

---

Ю.Д. Ягодкин  
Т.А. Свиридова

## **Атомное строение фаз**

Кристаллохимия твердых растворов  
и промежуточных фаз. Структура  
аморфных, квазикристаллических  
и нанокристаллических материалов

Курс лекций



Кафедра физического материаловедения

Ю.Д. Ягодкин

Т.А. Свиридова

## **Атомное строение фаз**

Кристаллохимия твердых растворов  
и промежуточных фаз. Структура  
аморфных, квазикристаллических  
и нанокристаллических материалов

Курс лекций

Допущено учебно-методическим объединением  
по образованию в области металлургии в качестве  
учебного пособия для студентов высших учебных  
заведений, обучающихся по специальностям Физика  
металлов и Наноматериалы

УДК 548.3  
Я27

Рецензент  
докт. хим. наук, проф. *М.В. Астахов*

**Ягодкин Ю.Д., Свиридова Т.А.**

Я27 Атомное строение фаз. Кристаллохимия твердых растворов и промежуточных фаз. Структура аморфных, квазикристаллических и нанокристаллических материалов: Курс лекций. – М.: МИСиС, 2007. – 107 с.

Рассмотрены структура твердых растворов, факторы, определяющие растворимость в первичных твердых растворах, термодинамика их образования, процессы атомного упорядочения. Проведен кристаллохимический анализ часто встречающихся промежуточных фаз, включая условия их образования и особенности атомного строения.

Подробно рассмотрена структура аморфных, квазикристаллических и нанокристаллических материалов.

Курс лекций рекомендован студентам, обучающимся по специальностям 210602 «Наноматериалы» и 150702 «Физика металлов».

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	4
1. Кристаллохимия твердых растворов .....	5
1.1. Типы твердых растворов.....	5
1.2. Закон Вегарда.....	11
1.3. Термодинамика твердых растворов .....	13
1.4. Факторы, определяющие растворимость в первичных твердых растворах. Правила Юм-Розери. Диаграмма Даркена – Гурри.....	22
1.5. Влияние электронной концентрации на растворимость элементов.....	23
1.6. Атомное упорядочение. Сверхструктуры на основе ГЦК, ОЦК и ГП решеток .....	33
1.7. Атомное упорядочение как фазовый переход I или II рода. Правило звезды .....	39
1.8. Термодинамика процессов упорядочения. Статистическая теория Брэгга, Вильямса, Горского.....	43
1.9. Ближний атомный порядок.....	48
2. Кристаллохимия промежуточных фаз.....	51
2.1. Фазы Юм-Розери (электронные соединения) .....	52
2.2. Соединения типа $\sigma$ -FeCr и родственные им фазы.....	56
2.3. Фазы Лавеса .....	61
2.4. Другие фазы с простыми стехиометрическими соотношениями .....	69
2.5. Фазы с алмазоподобной решеткой.....	74
2.6. Фазы внедрения .....	78
3. Структура расплавов и аморфных твердых сплавов.....	82
4. Структура квазикристаллических материалов .....	91
5. Структура нанокристаллических материалов.....	95
Библиографический список .....	106

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных дисциплин, изучаемых студентами-металлофизиками, а также студентами, обучающимися по новой специальности «Наноматериалы», является «Атомное строение фаз». Этот курс, ранее называвшийся «Физика металлов», читается студентам уже несколько десятков лет. В становлении данного курса главную роль сыграли проф. Я.С.Уманский и проф. Ю.А.Скаков. Их учебник «Физика металлов» [1], изданный в 1978 г. и удостоенный впоследствии Государственной премии, до настоящего времени является одним из основных для студентов. Наряду с этим учебником при изучении данного курса целесообразно использовать монографии [2, 3]. Однако и они были изданы более чем 20 лет назад.

В то же время развитие науки и педагогической практики требует написания новой учебно-методической литературы по данному курсу. В связи с этим за последние годы были выпущены два учебных пособия [4,5], которые, несомненно, помогут студентам в освоении курса и, прежде всего, в выполнении практических работ и изучении материала семинарских занятий.

