

УДК 539.2

В.Д. КЛОПОТОВ*, А.А. КЛОПОТОВ**, А.И. ПОТЕКАЕВ***, В.В. КУЛАГИНА****, А.В. ЧУМАЕВСКИЙ**

СВЕРХСТРУКТУРНОЕ СЖАТИЕ, ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ И ОБЛАСТИ УСТОЙЧИВОСТИ СОЕДИНЕНИЙ С σ -ФАЗОЙ

Представлены результаты поиска кристаллогеометрических закономерностей в соединениях с σ -фазой. Приведены гистограммы распределения соединений с σ -фазой в зависимости от размерного фактора, сверхструктурного сжатия и плотности упаковки. Показано, что соединения с σ -фазой удовлетворяют размерному критерию Юм-Розери.

Ключевые слова: кристаллогеометрические закономерности, устойчивость соединений.

Введение

Существует значительный класс соединений в сплавах с переходными элементами, которые относят к классу электронных соединений. Эти фазы принято обозначать различными буквами греческого и латинского алфавитов. К ним относятся σ , ρ , μ , R , χ , ω и другие фазы. Одной из хорошо изученных в этом классе соединений является σ -фаза. Это связано с тем, что наличие этой фазы в сплавах оказывает сильное влияние на свойства промышленных сталей (например, аустенитных нержавеющей сталей). Важность исследований соединений с σ -фазами нашло отражение в недавно вышедшем обзоре [1].

σ -Фаза имеет тетрагональную структуру, в которой наблюдается предпочтительный порядок в расположении атомов [2]. Кристаллическая решетка σ -фазы содержит 30 атомов в элементарной ячейке (рис. 1). Пространственная группа фазы $P4_2/mnm$ ($D8_D$). Атомы располагаются по 5 кристаллографическим позициям, атому в каждой позиции соответствует свое координационное число: от 8 до 16. В σ -фазе наблюдается сложное расположение атомов в элементарной ячейке, образованной сложной укладкой квазигексагональных атомных слоев с двумя альтернативными способами размещения атомов (рис. 1). Необходимо отметить следующее. Во-первых, σ -фаза относится к топологически плотноупакованным фазам Франка – Каспера с тетраэдрическими пустотами. Во-вторых, отдельные атомы занимают промежуточные позиции между слоями [1].

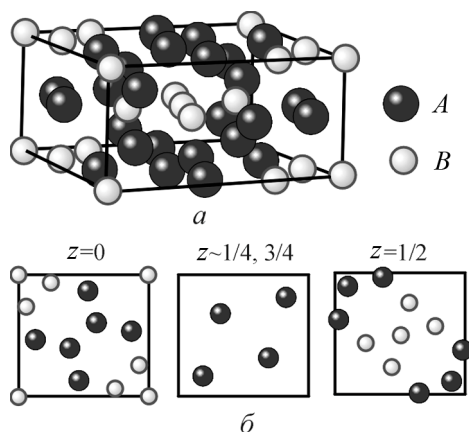


Рис. 1. Элементарная ячейка σ -фазы с составом A_2B (а) и расположение атомов в слоях с разным значением текущего параметра z (б) ($R_A > R_B$) [2]

В современной кристаллофизике сплавов выявлена значительная роль геометрических факторов. Основными параметрами, характеризующими с этой точки зрения кристаллические структуры соединений, являются: размерные факторы, коэффициенты заполнения пространства ψ , величина сверхструктурного сжатия $\Delta\Omega$, число атомов на координационных сферах, кратчайшие расстояния между ближайшими соседями и др. [3, 4]. Сверхструктурное сжатие в сочетании с размерным фактором является важной характеристикой, поскольку оно отражает изменение межатомного взаимодействия в сплавах по сравнению с взаимодействиями, имеющими место в чистых металлах. Сверхструктурное сжатие характеризует эффект изменения атомного объема в соединениях, когда размеры атомов элементов при образовании фаз меньше, чем они были в чистых исходных металлах.

