

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ФАЗ ЛАВЕСА

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 29 XII 1972)

Метрика равновесной тройной диаграммы состояния, в том числе образованной переходными металлами, определяется в известной мере строением двойных систем, образующих тройную, и фазовыми диаграммами разрезов между соединениями. Большое число промежуточных фаз в системах переходных металлов имеют структуру фаз Лавеса.

Нами изучены структура фаз Лавеса, образованных металлами IV и Va групп с хромом, и их взаимодействие в объеме шести двойных, четы-

Таблица 1

Характеристики рассматриваемых фаз Лавеса

TiCr ₂	$\lambda_1; \lambda_2; \lambda_3$	AB ₂	Стр. тип
1,15	1,18	R_A/R_B	L_A/L_B
0	1400	$\Delta V/V_0, \%$	Т. пл., °C
15,36	-6,7	C_A^*	ΔH
12,3	—	C_B^*	ΔS
-2,67 } +4,7 }	2,43	поляриз. А, % } » В, % }	e/a

ZrCr ₂	$\lambda_1; \lambda_2; \lambda_3$	NbCr ₂	$\lambda_1; \lambda_2$
1,26	1,54	1,14	1,82
-0,89	1650	+1,1	1650
15,25	—	14,84	-5,07
11,59	—	11,82	-0,12
+2,44 } -0,95 }	2,21	-1,94 } +4,04 }	2,76

HfCr ₂	$\lambda_1; \lambda_2; \lambda_3$	TaCr ₂	$\lambda_1; \lambda_2; \lambda_3$
1,25	1,54	1,15	1,97
+0,85	1870	+1,3	2020
15,02	—	14,41	-6,60
11,57	—	11,5	-0,2
+2,3 } +1,59 }	2,46	+2,31 } +4,40 }	2,76

* λ_1 — MgZn₂; λ_2 — MgCu₂; λ_3 — MgNi₂.

рех тройных и четверной диаграммы на основе этих фаз как кристаллохимических индивидов ⁽¹⁾. Большой экспериментальный материал по структуре различных фаз Лавеса стал основой кристаллохимии этих соединений. Особенно это относится к тугоплавким соединениям, получение термохимических данных о которых экспериментально сложно. Результаты же именно термохимических исследований служат исходными данными для анализа природы химической связи в них. Экспериментальные исследования вообще по этой группе соединений продолжают иногда идти впереди теории количественной, хотя за последние годы список из 19 фаз с известными величинами энтальпии и энтропии, приведенный в книге М. Ю. Теслюка ⁽²⁾, может быть увеличен примерно втрое. Таким образом,

все большее число фаз Лавеса, расположенных по шкале Бивера ⁽³⁾, можно оценить относительно превалирования того или иного типа связи.

В табл. 1 расположены согласно положению А компонентов в периодической системе пять фаз Лавеса, образованных титаном, цирконием, гафнием, ниобием и танталом с хромом. В табл. 1 даны температуры образования фаз ($T_{пл}$, °C), отношения атомных радиусов компонентов (R_A/R_B), изменение их объема при образовании соединения ($\Delta V/V_0$),

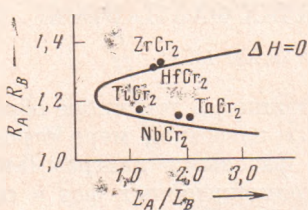


Рис. 1. Пределы существования фаз Лавеса в зависимости от отношения атомных радиусов и теплот сублимации компонентов

отношение теплот сублимации компонентов (L_A/L_B), величины теплот образования (ΔH , ккал/моль) и энтропии (ΔS , кал·мол⁻¹·град⁻¹), полученные экспериментально, электронная концентрация (e/a). В 1958 г. Кубашевский предложил оценивать стабильность металлических фаз в зависимости от теплот сублимации компонентов и увеличения в координации ⁽⁴⁾. Позднее эта концепция была им использована для определения типа диаграмм равновесия двойных систем ⁽⁵⁾. Эффективные координационные числа А- и В-компонентов (C_A^* и C_B^*) для рассматриваемых фаз мы рассчитывали, исходя из периодов решеток соединений. Порядок расположения перечисленных характеристик каждой фазы приведен в правой верхней клетке таблицы.

