

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

## ПРОГНОЗ ДВОЙНЫХ СИГМА-ФАЗ ПРИ ПОМОЩИ ЭВМ

Проблема создания новых металлических материалов с заданными и варьируемыми свойствами неразрешима без синтеза носителей этих свойств — металлических фаз, химических соединений. Кристаллическое строение металлических соединений существенным образом определяет их свойства, с ним связаны топология и параметры поверхности Ферми. Образование фазы в системе и область ее устойчивости являются важнейшими ориентирами для всех дальнейших работ и технологических изысканий материалов.

Решение практических задач по созданию новых жаропрочных, магнитных, сверхпроводящих, эмиссионных и др. сплавов требует предсказаний существования определенных фаз в конкретных физико-химических системах. В связи с этим избранное нами направление работы, в основе которого лежит представление об определяющем для свойств сплава значении электронного строения атомов и моделирование на ЭВМ логических процедур исследования, открывает новые возможности для прогноза (1).

Данная работа посвящена прогнозу сигма-фаз ( $\sigma$ -фаз) при помощи обучения ЭВМ. Сигма-фаза является распространенной для переходных металлов. Она имеет тетрагональную структуру с 30 атомами в элементарной ячейке. Как правило, в двойной  $\sigma$ -фазе один из компонентов кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую структуру, а другой — в гранцентрированную кубическую (г.ц.к.) или гексагональную плотноупакованную (г.п.у.). В элементарной ячейке  $\sigma$ -фазы имеется пять неэквивалентных положений для размещения 30 атомов. Атомы располагаются послойно и структура имеет большое сходство с гексагональной плотноупакованной. Однако некоторые атомы сдвинуты из базисных плоскостей (с точки зрения г.п.у. решетки) в промежуточные положения между слоями. У этих фаз, в противоположность ранее исследованным (2, 3), часто переменный состав, хотя они и имеют некоторые предпочтительные области концентраций:  $1/1$ ,  $2/1$ ,  $3/1$ ,  $3/2$ .

В основу прогноза положено извлечение информации о существовании или отсутствии прогнозируемых фаз в экспериментально изученных физико-химических системах из данных о распределении электронов в изолированных атомах химических элементов, образующих эти системы. Алгоритм обучения ЭВМ по двум альтернативным перечням экспериментальных примеров описан ранее (1). Заключение о возможности или невозможности образования в системе фазы с заданной структурой делается на основе совокупности признаков принадлежности к соответствующему классу объектов, полученных в результате обучения. Полученные таким образом результаты прогноза представлены в табл. 1.

Знаком + обозначен прогноз существования  $\sigma$ -фазы. Системы, в которых  $\sigma$ -фаза экспериментально найдена, обозначены знаком  $\oplus$ .

Всего известно 53 двойных системы, в которых образуется  $\sigma$ -фаза. В это число входят 4 системы: Mn — Fe, Fe — W, Ni — Mo, Tc — Os, которые, по-видимому, требуют дальнейших экспериментальных исследований для подтверждения существования прогнозируемой фазы. Прогноз указывает на существование в этих системах  $\sigma$ -фаз.

Имеются данные в пользу существования  $\sigma$ -фаз в системах W — Co и Ni — Cr <sup>(4)</sup>, хотя экспериментально этот прогноз пока не подтверждается данными исследованиями двойных систем. Тем не менее в работе <sup>(4)</sup> авторы нашли, что при добавлении 5 вес. % вольфрама к сплавам, содержащим по 50% никеля и хрома и соответствующей термообработке, в них стабилизируется  $\sigma$ -фаза. Последнее указывает на возможность существования фазы в системе никель — хром при температурах ниже 600°. Отсутствие фазы в двойной системе, по мнению авторов, объясняется низкой диффузионной подвижностью атомов в условиях ее термодинамической устойчивости.

