

В. А. Сурков

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И ФАЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ P, d – МЕТАЛЛОВ

Ключевые слова: интерметаллические соединения, структура, фазы, классификация, металлы.

В статье представлен анализ структуры и фаз интерметаллических соединений проведенных отечественными и зарубежными учеными в области создания интерметаллических соединений материалов на основе порошковых систем P, d – металлов.

Keywords: intermetallic connections, structure, phases, classification, metals.

The analysis of structure and phases of the intermetallic connections which have been carried out by domestic and foreign scientists in the field of creation of intermetallic connections of materials on the basis of powder systems P, d is presented in article – metals.

Наиболее многочисленный класс интерметаллических соединений составляют интерметаллические соединения p,d – металлов. Для этих соединений большое значение имеет отношение атомных радиусов компонентов. Интерметаллические соединения могут существовать только в кристаллическом виде, в них нельзя выделить отдельные молекулы, их невозможно без потери индивидуальности расплавить или растворить, они не существуют в газовой фазе, кроме того, их физико-химические свойства существенно отличаются от свойств составляющих компонентов. По химическим свойствам интерметаллиды определенного состава отличаются не только от образующих их металлов, но и от интерметаллидов того же элементного состава с иным соотношением компонентов [1].

Среди двойных интерметаллидов наиболее распространены:

- соединения Курнакова (сверхструктуры, упорядоченные твердые растворы),
- фазы Лавеса,
- фазы Юм-Розери (электронные соединения),
- σ - фазы и σ' - подобные фазы,
- известны и некоторые другие интерметаллиды.

Упорядоченные структуры характерны для многих β - фаз Юм-Розери, Лавеса и родственных им соединениям, сверхструктуры по сравнению с неупорядоченными твердыми растворами того же состава часто имеют большие (в 2-3 раза) размер элементарных ячеек, а также добавочные дифракционные линии рентгенограммах.

Классификация интерметаллидов по кристаллическим структурным типам плохо коррелирует с типами химических связей, т.к. одни и те же структуры могут быть у соединений с различным типом связи. Найден особый тип интерметаллидов, в которых отсутствует трансляционная симметрия кристалла и которые названы квазикристаллами, к ним относятся полученные при большой скорости охлаждения расплава метастабильные аморфные фазы, или металлические стекла.

Интерметаллические структуры - это отдельный класс аperiодических структур, которые

в отличие от традиционных кристаллических структур характеризуются отсутствием трансляционной симметрии [2]. Для них свойственно наличие ориентационного порядка (пятой, восьмой, десятой симметрии), несовместимого с трансляцией, который связан с определенной локальной атомной структурой кластеров пятой, восьмой, десятой симметрии и аperiодическим законом упаковки кластеров в пространстве. Для описания этих структур требуется привлечение N-мерного пространства с размерностью, превышающей размерность реального трехмерного пространства.

Интерметаллические структуры в сплавах были открыты 25 лет тому назад. Однако, для этих объектов до сих пор существует целый ряд нерешенных проблем. Одна из них - механизмы фазовых превращений квазикристал $\rightarrow$ кристалл, кристалл $\rightarrow$, квазикристалл [3]. Отсутствует также общая теория этих превращений. Для отдельных групп интерметаллических объектов не установлена конкретная реализация превращения, ее стадии. Среди кристаллических фаз, испытывающих взаимные превращения с квазикристаллами, выделяют две группы. Первая группа - это кристаллические фазы, обладающие локальной атомной структурой, близкой к локальной атомной структуре квазикристаллов; сюда относятся рациональные и структурные аппроксимантные кристаллические фазы. С точки зрения механизмов превращения интерметаллид $\leftrightarrow$ кристалл - это наиболее изученная группа объектов. Вторая группа кристаллических фаз, испытывающих взаимные превращения с интерметаллидами - это кристаллические фазы, не характеризующиеся локальной атомной структурой, близкой к квазикристаллической. К этой группе структур принадлежат β (СвС1)-твердые растворы в квазикристаллообразующих системах.

