

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 $\text{CaCu}_2$ 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 (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). 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  $\text{CaCu}_2$ , родственной фазам Лавеса, при использовании методов обучения ЭВМ по данным об электронном строении атомов компонентов. Существенную трудность, в отличие от фаз Лавеса состава  $\text{A}_2\text{B}$  (<sup>1</sup>), составляет сравнительная малочисленность прогнозируемых фаз. Всего к настоящему времени известно не более 100 фаз типа  $\text{CaCu}_2$ . Количество обучающих примеров для ЭВМ равно  $38/49$ , где числитель — количество примеров наличия, знаменатель — отсутствия фазы в экспериментально изученных системах. Принципы обучения описаны ранее (<sup>2</sup>).

Ниже приводится полученная нами таблица (табл. 1) прогноза двойных кристаллических фаз типа  $\text{CaCu}_2$  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  $\text{A}_2\text{B}$  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  $\text{Ag}_2\text{Cd}$  по экспериментальным данным. Цифра 1 означает, что ЭВМ прогнозирует возможность образования фазы типа  $\text{CaCu}_2$  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	222222222	1122232222	222222-01	222222222	2222220222
	4	222222222	+12222222	22222220+	222222222	2222220222
IV	19	222222222	002222222	222222200	222222222	222222222
	20	222222222	002222222	222222200	222222222	222222-222
	21	222222222	002200022	222222200	022002222	2222220002
	22	222222222	0 02200000	222222200	022000002	2222220002
	23	222222222	00 2200002	222222200	022000022	2222220000
	24	222222222	122 232122	222222212	322022222	2222221222
	25	21-222221	1221 10102	22222221+2	110011022	2222211111
	26	222222222	11022 0022	22222222+1	122102222	2222221112
	27	202222223+	100110 011	3232322010	0111000032	3232311+11
	28	102322231+	1111201 -2	2132211011	0121032221	32211111+1
	29	002222200	12022101 2	2020200012	-220022220	20202-+1++
V	30	012222201	102222202	22222201+0	222022222	22222231+11
	37	222222222	222222222	222222 200	222222222	2222221333
	38	222222222	222222222	2222222 00	222222222	2222221332
	39	222222222	222222222	2222222 0	022002222	2222221112
	40	222222222	222222222	2222222220	022000002	2222321113
	41	222222222	3322222-2	222222211	221022222	2222221112
	42	222222222	3222222322	222222212	2 2022222	2222221322
	43	212222221	1223232122	222222212	01 0110222	2222311111
	44	0210301222	3222323222	3222320210	031 000032	2232131113
	45	0020202022	3332223222	2222220011	0001 22222	2222111111
	46	0022222222	1222222222	22-2221+10	22200 2222	2222111111
VI	47	0020202022	1222232122	2222221+12	222002 -22	22221+1111
	48	012222223	122222222	2222221110	2220222-2	2222111111
	61	222222222	1120022222	2222222211	100222222	2222221222
	62	222222222	0022222222	2222222200	022222222	2222220222
	63	222222222	0130022222	2222222201	000322222	2222220332
	64	0022222200	0002200022	2222220000	022000222	2222000000
	65	222222222	1122222222	2222222211	122322222	2222221222
	66	222222222	0222222222	2222222202	022222222	2222220222
	67	3223322332	0131222222	2332233201	0121232223	3223320332
	68	222222222	0222222322	2222222202	222222222	2222220222
	71	0022222200	0110001002	2222220001	0001000222	2222000110
VII	72	2222222232	1112311111	2222223211	1231111122	2222321113
	73	2222222233	1113311113	2222223311	1331111322	2222331111
	74	2222222222	1113311122	2222222211	1331122222	2222221112
	75	2122222231	1331111112	2222223113	1111111222	2222311111
	76	2222222222	1113311123	2222222211	1331132322	2222221112
	77	2232323231	1111111111	3232323111	1111111132	3232311111
	78	222020201+	1312211112	2020201113	1221111220	202011+111
	79	-220202011	1312211132	202020+113	3221133220	2020111111
	80	2322222211	1132233122	2222221111	2221133222	2222111111
	91	2222222222	3122222222	2222222231	3222222222	2222221002
	92	0022222222	2222222222	2222222222	2222222222	2222000100
103	93	0022222222	2332223222	2222222223	2223222222	2222000110
	94	2222222222	2222222222	2222222222	2222222222	2222220222
	95	2222222222	2322222222	2222222223	2222222222	2222220332
	99	3223322322	2123222222	2332232221	2323222223	3223320332
	103	0022222222	2332223222	2222222223	2223222222	2222000110

