

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е. И. ГЛАДЫШЕВСКИЙ, П. И. КРИПЯКЕВИЧ и М. Ю. ТЕСЛЮК

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРОЙНОЙ ФАЗЫ Cu_4MgSn

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 23 IV 1952)

С целью исследования отношения найденной раньше двумя из нас и Е. Е. Черкашиным (1) тройной фазы CuMgSn к другим фазам системы $\text{Cu} - \text{Mg} - \text{Sn}$ мы провели термический и рентгеновский фазовый анализы, а также исследование микроструктуры сплавов для ряда $\text{CuMgSn} - \text{Cu}$. Оказалось, что кривая ликвидуса этих сплавов проходит через максимум при составе, близком к Cu_4MgSn , и температуре $750 \pm 10^\circ$. Как показывает микроструктура, сплав состава Cu_4MgSn , полученный сплавлением электролитической меди, олова чистого для анализа и магния чистоты 99,94% в электрической печи, является однородным; он имеет серебристый цвет, металлический блеск и характеризуется значительной хрупкостью.

Рентгенограмма порошка сплава Cu_4MgSn , медленно охлажденного от 400° , показывает картину, аналогичную картине двойной фазы Cu_2Mg , с почти теми же положениями линий (см. табл. 1). Различие между рентгенограммами Cu_2Mg и Cu_4MgSn состоит в значительном изменении интенсивности некоторых линий и в появлении 5 новых линий (индицирующихся в кубической сингонии) с $h+k=2n$ и $k+l=2n$, причем $h^2+k^2+l^2=4(4n+1)$. Решетка Cu_4MgSn является, таким образом, гранецентрированной, но ее пространственной группой не может быть пространственная группа $\text{Cu}_2\text{Mg}(O_h^7)$, так как у последней линии с указанными $h^2+k^2+l^2$ погашены (см. табл. 2).

Из 11 пространственных групп кубической гранецентрированной трансляционной группы присутствие линий hhl , где $h=2n+1$, исключает T_d^5 и O_h^6 , а присутствие линий $h00$, где $h=2n$, — дальнейшие 4 пространственные группы (T_h^1 , O^4 , O_h^7 и O_h^8) (2). Остаются T^2 , T_d^2 , T_h^3 , O^3 и O_h^5 со свойственными им линиями hkh , где h и k четные, а сумма $h+k$ может и не делиться на 4 (3). Принимая во внимание, что найденное число атомов в элементарной ячейке Cu_4MgSn равно 24 ($\rho \approx 7,03$ кХ, $\sigma_{\text{эксп}} = 7,6$), отпадают еще пространственные группы T_h^3 , O^3 и O_h^5 , в которых невозможно разместить 16 атомов А, 4В и 4С так, чтобы в каждом комплексе решетки содержались лишь атомы одного элемента (полностью неупорядоченное распределение атомов в 24-кратном комплексе этих распространенных групп возможно, но мало вероятно, в случае фазы, плавящейся без разложения). В пространственной группе $T_d^2 = F\bar{4}3m$ (и в ее подгруппе T^2) существуют отвечающие этому требованию положения: $(000, \bar{0}^{1/2}1/2 \curvearrowright) + + (a) 000, (b) 1/2 1/2 1/2, (c) 1/4 1/4 1/4, (d) 3/4 3/4 3/4$ и $(c) xxx, \bar{xxx} \curvearrowright$. Учет размеров атомов Cu , Mg и Sn и предположение о том, что решетка

Cu_4MgSn является сверхструктурной по отношению к решетке Cu_2Mg (упорядоченное замещение половины атомов Mg на Sn), приводят к выбору следующих координат атомов:

4 Mg в (a) 000; $0 \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$

4 Sn в (b) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$

16 Cu в (c) с $x = \frac{1}{8}$, т. е.

Перестановка Mg и Sn не изменяет взаимного размещения атомов Mg Sn и Cu в решетке Cu_4MgSn

