

Кристаллогеометрические факторы в фазах Лавеса

Клопотов А.А.^{1,†}, Потекаев А.И.², Перепелкин М.А.^{1,‡}, Солоницина Н.О.¹,
Клопотов В.Д.³, Козлов Э.В.¹

^{1,†}klopotovaa@sibmail.com; ²potekaev@spti.tsu.ru; ^{1,‡}pemax@vtomske.ru; ³Vklopotov@mail2000.ru

¹Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 2, 634003 Томск

²Сибирский физико-технический институт, пр. Ленина 67, 634050 Томск

³Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, 634034 Томск

The crystal-geometric factors in Laves phases

A.A. Klopotov¹, A.I. Potekaev², M.A. Perepelkin¹, N.O. Solonitsina¹,
V.D. Klopotov³, E.V. Kozlov¹

¹Tomsk State University of Architecture and Building, 2 Solyanaya square, 634003 Tomsk

²Siberian Physical-Technical Institute, 67 Lenin Avenue, 634050 Tomsk

³Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, 634034 Tomsk

Проведен кристаллогеометрический анализ фаз Лавеса состава A_2B . Рассмотрена роль соотношения атомных радиусов в формировании стабильных сверхструктур. Установлено, что сплавы с фазами Лавеса C14 обладают высоким коэффициентом заполнения пространства, который значительно превосходит коэффициент упаковки равный 0,74 для чистых металлов с ГПУ решеткой. Показано, что наиболее многочисленной группе принадлежат сплавы, у которых имеет место линейная зависимость между коэффициентами заполнения пространства и сверхструктурным сжатием.

Ключевые слова: интерметаллиды; водородопоглощающие материалы; фазы Лавеса; кристаллогеометрия

The crystal geometric analysis of A_2B Laves phases was carried out. The role of atomic radii ratio in stable superstructures formation was examined. It was established that alloys with C14 Laves phases have a high fill factor significantly larger than that for pure metals with the hcp lattice (0.74). It has also been revealed that the majority of alloys exhibit a linear relation between the fill factor and the coefficient of superstructure contraction.

Keywords: Intermettals; hydrogen absorbing material; Laves phase; crystal-geometry

1. Введение

В классических работах Лавеса [1] показано, что в бинарных системах, состоящих из атомов, у которых радиусы значительно различаются, могут образоваться промежуточные фазы. В тех случаях, когда размеры сплавообразующих элементов близки, имеется тенденция к образованию фаз типа электронного соединения, если при этом между двумя типами атомов отсутствует заметное электрохимическое взаимодействие. В других случаях, когда имеют место промежуточные значения разности атомных диаметров, образуются структуры, особенно стабильные при некоторых стехиометрических составах. При этом между ними должно быть простое соотношение.

В группу таких соединений попадают фазы Лавеса состава AB_2 . Фазы Лавеса являются одним из самых распространенных классов интерметаллических соединений. Известно более чем 1400 бинарных и тройных фаз

Лавеса (приведены в справочниках [2-4]). Фазы Лавеса являются промежуточными фазами и обладают одной из трех родственных структур, описываемых общей формулой AB_2 . Прототипом каждой из структуры служат соединения: $MgCu_2$ («Strukturbericht» C15), $MnZn_2$ (C14) и $MgNi_2$ (C36). Среди 287 бинарных фаз Лавеса, рассмотренных в настоящей работе, 168 обладают кубической структурой C15, 106 принадлежат к фазе Лавеса C14 и лишь немногие имеют гексагональную структуру C36.

Геометрический подход позволяет наиболее просто и наглядно выявить и описать общие закономерности в строении и стабильности различных кристаллических структур [5-8,9]. На современном этапе развития кристаллохимии и кристаллофизики сплавов применение геометрических факторов не потеряло своей актуальности. Наряду с этим важными являются следующие факторы: стремление к наиболее полному заполнению пространства, к наивысшей симметрии и к образованию наибольшего числа «связей» между атомами. Эти гео-

метрические принципы, благодаря их универсальности дают исследователям возможность проводить предварительные оценки, а часто и решать ряд практически важных вопросов.

