

УДК 669.01.018+51:155.001.57

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Е. М. САВИЦКИЙ, В. Б. ГРИБУЛЯ

**ПРОГНОЗ ДВОЙНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ
ТИПА CaCu_5 ПРИ ПОМОЩИ ЭВМ**

Одной из важнейших проблем физико-химического анализа металлических систем является получение знаний о существовании и возможности синтеза новых кристаллических фаз. Длительное изучение корреляций образования фаз с характеристиками взаимодействующих атомов — соотношение атомных радиусов, электроотрицательностей компонентов, валентностей, ионных радиусов и др. — позволило установить определенные пределы изменения этих величин для некоторых фаз. Например, Лавесом были указаны ожидаемые соотношения атомных радиусов для некоторых плотноупакованных структур, равные 1,225. Однако, как показывает опыт, трудно установить пределы изменения этих соотношений в реальных сплавах. Если соотношение является идеальным, то это не является гарантией существования фазы. С другой стороны, если величина отношения отличается хотя бы на 0,1 от эмпирически установленных пределов, то также нельзя ответить на вопрос, будет образовываться фаза или нет.

Основываясь на представлениях о том, что взаимодействие определяется прежде всего природой атомов, т. е. имеет значение атомный номер химического элемента, который определяет окружение ядра, был осуществлен первый опыт обучения ЭВМ прогнозу возможных композиций со структурой фаз Лавеса (1, 2). Принимается, что, каковы бы ни были условия синтеза, способность атомов к образованию кристаллической решетки того или иного типа определяется прежде всего электронно-ионным строением самих атомов. Внешние условия обуславливают область устойчивости фазы.

В данной работе сделан прогноз существования фазы типа CaCu_5 , родственной фазам Лавеса, при использовании методов обучения ЭВМ по данным об электронном строении атомов компонентов. Существенную трудность, в отличие от фаз Лавеса состава A_2B (1), составляет сравнительная малочисленность прогнозируемых фаз. Всего к настоящему времени известно не более 100 фаз типа CaCu_5 . Количество обучающих примеров для ЭВМ равно $\frac{38}{49}$, где числитель — количество примеров наличия, знаменатель — отсутствия фазы в экспериментально изученных системах. Принципы обучения описаны ранее (2).

Ниже приводится полученная нами таблица (табл. 1) прогноза двойных кристаллических фаз типа CaCu_5 в твердом состоянии. По горизонтальной и вертикальной шкалам располагаются атомные номера химических элементов. Для удобства вертикальная шкала указана дважды: слева и справа. В соответствии со стехиометрической формулой A_5B вертикальная шкала соответствует компоненту А, а горизонтальная — компоненту В. Знаки плюс и минус, встречающиеся на поле таблицы, относятся к обучающим примерам соответственно наличия и отсутствия фазы в данной системе А—В. Например, на пересечении строки 47 и столбца 48 знак минус указывает на отсутствие фазы с рассматриваемой структурой при составе Ag_5Cd по экспериментальным данным. Цифра 1 означает, что ЭВМ прогнозирует возможность образования фазы типа CaCu_5 между данными двумя химическими элементами, 2 означает отсутствие соединения по данным прогноза. Знаки 3 и 0 указывают на неопределенность ответа ЭВМ, которая может быть