Таблица 1

B

		Al	V	Mn	Co	Cu	Ga	Nb	Tc	Rh	Ag	Hf	W	Os	Pt	Hg	U	Ku	
		B	Ti	Cr	Fe	Ni	Zn	Zr	Mo	Ru	Pd	Cd	Ta	Re	Ir	Au	Th	ES	
A	Ku				+	+								+	+	+		+	
	Cr																		+
	Md																		+
	Th				+	+				+					+	+			+
	Au			+															
	Pt			+	+														
	Ir																		
	Os				+	+	+			+	+	+							
	Re				⊕	⊕	⊕	+			⊕	+	+	+	⊕	+	+		
	W				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	Ta	+	⊕	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+					
	Hf				+	+													
	Ag																		
	Rh				+	+	+	+			+				+	+	+	+	
	Ru																		+
	Tc				+	⊕	⊕	⊕	+						+	⊕	+	+	+
	Mo				+										+	⊕	⊕	⊕	⊕
	Nb	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	+	+
	Zr				+	+													
	Cu				+														
Ni				⊕	+					+	+								
Co				⊕															
Fe				⊕	⊕	⊕	+			⊕	⊕	⊕							
Mn				⊕	⊕	⊕	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Cr				+						⊕									
V				⊕	⊕	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Ti				⊕	+														

Исходя из приведенного в табл. 1 прогноза, следует полагать существование однофазной области в тройной системе никель — хром — вольфрам, простирающейся до каждой из сторон концентрационного треугольника. При этом, возможно существенно, сказывается эффект взаимного влияния элементов системы на повышение температурной устойчивости  $\sigma$ -фазы.

Общее количество прогнозируемых фаз в двойных системах составляет 174. В качестве исходных данных были использованы данные о 34 системах с  $\sigma$ -фазой. Оставшиеся 29 систем использованы в качестве контрольных для оценки результатов прогноза. Ошибок при прогнозе  $\sigma$ -фазы в контрольных системах не имеется. Исключение составляет случай существования  $\sigma$ -фазы при эквиатомном составе в системе ванадий — железо, где  $\sigma$ -фаза прогнозируется со стороны ванадия, тогда как область ее существования по данным эксперимента распространяется в сторону каждого из элементов системы. Такие результаты обусловлены прежде всего исходными данными, взятыми для обучения. В частности, единственной альтернативой среди использованных обучающих примеров образования  $\sigma$ -фазы со стороны железа в системе ванадий — железо является система железо — кобальт (обучающий пример отсутствия  $\sigma$ -фазы). Исключение этой системы из обучения приводит к более точному прогнозу в системе железо — ванадий и указывает на существование  $\sigma$ -фазы в системе железо — кобальт. Экспериментально эта фаза в системе железо — кобальт пока не обнаружена. При

эквивалентном составе здесь образуется упорядоченная фаза типа CsCl. Метастабильный фазовый переход в системе железо — ванадий также дает структуру CsCl.

Как правило, в системах с  $\sigma$ -фазой имеются фазы типа  $Cr_3Si$ , фазы Лавеса ( $MgZn_2$ ) и CsCl, которые можно назвать сопутствующими прогнозируемой структуре. Во многих двойных системах, в которых прогнозируется  $\sigma$ -фаза, часто экспериментально наблюдается одна или две из перечисленных сопутствующих фаз. Например, в системе ванадий — осмий по опубликованным данным наблюдаются фазы типа CsCl и  $Cr_3Si$  при несвойственных им составах: первая при составе  $V_3Os_2$ , вторая —  $VO_5$ . Сигма-фаза, прогнозируемая в этой системе, пока не найдена, но система еще полностью не изучена. Вероятно, возможно не только сосуществование сопутствующих фаз, но и замещение их  $\sigma$ -фазой в подходящих термодинамических условиях, как это наблюдается в системе железо — ванадий. К условиям, приводящим к образованию  $\sigma$ -фазы, следует также отнести кинетику проведения процессов термической обработки, воздействия давлений и наличие примесей, а также совместное действие всех этих факторов.