Описание и изучение фаз Лавеса с использованием кристаллогеометрических параметров в конечном итоге должно приводить к упорядочению наших знаний о стабильности соединений в этих фазах. Поэтому представляется интересным применить кристаллогеометрический и кристаллохимический подходы для поиска общих закономерностей структурных особенностей в соединениях с фазами Лавеса

Эта статья продолжает цикл работ по поиску общих кристаллогеометрических закономерностей в сплавах с различными структурами [10-15].

2. Кристаллогеометрические особенности строения фаз Лавеса

Фазы Лавеса принадлежат к классу Франк-Касперовских фаз обладающих топологически плотноупакованными структурами. В общем случае они имеют состав AB_2 с атомом A большего размера в центре 16 атомного Франк-Касперовского полиэдра и атомами B меньшего размера в центре икосаэдра. Координационное число для атомов сорта A равно 16 (4 атома сорта A и 12 атомов сорта B) и 12 (6 атома сорта A и 6 атомов сорта B) для B атомов. На рис. 1 приведены элементарные ячейки кристаллических структур бинарных фаз Лавеса C15, C14 и C36.

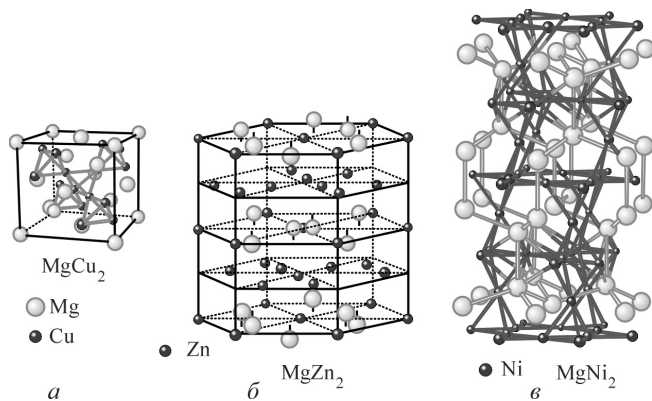


Рис. 1. Элементарные ячейки фаз Лавеса C15 (а), C14 (б) и C36 (в)

Структура фазы C15 имеет кубическую решетку, содержащую 24 атома на ячейку, а C14 и C36 — гексагональные решетки с 12 и 24 атомами в ячейке соответственно. Эти структуры тесно взаимосвязаны. В них осуществляется особый вид взаимодействия между более крупными A и более мелкими B атомами, и все они имеют общие черты кристаллического строения [5]. Эта взаимосвязь и общие черты кристаллографического строения получены при помощи представления этих структур в виде атомных группировок, как это показано в работах [5].

2.1. Факторы, контролирующие стабильность фаз Лавеса

2.1.1. Химический состав. Условия образования и стабильность сплавов фаз Лавеса зависят от химического состава элементов, из которых формируются сплавы. Поэтому важно проследить, как зависит распределение структур C15, C14 и C36 в зависимости от электронного строения атомов A и B входящих в сплав, т.е. от расположения элементов в периодической таблице.

В связи с этим все сплавы фаз Лавеса можно разбить на восемь групп: 1 – *первая группа* это сплавы, в состав которых входят только атомы из d -элементов; 2 – *вторая группа* это сплавы с составом из атомов d - и f -элементов; 3 – *третья группа* - сплавы с составом из атомов d - и p -элементов; 4 – *четвертая группа* - сплавы с составом из атомов d - и s -элементов; 5 – *пятая группа* - сплавы с составом из атомов p - и f -элементов; 6 – *шестая группа* сплавы с составом атомов p - и s -элементов; 7 – *шестая группа* сплавы с составом атомов f - и s -элементов; 8 – *шестая группа* сплавы с составом атомов s - и s -элементов. Здесь и далее s -элементами мы будем называть атомы, у которых на внешнем уровне находятся s -электроны. Тоже относится и к атомам d -, p - и f -элементам.