Целью данного курса лекций является систематизация и анализ изучаемых вопросов с позиций современного развития науки. Он максимально приближен к содержанию читаемых сегодня лекций и включает в себя, наряду с новыми разделами, посвященными, в частности, структуре квазикристаллических и нанокристаллических материалов, более полное и детальное описание ряда существенных вопросов физики твердых растворов и промежуточных фаз.

Отметим, что во второй части курса «Атомное строение фаз» рассматриваются атомные механизмы кристаллизации и фазовых превращений в твердом состоянии. Предполагается, что эти вопросы будут описаны в следующем издании курса лекций. А сейчас для их изучения необходимо использовать существующую литературу [1 – 5].

Хочется также обратить внимание на то, что для освоения данного курса необходимы знания по изучаемым ранее предметам, прежде всего, по металлографии, физической химии и, конечно, по кристаллографии и рентгенографии. Литературу по последним двум курсам, в частности, учебник [6] и учебное пособие [7], также необходимо использовать для успешного освоения курса «Атомное строение фаз».

*Авторы выражают искреннюю благодарность проф. А.Н. Иванову за обсуждение рукописи.*

# 1. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

## 1.1. Типы твердых растворов

Твердыми растворами принято называть такие твердые фазы, содержание компонентов в которых может изменяться в определенных пределах (в пределах области гомогенности). Таким образом, можно говорить, что твердые растворы – это фазы переменного состава. Очевидно, что в пределах области гомогенности кристаллическая структура фазы (ее структурный тип) сохраняется<sup>1</sup>.

По протяженности области гомогенности твердые растворы делятся на растворы с *ограниченной* и *неограниченной растворимостью* компонентов. В последнем случае принято говорить также о непрерывном ряде твердых растворов. Например, неограниченная растворимость компонентов наблюдается в системе Cu–Ni (рис. 1.1,*а*), в системе Cu–Au непрерывный ряд твердых растворов образуется лишь при высоких температурах (рис. 1.1,*б*), а в системе Ti–Zr непрерывный ряд твердых растворов при высоких температурах имеет ОЦК решетку ( $\beta$ -фаза), а при низких – ГП решетку ( $\alpha$ -фаза) (рис. 1.1,*в*). Непрерывный ряд твердых растворов может образовываться и между химическими соединениями, например, между NaCl и KCl или между TiC и TiN.

Твердые растворы на основе чистых элементов принято называть *первичными*. Кроме того, очевидно, могут сосуществовать твердые растворы на основе химических соединений.

По типу расположения атомов растворяемого элемента твердые растворы делятся на растворы *замещения*, *внедрения* и *вычитания*. В первом случае атомы растворяемого элемента замещают (статистически) атомы растворителя в узлах решетки. При этом число атомов в элементарной ячейке не меняется, но в пределах области гомогенности твердого раствора изменяется вероятность нахождения данного компонента в узле решетки.