Интерметаллидообразующие системы, в которых осуществляются взаимные превращения интерметаллид $\rightarrow \beta$ -твердый раствор, β -твердый раствор $\rightarrow$ интерметаллид - это сплавы на основе А1 и переходных металлов. Эти превращения были реализованы в метастабильных условиях: в результате ионной бомбардировки исходной

интерметаллидной фазы (интерметаллид $\rightarrow \beta$) и последующего изотермического отжига ($\beta \rightarrow$ интерметаллид) [4,5], а также при отжиге метастабильных закаленных двухфазных сплавов ($\beta+i$), так называемых, интерметаллидообразующих сплавов ($\beta \rightarrow$ интерметаллид) [6]. Наиболее экспериментально изученными являются трансформации на монокристаллических декагональных (D-) интерметаллидах и для сплавов с декагональной структурой. Для них установлены взаимно-ориентационные соотношения β и D-фаз; с привлечением многомерной кристаллографии механизм трансформации $D \rightarrow \beta$ через усредненную решетку путем переупорядочения атомов. Качественно такая модель допускается и для трансформации 3-мерный икосаэдрический (i-) интерметаллид $\rightarrow \beta$ - твердый раствор на гранях монокристаллических интерметаллидов. Вместе с тем, систематических экспериментальных данных о конкретной реализации превращений $i \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow i$, как и структурной модели формирования икосаэдрической фазы с позиций перестройки локальной атомной структуры для объемных интерметаллидообразующих систем нет.

Очевидно, что с этой задачей, относящейся к конкретной реализации превращений $i \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow i$, связан целый ряд задач, которые имеют самостоятельное значение для интерметаллидообразующих систем. Это задачи: о структурном состоянии превращающегося β -твердого раствора (типе и характеристиках ближнего порядка, их зависимости от концентрации сплава), о возможных промежуточных превращениях β - твердого раствора как в интерметаллидообразующих ($\beta+i$), так и β - сплавах, о совершенстве и дефектности формирующейся интерметаллической икосаэдрической фазы.

Наибольший интерес с точки зрения всех этих нерешенных вопросов представляет интерметаллидообразующая система Al-Cu-Fe, для которой икосаэдрическая интерметаллическая фаза является стабильной [7], и трансформация $\beta \rightarrow i$ реализуется при изотермических отжигах закаленных интерметаллидообразующих сплавов ($\beta+i$) с составом, близким к области существования i-фазы [6]. Актуальность изучения структуры и фазовых превращений в интерметаллидообразующих и β -сплавах системы Al-Cu-Fe определяется также необходимостью выяснения природы недавно обнаруженных каталитических свойств этих сплавов и установления взаимосвязи тонкой структуры этих сплавов и оптимальных каталитических свойств [8].

Интерметаллидообразующие сплавы $Al_{61}Fe_{26}Cu_{13}$, $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ могут быть получены методом разбрызгивания расплавленной капли (в чашу) в двухфазном состоянии ($\beta+i$) с дендритной структурой. Выбранные сплавы $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$, $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ отвечают крайним составам по содержанию алюминия в области стабильности i-фазы. Состав β -твердого раствора по данным сканирующей электронной микроскопии оценивается в интервале

$Al_{50-x}(Cu,Fe)_{50+x}$ ($-5 < x < 3$, Fe 5-8 ат.%), что соответствует электронной концентрации e/a « 1.71-1.95, близкой к $e/a=1.86$ г-фазы [9]. Зависимости низкотемпературной проводимости и магнитной восприимчивости интерметаллидообразующих сплавов Al-Cu-Fe ($\beta+i$) в закаленном состоянии имеют «полупроводниково-подобный» характер, но не столь ярко выраженный как для совершенной i-фазы [10]. Предполагается, что если свойства β -твердого раствора аналогичны свойствам не совершенной i-фазы и также являются «полупроводниково-подобными», то можно ожидать реализации в β -твердом растворе типичного для таких свойств предпереходного состояния с ближним порядком типа смещения, связанного с предстоящим фазовым превращением [11].

Установлено, что в интерметаллидообразующих сплавах можно реализовать взаимную ориентированность решеток β - и i- фаз при скоростях закалки $10^2 < dT/dt < 10^3$ - 10^4 (К/сек). Это дало возможность осуществлять дальнейшие превращения при отжигах сплавов в условиях наиболее выгодных ориентаций β -твердого раствора и i- фазы. Наблюдаемые ориентационные соотношения близки к основному, известному в литературе соотношению для β - и i- решеток.

Несмотря на отсутствие трансляционной симметрии, в интерметаллидах наблюдается дальний порядок, о чем свидетельствуют острые максимумы дифрактограмм.

Интерметаллиды не являются обычными металлами, изоляторами или полупроводниками. В отличие от кристаллических металлов их электросопротивление при низких температурах аномально велико и уменьшается с ростом температуры, и возрастает по мере увеличения структурного порядка и отжига дефектов. Они имеют низкую теплопроводность, низкий электронный вклад в удельную теплоемкость и низкий коэффициент трения. В отличие от изоляторов, плотность электронных состояний на уровне Ферми в интерметаллидах отлична от нуля, но ниже, чем у типичных металлов. К характерным особенностям электронного спектра интерметаллидов относятся псевдощель в плотности электронных состояний на уровне Ферми и тонкая пиковая структура, что отражается на их физических свойствах.

