

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

П. И. КРИПЯКЕВИЧ, Е. И. ГЛАДЫШЕВСКИЙ и Е. Е. ЧЕРКАШИН

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРОЙНОЙ ФАЗЫ CuMgSn

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 17 IX 1950)

Все известные до настоящего времени тройные фазы, имеющие состав ABC и структуру CaF_2 , содержат одновременно элементы первой (Li, Cu, Ag), второй (Mg, Zn, Cd) и пятой (N, As, Sb, Bi) групп периодической системы Менделеева^(1,2); эти фазы характеризуются валентным соотношением компонентов (если медь считать одновалентной), что указывает на частично неметаллический тип химической связи.

Нам представилось интересным исследовать, существуют ли фазы ABC со структурой CaF_2 , содержащие элементы других групп, например четвертой. В частности, казалось вероятным, что замена сурьмы в фазе CuMgSb на элемент, находящийся рядом в периодической системе Менделеева, — олово — не вызовет изменения структуры: случаи изотипии фаз, содержащих Sn и Sb, известны (ромбические ϵ' -фазы Ag_3Sn и Ag_3Sb ⁽³⁾, никель-арсенидные фазы PtSn и PtSb⁽⁴⁾, фазы со структурой BiF_3 : Ni_2MgSn и Ni_2MgSb ⁽⁵⁾).

С другой стороны, вопрос о существовании фазы CuMgSn со структурой CaF_2 интересен в связи с наличием в системе Cu—Mg—Sn (в противоположность системам с элементами пятой группы) двойной фазы, имеющей ту же структуру (Mg_2Sn)⁽⁴⁾.

Сплавы Cu—Mg—Sn были нами получены сплавлением электролитической меди, олова (чистого для анализа) и магния (99,94%) в тигельной печи под слоем карналлита. Сплав состава CuMgSn затвердевает при $t = 615 \pm 5^\circ$. Он хрупок, сине-серого цвета и имеет металлический блеск; в отличие от Mg_2Sn на воздухе не рассыпается.

Сплав CuMgSn был исследован рентгенографически в закаленном виде (от 550°) и после медленного (36 час.) охлаждения до комнатной температуры. В обоих случаях установлено, что он состоит из одной фазы, имеющей решетку типа CaF_2 с постоянной $a = 6,262 \pm 0,010 \text{ \AA}$.

В табл. 1 приведены возможные способы распределения атомов Cu, Mg и Sn по атомным положениям решетки флюорита. Мы рассчитали интенсивности линий для указанных шести случаев и сравнили их с наблюдаемыми интенсивностями. Оказалось, что атомы Sn могут находиться только в положениях (a), аналогично решетке двойной фазы Mg_2Sn .

Что касается распределения атомов Cu и Mg, то на основании имеющихся данных не представилось возможным установить, является ли он статистическим (случай № 1) или упорядоченным (№ 4): интенсивности, рассчитанные для этих случаев, в одинаковой степени удовлетворительно согласуются с наблюдаемым (табл. 2, стр. 3), что обусловлено тождественностью значений структурного фактора для

Таблица 1

Координаты атомных положений	Пространственная группа							
	$O_h^5 - F\bar{4}3m$			$T_d^2 - Fm\bar{3}m$				
	комплекс	атомы			комплекс	атомы		
		№ 1	№ 2	№ 3		№ 4	№ 5	№ 6
000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	(a)	Sn	Mg	Cu	(a)	Sn	Mg	Cu
$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$		Cu + Mg	Cu + Sn	Mg + Sn	(c)	Cu	Sn	Mg
$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	(c)	статистически			(d)	Mg	Cu	Sn

Таблица 2

Рентгенограмма порошка фазы CuMgSn

(Диаметр камеры 57,4 мм. Излучение Co (неотфильтрованное). Толщина образца $2\rho = 0,8$ мм)

hkl	角度 набл.	$\sin^2 \theta$ набл.	$\sin^2 \theta$ рассч.	Интенсивность α -линий *		
				набл.	рассч. для CuMgSn с распределением атомов Cu и Mg	статистическим (№ 1)
					упорядоченным (№ 4)	
111 β	13° 6'	0,0514	0,0500	—	—	—
111 α	14° 18'	0,0610	0,0609	3	726	816
200 α	отс.	отс.	0,0842	отс.	18,6	18,6
220 β	21° 18'	0,1320	0,1327	—	—	—
220 α	23° 51'	0,1631	0,1625	7	864	864
311 β	25° 30'	0,1853	0,1830	—	—	—
311 α	28° 18'	0,2248	0,2235	4	345	384
222 α	отс.	отс.	0,2440	отс.	7,8	7,8
400 α	34° 57'	0,3282	0,3250	3	125,5	125,5
331 α	38° 27'	0,3867	0,3860	3	113	127,5
422 β	39°	0,3960	0,4000	—	—	—
420 α	отс.	отс.	0,4060	отс.	8,6	8,6
422 α	44° 24'	0,4895	0,4870	6	248	248
440 β	47°	0,5349	0,5330	—	—	—
511 + 333 α	47° 54'	0,5505	0,5490	4	100	110
531 β	49° 45'	0,5826	0,5830	—	—	—
600 + 442 β	50° 42'	0,5988	0,6000	—	—	—
440 α	53° 57'	0,6537	0,6500	5	148	148
620 β	54° 51'	0,6686	0,6680	—	—	—
531 α	57° 48'	0,7160	0,7110	5	144	162
600 + 442 β	58° 51'	0,7324	0,7320	2	7,2	7,2
620 α	64° 48'	0,8187	0,8120	6	292	292
533 α	69° 45'	0,8802	0,8740	4	102	112
622 α	71° 15'	0,8965	0,8940	2	11,3	11,3

* Наблюдалась визуально интенсивность линий обозначена по 7-балльной системе (7 — самая интенсивная линия, отс. — отсутствие линии).

