

Солоницина Наталья Олеговна

УДК 539.26:620.181:669.21/23.018

**КРИСТАЛЛОГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ РАЗМЕРНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ
ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ БИНАРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ФАЗ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2009

Работа выполнена в Томском государственном архитектурно-строительном университете

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор Клопотов А.А.
Официальные оппоненты	доктор физико-математических наук, профессор Демьянов Б.Ф кандидат физико-математических наук, доцент Рудер Д.Д.

Ведущая организация:
Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при ТГУ

Защита состоится 17.11.2009 в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова

Автореферат разослан “12.10.2009”

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Романенко В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В проблеме создания материалов с заданными функциональными свойствами центральное место занимают вопросы, связанные с природой образования и устойчивости структурно-фазовых состояний в многокомпонентных сплавах в зависимости от химического состава. При ответе на эти вопросы в современной металлофизике использованы самые разные подходы: квантовомеханические, основанные на расчёте зонных спектров металлических соединений, расчёты стабильности кристаллических структур из первых принципов с использованием методов псевдопотенциалов, методов функционала плотности и др.

В настоящее время окончательное решение этой задачи далеко до завершения. Поэтому для дальнейшего продвижения в этом направлении в металлофизике активно продолжаются работы по экспериментальному определению, расчету, сбору и классификации структурных данных различных кристаллических как металлических, так и неметаллических соединений. Кристаллофизические и кристаллохимические подходы основаны на описании кристаллических структур и поиске общих закономерностей условий их стабильности в зависимости от элементного состава.

Эта проблема является актуальной. Поскольку, если будут разработаны эффективные методы создания материалов с заданными структурно-фазовыми составами, то это даст возможность управлять их различными физико-механическими свойствами.

Устойчивость кристаллических структур определяется двумя основными энергетическими составляющими: электростатическим вкладом ионов (энергия Моделунга) и зонным вкладом энергии валентных электронов. Чтобы связать воедино особенности в поведении кристаллогеометрических параметров в зависимости от типа кристаллических структур металлических сплавов и их соединений, необходимо ясно представлять, что электростатический вклад в энергию кристаллической решетки зависит от атомного объема $\Omega^{-1/3}$, а зонный вклад энергии валентных электронов от атомного объема $\Omega^{-2/3}$. Поэтому для качественного понимания многообразия структурных модификаций важны работы по поиску общих закономерностей по организации структур. В частности, соотношения размеров атомов являются важным для понимания физических принципов образования различных структур.

Проводить поиск общих кристаллогеометрических закономерностей невозможно без обширной базы структурных данных различных металлических соединений. Поэтому необходимой является работа по созданию такой базы данных для самых разнообразных кристаллических структур.

В качестве объектов исследования в данной работе выбраны интерметаллиды бинарных соединений со стехиометрическими соотношениями АВ и A_3B со структурами $A15$, $B2$, $B19$, $D0_{19}$, $D0_{22}$, $D0_{23}$, $D0_{24}$, $L1_0$ и $L1_2$. В области эквиатомного состава существуют сплавы и соединения с кубической, тетрагональной, орторомбической, моноклинной и ромбоэдрической сингониями. В рассматриваемых сплавах состава A_3B присутствуют интерметаллические соединения с кубической, тетрагональной и гексагональной сингониями.

Выбор для исследования этих структур обусловлен следующими обстоятельствами. В ряду рассматриваемых структур особое место занимает структура $B2$. Во-первых, эта структура является наиболее простой относительно других структур. Во-вторых, она является наиболее многочисленной (более 300) в сплавах и интерметаллических соединений в области эквиатомного состава.

Другой широко распространенной структурой в области состава A_3B является структура $L1_2$. Поиск известных в настоящее время сплавов и интерметаллических соединений, обладающих $L1_2$ структурой, позволил выявить около 200. Существенно и то, что именно сплавы с данной структурой являются модельными и служат основой для фундаментальных исследований с целью разработки структурно-физических основ создания функциональных сплавов с различными уни-

кальными свойствами. И, наконец, сплавы с $L1_2$ структурой являются базовыми в настоящее время при создании современных суперсплавов.

Одним из уникальных свойств, которыми обладают металлы и сплавы является явление электрической сверхпроводимости. Следует особо отметить, что сверхпроводимость обнаружена в сплавах, состоящих из несверхпроводящих компонентов. К ним принадлежит значительный класс интерметаллических соединений переходных металлов состава A_3B со структурой $A15$, которые проявляют сверхпроводящие свойства с высокими критическими параметрами. Из известных 79 бинарных соединений с $A15$ структурой порядка 60 обладают сверхпроводящими свойствами. Поэтому понятен повышенный интерес к сплавам со структурой $A15$.