В некоторых интерметаллических системах, таких как: Al-Cu-Fe, Al-Cu-Ru и Al-Mn-Pd фазонные деформации отсутствуют, о чем свидетельствуют отсутствие смещений дифракционных пиков и почти на порядок меньшая их ширина.

На основе анализа ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (XANES) и проведения компьютерного моделирования сделана попытка определения особенности локальной атомной и электронной структуры кристаллов префазы $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$, $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ и квазикристалла $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ [12].

Кристалл префаза $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ имеет параметры решетки, $a=6.33\text{\AA}$ и $c=14.81\text{\AA}$ и группу симметрии $P4/mnc$. Элементарная ячейка кристалла $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ состоит из 40 атомов, которые соответствуют трем неэквивалентным позициям атомов алюминия, атомов меди и железа. Ближайшее окружение атомов $\text{Fe}(e)$ составляет 9 атомов Al (4 атома – $\text{Al}(3)$, 4 атома – $\text{Al}(2)$, 1 атом – $\text{Al}(1)$). Ближайшее окружение атомов $\text{Cu}(h)$ состоит из 11 атомов, из которых 3 атома Cu , 6 атомов $\text{Al}(3)$, 2 атома $\text{Al}(1)$ и нет ни одного атома $\text{Al}(2)$. Среднее расстояние $\text{Fe-Al} - 2.48\text{\AA}$, $\text{Cu-Cu} - 2.53\text{\AA}$, $\text{Cu-Al} - 2.56\text{\AA}$, $\text{Al-Al} - 2.86\text{\AA}$.

Таким образом, ближайшее координационное окружение атомов железа в кристалле префазы состоит только из атомов алюминия, несмотря на то, что атомы меди окружены, главным образом, атомами алюминия и меди, но не атомами железа. В работе [13] показано, что формирование икосаэдрических кластеров вокруг атомов железа приводит к образованию икосаэдрической структуры тройных сплавов Al-Cu-Fe , при этом ближайшее окружение меди сохраняет симметрию, характерную для кристалла префазы. Икосаэдры, состоящие только из атомов алюминия, имеют касания (по 3 атома алюминия), то есть часть атомов входят в состав икосаэдров для разных атомов железа, что не приводит к увеличению концентрации атомов алюминия. Ближайшее окружение атомов меди также изменилось.

Наибольшие изменения в рассматриваемой модели интерметаллида происходят в окружении атомов железа, а именно, смещения атомов алюминия, приводящие к образованию икосаэдрического окружения. Ближайшее расстояние Fe-Cu составляет $\sim 4.22\text{\AA}$, а расстояние $\text{Fe-Fe} \sim 4.71\text{\AA}$.

В формировании формы спектра Fe K -края в модели интерметаллида участвует не только ближайшее икосаэдрическое окружение атомов железа, но и соседние икосаэдры с центрами в атомах железа, расположенными на расстоянии $\sim 4.71\text{\AA}$, так и атомы меди. Интенсивные пики $\text{Cu } d$ -состояний с шириной $\sim 2\text{ эВ}$ расположены в области $\sim 5\text{ эВ}$ ниже уровня Ферми, взаимодействует с $\text{Al } s$ -, p -состояниями. Интенсивный пик $\text{Fe } d$ -состояний с шириной пика $\sim 3\text{ эВ}$ расположены в области $\sim 3\text{ эВ}$ ниже уровня Ферми и взаимодействует с $\text{Al } p$ - и d -состояниями.

Уровень Ферми в модели интерметаллида находится в локальном максимуме, соответствующей гибридизации $\text{Fe } d$ - и $\text{Al } p$ -состояний. Как и в кристалле, вершина валентной зоны формируется, в основном, из d -состояниями меди и железа. Интенсивные пики $\text{Cu } d$ -состояний с шириной $\sim 2\text{ эВ}$ расположены в области $\sim 5\text{ эВ}$ ниже уровня Ферми взаимодействуют с $\text{Al } s$ - и p -состояниями. Интенсивные пики $\text{Fe } d$ -состояний с шириной пика $\sim 3\text{ эВ}$ расположены в области $\sim 3\text{ эВ}$ ниже уровня энергии Ферми и взаимодействуют с $\text{Al } p$ - и d -состояниями. Плотности электронных состояния выше уровня Ферми сопоставлены вместе с $\text{Fe } K$ -XANES спектрами кристалла и модели

квазикристалла. Формирование особенностей Al , Al_2 , Al_3 , Al_4 в форме $\text{Fe } K$ -края спектра в области края поглощения связано с формой $\text{Fe } 4p$ плотности состояний, что обусловлено $1s - 4p$ переходами, а в форме $\text{Cu } K$ -края спектра в области края поглощения обусловлено $\text{Cu } 1s - 4p$ переходами. Формирование зоны проводимости, как в кристалле, так и в модели интерметаллида, в основном, происходит за счет взаимодействия $\text{Al } s$ -, p -, d -состояний с $\text{Fe } d$ -, p -состояниями.