Проведенные ранее исследования [3–5] по поведению коэффициентов заполнения пространства ψ , сверхструктурного сжатия в различных сплавах и структурах позволяют утверждать, что эти параметры необходимо использовать для анализа условий стабильности интерметаллических соединений. В данной работе поставлена цель: найти общие закономерности поведения размерных

эффектов на основе анализа интерметаллических соединений в бинарных сплавах замещения соединений с σ -фазой.

При решении поставленной задачи проводилось сравнение с соединениями с $L1_2$ -структурой. Выбор этой структуры для сравнения в качестве базовой обусловлен рядом важных моментов. Во-первых, сплавы с $L1_2$ -структурой состава A_3B являются самыми многочисленными из всех известных структур данного состава. Поиск известных в настоящее время сплавов, обладающих $L1_2$ -структурой, позволил выявить порядка 190 таких фаз в области состава A_3B [6]. Во-вторых, структуры $L1_2$ относятся к плотноупакованным структурам. В-третьих, именно сплавы с данной структурой являются модельными и служат основой для фундаментальных исследований с целью разработки структурно-физических основ создания функциональных сплавов с различными уникальными свойствами [7].

тупрой являются модельными и служат основой для фундаментальных исследований с целью разработки структурно-физических основ создания функциональных сплавов с различными уникальными свойствами [7].

1. Диаграмма состояния соединений с σ -фазой и области существования

Соединения с σ -фазой обладают как широкими, так и узкими областями гомогенности [6]. Уникальность σ -фазы состоит в том, что это единственная фаза, у которой нет строго стехиометрического состава. Есть соединения с σ -фазой с разными стехиометрическими составами AB (FeV), A_2B (Mn_2Mo), A_3B (Mn_3Cr) и A_4B (Mn_4V). σ -Фаза может быть получена в результате различных процессов: в результате фазового перехода порядок – беспорядок из первичных твердых растворов (рис. 2, а); по перетектической реакции и оставаться устойчивой до низких температур (рис. 2, б); в результате перетектоидного превращения с последующим эвтектидным распадом на первичный α -твердый раствор и χ -фазу системы $Nb-Re$ (рис. 2, в).

Наличие областей существования двух соединений с σ -фазой FeV и $FeCo$ в соответствующих двойных системах проявляется в распространении области с σ -фазой и в тройной системе $Fe-V-Co$ (рис. 3). В случае взаимодействия трех видов атомов (Fe, V, Co) наблюдается неограниченная растворимость атомов в сплавах с σ -фазой в области квазибинарного сечения $FeV-FeCo$. Это σ -фаза занимает в тройной системе $Fe-V-Co$ значительную область. Следует отметить, что должна существовать концентрационная граница, разделяющая разные способы образования σ -фазы.