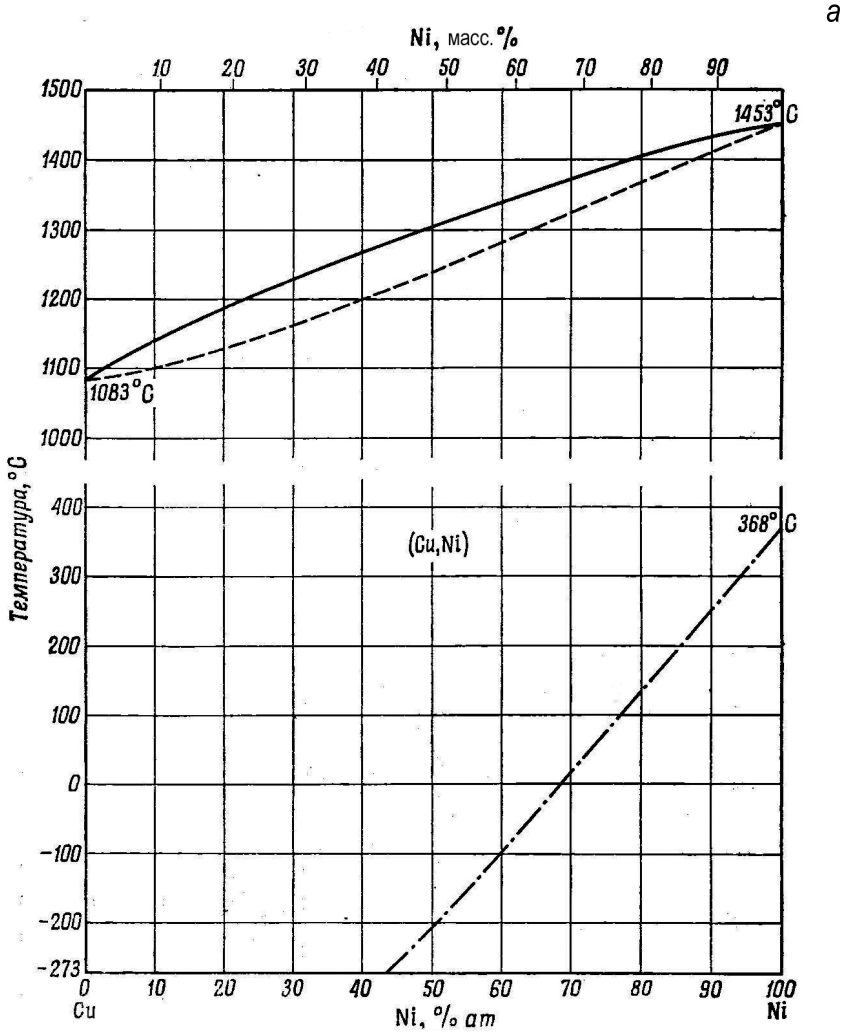
В случае статистического замещения атомов вероятность встретить в данном узле атом компонента  $A$  равна его атомной доле в твердом растворе

