

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 (<sup>1,2</sup>); 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 изоטיפии фаз, содержащих Sn и Sb, известны (ромбические  $\epsilon'$ -фазы  $Ag_3Sn$  и  $Ag_3Sb$  (<sup>3</sup>), никель-арсенидные фазы  $PtSn$  и  $PtSb$  (<sup>4</sup>), фазы со структурой  $BiF_3$ :  $Ni_2MgSn$  и  $Ni_2MgSb$  (<sup>5</sup>)).

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 ( $Mg_2Sn$ ) (<sup>4</sup>).

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  $550^\circ$ ) 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  $a = 6,262 \pm \pm 0,010 \text{ \AA}$ .

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							
	$O_h^5 - F\bar{4}3m$			$T_d^2 - Fm\bar{3}m$				
	ком- плекс	атомы			ком- плекс	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
$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4},$ $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	} (c)	Cu + Mg	Cu + Sn	Mg + Sn	(c)	Cu	Sn	Mg
$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4},$ $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$		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)

$hkl$	$\theta$ набл.	$\sin^2 \theta$ набл.	$\sin^2 \theta$ рассч.	Интенсивность $\alpha$ -линий *		
				набл.	рассч. для CuMgSn с распределением атомов Cu и Mg	
					статистическим (№ 1)	упорядоченным (№ 4)
111 $\beta$	13° 6'	0,0514	0,0500	—	—	—
111 $\alpha$	14° 18'	0,0610	0,0609	3	726	816
200 $\alpha$	отс.	отс.	0,0812	отс.	18,6	18,6
220 $\beta$	21° 18'	0,1320	0,1327	—	—	—
220 $\alpha$	23° 51'	0,1631	0,1625	7	864	864
311 $\beta$	25° 30'	0,1853	0,1830	—	—	—
311 $\alpha$	28° 18'	0,2248	0,2235	4	345	384
222 $\alpha$	отс.	отс.	0,2440	отс.	7,8	7,8
400 $\alpha$	34° 57'	0,3282	0,3250	3	125,5	125,5
331 $\alpha$	38° 27'	0,3867	0,3860	3	113	127,5
422 $\beta$	39°	0,3960	0,4000	—	—	—
420 $\alpha$	отс.	отс.	0,4060	отс.	8,6	8,6
422 $\alpha$	44° 24'	0,4895	0,4870	6	248	248
440 $\beta$	47°	0,5349	0,5330	—	—	—
511 + 333 $\alpha$	47° 54'	0,5505	0,5490	4	100	110
531 $\beta$	49° 45'	0,5826	0,5830	—	—	—
600 + 442 $\beta$	50° 42'	0,5988	0,6000	—	—	—
440 $\alpha$	53° 57'	0,6537	0,6500	5	148	148
620 $\beta$	54° 51'	0,6686	0,6680	—	—	—
531 $\alpha$	57° 48'	0,7160	0,7110	5	144	162
600 + 442 $\beta$	58° 51'	0,7324	0,7320	2	7,2	7,2
620 $\alpha$	64° 48'	0,8187	0,8120	6	292	292
533 $\alpha$	69° 45'	0,8802	0,8740	4	102	112
622 $\alpha$	71° 15'	0,8965	0,8940	2	11,3	11,3

\* Наблюдаемая визуально интенсивность линий обозначена по 7-бальной 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  $f_{\text{Sn}}$ ,  $f_{\text{Cu}}$ ,  $f_{\text{Mg}}$  — 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  $\text{CuMgSn}$  к  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  мы исследовали рентгенографически сплавы с постоянным содержанием Sn, равным 33,3 ат. %, составы которых находятся между  $\text{CuMgSn}$  и  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  (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  $\text{Mg}_2\text{Sn}$   $a = 6,765 \pm 0,002 \text{ \AA}$  <sup>(6)</sup>), непрерывный ряд твердых растворов между  $\text{CuMgSn}$  и  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  не образуется (по крайней мере, при  $t < 550^\circ$ ); сплавы №№ 1—4 как закаленные, так и медленно охлажденные оказались двухфазными. Постоянные решетки  $\text{CuMgSn}$  и  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  в этих сплавах остаются неизменными, следовательно, ни Mg из  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  не замещается на Cu, ни Cu из  $\text{CuMgSn}$  на Mg.

Исследование сплавов других составов, близких к  $\text{CuMgSn}$  (№№ 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  $\text{CuMgSn}$  и  $\text{CuMgSb}$  со структурой  $\text{CaF}_2$  представляют очередной пример изотипных фаз содержащих Sn и Sb.

В противоположность  $\text{CuMgSn}$ , сплав состава  $\text{CuMgPb}$  двухфазный: он состоит из двойных фаз  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  и  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . Неизменность постоянных решеток  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  и  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  показывает, что ни одна из этих фаз не растворяет третьего компонента.

Львовский государственный университет  
им. Ивана Франко

Поступило  
30 VI 1950

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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

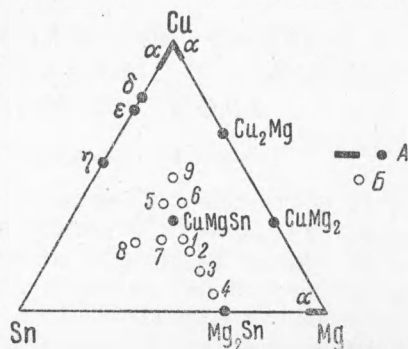


Рис. 1. Система Cu — Mg — Sn (ат. %).  
A — однофазные сплавы, B — двух-  
фазные сплавы

№	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	$\text{Cu}_{14}\text{Mg}_{53}\text{Sn}_{33}$	$\text{Mg}_2\text{Sn} + \text{CuMgSn}$
4	$\text{Cu}_7\text{Mg}_{60}\text{Sn}_{33}$	$\text{Mg}_2\text{Sn} + \text{CuMgSn}$
5	$\text{Cu}_{10}\text{Mg}_{27}\text{Sn}_{33}$	$\text{CuMgSn} + \text{Cu}_2\text{Mg}$
6	$\text{Cu}_{40}\text{Mg}_{33}\text{Sn}_{27}$	$\text{CuMgSn} + \text{Cu}_2\text{Mg}$
7	$\text{Cu}_2\text{Mg}_{33}\text{Sn}_{40}$	$\text{CuMgSn} + \text{Sn}$
8	$\text{CuMgSn}_2$	$\text{CuMgSn} + \text{Sn}$
9	$\text{Cu}_2\text{MgSn}$	$\text{CuMgSn} + \text{Cu}_2\text{Mg}$

\* Из положений линии  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  на рентгенограмме сплава № 6 следует также, что Sn не растворяется в  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  (тогда Si, Al и Zn образуют твердые растворы замещения с этой фазой (?)). Сплавы простых составов  $\text{CuMgSn}_2$  (№ 8) и  $\text{Cu}_2\text{MgSn}$  (№ 9) двухфазны.