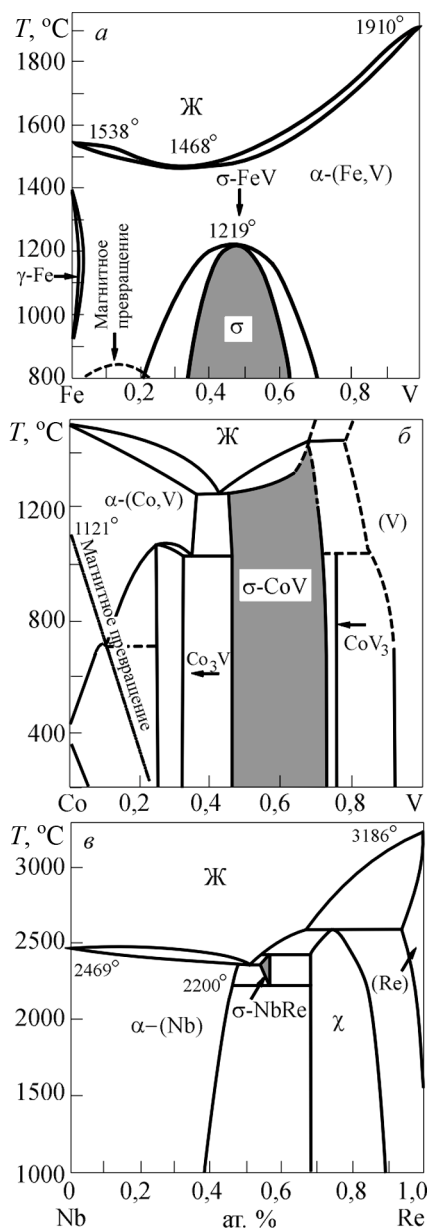


Рис. 2. Фазовые диаграммы бинарных систем с σ -фазой, образующейся в результате разных процессов: а – при фазовом переходе порядок – беспорядок; б – по перетектической реакции; в – в результате перетектоидного превращения [6]

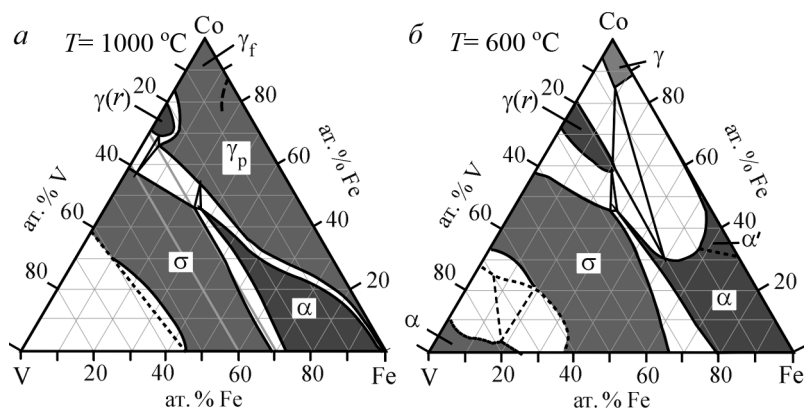


Рис. 3. Изотермическое сечение тройной системы $Ti-V-Co$ при 1000 (а) и 600 °С (б) [9,10]

Приведенные фазовые диаграммы показывают, что на процессы образования и стабильность соединений с σ -фазой оказывают влияние размерный и электронный факторы. Согласно литературным данным, соединения с σ -фазой принадлежат к

электронным соединениям [1, 2]. С изменением электронной концентрации состав соединений с этой фазой меняются от AB_3 до A_2B . Поэтому интересно проследить влияние на процессы образования и стабильность соединений с σ -фазой размерного фактора.

2. Кристаллогеометрические факторы и области устойчивости соединений с σ -фазой

Размерный фактор. Роль относительных размеров атомов при формировании соединений с σ -фазой можно выявить при анализе гистограмм распределения соединений от размерного фактора R_B/R_A (рис. 4, а). Распределение имеет бимодальный вид с минимумом в области значений $R_B/R_A \sim 1$. Это свидетельствует о том, что близость атомных размеров сплавляемых элементов не является благоприятным фактором для образования соединений с σ -фазой. Один максимум с данным типом структуры реализуется при отношении радиусов атомов R_B/R_A меньше единицы, а второй – в области $R_B/R_A > 1$. Область существования соединений с σ -фазой от размерного фактора неширокая и простирается от 0,85 до 1,15.