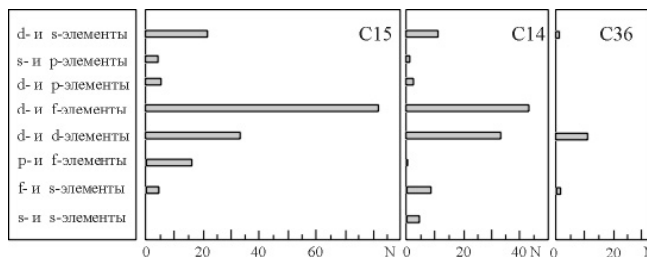


Рис. 2. Статистическая диаграмма распределения сплавов с фазами Лавеса в зависимости от электронного строения атомов A и B , входящих в сплав

Была построена статистическая диаграмма распределения сплавов с топологически плотноупакованными фазами Лавеса в зависимости от электронного строения атомов A и B , входящих в сплав (рис. 2). Она позволила выявить общую картину в распределении фаз. Наибольшее число фаз Лавеса со структурой C15 образуют сплавы, в состав которых входят атомы из d - и f -элементов и они составляют до 50% от общего количества. На втором месте по частоте встречаемости (~20 %) идут сплавы, состоящие только из d -элементов. И полностью отсутствуют сплавы, состоящие из атомов s - и s -элементов. В фазах Лавеса со структурой C14 это соотношение приблизительно сохраняется за простым исключением: есть небольшое количество сплавов (~5 %), состоящих из только s -элементов. В фазах Лавеса со структурой C36 состоят на 95% из сплавов, в состав которых входят только атомы из d -элементов. Т.е. фазу C36 могут образовывать очень ограниченная комбинация элементов.

Для сравнения используем статистическую диаграмму сплавов с геометрически плотноупакованной $L1_2$ структурой в зависимости от электронного строения атомов A и B , входящих в сплав (рис. 3). Видно, что в кубической упорядоченной структуре на основе ГЦК решетки совершенно другое распределение сплавов в зависимости от электронного строения атомов A и B ,

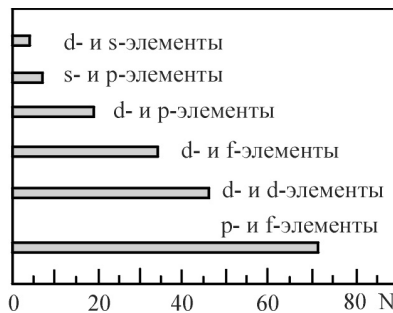


Рис. 3. Статистическая диаграмма распределения бинарных сплавов A_3B со структурой $L1_2$ в зависимости от электронного строения атомов A и B

чем в фазах Лавеса. Наибольшее число структур $L1_2$ образуют сплавы, в состав которых входят атомы из p - и f -элементов и они составляют до 60 % от общего количества. На втором месте по частоте встречаемости в структуре $L1_2$ идут сплавы, состоящие только из d -элементов. И меньше всего обнаружено сплавов со структурой $L1_2$, состоящей из атомов d - и s -элементов. И полностью отсутствуют сплавы, состоящие из атомов f - и s -элементов и s - и s -элементов.

Проведенное сравнение позволяет констатировать, что при образовании плотноупакованных сложных по своему строению фаз Лавеса с большим числом ато-

мов на элементарную ячейку (фазы $C15$ и $C36$ содержат 24 атома на ячейку, а $C14$ – 12) возможно использование более широкой комбинации химических элементов, чем бинарных соединениях с другими структурами.

На рис. 4 приведены гистограммы распределения числа фаз Лавеса $C14$, $C15$ и $C36$ соответственно от номера группы элемента B в соединениях состава AB_2 . Видно, что наибольшее число фаз Лавеса $C14$ дают элементы из групп IIA (Be , Mg), VIIA (Mn , Tc , Re) и VIIIA (Fe , Ru , Os) в Периодической таблице (рис. 4, а). Фазы Лавеса $C15$ образуются в основном из сплавов, где основной элемент B принадлежит группам в таблице Д.И. Менделеева IIA (Be , Mg), VIIIA (Fe , Ru , Os), IXA (Co , Rh , Ir) и XA (Ni , Pd , Pt) (рис. 4, б). Гистограмма распределения числа фаз Лавеса со структурой $C36$ подобна соответствующей гистограмме для фаз Лавеса $C15$, только соединений с этой структурой в 20 раз меньше, чем фаз Лавеса $C15$. Такое распределение количества фаз Лавеса от номера группы в таблице Д.И. Менделеева, свидетельствует о важном вкладе в стабильность этих соединений от электронного строения и именно тех атомов переходных металлов, у которых d -оболочка заполнена больше чем на половину.

