

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФАЗЫ  $\text{Cu}_2\text{Cd}$

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 19 XI 1951)

Из четырех промежуточных фаз системы медь — кадмий до сих пор была исследована рентгенографически полностью только  $\delta$ -фаза переменного состава, содержащая в своей области однородности состав  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>): положения атомов в ее решетке те же, что у  $\gamma$ -латуни, но они распределены между обеими компонентами иначе, чем у  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ .  $\gamma$ -фаза системы  $\text{Cu} - \text{Cd}$  ( $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ ) детально не изучалась: только указание на ее изотопность с  $\beta$ -фазой  $\text{Mg} - \text{Al}$  (<sup>3</sup>). Данные о структуре фаз постоянного состава  $\beta$  ( $\text{Cu}_2\text{Cd}$ ) и  $\epsilon$  ( $\text{CuCd}_3$ ) в литературе, повидимому, отсутствуют. Тем не менее исследование фаз в системе медь — кадмий представляет интерес, прежде всего с точки зрения вопроса о родственности между различными фазами в одной системе.

Как известно, многие металлические системы содержат ряды близко родственных друг другу электронных фаз (электронных соединений), производных кубической объемноцентрированной решетки, например  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\zeta$ - и  $\eta$ -фазы в системе  $\text{Cu} - \text{Al}$ . В отличие от системы  $\text{Cu} - \text{Al}$  и подобных, медь и кадмий образуют между собой только одну электронную фазу  $\delta$ ; необходимо исследовать, к каким типам структуры принадлежат другие фазы, образующиеся в системе  $\text{Cu} - \text{Cd}$ .

Приводим результаты рентгенографического изучения  $\beta$ -фазы медь — кадмий, однородной при составе  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  и образующейся перитетически при  $t = 549^\circ$  из расплава и технически важного первичного твердого раствора кадмия в меди (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). Фаза  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  была приготовлена сплавлением электролитической меди и кадмия марки «чистый» в крип-тольной печи под слоем карналлита; термическая обработка заключалась в 24-часовой выдержке при  $\sim 500^\circ$  и последующем медленном охлаждении. Рентгенограмма порошка этой фазы содержит большое число линий (табл. 1), из которых все с углами  $\nu < 47^\circ$  индицируются с помощью кривых Хелла для гексагональной сингонии при  $c/a = 1,61$ .

Периоды решетки, определенные на основании найденных индексов, имеют значения:  $a = 4,95$  кХ и  $c = 7,97$  кХ. Отсутствие линий  $00l$  и  $hhl$  (где  $l$  — нечетное число) указывает на возможные пространственные группы  $D_{6h}^4 = C6/mmc$ ,  $C_{6v}^4 = C6mc$  или  $D_{3h}^4 = \overline{H6c}2$  (?). Данные о плотности сплава с 46,8 вес. % Cd, близкого по составу к  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  ( $\sigma = 8,973$ ) (<sup>6</sup>), приводят к  $N = 11,55 \approx 12$  атомов в элементарной ячейке.

Найденные размеры и симметрия элементарной ячейки, постоянство состава фазы  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ , а также размещение линий на рентгенограмме подобное случаю  $\text{Zn}_2\text{Mg}$ , позволяют предположить, что  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  обладает структурой типа  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  (<sup>6</sup>), т. е. что атомы в элементарной

Рентгенограмма порошка фазы  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  (Диаметр камеры 57,4 мм. Излучение  $\text{Co}$  (неотфильтрованное). Диаметр образца  $2r = 0,8$  мм)