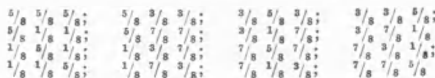


Таблица 1

Рентгенограммы порошка фаз Cu_4MgSn и Cu_2Mg . (Диаметр камеры 57,3 мм; излучение Cu (неотфильтрованное); толщина образца 0,7 мм)

hkl ¹	Cu_4MgSn					Cu_2Mg	
	$\sin^2 \vartheta^2$		интенсивности I α - и α_1 -линий			$\sin^2 \vartheta$ набл.	I α - и α_1 -линий набл. по Бергалу
	набл.	рассч.	набл. по Бергалу	рассч. для простр. групп			
				T_d^2	O_h^7		
111 β	отс. ²	0,029	—	—	—	0,033	—
111 α	0,036	0,036	10	282	54	0,040	30
200 α	0,051	0,048	10	264	0	отс.	0
220 β	0,080	0,078	—	—	—	»	»
220 α	0,102	0,096	25	689	172	0,097	15
311 β	0,114	0,107	—	—	—	0,109	—
222 β	0,120	0,116	—	—	—	0,120	—
211 α	0,137	0,132	100	1695	1560	0,138	100
222 α	0,146	0,144	45	613	536	0,148	50
400 α	0,195	0,192	5	44	125	0,195	30
3 \cdot 1 α	0,232	0,228	15	68	7	0,229	25
420 α	0,241	0,240	20	107	0	отс.	0
333+511 β	0,265	0,262	—	—	—	0,264	—
422 α	0,288	0,288	40	156	39	0,289	5
440 β	0,312	0,310	—	—	—	0,314	—
333+511 α	0,323	0,323	85	468	431	0,324	75
440 α	0,384	0,383	80	315	213	0,382	75
531 α^3	0,418	0,419	20	37	3	0,413	25
600+442 α	0,430	0,431	25	39	0	отс.	0
420 α	0,481	0,479	30	58	0	0,481	30
533 α	0,512	0,515	60	151	135	0,512	50
622 α	0,526	0,527	65	184	159	0,526	70
444 α	0,574	0,575	20 ⁴	10	2	0,574	25
731+553 β } 711+551 α	0,608	0,611	15	26	2	0,607	20
640 α	0,621	0,623	15	22	0	отс.	0
642 α	0,666	0,671	65	91	23	0,664	5
731+553 α	0,703	0,706	95	428	392	0,705	85
751+555 β	0,727	0,728	—	—	—	отс.	—
800 α	0,765	0,766	50	108	73	0,764	35
733 α	0,798	0,803	5	17	2	0,797	5
820+644 α	0,815	0,815	50	66	0	отс.	0
822+3 \cdot 0 α	0,859	0,862	65	122	30	0,852	40
751+555 α_1	0,894	0,896	100	602	546	0,893	70
751+555 α_2	0,898	0,902	—	—	—	0,896	—
662 α_1	0,904	0,908	70	380	326	0,907	65
662 α_2	0,909	0,914	—	—	—	0,911	—

¹ Индексы сверхструктурных линий напечатаны жирным шрифтом.

² Квадраты синусов рассчитаны по формуле $\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$, где $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ имеет значения: для α_1 -линий 0,01195, для α_2 , 0,01201, для α (среднее) 0,01198, для β 0,0097.

³ Отс. — отсутствие линии на рентгенограмме.

⁴ Повышенная интенсивность α -линии 444 по сравнению с рассчитанной обусловлена возникновением β -линии при том же ϑ .

⁵ При $\sin^2 \vartheta = 0,395$ наблюдается очень слабая линия, принадлежащая, вероятно, одной из двойных фаз Cu—Sn.

Наблюдаемые интенсивности удовлетворительно согласуются с рассчитанными для указанных координат и не согласуются с интенсивностями, рассчитанными для неупорядоченного распределения атомов Mg и Sn в решетке типа Cu_2Mg (см. табл. 1 и 2).