Прогноз кристаллических

	A	B					
		20 1234567890	30 1234567890	40 1234567890	50 1234567890	60 1234567890	
II	3	2222222222	1122232222	2222222-01	2222222222	2222220222	
	4	2222222222	+1222222222	2222222220+	2222222222	2222220222	
IV	19	2222222222	0022222222	2222222200	2222222222	2222222222	
	20	2222222222	0022222222	2222222200	2222222222	222222-222	
	21	2222222222	002200022	2222222200	0220022222	2222220002	
	22	2222222222	0 02200000	2222222200	0220000022	2222220002	
	23	2222222222	00 2200002	2222222200	0220000222	2222220000	
	24	2222222222	122 232122	2222222212	3220222222	222221222	
	25	21-222221	1221 10102	22222221+2	1100110222	222211111	
	26	2222222222	11022 0022	22222222+1	1221022222	222221112	
	27	20222223+	100110 011	3232322010	0111000032	3232311+11	
	28	102322231+	1111201 -2	2132211011	0121032221	32211111+1	
V	29	0022222200	12022101 2	2020200012	-220022220	20202-1++	
	30	0122222201	102222202	22222201+0	2220222222	222231+11	
	37	2222222222	2222222222	222222 200	2222222222	222221333	
	38	2222222222	2222222222	2222222 00	2222222222	222221332	
	39	2222222222	2222222222	22222222 0	0220022222	222221112	
	40	2222222222	2222222222	2222222220	0220000022	2222321113	
	41	2222222222	33222222-2	2222222211	221022222	222221112	
	42	2222222222	3222222322	2222222212	2 20222222	222221322	
	43	2122222221	1223232122	22222222112	01 0110222	222311111	
	44	0210301222	3222323222	3222320210	031 000032	2232131113	
VI	45	0020202022	3332232322	222220041	0001 22222	2222111111	
	46	0022222222	1222222222	22-2221+10	22200 2222	2222111111	
	47	0020202022	1222232122	222221+12	222002 -22	22221+1111	
	48	0122222223	1222222222	222221110	2220222-2	2222111111	
	61	2222222222	1120022222	2222222211	1002222222	222221222	
	62	2222222222	0022222222	2222222200	0222222222	222220222	
	63	2222222222	0130022222	2222222201	0003222222	222220332	
	64	0022222200	0002200022	2222220000	0220022222	2222000000	
	65	2222222222	1122222222	2222222211	1223222222	222221222	
	66	2222222222	0222222222	2222222202	0222222222	222220222	
	67	3223322332	0131222222	23323233201	0121232223	3223320332	
	68	2222222222	0222222322	2222222202	2222222222	222220222	
	71	0022222200	0110001002	2222220001	0001000222	2222000110	
	72	2222222232	1112311111	2222223211	1231111122	222321113	
	73	2222222233	1113311113	222222311	1331111322	222331111	
	74	2222222222	1113311122	222222241	1334122222	222221112	
	75	212222231	1331111112	222223113	1111111222	222311111	
	76	2222222222	1113311123	222222211	1331132322	222221112	
	77	2232323231	1111111111	3232323111	1111111132	3232311111	
	78	220202021+	1312211112	2020201113	1221111220	202011+111	
	79	-220202011	1312211132	202020+113	3221133220	2020111111	
	80	2322222211	1132233122	2222221111	2221332222	2222111111	
VII	91	2222222222	3122222222	2222222231	3222222222	222221002	
	92	0022222222	2222222222	2222222222	2222222222	2222000100	
	93	0022222222	2332223222	2222222223	2223222222	2222000110	
	94	2222222222	2222222222	2222222222	2222222222	222220222	
	95	2222222222	2322222222	2222222223	2222222222	222220332	
	99	3223322322	2123222222	2332232221	2323222223	3223320332	
	103	0022222222	2332223222	2222222223	2222222222	2222000110	