2.2.2. Размерный фактор. Образование плотноупакованных структур, к которым относятся фазы Лавеса, как ранее было показано в работах [1,5] контролирует-

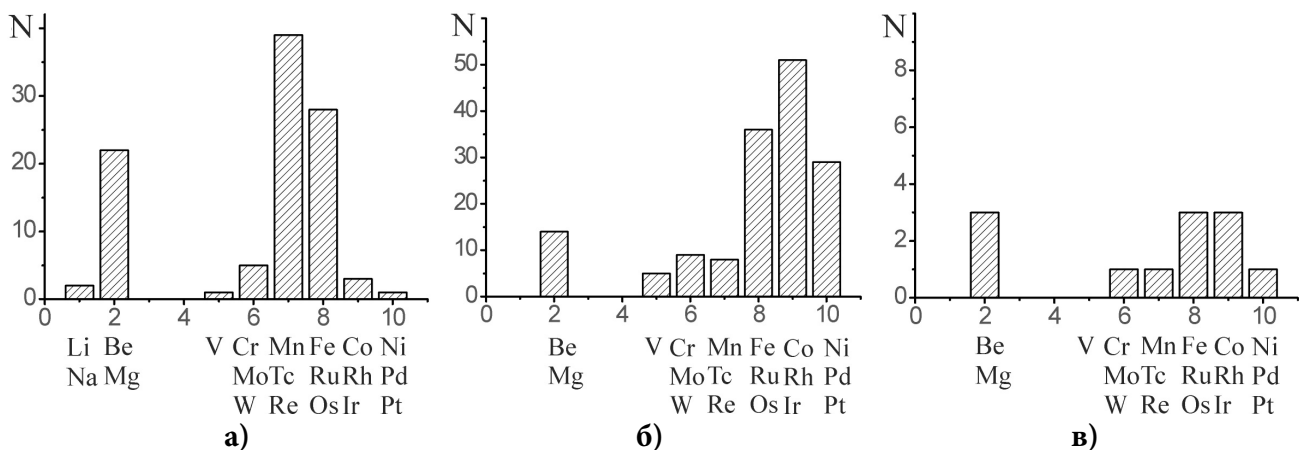


Рис. 4. Гистограмма числа фаз Лавеса $C14$ (а), $C15$ (б) и $C36$ (в) от номера группы в Периодической таблице элемента B в соединениях состава AB_2

ся различными кристаллогеометрическими и кристаллохимическими факторами [6], таких как размерный фактор, электроотрицательность, электронной концентрации и числом валентных электронов атомов A и B . В данной работе мы рассмотрим только влияние размерного фактора на условия существования фаз Лавеса.

На гистограмме распределения фаз Лавеса от размерного фактора (рис. 5) видно, что в размерный фактор в сплавах с фазами Лавеса занимает широкий интервал значений реальных сплавов (рис. 5). Виден хорошо выраженный полимодальный характер в распределении фаз Лавеса $C15$ от размерного фактора. Небольшое количество сплавов с очень большим размерным фактором в интервале значений от 1,5 до 1,7 могут образовываться

только в фазах с $C15$. Распределение сплавов с фазой $C14$ от размерного фактора имеет бимодальный характер.

Необходимым условием геометрического фактора является то, что при максимальном заполнении пространства, когда атомы сорта A касаются друг друга, и атомы B также находятся в контакте между собой, то наиболее плотная упаковка будет в структурах Лавеса при размерном факторе равном 1,225. Соединения с фазами Лавеса $C15$ имеют среднюю величину размерного фактора заметно превышающее идеальное соотношение для фаз Лавеса $R_A/R_B = 1,225$. Тогда как среднее значение размерного фактора $\langle R_A/R_B \rangle$ для фаз Лавеса $C14$ и $C36$ близко к этой величине (рис. 5). Необычным является то, что один из «провалов» на распределениях фаз Лавеса