На основании известной тенденции, наблюдающейся у фаз Лавеса, к увеличению энтропии с возрастанием отношения атомных радиусов можно предположить, что величина энтропии образования $TiCr_2$ примерно равна энтропии $TaCr_2$ и $NbCr_2$ и меньше, чем у $ZrCr_2$ и $HfCr_2$. Отношение R_A/R_B , близкое к идеальному, предполагает у последних менее «распätанные» структуры, о чем говорит и малое изменение атомного объема компонентов при образовании фаз, подсчитанное из данных по периодам решетки λ_2 -структур. Эффективные координационные числа для этих фаз выше. Одновременно наблюдается сокращение межатомных расстояний в структуре фаз циркония и гафния с хромом, в то время как у соединений $NbCr_2$ и $TaCr_2$ «процент поляризации» А-компонентов отрицателен. Высокая доля направленной связи у $TiCr_2$, видимо, объясняет отсутствие изменения объема при кристаллизации фазы и высокие эффективные координационные числа А- и В-атомов. Наблюдать же корреляцию между значениями энтропии и теплоты образования у фаз Лавеса пока не удается. Согласно условной классификации ⁽³⁾, величина энтальпии образования $TiCr_2$, $NbCr_2$, $TaCr_2$ указывает на большую долю ковалентной связи в этих фазах, что согласуется с нашим расчетом величины поляризации В-атомов в соединениях. Для фаз $ZrCr_2$ и $HfCr_2$ зависимость $R_A/R_B - L_A/L_B$, предложенная Кубашевским ⁽⁴⁾, указывает на малую величину энтальпии, согласно положению точек для этих фаз вблизи рассчитанной кривой $\Delta H=0$ (рис. 1).

Таким образом, рассмотренные характеристики указывают на то, что изученные соединения типичные представители фаз Лавеса, реализующиеся при малых значениях энтальпии из расплава или при перекристаллизации твердого раствора, высокая координация атомов которых осуществляется преимущественно металлической связью с существенной долей ковалентной; возникновение дополнительных валентных связей в структуре обусловлено перекрыванием p^6 -оболочек атомов хрома наряду с коллективизацией валентных электронов как А-, так и В-компонентов ⁽⁶⁾. Низкая же величина энтропии обуславливает вялость полиморфных переходов, чем и объясняются разногласия в литературе относительно чередования структурных типов с температурой, а также температуры полиморфных превращений, что приводит к различному толкованию диаграмм состояния соответствующих двойных систем.

зультаты электронно-микроскопического исследования фазы TiCr_2 ⁽⁹⁾. Полиэдры соединения после охлаждения сплава с литого состояния до комнатной температуры содержат большое число дефектов упаковки, которые являются местами зарождения устойчивой при низких температурах фазы λ_2 . Рентгеновским методом показано, что переход $\lambda_1 \rightarrow \lambda_2$ идет через промежуточную стадию λ_3 . Этот факт нашел подтверждение в работах киевских исследователей, установивших температурную область λ_3 фазы у фаз ZrCr_2 и HfCr_2 стехиометрического состава ⁽¹⁰⁾. В работе ⁽¹¹⁾ показано, что переход структурных типов фаз Лавеса в зависимости от электронной концентрации проходит через многослойные структуры 6-, 8-, 9 и 10-слоев отвечает двухфазным состояниям $\text{MgNi}_2 - \text{MgCu}_2$ к 400°). Видимо, эти многопромежуточные состояния существуют и в других системах. Очевидно, в них также удастся установить закономерности.

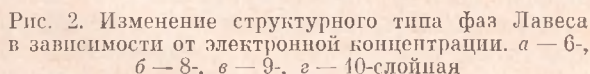


Рис. 2. Изменение структурного типа фаз Лавеса в зависимости от электронной концентрации. а — 6-, б — 8-, в — 9-, г — 10-слойная

Поступило
15 XII 1972

¹ С. П. Алисова, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1970. ² М. Ю. Теслюк. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса, «Наука», 1969. ³ P. M. Robinson, M. B. Bever, *Intermetallic Compounds*, N. Y., 1967. ⁴ O. Kubaschewski, *Nat. Phys. Lab. Symposium* № 9, 59, Paper 3C, London, 1959. ⁵ О. Кубашевский, *Сборн. Устойчивость фаз в металлах и сплавах*, М., 1970, стр. 110. ⁶ В. К. Григорович, *Жаропрочность и диаграммы состояния*, 1969. ⁷ J. B. Friauf, *Phys. Rev.*, **29**, 34 (1927). ⁸ Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля, *ДАН*, **206**, № 4, 848 (1972). ⁹ C. W. Allen, P. Delavignette, S. Amelinckx, *Phys. Status Solidi (a)*, **9**, № 1, 237 (1972). ¹⁰ В. В. Петьков, Автореф. кандидатской диссертации, Киев, 1972. ¹¹ Y. Komura, M. Miratai et al., *Acta crystallogr.*, **B28**, № 3, 976 (1972).