Фоллыштаedt и Кнапп [14] впервые использовали твердофазную диффузию для синтеза икосаэдрических фаз в системах $\text{Al} - \text{Ru}$ и $\text{Al} - \text{Mn}$. Рутений имеет значительно более высокую, чем алюминий, температуру плавления, и сплав этих элементов трудно получить методом закалки. Поэтому актуален поиск новых методов синтеза таких сплавов. Образование икосаэдрической фазы в экспериментах по гетерофазной диффузии означает, что зародыши этой фазы формируются и растут легче, чем кристаллическая фаза соответствующего состава с более низкой свободной энергией в твердом состоянии. Это может быть обусловлено тем, что фрагменты с икосаэдрическим ближним порядком в кристаллической структуре упакованы более упорядоченно. Учитывая результаты экспериментального изучения гетеродиффузии и полагая, что механизм образования аморфных сплавов и пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении также связан с процессом гетеродиффузии, Фоллыш и Кнапп предположили, что и икосаэдрическая фаза может быть получена методом механического сплавления. Независимо от них Иванов с соавт.[15] впервые синтезировал механохимическим методом икосаэдрические фазы $\text{Mg}_{32}(\text{Zn}, \text{Al})_{49}$ и $\text{Mg}_{32}(\text{Cu}, \text{Al})$ из элементов, а также осуществил структурное превращение соответствующих кубических фаз Франка-Каспера в икосаэдрические путем механо-химической активации. Синтез икосаэдрической фазы $\text{Mg}_{32}(\text{Zn}, \text{Al})_{49}$ из элементов включает промежуточную стадию, на которой возникает аморфная фаза, и на этом этапе, очевидно, образуются кластеры, обладающие ближним икосаэдрическим порядком. Затем происходит формирование икосаэдрической фазы, которая оказалась довольно устойчивой и не изменялась в процессе дальнейшей обработки в шаровой мельнице. Авторами показано, что при механическом сплавлении порошков металлов синтез икосаэдрической фазы сопровождается образованием промежуточного аморфного состояния, и при механохимической обработке кубической фазы ряд рентгеновских рефлексов, относящихся к этой фазе, постепенно уширяется и исчезает, а остальные рефлексы сдвигаются в положение, отвечающее икосаэдрической фазе. Дифракционные рефлексы конечного продукта уширены по сравнению с аналогичными рефлексами закаленных образцов. При нагревании метастабильная икосаэдрическая фаза переходит в кубическую. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии этот переход

сопровождается тремя экзотермическими эффектами. Первый из этих эффектов, вероятнее всего, соответствует отжигу дефектов в икосаэдрической фазе. Это подтверждается сужением дифракционных рефлексов, соответствующих данной фазе, после отжига образца при температуре первого экзотермического пика.

Эккерт с соавторстве [16] синтезировал интерметаллиды $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$ из элементов путем механической активации в шаровой планетарной мельнице в течение 90 ч. Эта фаза также оказалась устойчивой к механохимической обработке: дифракционная картина практически не изменялась за 160 ч помола. В отличие от авторов предыдущей работы, Эккерт не наблюдал образования промежуточной аморфной фазы и предположил, что образование икосаэдрической фазы протекает по механизму гетеродиффузии за счет тепла, выделяющегося при диссипации кинетической энергии соударяющихся шаров. В более поздних работах (см., например, статью [17]) механохимическим методом была синтезирована икосаэдрическая фаза $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ из смеси порошков металлов. В сплавах алюминия и молибдена после их механического измельчения наблюдалась локальная икосаэдрическая симметрия. [18].

Повышенный интерес к получению аморфных сплавов в твердофазных процессах начался, как известно, после публикации работы Шварца и Джонсона [19], в которой показано, что аморфные сплавы могут образовываться за счет гетеродиффузии в слоистом композите. Затем Шульц [20] получил объемный аморфный никель-циркониевый сплав, отжигая многократно прокатанный слоистый образец. Все это дало основание считать процесс получения аморфных сплавов методом механического сплавления твердофазным. За последнее десятилетие механическим сплавлением порошков элементов синтезировано множество аморфных сплавов как в бинарных, так и в многокомпонентных металлических системах, в том числе в системах с большими разностями температур плавления и плотностей исходных компонентов. Например, показано, что в системе Ni - Mg механохимическим методом могут быть получены аморфные сплавы (этот процесс сильно зависит от состава шихты). Кроме того, в композициях, богатых магнием, формированию аморфного сплава предшествует образование интерметаллического соединения Mg_2Ni , в композициях же с высоким содержанием никеля аморфный сплав образуется сразу из порошков металлов, несмотря на то, что в этой концентрационной области, согласно равновесной диаграмме состояния, существует интерметаллид Ni_2Mg [21].