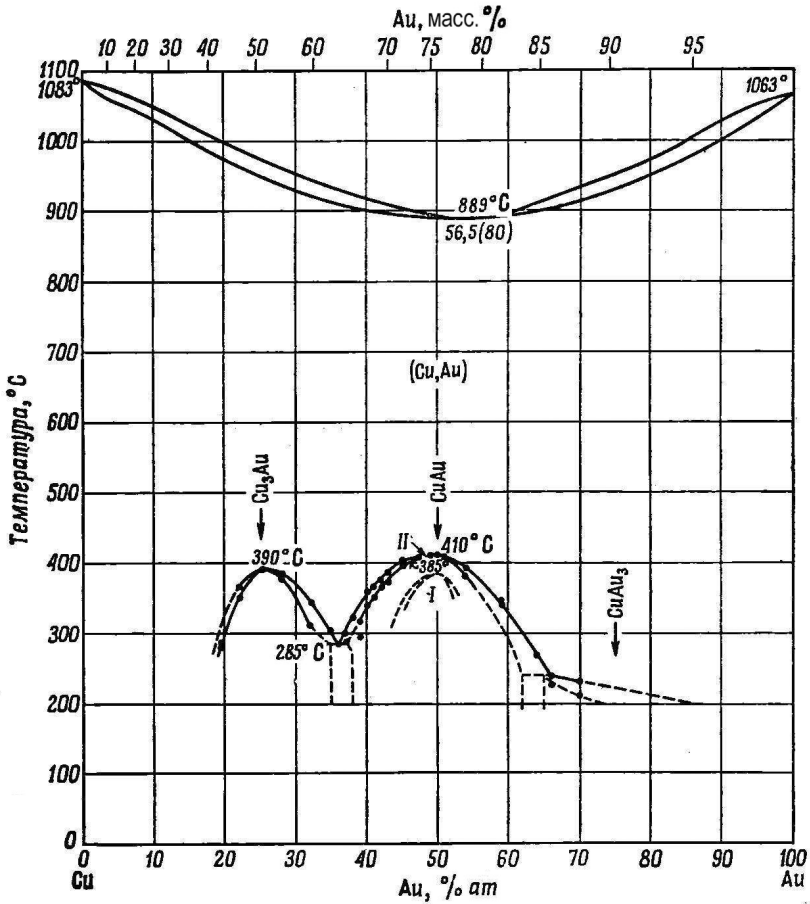
---

<sup>1</sup> Для полного описания кристаллической структуры твердого раствора необходимо знать вероятность нахождения данного компонента ( $p$ ) в определенной кристаллографической позиции решетки (в определенной правильной системе точек). Причем величина  $p$  может меняться в достаточно широких пределах, а в случае двухкомпонентного непрерывного ряда твердых растворов она варьируется от 0 до 1.

$$c_A = N_A/N, \quad (1.1)$$

где  $N_A$  и  $N$  – число атомов типа  $A$  и общее число атомов в твердом растворе.





В случае двухкомпонентного твердого раствора, очевидно, что

$$n_A = c_A n, \quad n_B = c_B n, \quad c_A + c_B = 1, \quad n_A + n_B = n, \quad (1.2)$$

где  $n_A$ ,  $n_B$  и  $n$  – число атомов типа  $A$  и  $B$  и общее число атомов в элементарной ячейке,  $c_A$  и  $c_B$  – атомные доли компонентов  $A$  и  $B$  в твердом растворе.

Твердые растворы замещения образуются компонентами с достаточно близкими атомными (ионными) радиусами.