Среди систем, в которых прогнозируется  $\sigma$ -фаза, имеются также, в которых пока не удалось осуществить смешиваемость компонентов, т. е. монотектические системы. К ним относятся, в частности, системы ванадия, ниобия и вольфрама с медью. Имеются также системы с полной взаимной растворимостью компонентов, в которых можно ожидать образования  $\sigma$ -фазы по типу упорядочения, например, Nb — Mo, Nb — Ta, Cr — W. Рассмотрение известных диаграмм с  $\sigma$ -фазой позволяет считать, что взаимная растворимость компонентов не является каким-либо критерием для ее существования в системе. Поэтому несмешиваемость может быть лишь технической причиной отсутствия фазы, создавая метастабильную смесь компонентов с низкой диффузионной подвижностью атомов в условиях термодинамической устойчивости фазы.

По данным прогноза  $\sigma$ -фаза образуется исключительно на основе элементов с заполняющейся  $d$ -оболочкой и при участии только этих элементов. Исключение составляет только алюминий, с которым обнаружены  $\sigma$ -фазы на основе ниобия и тантала и прогнозируется фаза с вольфрамом, и бор, с которым прогнозируется  $\sigma$ -фаза на основе ниобия и тантала. Все  $d$ -элементы — металлы и поэтому кажется невероятным существование фазы с бором. Тем не менее алюминий, не будучи  $d$ -элементом, при взаимодействии с некоторыми  $d$ -элементами образует  $\sigma$ -фазу. Возможно, что бор, будучи при определенных условиях в металлическом состоянии, даст свой вклад в образование фазы с такой же структурой.

С редкоземельными элементами, включая иттрий и скандий, по прогнозу  $\sigma$ -фазы не образуются. Это полностью совпадает с известными экспериментальными данными. Из актинидов в образовании  $\sigma$ -фаз по прогнозу участвует только торий. С ураном по прогнозу никакие элементы, за исключением тория,  $\sigma$ -фаз не образуют, хотя по существующим представлениям  $\beta$ -U отождевается с  $\sigma$ -фазой. Однако при этом следует учитывать неопределенность прогноза в 410 случаях из 10712. Из них на уран приходится 26. Неопределенность вызвана как недостатком исходной информации о системах, так и обучающими примерами, содержащими противоречивые сведения (например, ванадий — железо и железо — кобальт, рассмотренные выше).

Если учесть стабилизирующий эффект некоторых элементов, например, иридия на  $\beta$ -уран и ввести это в обучение, то ЭВМ прогнозирует аналогичный эффект от добавки  $d$ -элементов таких, как марганец, кобальт, ниобий, молибден, тантал, вольфрам, нептуний, а также прогнозируется  $\sigma$ -фаза в ряде систем трансурановых элементов и в некоторых системах скандия. Эти данные требуют тщательной проверки. Установление  $\sigma$ -фазы в системах с ураном имеет принципиальное значение для обучения ЭВМ, так как это существенно новая информация, которая может быть распространена

на другие физико-химические системы. В известных системах уран действительно не образует  $\sigma$ -фазы, что соответствует данным прогноза. Указание на стабилизирующий эффект элементов, растворяющихся в  $\beta$ -уране, позволяет предполагать отсутствие сколько-нибудь значительной растворимости элементов в  $\beta$ -уране. Это соответствует наблюдавшимся до сих пор фактам.

Рассмотрение совокупности признаков, полученных в результате обучения ЭВМ, указывает на то, что определяющим в образовании  $\sigma$ -фаз является поведение  $d$ -зон соответствующих элементов, которое связано с энергетическим состоянием внутренних электронов. Каждый признак  $\sigma$ -фазы, наряду с  $d$ -состояниями, включает различные электронные группы. По-видимому, при построении физических моделей связи в  $\sigma$ -фазах нельзя ограничиваться только  $d$ -электронами. Необходимо учитывать электронное строение атомов в целом.

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

Поступило  
15 VIII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля, Неорганические материалы, т. 7, № 7 (1971).  
<sup>2</sup> Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля, ДАН, т. 206, № 4 (1972). <sup>3</sup> Е. М. Савицкий, В. Б. Грибуля, ДАН, т. 214, № 5 (1974). <sup>4</sup> И. И. Корнилов, П. Б. Бурдберг, ЖНХ, т. 2, в. 4, 860 (1957).