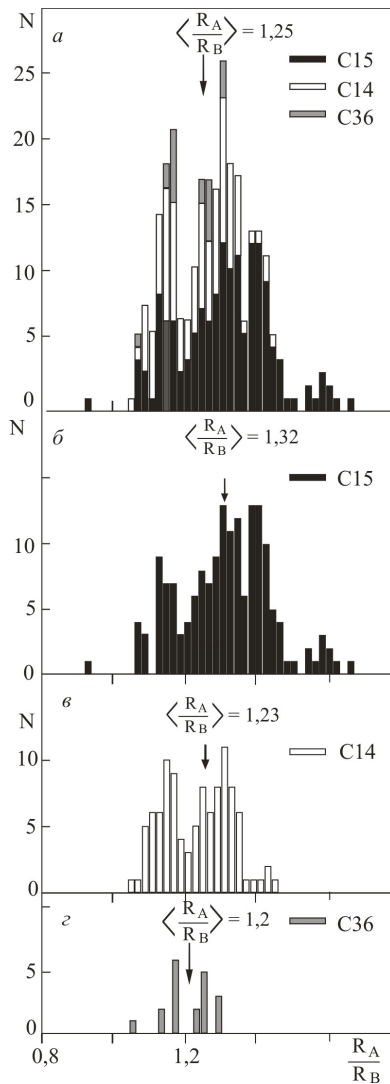


Рис. 5. Распределения фаз Лавеса C15, C14 и C36: а – все фазы Лавеса; б – фазы Лавеса C15; в – C14; г – C36

са приходится на значения размерного фактора равного 1,2, очень близкого к значениям $R_A/R_B = 1,225$.

Анализ диаграмм показал, что когда в состав сплавов фаз Лавеса входят атомы из семейства лантаноидов, то, самый большой вклад в распределения они дают в фазы C15 и меньшее в фазы C14. Причем основной вклад в фазах C14 сплавы с лантаноидами дают во второй максимум, приходящийся на интервал значений размерного фактора от 1,2 до 1,5.

Анализ гистограмм зависимости числа сплавов с фазами Лавеса от размерного фактора, образуемых между Ti, Nb, Ta, Hf или Zr, как компонентами А, и переходными металлами первого большого периода как компонентами В позволил выявить, что в основном фазы C15 и C36 образуются с величиной размерного фактора меньше 1,3. Тогда как фазы со структурой C14 с таким составом сплавов – с величиной размерного фактора больше 1,3 (рис. 5).

3. Плотность упаковки как функция сверхструктурного сжатия

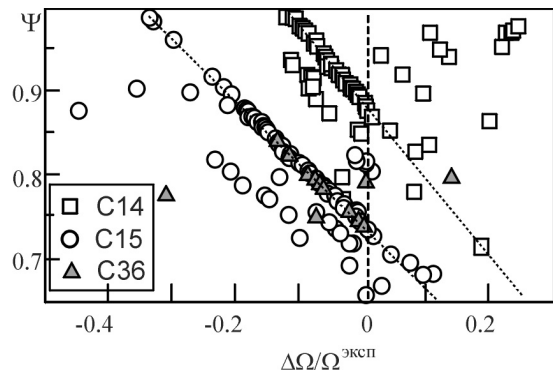


Рис. 6. Диаграммы в координатах коэффициента упаковки от сверхструктурного сжатия в соединениях с фазами Лавеса

Другими альтернативными параметрами, характеризующими геометрическое трехмерное периодическое расположение атомов в пространстве, кроме размерных фактора, являются коэффициент заполнения пространства ψ [6], величина сверхструктурного сжатия $\Delta\Omega$ [7], число атомов на координационных сферах, кратчайшие расстояния между ближайшими соседями и расстояния между атомами на разных координационных сферах и др.

Исследование взаимосвязи между сверхструктурным сжатием и коэффициентом заполнения пространства в фазах Лавеса позволяет выявить те соединения, у которых можно использовать представление атомов в виде недеформируемых твердых сфер для описания их свойств. В данной работе при анализе фаз Лавеса были рассчитаны коэффициенты заполнения пространства и относительная величина сверхструктурного сжатия для всего массива известных нам соединений и построены диаграммы в координатах ψ от $\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}}$ (рис. 6).