В основе выбора для исследования структуры $B19$ легли следующие свойства. Структура $B19$ может быть получена в разных металлических системах тремя способами: первый способ – в результате атомного упорядочения из исходной высокотемпературной неупорядоченной ГПУ структуры; второй – в результате перитектоидной реакции; третий – в результате мартенситного превращения $B2$ - $B19$. Поэтому вопрос об условиях стабильности структуры $B19$ в сплавах, не смотря на то, что число известных сплавов с этой структурой невелико (меньше 20-ти) носит принципиальный характер. Вопрос о стабильности сплавов с $B19$ структурой является важным как с практической точки зрения, так и фундаментальной. Так именно термоупругие мартенситные переходы из структуры $B2$ в $B19$ являются основой для проявления эффектов памяти формы в сплавах.

Для обобщения данных при поиске общих кристаллогеометрических закономерностей в бинарных интерметаллидах были выбраны структуры с тетрагональной ($L1_0$, $D0_{22}$ и $D0_{23}$,) и гексагональной ($D0_{19}$ и $D0_{24}$) сингониями.

Важное место среди различных подходов, направленных на решение этой проблемы, занимает поиск общих закономерностей условий стабильности существования различных кристаллических структур в зависимости от соотношения кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров. Развитию этому научному направлению посвящены работы как отечественных, так и иностранных учёных: Н.Ф. Агеев, Т.А. Лебедев, Н.В. Грум-Грижмайло, И.И. Корнилов, С.С. Базанов, А.А. Смирнов, М.Ю. Теслюк, В.М. Гольдшмидт, Л. Вегард, Ф. Лавес, Л. Полинг, К. Шуберт, Д. Петифор, Е. Зен, У. Пирсон, Л. Тестарди и др.

Целью диссертационной работы является поиск общих кристаллогеометрических и кристаллохимических закономерностей и условий стабильности бинарных интерметаллидов в зависимости от размерного фактора, коэффициента заполнения пространства, сверхструктурного сжатия, кратчайших межатомных расстояний между разноименными и одноименными атомами и электронной концентрации при помощи статистической обработки структурных параметров всех известных в литературе соединений со стехиометрическими соотношениями AB и A_3B со структурами $B2$, $L1_2$, $L1_0$, $D0_{19}$, $D0_{22}$, $D0_{23}$, $D0_{24}$ и $A15$.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести сбор, анализ и систематизацию структурных параметров всех известных в литературе соединений со структурами $B2$, $L1_2$, $L1_0$, $D0_{19}$, $D0_{22}$, $D0_{23}$, $D0_{24}$ и $A15$ и на их основе создать базу данных.
2. Собрать все известные в литературе диаграммы состояний бинарных систем $Ti-Ni$, $Ti-Al$, $Ni-Al$ и кристаллохимические данные по стабильным и метастабильным соединениям в этих системах.
3. Провести поиск корреляций между кристаллогеометрическими параметрами всех известных в литературе соединений со структурами $B2$, $L1_2$, $L1_0$, $D0_{19}$, $D0_{22}$, $D0_{23}$, $D0_{24}$ и $A15$.
4. Построить частотные распределения числа соединений от кристаллогеометрических параметров.

5. Провести анализ кристаллогеометрических и кристаллохимических факторов, отражающих условия существования соединений со структурами B2, B19, L1₂, L1₀, D0₁₉, D0₂₂, D0₂₃, D0₂₄ и A15.

В работе проведены исследования продолжающие дальнейшее развитие научных направлений “Кристаллофизики и кристаллографии”. Все это позволяет выработать новые представления, связанные с практическими работами при разработке сплавов с новыми функциональными свойствами.

Положения на защиту:

1. На основе обширной базы данных параметров найденные области существования бинарных интерметаллических соединений составов AB и A₃B, с широким спектром кристаллических структур B2, B19, L1₂, L1₀, D0₁₉, D0₂₂, D0₂₃, D0₂₄ и A15 по размерному фактору, коэффициенту заполнения пространства, сверхструктурному сжатию, электронной концентрации.
2. Выявленные общие соотношения между сверхструктурным сжатием и размерным фактором. В соединениях с ГЦК структурой на диаграммах в координатах сверхструктурное сжатие от размерного фактора обнаружена тенденция к линейной зависимости и отсутствие корреляций между этими параметрами в соединениях с ОЦК структурой.
3. Установленные линейные зависимости между коэффициентом заполнения пространства и сверхструктурным сжатием в соединениях со структурами B2, B19, L1₂, L1₀, D0₁₉, D0₂₂, D0₂₃, D0₂₄ и A15.
4. В системах Ni-Al, Al-Ti и Ni-Ti выявленные линейные зависимости между коэффициентом заполнения пространства и сверхструктурным сжатием.
5. Обнаруженные корреляции между сингулярными точками на фазовых диаграммах и кристаллогеометрическими параметрами в системах Ni-Al, Al-Ti и Ni-Ti.