Таблица 1

фаз типа CaCu₅

В					А	
70 1234567890	80 1234567890	90 1234567890	100 1234567890	1234		
2220222222	0122222222	2222222200	0202200022	2200	3	
2222222222	2+222222-2	2222222200	0202222022	2220	4	
3222322222	2222222222	2222222211	1111111112	1110	19	
3222222222	2222222222	2222222211	1111111112	1130	20	
0002000200	0222222222	3232323311	1111133111	1110	21	
0000000200	0222222222	3121311311	1111111113	1110	22	
0000000200	0222222222	2131211111	1111111111	1110	23	
3232233222	2222222222	2222222213	1111111113	1112	24	
1-++1++11	1222232222	2332231111	1111111111	1112	25	
11131+1311	1123222222	133213321+	1111111111	1111	26	
111+1+1+11	1222323222	1311121111	1111111111	1110	27	
111+1+1+1+	1132223222	3111311111	1111111111	1111	28	
13+1+11201	1222232222	2121211111	1111111112	1112	29	
11111+1211	1-22222222	2122211111+	1111111112	1110	30	
3331333233	1022222222	2222222222	2222222222	2220	37	
3332333233	2022222222	2222222222	2222222222	2220	38	
1112111311	1000200222	2222222222	2222222222	2220	39	
1111111211	1000200000	22-2222222	2222222222	2220	40	
1112111211	1100200222	2222222333	2223222322	2321	41	
1313311233	3220232222	222222232	3232222322	2222	42	
1111111111	1220010002	2222222112	1111111111	1112	43	
1111111111	1000101000	3222323232	3333232322	2330	44	
1111111111	1110001022	222222233	3133233322	2331	45	
1111111211	1002200222	2222222112	1113311132	2310	46	
1111111211	1202210022	2222222112	1112111112	2312	47	
1111111211	1022222222	2222222312	1111111112	1110	48	
122212232	0121022222	222222231	2123222322	2221	61	
2 20222222	002022222	222222222	222222222	2220	62	
23 0232223	0130022022	222222223	2322222222	2221	63	
000 000200	0000200222	222222222	222222222	2220	64	
2122 12233	012122222	222222211	2121222122	2221	65	
22202 2222	0220222022	222222222	222222222	2222	66	
212123 321	0130222222	222222221	232323222	2321	67	
3232223 22	2220222222	222222222	323222222	2222	68	
0100010001	110001002	222222223	232322222	2321	71	
1111111211	1 22222222	222222200	0000002002	0000	72	
1111111311	12 2222222	222222200	0000000002	0000	73	
1112111311	122 22222	222222200	0000022002	0000	74	
1111111111	1-22 22222	2222222112	1111111111	1112	75	
1111111311	11222 2222	222222211	111032102	1111	76	
1111111111	122222 222	3232322010	1110111101	0110	77	
1311111211	1222222 22	2020200012	1112111112	0012	78	
1111111211	1-222222 2	2020200012	1113111112	0112	79	
1111111211	122222222	2222220110	1111111112	1110	80	
0102010010	0123222222	222222211	101022100	1001	91	
0000010200	0222222222	2222220000	0 00000002	0000	92	
0100010001	0332223222	2222220001	01 1000000	0101	93	
2220222222	0222222222	222222200	000 202022	2200	94	
2320232223	0322222222	222222201	0103 00022	2301	95	
2121232321	0122222222	2332233201	01012100 3	2101	99	
0100010001	0332223222	2222220001	0101000000	01 1	103	

связана с неполнотой исходных данных. Римской цифрой указан номер периода.

Всего в таблице с помощью ЭВМ по нашей методике прогнозируется 1063 двойных фаз со структурой CaCu_5 . Сюда необходимо добавить еще 38 реальных примеров существующих фаз данного типа, использованных для обучения ЭВМ. Таким образом, общее количество возможных химических соединений типа CaCu_5 по табл. 1 составляет 1101, т. е. на целый порядок больше числа экспериментально установленных соединений (фаз). Наибольшее количество прогнозируемых фаз приходится на редкоземельные и трансуранные элементы (в качестве компонентов B), а также d-элементы IV, V, VI периодов (в качестве компонентов A). С увеличением номера периода начало ряда этих элементов смещается влево — от VI группы IV периода к IV группе VI периода. Сравнивая данные прогноза с экспериментом, можно сказать, что активность в отношении образования фазы типа CaCu_5 компонентами A возрастает с заполнением d-оболочки атомов элементов.

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

Поступило
14 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля, ДАН, 206, № 4 (1972). ² Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля, ВИНИТИ, Деп. № 4658-72, 1972.