Наноразмерные аморфные сплавы получены также в системе Cu-Zr [22]. Синтезированы аморфные сплавы $\text{Al}_x - \text{Zr}_{100-x}$ [23], Fe₅₀-Ta₅₀ [24], $\text{Ni}_x\text{Ta}_{100-x}$ [25], Cu-Ti [26], Fe₇₅Zr₂₅ [27], Fe_{66.6}Zr_{33.3} [28]. В системе Ti-Fe

появлению аморфных сплавов предшествовало образование пересыщенных твердых растворов $\beta\text{-Ti(Fe)}$ и $\alpha\text{-Fe(Ti)}$, а также интерметаллидов FeTi и Fe₂Ti [29]. Аморфные фазы получены в системах Fe-6 мас. (11.3 ат.%) Si [30] и Se-As [31]. В системе Fe - Cr получены аморфные сплавы, содержащие только 28 мас. (26.5 ат.%) и 45 мас. (43 ат.%) Fe [32]. Много внимания исследователи уделяют многокомпонентным системам, в которых присутствуют бор, фосфор, кремний, углерод и другие элементы, например Ni₅₀Pd₄₀Si₁₀ [33], YNi₂B₂C [34]. В последней системе образование нанокристаллической или аморфной фаз в большой степени определяется параметрами активации (аморфная фаза возникает только при очень длительной активации). Аморфные фазы состава Cu_{86-x}Sn_xP₁₄ (x = 2-15) можно получить из порошков исходных элементов, причем время синтеза аморфной фазы зависит от содержания олова в смеси: при x = 4, 5, 8 и 10 длительность активации соответственно составляет 28, 20, 12 и 32 ч [35]. Сплав Fe₃₉Ni₃₉Si₁₀B₁₂ может быть получен как в аморфном, так и в нанокристаллическом состоянии [36]. Из порошков исходных элементов синтезирован аморфный сплав состава $(\text{Zr}_{0.65}\text{Al}_{0.075}\text{Cu}_{0.175}\text{Ni}_{0.1})_{100-x}\text{Fe}_x$ (x ≤ 20) [37].

Об аморфизации интерметаллических соединений механохимическим методом впервые сообщил Ермаков с соавторами [38,39,40,41]. Механическим измельчением осуществили структурный переход интерметаллических соединений X-M, где X = Y, Gd, Tb, а M = Fe, Co, из кристаллического в аморфное состояние в широких концентрационных пределах.

В конце 1980-х годов многие исследователи начали изучать этот процесс [42]. Рассмотрена аморфизация интерметаллидов в системах Sn-Nb и Ge-Nb [43], Cr-Ti, Cu-Ti, Fe-Ti, Mn-Ti, Co-Ti, Ni-Ti, Cu-Cr, Ni-Zr, Mn-Si [44], Ni-Al [45,46]. Аморфизация фаз Лавеса Fe₂Sc и Fe₂Y рассмотрена авторами статей [47,48]. Показано, что интенсивное механическое измельчение интерметаллида Fe₂Sc ведет сначала к частичному химическому разупорядочению, а только затем к аморфизации, в то время как Fe₂Y аморфизуется без предварительного разупорядочения. Работы [49,50] посвящены результатам изучения аморфизации интерметаллидов Ni₁₀Zr₇ и NiZr₂. Скаков с соавторстве [51] изучал процесс аморфизации в системе Ni-Nb. Путем механического измельчения была получена аморфная фаза состава Fe₇₈P₂₂ [52]. Авторам исследования [53] удалось перевести пересыщенные твердые растворы на основе титана в аморфные фазы.

Процесс аморфизации при механическом измельчении для ряда систем носит циклический характер. Например, изучая структурную эволюцию элементарных порошков при механическом измельчении смесей Co₇₅Ti₂₅ и Co₅₀Ti₅₀, авторы работ [54,55,56] показали, что образование аморфных сплавов этих составов происходит за достаточно короткое время, но при дальнейшем

механическом воздействии они превращаются в Co_3Ti и CoTi (оба соединения имеют ОЦК-структуру). Эти интерметаллиды были термически стабильными и не превращались в другие фазы при нагревании до 1300 К, но при дальнейшем помоле снова давали аморфные составы $\text{Co}_{75}\text{Ti}_{25}$ и $\text{Co}_{50}\text{Ti}_{50}$. Авторы работы [57] наблюдали переход аморфной фазы в нанокристаллическую в системе $\text{Fe}_{77.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{9.5}\text{B}_9$ и определили энергию активации нано- кристаллического превращения.