hkl	$\sin^2 \vartheta$		Интенсивность $\alpha$ -линий		hkl	$\sin^2 \vartheta$		Интенсивность $\alpha$ -линий	
	набл.	рассч.*	набл. по шкале Бернала (°)	рассч.		набл.	рассч.*	набл. по шкале Бернала (°)	рассч.
100 $\alpha$	отс.**	0,042	отс.	28	312 $\alpha$	} 0,616	0,612	} 25	270
002 $\alpha$	»	0,050	»	73	215 $\alpha$		0,613		
101 $\alpha$	»	0,055	»	1	206 $\alpha$	0,624	0,620	25	352
102 $\alpha$	»	0,092	»	240	107 $\alpha$	0,658	0,652	10	104
110 $\beta$	0,101	0,106	—	—	313 $\alpha$	0,674	0,672	50	648
103 $\beta$	} 0,131	0,127	—	—	400 $\alpha$	—	0,690	} 10	59
110 $\alpha$		0,130	40	1920	306 $\beta$	} 0,691	0,690		
112 $\beta$	0,149	0,148	—	—	108 $\beta$		0,691	—	—
201 $\beta$	} 0,158	0,152	—	—	305 $\alpha$	отс.	0,700	отс.	0
103 $\alpha$		0,154	80	3300	401 $\alpha$	0,703	0,703	25	340
200 $\alpha$	0,175	0,172	10	492	322 $\beta$	—	0,714	—	
112 $\alpha$	0,181	0,180	100	3380	215 $\beta$	} 0,718	0,716	} 30	—
201 $\alpha$	0,187	0,184	80	2350	224 $\alpha$		0,718		—
004 $\alpha$	0,202	0,200	15	415	402 $\alpha$	} 0,740	0,740	} 15	43
202 $\alpha$	0,223	0,222	15	198	410 $\beta$		0,746		—
104 $\alpha$	0,249	0,241	15	235	216 $\alpha$	} 0,750	0,750	} 15	167
203 $\alpha$	отс.	0,284	отс.	10	217 $\beta$		0,750		—
210 $\alpha$	»	0,301	»	5	314 $\alpha$	—	0,760	—	123
211 $\alpha$	»	0,314	»	13	118 $\beta$	} 0,761	0,762	} 15	—
114 $\alpha$	»	0,329	»	0	323 $\beta$		0,765		—
213 $\beta$	0,341	0,339	—	—	207 $\alpha$	} 0,783	0,780	} 15	100
212 $\alpha$	} 0,359	0,352	} 15	190 } 245 55	412 $\beta$		0,787		—
105 $\alpha$		0,354			—	—	226 $\beta$	0,795	—
302 $\beta$	0,360	—	—	208 $\beta$	} 0,795	0,796	} 5***	—	
204 $\alpha$	отс.	0,371	отс.	10		008 $\alpha$		0,796	1
300 $\alpha$	0,391	0,388	15	268	403 $\alpha$	0,801	3	} 4	
205 $\beta$	0,400	0,397	—	—	320 $\alpha$	0,820	2		
301 $\alpha$	отс.	0,400	отс.	0	405 $\beta$	} 0,820	0,823	} 10***	—
213 $\alpha$	0,417	0,413	50	1020	321 $\alpha$		отс.		0,833
220 $\beta$	0,427	0,426	—	—	306 $\alpha$	} 0,840	0,839	} 25	7
302 $\alpha$	0,441	0,438	40	696	108 $\alpha$		0,840		377
006 $\alpha$	0,451	0,459	5	112	322 $\alpha$	} 0,870	0,868	} 25	40
205 $\alpha$	0,488	0,483	45	885	315 $\alpha$		0,871		297
106 $\alpha$	0,496	0,490	10	90	404 $\alpha$	отс.	0,890	отс.	10
214 $\alpha$	0,505	0,501	10	187	410 $\alpha$	} 0,900	0,903	} 40	608
303 $\alpha$	отс.	0,501	отс.	0	217 $\alpha$		0,909		428
220 $\alpha$	0,521	0,518	45	842	118 $\alpha_1$	} 0,923	0,923	} 70	705
313 $\beta$	0,554	0,552	—	—	323 $\alpha_1$		0,927		1555
310 $\alpha$	отс.	0,560	отс.	2	118 $\alpha_2$	} 0,926	0,925	—	—
222 $\alpha$	»	0,568	»	8	323 $\alpha_2$		—	0,929	—
311 $\alpha$	»	0,571	»	5	412 $\alpha_1$	0,946	0,943	100	2720
305 $\beta$	} 0,575	0,576	—	—	412 $\alpha_2$	0,949	0,945	—	—
401 $\beta$		0,578	—	—	—	226 $\alpha_1$	} 0,957	0,963	} 40
116 $\alpha$	} 0,582	0,580	5***	6	208 $\alpha_1$	0,965		110	
224 $\beta$		0,589	—	—	—	226 $\alpha_2$	0,965	—	
304 $\alpha$	отс.	0,588	отс.	0	208 $\alpha_2$	0,961	0,967	—	—