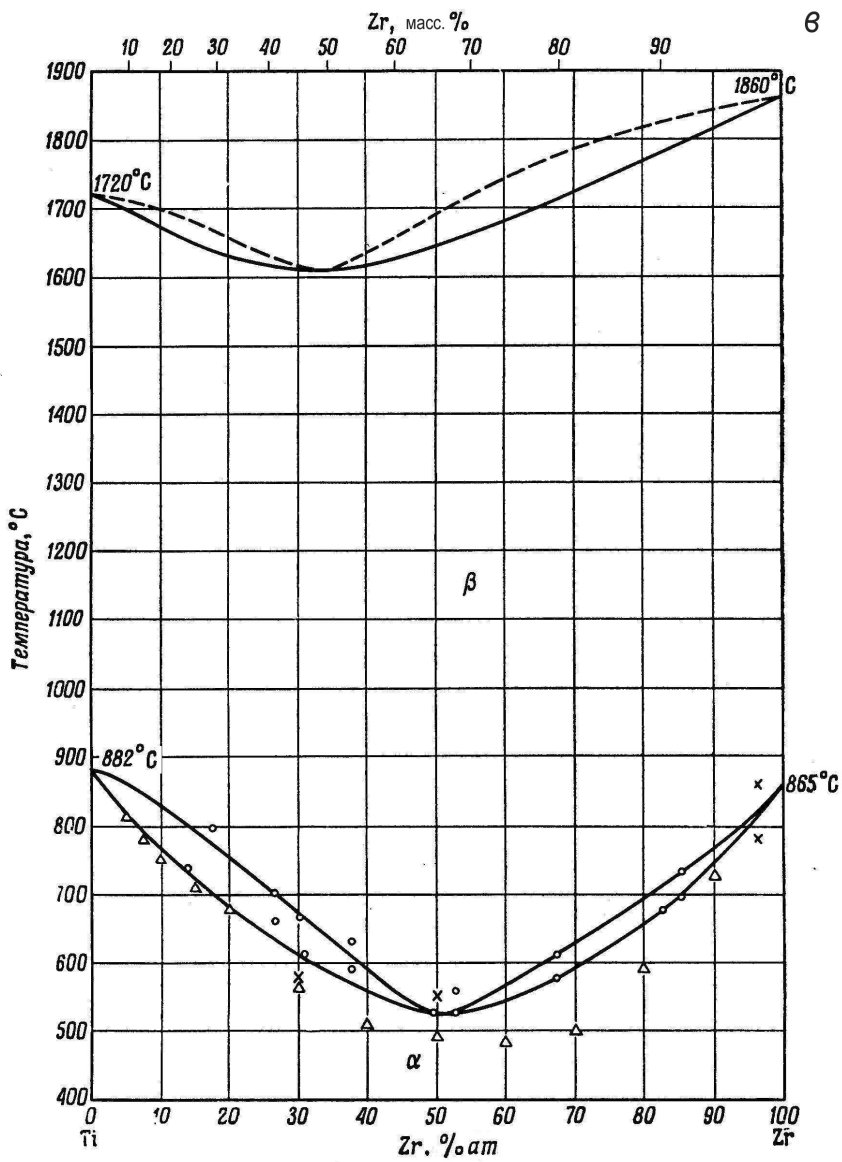


Рис.1.1. Диаграммы состояния сплавов систем  
 Cu - Ni (а), Cu - Au (б) и Ti - Zr (в)

На рис. 1.2 представлены зависимости числа атомов  $A$  и  $B$  ( $n_A$  и  $n_B$  соответственно), а также общего числа атомов в элементарной ячейке ( $n$ ) двухкомпонентного твердого раствора замещения элемента  $B$  в элементе  $A$ .

При формировании твердого раствора внедрения атомы растворимого элемента (например, элемента  $B$ ) статистически размещаются («внедряются») в межатомных (межузельных) порах решетки растворителя. Изменение числа атомов  $A$  и  $B$ , а также общего числа атомов в элементарной ячейке ( $n$ ) двухкомпонентного твердого раствора внедрения элемента  $B$  в элементе  $A$ , показано на рис. 1.3. Твердые растворы внедрения обычно образуются в том случае, когда атомы компонентов сильно различаются по атомным размерам. Например, в заметных количествах растворяются в переходных металлах по типу внедрения H, C, B, N. Известны также растворы внедрения на основе химических соединений (например, раствор Ni в соединении NiSb).

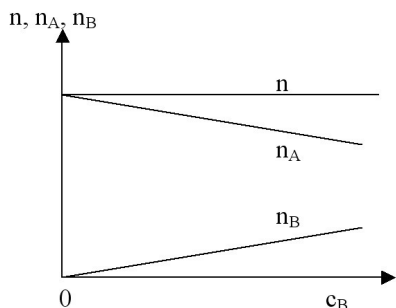


Рис.1.2. Зависимости числа атомов компонентов и общего числа атомов в элементарной ячейке двухкомпонентного твердого раствора замещения элемента  $B$  в элементе  $A$

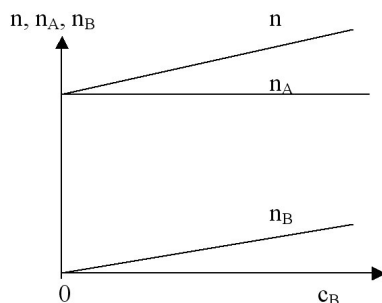


Рис.1.3. Зависимости числа атомов компонентов и общего числа атомов в элементарной ячейке двухкомпонентного твердого раствора замещения внедрения  $B$  в элементе  $A$

В случае двухкомпонентного твердого раствора внедрения элемента  $B$  в  $A$ , очевидно, что

$$n_A = c_A n = \text{const}, \quad n_B = c_B n, \quad c_A + c_B = 1, \quad n_A + n_B = n. \quad (1.3)$$

Твердые растворы вычитания образуются только на основе химических соединений. В таких растворах некоторые позиции атомов (ионов) в решетке оказываются незанятыми (образуются так называемые структурные вакансии), т.е. количество атомов данного сорта