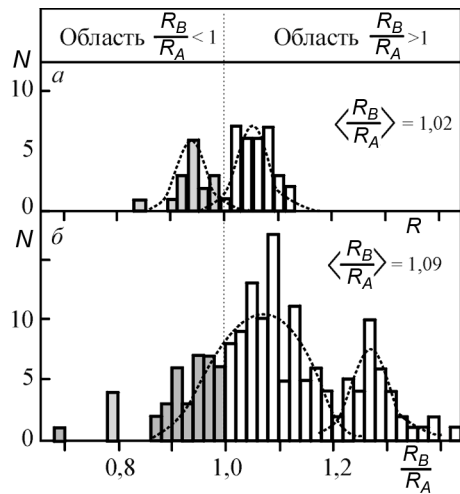


Рис. 4. Распределение соединений с σ -фазой (а) и со структурой $L1_2$ (б) от размерного фактора

Согласно Юм-Розери [8], образование неограниченных твердых растворов возможно при размерном факторе $\delta = 1 - (R_B/R_A) < 0,15$. Бинарные системы, в которых образуются σ -фазы, удовлетворяют критерию Юм-Розери. Видимо, поэтому упорядоченные σ -фазы образуются из твердых растворов, а в тех системах, в которых благоприятный размерный фактор не является определяющим для образования твердого раствора, σ -фаза образуется по перитектике. Эти данные указывают на то, что в образовании σ -фаз кроме размерного фактора важную роль играет и электронный фактор.

Другая ситуация наблюдается в соединениях с $L1_2$ -структурами (рис. 4, б). Область существования структур $L1_2$ от размерного фактора R_B/R_A занимает широкий интервал значений (от 0,7 до 1,4), причем вид распределений также бимодальный. Видно, что более двух третей соединений с $L1_2$ -структурой образуются при выполнении условия $R_B/R_A > 1$, т.е. когда основной элемент в соединении состава A_3B имеет больший атомный радиус (рис. 4, б). Наличие су-

щественного числа соединений с близкими атомными размерами сплавляемых элементов позволяет констатировать, что это не является сдерживающим фактором при образовании структур $L1_2$. Судя по размерному фактору, структура $L1_2$, в основном, устойчива, когда размеры атомов основного компонента меньше размеров атомов неосновного компонента. Если этого не происходит, то это свидетельствует о том, что кроме геометрического фактора в этих интерметаллических соединениях начинают играть важную роль другие факторы.

Сверхструктурное сжатие. Гистограмма распределения соединений с σ -фазой от относительного сверхструктурного сжатия представлена на рис. 5, а. Из представленной гистограммы видно, что распределение близко к одномодальному виду с максимумом в области близких к нулю значений сверхструктурного сжатия. Величина сверхструктурного сжатия и расширения в соединениях с σ -фазой незначительна и занимает узкую область значений. Это отражает то обстоятельство, что при образовании соединений с σ -фазой не происходит существенного изменения размеров сплавообразующих элементов.

Совершенно другой вид имеет статистическая диаграмма распределения соединений от относительного сверхструктурного сжатия в сплавах с $L1_2$ -структурой: распределение «размазано» по широкому спектру значений от $-0,4$ до $+0,2$ (рис. 5, б). При этом

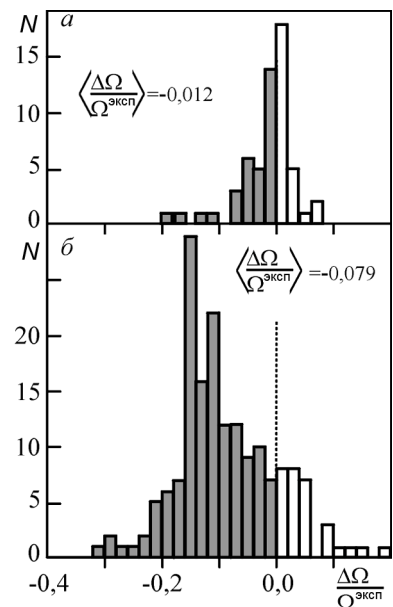


Рис. 5. Распределение соединений с σ -фазой (а) и со структурой $L1_2$ (б) от сверхструктурного сжатия

основная доля сплавов с $L1_2$ -структурой испытывает сверхструктурное сжатие, а среднее значение относительного сверхструктурного сжатия приходится на величину порядка $-0,08$. Имеет место тот случай, что при образовании структуры $L1_2$ в соединениях происходит значительное изменение размеров атомов относительно их размеров в чистых металлах. Это коррелирует с существованием большого массива соединений с $L1_2$ -структурой.