\* Квадраты синусов рассчитаны по формуле  $\sin^2 \sigma = f \left[ \frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right]$ , где  $f = \frac{\lambda^2}{4a^2}$  имеет значения: для  $\alpha_1$ -линий 0,03227, для  $\alpha_2$ -линий 0,03233, для  $\alpha$ -линий (среднее) 0,0323, для  $\beta$ -линий 0,0266. Из  $\beta$ -линий рассчитаны только наблюдаемые.

\*\* Отс. — отсутствие линии.

\*\*\* Повышенная интенсивность  $\alpha$ -линий 116,008 + 403 и 320 (по сравнению с рассчитанной) объясняется возникновением  $\beta$ -линий при соответствующих углах  $\vartheta$ .

ячейке занимают следующие положения пространственной группы  $D_{6h}^4 = C6/mmc$ : 4 Cd в (f) при  $z \approx 1/16$ , 2Cu в (a), 6Cu в (h) при  $x \approx 5/6$ . Это предположение оказалось верным: значения  $\sin^2 \vartheta$  и интенсивности линий, рассчитанные для указанных координат атомов (при параметрах  $z_{Cd} = 1/16$  и  $x_{Cu} = 5/6$ ), удовлетворительно согласуются с наблюдаемыми (табл. 1).

Таким образом,  $Cu_2Cd$  принадлежит к широко распространенной группе интерметаллических фаз, иногда называемых фазами Лавеса, главнейшими представителями которых являются  $Zn_2Mg$ ,  $Cu_2Mg$  и  $Ni_2Mg$  (коротко, к «группе  $Zn_2Mg$ »). В случае  $Cu_2Cd$  выполняются все главные условия принадлежности фаз к этой группе<sup>(10)</sup>: отношение атомных радиусов  $r_{Cd}/r_{Cu} = 1,19$  находится в границах, указанных в<sup>(10)</sup>, компоненты имеют структуры и свойства типичных металлов и не образуют между собой ни непрерывного ряда твердых растворов, ни первичного твердого раствора, включающего состав  $Cu_2Cd$ .

Дальнейшее условие образования двойных фаз группы  $Zn_2Mg$  — отсутствие электронных фаз в данной системе — в случае фазы  $Cu_2Cd$  не выполняется: система Cu — Cd представляет второй (кроме Cu — Be) пример системы, в которой существуют и электронная фаза и фаза группы  $Zn_2Mg$ . Следовательно, сосуществование фаз этих двух групп возможно не только при отношении радиусов  $k = r_{R}/r_X^*$ , равном 1,13 (как у Cu — Be), но и при несколько большем (1,19).

Если будем рассматривать двойные системы из элементов 7—11-й подгрупп, с одной стороны, и 12-й подгруппы с другой, то при увеличении  $k$  встретим следующие типы систем: а)  $k = 1,00—1,11$ : системы с электронными фазами, без фаз группы  $Zn_2Mg$  (например Cu — Zn, Ag — Mg); б)  $k = 1,12—1,22$ : системы, содержащие одновременно фазы обеих групп (Cu — Be, Cu — Cd); в)  $k > 1,22$ : системы с фазами группы  $Zn_2Mg$ , без электронных фаз (например Cu — Mg, Ni — Mg).