Установленная структура Cu_4MgSn представляет собой новый тип тройных фаз (см. рис. 1), отличный от типа Cu_2Mg , хотя близко родственный ему. Фазу Cu_4MgSn можно считать (совместно с фазами типов Cu_2Mg , $AuBe_5$, Zn_2Mg , Ni_2Mg , а также $ZnMg$, W_6Fe_7 , $CaZn_5$, $Zn_{11}Mg_2$ и $NaZn_{13}$) представителем класса плотнейших упаковок атомов различных размеров. Межуатомные расстояния и координация атомов приведены в табл. 3; наблюдается значительное сокращение расстояний между атомами одинакового или близкого размера (Cu—Cu и Mg—Sn), свойственное решеткам типов Zn_2Mg , Cu_2Mg и Ni_2Mg . Прецизионное определение периода решетки дает для Cu_4MgSn $a = 7,030 \pm \pm 0,002$ кX, что очень мало отличается от определенного нами периода решетки Cu_2Mg

Структурные факторы решеток Cu_2Mg и Cu_4MgSn

$\begin{matrix} h+k \\ k+l \\ h+l \end{matrix}$	$h+k+l$	$h^2+k^2+l^2$	Cu_2Mg ($O_h^7 = Fd\bar{3}m$)	Cu_4MgSn ($T_d^2 = F\bar{4}3m$)
2n	2n	4(4n+1)	0	$(f_{\text{Mg}} - f_{\text{Sn}})^2$
		4(4n+2)	f_{Mg}^2	$(f_{\text{Mg}} - f_{\text{Sn}})^2$
		4(4n+3)	$(4f_{\text{Cu}})^2$	$(f_{\text{Mg}} - f_{\text{Sn}})^2 + (4f_{\text{Cu}})^2$
		16(2n+1)	$(f_{\text{Mg}} - 4f_{\text{Cu}})^2$	$(f_{\text{Mg}} + f_{\text{Sn}} - 4f_{\text{Cu}})^2$
		16(2n+2)	$(f_{\text{Mg}} + 4f_{\text{Cu}})^2$	$(f_{\text{Mg}} + f_{\text{Sn}} + 4f_{\text{Cu}})^2$
	2n+1	16n+3	$2(f_{\text{Mg}} - \sqrt{2}f_{\text{Cu}})^2$	$(f_{\text{Mg}} - \sqrt{2}f_{\text{Cu}})^2 + (f_{\text{Sn}} - \sqrt{2}f_{\text{Cu}})^2$
	16n+11	$2(f_{\text{Mg}} + \sqrt{2}f_{\text{Cu}})^2$	$(f_{\text{Mg}} + \sqrt{2}f_{\text{Cu}})^2 + (f_{\text{Sn}} + \sqrt{2}f_{\text{Cu}})^2$	
2n+1			0	0

* f — атомные факторы.

$a = 7,026 \pm 0,002$ кХ (оба обозначения относятся к фазам, медленно охлажденным от 400°)*. Такая незначительная разница обусловлена близкими размерами атомов магния ($r = 1,60$ кХ) и олова ($r = 1,58$ кХ, рассчитанными для координационного числа 12). Увеличение a при переходе от Cu_2Mg и Cu_4MgSn можно объяснить тем, что в решетках фаз с плотнейшей упаковкой атом Sn имеет радиус больший, чем атом Mg (например у CaSn_3 , $r_{\text{Sn}} = 1,67$ кХ).

Обнаружение тройной интерметаллической фазы Cu_4MgSn и определение ее структуры дают возможность сделать следующие выводы, имеющие значение для кристаллохимии плотнейших упаковок атомов различного размера и, в частности, без группы Zn_2Mg (типы Zn_2Mg , Cu_2Mg и Ni_2Mg).

1. Решетка Cu_4MgSn является единственной известной сверхструктурой к решеткам группы Zn_2Mg . В отношении занятых узлов решетка этого типа близка (кроме Cu_2Mg) к типу AuBe_5 (6) (см. табл. 4).