Аморфные структуры можно также получить механохимическим методом, измельчая совместно интерметаллиды и порошки металлов. Так, аморфная фаза в системе Cu-Cd была получена измельчением равновесной 5-фазы с порошком меди [58]. Отметим, что ни при механическом сплавлении порошков меди и кадмия, ни путем измельчения одной 5-фазы аморфную структуру в этой системе получить не удалось.

В настоящее время нет общей теории, которая позволила бы выявить факторы, обеспечивающие стабилизацию получения тех или иных интерметаллических соединений. Поиск таких факторов осуществляется следующим образом:

- устанавливается группа систем и устойчивость интерметаллических фаз, в которых можно было бы связать их с влиянием определенного фактора;

- после чего анализируется влияние этого фактора в других системах, где оно не столь очевидно.

Таких факторов найдено три:

- электронная концентрация – отношение общего числа валентных электронов (e), к общему числу атомов в элементарной ячейке (a);

- тенденция к максимальному заполнению пространства (т.е. к формированию предельно плотных упаковок или структур с высоким координационным числом ($k.c.$));

- различие электроотрицательностей компонентов.

Роль последнего фактора невелика, в явном виде он проявляется только в небольшой группе фаз Цинтля [59] соединений активных металлов (щелочных, щелочноземельных, магния и алюминия) с железом, германием, оловом, свинцом и висмутом [60,61].

Юм-Розери показал [62], что фазы с одинаковой электронной концентрацией (e/a) имеют близкие кристаллические структуры. Для фаз с электронной концентрацией $3/2$, так называемых β -фаз, в различных системах характерна одна из трех структур: объемно-центрированная кубическая (системы Fe-Al , Cu-Zn , Cu-Al , Cu-Sn), типа $\beta\text{-Mn}$ (Cu-Si , Ag-Al , Au-Al) и гексагональная (Ag-Zn , Cu-Si , Ag-Sn).

Фазы с электронной концентрацией $21/13$ имеют сложную кубическую структуру γ латуни, а при $e/a = 7/4$ образуются ϵ -фазы с гранецентрированной плотно упакованной (ГПУ) структурой. Фазы β , γ и ϵ и получили название электронных соединений.

При благоприятном размерном факторе

решающую роль в образовании и устойчивости определенной кристаллической структуры играет электронная концентрация (точнее, число электронов в элементарной ячейке).

Устойчивость твердых растворов, как одного из типов интерметаллических соединений, определяют перечисленные выше факторы [60]. При близкой электроотрицательности элементов и благоприятном размерном факторе основным параметром, влияющим на предельную растворимость, является электронная концентрация. Количественная теория растворимости многовалентных элементов в металлах группы меди основана на представлении о заполнении первой зоны Бриллюэна электронами в гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре кристалла [61].

Теоретически (с учетом электронной концентрации) существование твердого раствора возможно в широких концентрационных границах, однако получение такого раствора в этих границах будет определяться в основном размерным фактором. Эмпирически установлено, что если диаметр атома растворенного элемента отличается более чем на 14-15% от диаметра атома растворителя, то размерный фактор неблагоприятен и область существования твердого раствора ограничена [62]. Надежного теоретического обоснования порогового значения 15% до сих пор не дано. Кинг [63] рассчитал размерные факторы для 469 твердых растворов замещения и подтвердил указанное пороговое значение.

Таким образом, для термодинамически равновесных интерметаллических фаз эмпирическим путем установлены основные факторы, влияющие на их образование и устойчивость.

Литература

1. Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова, Н.З. Ляхова, *Успехи химии*, Том 70,1, 54-71(2001)
2. Physical properties of quasicrystals / Ed. Stadnik Z. M. - Berlin Heidelberg New York.: Springer- Verlag, 1999. - 440 P.
3. Steurer W. Structural phase transitions from and to the quasicrystalline state // *Acta Crystallogr. A*. - 2005. - Vol.61. - P.28-38.
4. Naumovic D. Structure and electronic structure of quasicrystal and approximant surfaces: a photoemission study // *Surf. Scie. Rep.* - 2004. - V.75. - P. 205-225.
5. Shen Z. et al. Crystalline surface structures induced by ion sputtering of Al-rich icosahedral quasicrystals // *Phys. Rev. B*. - 1998. - Vol.58. - P.9961-9971.
6. Calvayrac Y. et.al. Icosahedral AlCuFe alloys: towards ideal quasicrystals // *J. Phys. France*. - 1990. - Vol.51. - P.417-431.
7. Fadout F. The Al-Cu-Fe phase diagram: aluminium-rich corner and icosahedral region // *Ann. Chim. France*. - 1993. - Vol.18. - P.445-456.
8. Tanabe T., Kameoka S., Tsai A.P. A novel catalyst fabricated from Al-Cu-Fe quasicrystal for steam reforming of methanol // *Catalysis Today*. - 2006. - Vol. 111. - P. 153-157.
9. Hume-Rothery phases with constant e/a value and their related properties in Al-Cu-Fe-(Cr) quasicrystalline systems / Dong C., Perrot A., Dubois J.M., Belin E. // *Materials Scie. Forum* - 1994. - Vol.150-151. - P.403-416.
10. Prekul A.F., Kuz'min N.Yu., Shchegolikhina N.I.