Плотность упаковки. На распределении соединений с σ -фазой от коэффициента заполнения пространства обнаружен очень узкий пик, приходящийся на интервал значений $\psi \sim 0,7-0,75$ со средним значением $\sim 0,73$ (рис. 6, *a*). Это значение близко к коэффициенту упаковки $0,74$ для чистых металлов с ГЦК- и ГПУ-решетками. С одной стороны, такое распределение подобно гистограмме распределения числа соединений с σ -фазой от относительного сверхструктурного сжатия (рис. 5, *a*). С другой стороны, в данной структуре коэффициент заполнения пространства хорошо проявляет свою интегральную природу, обусловленную способом описания заполнения пространства в сложной элементарной ячейке. Заметим, что в σ -фазе наряду с плотным расположением атомов в виде слоев существуют отдельные атомы, занимающие промежуточные позиции между слоями (рис. 1).

Несложно видеть кардинальное отличие распределения соединений с σ -фазой от коэффициента заполнения пространства от подобного распределения для соединений с $L1_2$ -структурой (рис. 6). Ширина области значений коэффициента упаковки в сплавах с $L1_2$ -структурой значительна: от $0,60$ до $0,95$ со средним значением близким к $\sim 0,76$. Это значение близко также к коэффициенту упаковки $0,74$ для чистых металлов с ГЦК-решеткой.

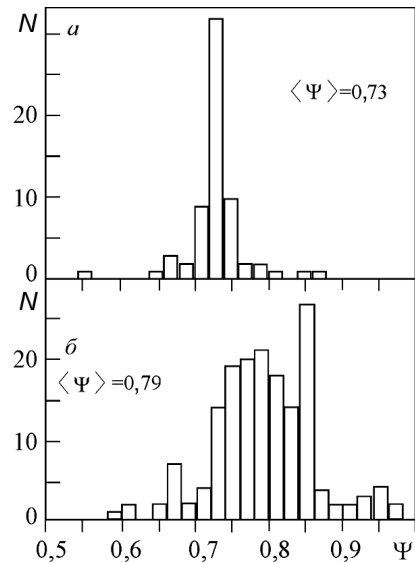


Рис. 6. Распределение соединений с σ -фазой (*a*) и со структурой $L1_2$ (*b*) от коэффициента заполнения пространства

3. Особенности проявления геометрических факторов в сверхструктурном сжатии и коэффициенте заполнения пространства

Исследование взаимосвязи между сверхструктурным сжатием и коэффициентом заполнения пространства в исследуемых соединениях позволяет выявить те сплавы, у которых можно использовать для описания их свойств представление атомов в виде твердых сфер. Действительно, на

диаграмме в координатах ψ и $\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}}$ можно выделить в

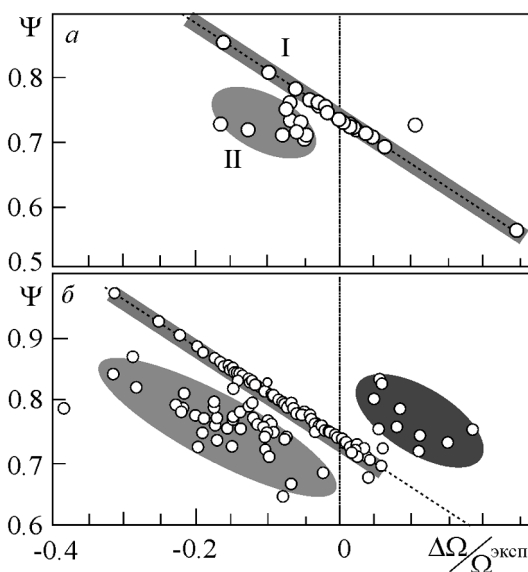


Рис. 7. Зависимости коэффициента упаковки от сверхструктурного сжатия в соединениях с σ -фазой (*a*) и со структурой $L1_2$ (*b*)