Таблица 1

фаз типа CaCu<sub>2</sub>

В					А
70 1234567890	80 1234567890	90 1234567890	100 1234567890	1234	
2220222222	0122222222	2222222200	0202200022	2200	3
2222222222	2+22222-2	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+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	212221111+	1111111112	1110	30
3331333233	1022222222	2222222222	2222222222	2220	37
3333233233	2022222222	2222222222	2222222222	2220	38
1112111311	1000200222	2222222222	2222222222	2220	39
1111111211	1000200000	22-2222222	2222222222	2220	40
1112111211	1100200222	2222222233	2223222322	2321	41
1313311233	3220232222	2222222232	3232222322	2222	42
1111111111	1220010002	2222222112	1111111111	1112	43
1111111111	1000101000	3222323232	3333232322	2330	44
1111111111	1110001022	2222222233	3133233322	2331	45
1111111211	1002200222	2222222212	1113311132	2310	46
1111111211	1202210022	2222222212	1112111112	2312	47
1111111211	1022222222	2222222312	1111111112	1110	48
122212232	0121022222	2222222231	2123222322	2221	61
2 20222222	0020222022	2222222222	2222222222	2220	62
23 0232223	0130022022	2222222223	2322222222	2221	63
000 000200	0000200222	2222222222	2222222222	2220	64
2122 12233	0121222222	2222222211	2121222122	2221	65
22202 2222	0220222022	2222222222	2222222222	2222	66
212123 321	0130222222	2222222221	2323232222	2321	67
3232223 22	2220222222	2222222222	3232222222	2222	68
0100010001	1100010002	2222222223	2323222222	2321	71
1111111211	1 22222222	2222222200	0000002002	0000	72
1111111311	12 2222222	2222222200	0000000002	0000	73
1112111311	122 222222	2222222200	0000022002	0000	74
1111111111	1-22 22222	2222222112	1111111111	1112	75
1111111311	11222 2222	2222222211	1111032102	1111	76
1111111111	122222 222	3232322010	1111011101	0110	77
1311111211	1222222 22	2020200012	1112111112	0012	78
1111111211	1-222222 2	2020200012	1113111112	0112	79
1111111211	1222222222	2222220110	1111111112	1110	80
0102010010	0123222222	2222222211	101022100	1001	91
0000010200	0222222222	2222220000	0 00000002	0000	92
0100010001	0332223222	2222220001	01 1000000	0101	93
2220222222	0222222222	2222222200	000 202022	2200	94
2320232223	0322222222	2222222201	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  $\text{CaCu}_2$ . Сюда необходимо добавить еще 38 реальных примеров существующих фаз данного типа, использованных для обучения ЭВМ. Таким образом, общее количество возможных химических соединений типа  $\text{CaCu}_2$  по табл. 1 составляет 1101, т. е. на целый порядок больше числа экспериментально установленных соединений (фаз). Наибольшее количество прогнозируемых фаз приходится на редкоземельные и трансурановые элементы (в качестве компонентов В), а также  $d$ -элементы IV, V, VI периодов (в качестве компонентов А). 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  $\text{CaCu}_2$  компонентами А возрастает с заполнением  $d$ -оболочки атомов элементов.

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

Поступило  
14 IX 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля, ДАН, 206, № 4 (1972). <sup>2</sup> Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля, ВИНТИ, Деп. № 4658-72, 1972.