- Electronic structure of icosahedral quasicrystals: role of defects // *J. Alloys & Comp.* - 2002. - Vol.342. - P.405-409.
11. Сасовская И.И., Сударева С.В., Маевский В.М., Корабель В.П. Структура сплавов Cu-Zn в предпереходном состоянии и особенности их оптических свойств в ИК области спектра // *ФММ.* - 1988. - Т.65. - С.94-103.
 12. Shechtman D. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry / D. Shechtman, I. A. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn // *Phys. Rev. Lett.* - 1984. -V. 53. - P. 1951-1953.
 13. Менушенков А.П. EXAFS-Спектроскопия квазикристаллов / А.П. Менушенков, Я.В. Ракшун // *Кристаллография.* - 2007.- Т. 52.- С. 108-112.
 14. D.M.Follstaedt, J.A.Xnapp. *J. Less-Common Met.*, 140, 375 (1988)
 15. E.Ivanov, I.Konstanchuk, B.Bokhonov, V.Boldyrev. *React. Solids*, 7, 167(1989)
 16. J.Eckert, L.Schultz, K.Urban. *Appl. Phys. Lett.*, 55, 117 (1989)
 17. P.Barua, V.Srinivas, B.C.Murty. *Philos. Mag., A*, 80, 1207 (2000)
 18. M.Monagheddu, F.Delogu, L.Schiffini, R.Frattini, S.Enzo. *Nanostruct. Mater.*, 11, 1253 (1999)
 19. R.B.Schwarz, W.L.Johnson. *Phys. Rev. Lett.*, 51, 415 (1983)
 20. L.Schultz. In Proceedings of WRS European Meeting on Amorphous Metals and Non-equilibrium Processing. Strasbourg, 1984. P. 135
 21. S.J.Ji, J.C.Sun, Z.W.Yu, Z.^Hei, L.Yan. *Int. J. Hydrog. Energy*, 24 (1), 59(1999)
 22. N.Q.Wu, L.Z.Su, M.Y.Yuan, J.M.Wu, Z.Z.Li. *Mater. Sci. Eng., A*, 257,357 (1998)
 23. H.W.Sheng, K.Lu, E.Ma. *Proc. MRS Symp.*, 481, 433 (1998)
 24. C.K. Lin., P.Y.Lee, J.L.Yang, C.Y.Tung, N.F.Cheng, Y.K.Hwu. *J. Non-Cryst. Solids*, 234, 520 (1998)
 25. P.Y.Lee, J.L.Yang, H.M.Lin. *J. Mater. Sci.*, 33, 235 (1998)
 26. А.А.Савин, В.А.Чайка. *Порошковая металлургия*, (7-8), 118 (1998)
 27. R.Pizarro, J.M.Barandiaran, F.Plazaola, A.Gutierrez. *J. Magn. Magn. Mater.*, 203, 143 (1999)
 28. M.Bionducci, G.Navarra, R.Bellisent, G. Concas, F.Congiu. *J. Non-Cryst. Solids*, 252, 605 (1999)
 29. A.A.Novakova, O.V.Agladze, B.P.Tarasov, G.V.Sidorova, R.A.Andrievsky. *Mater. Sci. Forum*, 269 - 272, 127 (1998)
 30. Y.Xu, C.S.Kminami A.F.Filho, C.Bolfarini. *Scr. Mater.*, 42, 213 (1999)
 31. T.Fukunaga, Skajikawa. *J. Non-Cryst. Solids*, 250, 384 (1999)
 32. S.K.Xia, F.C.Rizzo Assuncao, E.Baggio-Saitovich. *Mater. Sci. Forum*, 225 - 227, 459 (1996)
 33. H.F.Zhang, J.Li, Q.H.Song, Z.Q.Hu. *J. Mater. Res.*, 13, 2779 (1998)
 34. L.Ledig, D.Hough, C.G.Oertel, J.Eckert, W.Skrotzki. *J. Alloys Compd.*, 285, 27 (1999)
 35. B.W.Zhang, H.W.Xie, S.Z.Liao. *J. Mater. Process. Technol.*, 90, 378 (1999)
 36. J.J.Sunol. *Mater. Sci. Forum*, 269 - 272, 503 (1998)
 37. R.Lin, M.Seidel, J.Z.Jiang, J.Eckert. *Mater. Sci. Forum*, 269-272, 461 (1998)