2. Фаза Cu_4MgSn — первая известная тройная фаза группы Zn_2Mg , содержащая Mg, в которой количественное отношение атомов Mg к другим атомам отличается от 1:2. Известные до сих пор фазы этого рода находились всегда на разрезе с постоянным содержанием Mg, равным 33,3 ат. % (например, $\text{MgAg}_{0,8}\text{Zn}_{1,2}$ (8)).

3. Фаза Cu_4MgSn — первая фаза группы Zn_2Mg , содержащая олово, в данном случае в роли компонента с большим размером (компонента R). Однако, как показывает структура фазы, олово не может быть самостоятельным R-компонентом, что связано, повидимому, с относительно слабо выраженными у него металлическими свойствами (5):

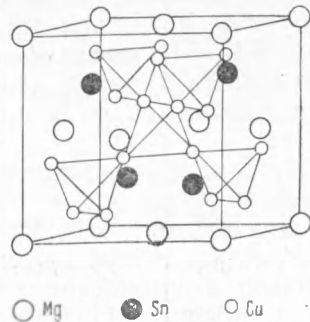


Рис. 1. Решетка Cu_4MgSn

* В статье о структуре CuMgSn (4) указывалось, что неоднородный сплав на линии $\text{CuMgSn} - \text{Cu}$ (№ 9) содержит, кроме CuMgSn , фазу Cu_2Mg . Теперь ясно, что второй фазой была не Cu_2Mg , но Cu_4MgSn с близким периодом решетки.

Таблица 3

Координация и межуатомные расстояния в решетке Cu_4MgSn

	координат. число	Конфигурация координац. сферы	Межуатомные расстояния, кX	
			в решетке	расч. для к. ч. 12
Cu — Cu	6	Тригональная скрученная призма	2,48	2,53
Cu — Sn	3	Тригональная пирамида (атом Cu в вершине)	2,91	2,83
Sn — Cu	12	Лавесовский двенадцативершинник (*)		
Cu — Mg	3	Тригональная пирамида (атом Cu в вершине)	2,91	2,98
Mg — Cu	12	Лавесовский двенадцативершинник		
Mg — Sn	4	Тетраэдр	3,04	3,18
Sn — Mg	4	Тетраэдр		

Общее координационное число Cu 12, общее координационное число Mg и Sn 16.

Таблица 4

Типы структур с положениями атомов как у Cu_2Mg

Тип	Пространственная группа	Положения атомов. Начало кубических гранецентрированных решеток в:			Представители
		число атомов			
		4	4	16	
Cu_2Mg	$O_h^7 = Fd\bar{3}m$	(a) Mg		(d) Cu	Около 30 двойных и 7 тройных фаз (*)
AuBe_3	$T_d^2 = F\bar{4}3m$	(a) Au	(c) Be	(c) Be	AuBe_3 , PdBe_3 (*), UNi_3 , UCu_3 (?)
Cu_4MgSn	$T_d^2 = F\bar{4}3n$	(a) Mg	(c) Sn	(c) Cu	Cu_4MgSn

фаза Cu_4MgSn стабильна только при наличии в решетке R атомов магния.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило
30 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. И. Крипякевич, Е. И. Гладышевский и Е. Е. Черкашин, ДАН, 75, № 2, 205 (1950). ² Справочник по рентгеноструктурному анализу, под ред. А. И. Китайгородского, 1950, стр. 96. ³ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, 1935, 403—404. ⁴ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, 1947, стр. 182. ⁵ П. И. Крипякевич и Е. Е. Черкашин, Усп. хим., 19, № 3, 361 (1950). ⁶ L. Misch, Strukturber., 3, 330 (1937). ⁷ N. C. Baenziger et al., Acta Cryst., 3, No. 1, 34 (1950). ⁸ F. Laves u. H. J. Wallbaum, Zs. anorg. Chem., 250, 110 (1942).