четных hkl

$$16(f_{\text{Sn}} \pm 2f_{(\text{Cu}, \text{Mg})})^2 = 16(f_{\text{Sn}} \pm f_{\text{Cu}} \pm f_{\text{Mg}})^2$$

и близкими значениями его для нечетных hkl

$$16f_{\text{Sn}}^2 \approx 16[f_{\text{Sn}}^2 + (f_{\text{Cu}} - f_{\text{Mg}})^2],$$

здесь f_{Sn} , f_{Cu} , f_{Mg} — атомные факторы для олова, меди и магния соответственно, а $f_{(\text{Cu}, \text{Mg})}$ — усредненный атомный фактор для меди и магния, равный $(f_{\text{Cu}} + f_{\text{Mg}})/2$.

С целью определения отношения фазы CuMgSn к Mg_2Sn мы исследовали рентгенографически сплавы с постоянным содержанием Sn, равным 33,3 ат. %, составы которых находятся между CuMgSn и Mg_2Sn (рис. 1, сплавы №№ 1, 2, 3, 4). Несмотря на то, что обе фазы имеют одинаковый тип структуры, а постоянные решетки отличаются значительно меньше, чем на 15% (для Mg_2Sn $a = 6,765 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (6)), непрерывный ряд твердых растворов между CuMgSn и Mg_2Sn не образуется (по крайней мере, при $t < 550^\circ$); сплавы №№ 1—4 как закаленные, так и медленно охлажденные оказались двухфазными. Постоянные решеток CuMgSn и Mg_2Sn в этих сплавах остаются неизменными, следовательно, ни Mg из Mg_2Sn не замещается на Cu, ни Cu из CuMgSn на Mg.

Исследование сплавов других составов, близких к CuMgSn (№№ 5, 6, 7), показало, что тройная фаза не образует твердых растворов также с другими компонентами (Cu, Sn), т. е. что она является фазой постоянного состава*. Если считать медь двухвалентной, этой фазе можно приписать валентное соотношение компонентов. Обе фазы CuMgSn и CuMgSb со структурой CaF_3 представляют очередной пример изотипных фаз содержащих Sn и Sb.

В противоположность CuMgSn , сплав состава CuMgPb двухфазный: он состоит из двойных фаз Mg_2Pb и Cu_2Mg . Неизменность постоянных решеток Cu_2Mg и Mg_2Pb показывает, что ни одна из этих фаз не растворяет третьего компонента.

Львовский государственный университет
им. Ивана Франко

Поступило
30 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. К. Эванс, Введение в кристаллохимию, 1948, стр. 137. ² R. Juzar u. F. Hund, Chem. Zbl., 120/1, No. 9/10, 474 (1949). ³ Энциклопедия металлофизики, 1, 1937, стр. 58. ⁴ М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 2, 1941, стр. 833, 973, 976. ⁵ Strukturbericht, 5, 124 (1940). ⁶ Strukturbericht, 3, 314 (1937). ⁷ Н. В. Агееев. Природа химической связи в металлических сплавах, 1947, стр. 89.

* Из положений линии Cu_2Mg на рентгенограмме сплава № 6 следует также, что Sn не растворяется в Cu_2Mg (тогда Si, Al и Zn образуют твердые растворы замещения с этой фазой (7)). Сплавы простых составов CuMgSn_2 (№ 8) и Cu_2MgSn (№ 9) двухфазны.

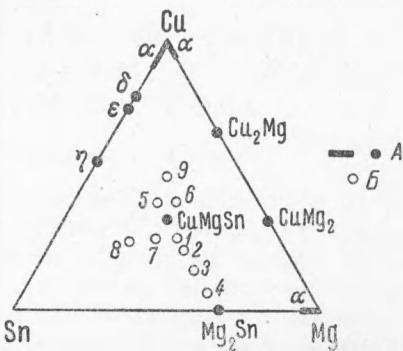


Рис. 1. Система Cu — Mg — Sn (ат. %).
A — однофазные сплавы, B — двухфазные сплавы

№	Состав	Фазы
1	$\text{Cu}_{27}\text{Mg}_{40}\text{Sn}_{33}$	$\text{CuMgSn} + \text{Mg}_2\text{Sn}$
2	$\text{Cu}_{22}\text{Mg}_{45}\text{Sn}_{33}$	$\text{CuMgSn} + \text{Mg}_2\text{Sn}$
3	$\text{Cu}_{14}\text{Mg}_{55}\text{Sn}_{33}$	$\text{Mg}_2\text{Sn} + \text{CuMgSn}$
4	$\text{Cu}_7\text{Mg}_{60}\text{Sn}_{33}$	$\text{Mg}_2\text{Sn} + \text{CuMgSn}$
5	$\text{Cu}_{40}\text{Mg}_{27}\text{Sn}_{33}$	$\text{CuMgSn} + \text{Cu}_2\text{Mg}$
6	$\text{Cu}_{40}\text{Mg}_{33}\text{Sn}_{27}$	$\text{CuMgSn} + \text{Cu}_2\text{Mg}$
7	$\text{Cu}_{27}\text{Mg}_{33}\text{Sn}_{40}$	$\text{CuMgSn} + \text{Sn}$
8	CuMgSn_2	$\text{CuMgSn} + \text{Sn}$
9	Cu_2MgSn	$\text{CuMgSn} + \text{Cu}_2\text{Mg}$