Поиск закономерностей с использованием диаграммы в координатах ψ и $\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}}$ позволил разделить все рассматриваемые интерметаллические соединения на три группы. К первой группе (рис. 6 и 7, область I), наиболее многочисленной, принадлежат сплавы, у которых имеет место линейная зависимость между коэффициентами заполнения пространства и сверхструктурным сжатием. Пользуясь данными статистического анализа, можно уверенно констатировать, что к этой группе можно отнести ~72% соединений со структурой C14, а также ~83% и ~70% соединений со структурами C15 и C36 соответственно. Связь коэффициента заполнения пространства с величиной сверхструктурного сжатия может быть аппроксимирована зависимостью следующего вида:

$$\psi = f_0 + f_1 \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}} \right), \quad (1)$$

где первый член f_0 характеризует значение коэффициента заполнения пространства в соединениях, когда величина сверхструктурного сжатия равна нулю, и второй член f_1 является коэффициентом пропорциональности между ψ и $\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}}$. Численные значения параметров этой

функции приведены в таблице 1. Вторая группа интерметаллических соединений, это те соединения, у которых представленные на диаграммах с координатами ψ и $\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}}$ данные имеют большой разброс (рис. 6 и 7, области II и III). Все это порождает вопрос, с чем это связано и чем обусловлено их закономерное поведение и большой разброс данных. Вероятно, для первой группы сплавов при образовании структур выполняется принцип плотной упаковки [6,8] и, в этих соединениях для описания их свойств можно использовать представление атомов в виде «твердых сфер». В сплавах второй группы такой разброс данных на диаграммах на рис. 6 и 7 может

быть обусловлен разными причинами. Отметим основные. Во-первых, в этих структурах невозможно использовать представление атомов в виде «твердых сфер». Во-вторых, размеры атомов очень существенно меняются в зависимости от состава сплава и для расчета не могут быть использованы их табличные значения, полученные из структурных данных для чистых металлов. В третьих, при отклонении соотношения радиусов от идеального (1,225) возможна поляризация атомов и, как следствие, отклонение их формы от сферической. В-четвертых, существенный вклад в образование структур начинают оказывать дальнедействующие межатомные взаимодействия.

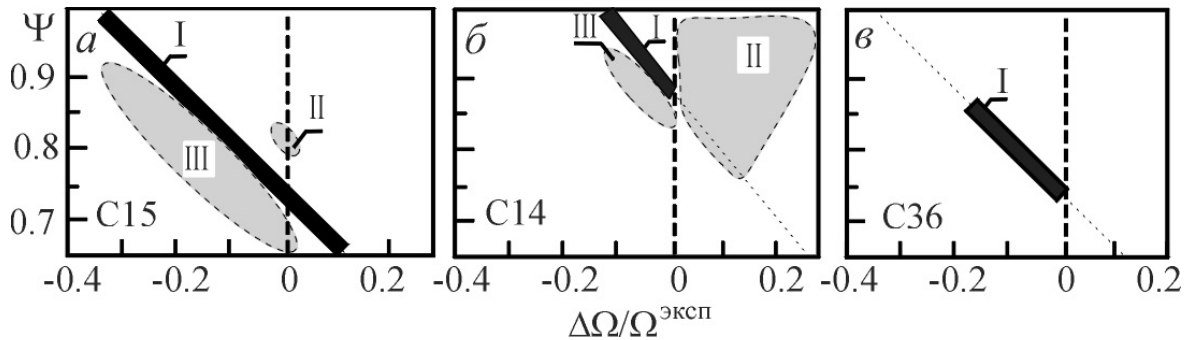


Рис. 7. Обобщенное схематическое представление диаграмм в координатах ψ и $\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}}$ в соединениях с фазой Лавеса с выделенными характерными областями (а – C15; б – C14; в – C36)

Таблица 1

Состав	Тип структуры	Прототип структуры	Пространственная группа	Из экспериментальных данных при аппроксимации в виде $\psi = f_0 + f_1 \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}} \right)$	
				f_0	f_1
A_2B	C14	$MgCu_2$	D_{6h}^4	0,88	-1,0
A_2B	C15	$MnZn_2$	O_h^7	0,74	-0,74
A_2B	C36	$MgNi_2$	D_{6h}^4	0,74	-0,74

За пределами рассмотрения остались соединения, у которых коэффициент упаковки $\psi > 1$. Причина такого аномального поведения связана с большими изменениями в электронной структуре. При этом сохранение данной кристаллической структуры, вероятно, сопровождается либо значительным ростом статических среднеквадратичных смещений атомов из узлов кристаллической решетки, либо значительным изменением размеров атомов, либо существенным вкладом обоих факторов одновременно.