Следует отметить, что возникновение фаз группы  $Zn_2Mg$  в системах переходного характера Cu — Be и Cu — Cd (как и в других системах) не связано с определенным значением электронной концентрации ( $C_{эл}$ ): фазе  $CuBe_2$ <sup>(11)</sup> отвечает  $C_{эл} = 5/3$  (т. е. больше, чем для  $\gamma$ -латуни), фазе  $Cu_2Cd$   $C_{эл} = 4/3$  (меньше, чем для  $\beta$ -латуни).

Междуатомные расстояния в решетке фазы  $Cu_2Cd$  подчиняются закономерностям, свойственным большинству фаз группы  $Zn_2Mg$ . Расстояния (кратчайшие) между атомами одного элемента меньше сумм атомных радиусов для координационного числа 12, расстояния между различными атомами превышают эту сумму (табл. 2). Сокращение расстояний Cu — Cu можно объяснить (как и в случае  $Cu_2Mg$ ) взаимодействием между атомами переходного металла, имеющими незаполненные внутренние электронные оболочки.

Таблица 2

	Cu — Cu	Cd — Cd	Cu — Cd
Междуатомные расстояния в решетке $Cu_2Cd$	2,48	2,99	2,90
Суммы атомных радиусов для координационного числа 12 . . . .	2,56	3,04	2,80

\*  $R$  — компонент с большим атомным радиусом.

Из морфотропных рядов, в которые входит  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ , наибольшее значение имеют ряды  $\text{Cu}_2\text{Cd} - \text{Cu}_2\text{Mg}$  и  $\text{Cu}_2\text{Cd} - \text{Cu}_2\text{In}$ . В первом замена атома Cd на близкий по величине и строению атом Mg не приводит к значительному изменению типа структуры — решетки типов  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  и  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  имеют одинаковый характер координации; когда же на место атома Cd вступает атом индия — элемента соседней подгруппы со слабее выраженным металлическим характером, то тип структуры изменяется резко, несмотря на то, что размеры атомов Cd и In также близки: решетки типов  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  и  $\text{Ni}_2\text{In}$  (<sup>12</sup>) построены по различным принципам.

Львовский государственный университет  
им. Ив. Франко

Поступило  
13 VIII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Strukturber., 2, 699 (1937). <sup>2</sup> E. A. Owen and L. Pickup, Proc. Roy. Soc. (A), 139, 526 (1933). <sup>3</sup> Strukturber., 6, 183 (1941). <sup>4</sup> М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 1 (1941). <sup>5</sup> С. А. Погодин, В. И. Михеев и Г. А. Каган, Изв. СФХА, 7, 39 (1935). <sup>6</sup> Г. С. Жданов и Я. С. Уманский, Рентгенография металлов, 1, 1941, стр. 269. <sup>7</sup> Г. С. Жданов и В. А. Поспелов, ЖЭТФ, 15, 709 (1945). <sup>8</sup> E. Mauey, Zs. phys. Chem., 50, 208 (1905). <sup>9</sup> Strukturber., 1, 180 (1931); Internationale Tabellen zur Bestimmung v. Kristallstrukturen, 1, 301 (1935). <sup>10</sup> П. И. Крипякевич и Е. Е. Черкашин, Усп. хим., 19, 361 (1950). <sup>11</sup> L. Misch, Zs. phys. Chem. (B), 29, 42 (1935). <sup>12</sup> Е. С. Макаров, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 29 (1944).

#### ПОПРАВКА

В статье П. И. Крипякевича (ДАН, 79, № 3, 1951) на стр. 440, 10-я строка снизу напечатано  $\text{Co}_2\text{Si}_2$ , FeBr, следует читать  $\text{Co}_2\text{Si}$ , FeB; на стр. 441, 6-я строка снизу напечатано  $\frac{1}{12} \frac{2}{4} 0$ , следует читать  $\frac{1}{12} \frac{3}{4} 0$ ; на стр. 441, 7-я строка снизу напечатано  $\frac{7}{12} \frac{1}{14} 0$ , следует читать  $\frac{7}{12} \frac{1}{4} 0$ .