

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	полияriz. A, % } » B, % }	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

* $\lambda_1 = \text{MgZn}_2$; $\lambda_2 = \text{MgCu}_2$; $\lambda_3 = \text{MgNi}_2$.

рех тройных и четверной диаграммы на основе этих фаз как кристаллохимических идивидов (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 энталпии 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 tantalом с хромом. В табл. 1 даны температуры образования фаз ($T_{\text{пл}}$, °C), отношения атомных радиусов компонентов (R_A / R_B), изменение их объема при образовании соединения ($\Delta V / V_0$),

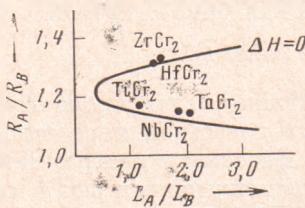


Рис. 1. Пределы существования фаз Лавеса в зависимости от отношения атомных радиусов и теплот сублимации компонентов

степик 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 «расшатанные» 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.

Первые работы по исследованию структурных типов MgX_2 относятся к 1927 г. (7). С тех пор обнаружено большое число ранее неизвестных фаз, прогнозируются новые (8). В последнее время появились работы по исследованию механизма перехода от одного родственного структурного типа к другому. Интересны результаты 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-слойные. Положение их концентрационных интервалов отвечает двухфазным областям $\lambda_3 + \lambda_1$ и $\lambda_3 + \lambda_2$ на диаграммах состояния $MgNi_2 - MgCu_2$ и $MgCu_2 - MgZn_2$, (рис. 2, схема отнесена к 40°). Видимо, эти многослойные структуры следует рассматривать как промежуточные состояния при переходе от одной кристаллической структуры к другой. Очевидно, при исследовании систем переходных металлов их также удастся установить, в том числе при полиморфных превращениях.

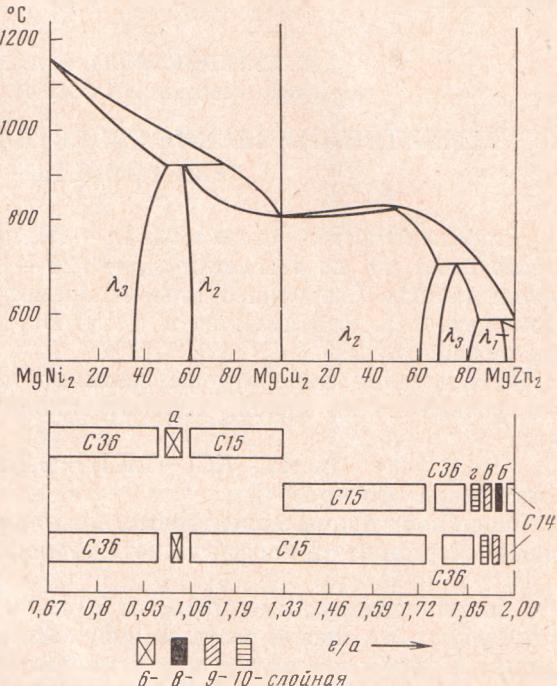


Рис. 2. Изменение структурного типа фаз Лавеса в зависимости от электронной концентрации. а — 6-, б — 8-, в — 9-, г — 10-слойная

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 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. Beever, *Intermetallic Compounds*, N. Y., 1967.
- ⁴ О. Кубашевский, Nat. Phys. Lab. Symposium № 9, 59, Paper 3C, London, 1959.
- ⁵ О. Кубашевский, Сборн. Устойчивость фаз в металлах и сплавах, М., 1970, стр. 410.
- ⁶ В. К. Григорович, Жаропрочность и диаграммы состояния, 1969.
- ⁷ J. B. Friauf, Phys. Rev., 29, 34 (1927).
- ⁸ Е. М. Савицкий, В. Б. Грибулья, ДАН, 206, № 4, 848 (1972).
- ⁹ C. W. Allen, P. Delavignette, S. Amelinckx, Phys. Status Solidi (a), 9, № 1, 237 (1972).
- ¹⁰ В. В. Петров, Автореф. кандидатской диссертации, Киев, 1972.
- ¹¹ Y. Komura, M. Miratai et al., Acta crystallogr., B28, № 3, 976 (1972).