Можно сделать предположение, что те сплавы, которые входят в массив данных, удовлетворяющих соотношению (1) размерный фактор играет важную, можно даже сказать определяющую роль, при образовании фаз Лавеса. И именно в этих сплавах атомы можно представить в виде твердых сфер. Очевидно, что в сплавах, у которых соотношение между ψ и $\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}}$ не удовлетворя-

ет уравнению (1), кроме размерного фактора на стабильность оказывают значительное влияние другие факторы.

Сплавы с фазами Лавеса обладают рядом особенностей. Во-первых, основная доля этих сплавов имеет величину ψ в интервале от 0,85 до 1,0 (рис. 7, область I). Во-вторых, у сплавов с фазами Лавеса C14 есть большая группа сплавов, у которых величина сверхструктурного сжатия имеет положительные значения (рис. 7, область II) и у этих сплавов в плотность упаковки превышает функциональные значения ψ , удовлетворяющие уравнению (1). Здесь наиболее важен факт того, что у группы этих сплавов не смотря на то, что у них проявляется сверхструктурное расширение, плотность упаковки выше тех значений, которые имеют место у сплавов, где работает представления сплавов в виде твердых сфер.

Литература

1. Laves F. Crystal structure and atomic sizes // Theory of phases in alloys. – М.: “Metallurgiya”, 1961. – P.111-199. (in Russian)
2. Pearson W. B. A handbook of lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys. – London, New York: Pergamon Press, 1958. – 1300 p.
3. Villars P., Calvert L.D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, 2nd ed. Materials Park, OH: ASM; 1991.
4. Ansara I., Chart T. G, Fernandez Guillermet A., Hayes F. H, Kattner U. R, Pettifor D. G, Saunders N., Zeng K. // Calphad. – 1997, V.21. – P.171.
5. Barrett Ch. S., Masal'sky T. B. Structure of metals. P.1. М.: “Metallurgiya”. – 1984. – 352 p. (in Russian)
6. Pirson W. Crystal chemistry and physics of metals and alloys. - М.: “Mir”, 1977. – P.1. – 420 p.
7. Potekaev A. I., Klopotov A. A. et al. Weakly stable and pretransitional structures in TiNi alloy. Tomsk: STL, 2004. - 296 p. (in Russian)
8. Kozlov E. V., Dementiev V. M., Kormin N. M., Stern D. M. Structure and stability of ordered phases. - Tomsk: TSU, 1994. – 247 p. (in Russian)
9. Ageev N. V. Chemistry of metal alloys. – М.: Academy of Sciences of USSR, 1941. – 120 p. (in Russian)
10. Klopotov A. A., Solonitsina N. O., Kozlov E. V., Superstructure B19. The crystal geometry and mechanisms of formation // Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Ser. Phys., 2005. – V. 69, №4. – P. 562-565. (in Russian)
11. Kozlov E. V., Klopotov A. A., Taylashev A. S., Solonitsina N. O. Ni-Al System. The crystal-geometric features // Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Ser. Phys., 2006. – V. 70, №7. – P. 980-983. (in Russian)
12. Klopotov. A. A., Kozlov E. V. et al. The size crystal geometry of intermetallics binary alloys // “Izvestia Vuzov. Fizika”, – 2006. – №1. – P. 34-43. (in Russian)
13. Klopotov A. A., Kozlov E. V., Solonitsina N. O., Taylashev A. S. Superstructure B2. Packing density and electron concentration // Fundamental problems of contemporary material science, 2005. – №3. – P.51-57. (in Russian)
14. Kozlov E. V., Klopotov A. A., Taylashev A. S., Solonitsina N. O. Size effects in classic intermetallics // The ordering in metals and alloys, IX International symposium in Sochi, 2006. – P. 236-241. (in Russian)
15. Kozlov E. V., Klopotov A. A., Solonitsina N. O., Taylashev A. S., Dementieva M. G. The size crystal geometry of intermetallics with L12 structure // Features of structures and properties of advanced materials. Tomsk: STL, 2006. – P.151-166. (in Russian)