 38. А.Е.Ермаков, В.В.Сериков, В.А.Баринов, Я.С.Щур. *Физика металлов и металловедение*, 42 (2), 408 (1976)
 39. А.Е.Ермаков, Е.Е.Юрчиков, В.А.Баринов. В кн. *Физические свойства магнитных материалов.* УНЦ АН СССР, Свердловск, 1982. С. 82
 40. А.Е.Ермаков, Е.Е.Юрчиков, В.А.Баринов. *Физика металлов и металловедение*, 53 (2), 302 (1982)
 41. А.Е.Ермаков, В.А.Баринов, Е.Е.Юрчиков. *Физика металлов и металловедение*, 54 (5), 935 (1982)
 42. В.А.Баринов. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИФМ УрО АН СССР, Свердловск, 1986
 43. M.S.Kim. Ph.D Thesis. North Caroline State University, 1987
 44. P.Y.Lee, J.Jang, C.Koch. *J. Less-Common Met.*, 140, 73 (1988)
 45. C.C.Koch J.Jang, P.Y.Lee. In Proceedings of DGM Conference on New Materials by Mechanical Alloying Technique. Calw-Hirsau, 1988. P. 101
 46. E.Ivanov, T.Grigorieva, G.Golubkova. In Proceedings of the 2nd Japan-Soviet Symposium on Mechanochemistry. Tokyo, 1988. P. 219
 47. C.Larica, K.M.B.Alves, E.Baggio-Saitovich, A.P.Guimaraes. *J. Magn. Magn. Mater.*, 145, 306 (1995)
 48. SX.Xia, C.Larica, V.A.Rodriguez, F.C.Rizzo Assuncao, E.Baggio-Saitovich. *Mater. Sci. Forum*, 225-227, 389 (1996)
 49. M.Abdellaoui, E.Gaffet. *J. Alloys Compd.*, 209, 351 (1994)
 50. Y.Chen, M.Bibole, R.Hazif, G.Martin. *Phys. Rev., B Condens. Matter*, 48, 14(1993) 277.Chaffron, S.Poissonet. *Mater. Sci. Forum*, 225-227, 217 (1996)
 51. Yu.A.Skakov, N.P.Djakonova, T.A.Sviridova, E.V.Shelekhov. *Mater. Sci. Forum*, 269 - 272, 595 (1998)
 52. E.P.Yelsukov, G.NXonygin, A.V.Zagainov, V.A.Barinov. *J. Magn. Magn. Mater.*, 195, 601 (1999)
 53. S.J.Poon, K.J.Doherty, A.J.Akerman, G.J.Shiffet, D.J.Li. *Scr. Mater.*, 38,603 (1998)
 54. K.Aoki, M.S.El-Eskandarany, K. Sumiyama, K.Suzuki. *Mater. Sci. Forum*, 269 - 272, 119 (1998)
 55. M.SherifEl-Eskandarany, K.Aoki, K. Sumiyama, K.Suzuki. *Appl. Phes. Lett.*, 70, 1679 (1997)
 56. M.SherifEl-Eskandarany, K.Aoki, K. Sumiyama, K.Suzuki. *Scr. Mater.*, 36, 1001 (1997)
 57. S.Surinach, M.Enrech, A.Khalladi, J.S.Munoz, M.D.Bar. *Mater. Sci. Forum*, 225 - 227, 347 (1996)
 58. D.L.Zhang, T.B.Massalski. *Metall. Mater. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, 29, 2425 (1998)
 59. Е.М.Соколовская, Л.С.Гузен. *Металлохимия.* Издательство МГУ, Москва, 1986
 60. Ч.С.Баррет, Т.Б.Масальский И. Структура металлов. Т. 2. Металлургия, Москва, 1984
 61. Я.С.Уманский И, Ю.А.Скаков. *Физика металлов.* Атомиздат, Москва, 1978
 62. В.Юм-Розери. Введение в физическое металловедение. Металлургия, Москва, 1965
 63. H.W.King. *J. Mater. Sci.*, 1, 79 (1964)
 64. В.А.Сурков. *Вестн. Казан. технолог. ун-та*, №10 - С.293 - 296 (2011)
 65. В.А.Сурков, И.Ш.Абдуллин, А.Ф.Дресвянников, *Вестн. Казан. технолог. ун-та*, № 10 - С.656 - 659(2010)