соединениях с σ -фазой две группы сплавов (рис. 6, *a*). Первая группа (наиболее многочисленная), у которой имеет место линейная зависимость между ψ и сверхструктурным сжатием (рис. 6, *a*). С ростом величины сверхструктурного сжатия линейно увеличивается коэффициент заполнения пространства, в этих соединениях размерный фактор при образовании играет важную роль. Именно в этих сплавах можно использовать представления атомов в виде твердых сфер. Во вторую группу входит ограниченное число соединений (область II, рис. 7, *a*). Эти соединения занимают небольшую область, которая находится в пространстве отрицательных значений $\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}}$ с более низкими значениями коэффициентов упаковки относительно первой группы сплавов. При образовании соединений с σ -фазой в этой группе сплавов важную роль, кроме размерного фактора, играют другие факторы.

В сплавах с $L1_2$ -структурой значительно больше соединений, у которых проявляется нарушение линей-

ной зависимости между ψ и сверхструктурным сжатием (рис. 7, б). Это свидетельствует о том, что у этих сплавов представление атомов в виде модели жестких шаров не является корректным.

Таким образом, исследование взаимосвязи между сверхструктурным сжатием и коэффициентом заполнения пространства в соединениях с σ -фазой и в сплавах с $L1_2$ -структурой позволяет выявить те сплавы и соединения, у которых хорошо работает представление атомов в виде жестких шаров.

Заключение

1. На основе анализа современных данных по диаграммам состояния в бинарных системах, у которых образуются соединения с σ -фазой, установлено, что при образовании фаз в бинарных системах необходимо учитывать кроме электронного фактора и размерный. Распределение по размерному фактору должно удовлетворять критерию Юм-Розери ($\delta < 0,15$).

2. Установлено существование двух групп соединений с σ -фазой. Первая большая группа соединений со структурой σ -фаз, в которых наблюдается линейная зависимость сверхструктурного сжатия от коэффициента заполнения пространства: чем больше сжатие, тем больше ψ . Сплавы второй группы находятся в области отрицательных значений сверхструктурного сжатия с более низкими значениями коэффициентов упаковки относительно первой группы сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joubert J. M. // Prog. Mater. Sci. – 2008. – V. 53. – No. 3. – P. 528–583.
2. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. – М.: Мир, 1977. – 420 с.
3. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В. и др. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. – Томск: НТЛ, 2004. – 296 с.
4. Козлов Э.В., Дементьев В.М., Кормин Н.М., Штерн Д.М. Структуры и стабильность упорядоченных фаз. – Томск: ТГУ, 1994. – 247 с.
5. Клопотов А.А., Козлов Э.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2006. – Т. 49. – № 1. – С. 34–43.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996–2000. – Т. 1–3.
7. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. – М.: Наука, 1989. – 247 с.
8. Юм-Розери В., Рейнор Г. Структура металлов и их сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1958. – 391 с.
9. Koester W. and Schmid H. // Arch. Eisenhuettenwes. – 1955. – V. 26. – No. 6. – P. 345–353.
10. Koester W. and Schmid H. // Arch. Eisenhuettenwes. – 1955. – V. 26. – No. 7. – P. 421–425.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 15.01.13.

**Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия

***Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
Национального исследовательского Томского государственного университета,
г. Томск, Россия

****Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск, Россия
E-mail: vklopotov@mail2000.ru

Клопотов Владимир Дмитриевич, к.т.н., сотрудник каф. высшей математики;
Клопотов Анатолий Анатольевич, д.ф.-м.н., профессор;
Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, директор;
Кулагина Валентина Васильевна, к.ф.-м.н., доцент.