Научная новизна полученных в работе результатов заключена:

1. Впервые проведён кристаллогеометрический анализ на основе созданной базы структурных данных бинарных интерметаллических фаз составов AB и A₃B со структурами A15, B2, B19, D0₁₉, D0₂₂, D0₂₃, D0₂₄, L1₀ и L1₂, с целью определения областей существования и средних значений кристаллогеометрических параметров в исследуемых структурах: размерного фактора, коэффициента заполнения пространства и сверхструктурного сжатия.

2. Выявлены новые, ранее неизвестные корреляционные зависимости между кристаллогеометрическими параметрами на диаграммах в координатах коэффициент заполнения пространства от сверхструктурного сжатия. Выделено две группы сплавов: первая группа соединений, для которых наблюдается линейная зависимость между коэффициентом заполнения пространства и сверхструктурным сжатием, и вторая группа соединений, у которых данные значения имеет случайный разброс.

3. Получены данные о последовательности уменьшения ширины интервалов кристаллогеометрических параметров, которые изменяются в порядке убывания их симметрии. Для соединений с составом AB: кубические → тетрагональные → ромбические. Для соединений с составом A₃B: кубические → гексагональные и кубические → тетрагональные.

4. На основе анализа кристаллогеометрических параметров на диаграммах в координатах коэффициент заполнения пространства от сверхструктурного сжатия впервые получены корреляционные зависимости в интерметаллических соединениях в бинарных системах Ti-Ni, Ti-Al, Ni-Al.

5. Показано, что кристаллогеометрические факторы определяют устойчивость интерметаллических соединений со структурой B19 и выявлена их определяющая роль в зависимости от вида фазового перехода, в результате которого эта структура образуется.

Практическая ценность работы определяется созданной в результате статистической обработки литературных источников базы параметров элементарных ячеек, которую использовали для определения структурно-фазовых составов, расшифровке рентгенограмм и электронограмм в многокомпонентных суперсплавах в лабораториях кафедры физики ТГАСУ, а также при проведении структурных исследований в многокомпонентных сплавах на основе никелида титана, обла-

дающих эффектами памяти формы, в НИИ Медицинских материалов при ТГУ.

Использование разработанного метода и построенных распределений и диаграмм позволяет определять условия стабильности новых соединений со структурами A15, B2, B19, D0₁₉, D0₂₂, D0₂₃, D0₂₄, L1₀, L1₂.

Полученные распределения числа соединений от кристаллогеометрических параметров для исследуемых структур имеют практическую и фундаментальную значимость, поскольку позволяют выявить оптимальные условия существования исследуемых структур. Полученные данные являются составной частью научных основ при создании сплавов, обладающих эффектами памяти формы, и для создания технически важных суперсплавов на основе никеля и титана.

С другой стороны, обнаруженные в результате статистической обработки кристаллогеометрических параметров соединения со структурами A15B2, B19, D0₁₉, D0₂₂, D0₂₃, D0₂₄, L1₀, L1₂, не подчиняющиеся общим установленным закономерностям, позволяют выделить перспективные соединения для создания сплавов с новыми уникальными свойствами.

Вклад автора. Все конкретные новые результаты, представленные в диссертации, получены лично автором. Большинство работ опубликованы в соавторстве, и личный вклад заключался в создание базы данных структурных параметров кристаллических структур исследуемых соединений, участии в обсуждении и анализе полученных зависимостей, а также в формулировании основных результатов и выводов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается статистической обработкой и анализом большого массива структурных данных, полученных из литературных источников по одним и тем же металлическим соединениям. Выводы, сформулированные в данной работе, являются взаимосогласованными и не содержат внутренних противоречий. Полученные результаты находятся в соответствии с результатами экспериментов и теоретическими положениями других авторов.

Большинство результатов получены в ходе диссертационной работы при сотрудничестве с коллективом научных сотрудников кафедры физики ТГАСУ, и часть результатов получена в Научно-исследовательском институте медицинских материалов и имплантатов с памятью формы при СФТИ и ТГУ, занимающихся разработкой и созданием материалов с эффектами памяти формы на основе TiNi.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 24 работы из них 5 статей в журналах из перечня ВАК и в виде глав в 3 монографиях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: International conference "Shape memory biomaterials and implants" (Tomsk, 2001), Международной научно-технической конференции «Архитектура и строительство» (Tomsk, 2002), региональной научной конференции «Естественные и гуманитарные науки в XXI веке» (Tomsk, 2004), 7-ом, международных симпозиумах «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (Сочи, 2004-2005), 9-ом, 10-ом международных симпозиумах «Упорядочение в металлах и сплавах» (Сочи, 2006, 2007), 11-ом международном симпозиуме «Упорядочение в Минералах и Сплавах» (Сочи, 2008), 12-ом международном симпозиуме «Упорядочение в Минералах и Сплавах» (Сочи, 2009), региональной научно-технической конференции «Перспективные материалы и технологии» (Tomsk, 2009).

Во введении представлена актуальность проблемы и сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Отмечено, что в настоящее время в металлофизике проблема устойчивости и образования кристаллических системах в зависимости от элементного состава далека до полного решения. В современной кристаллофизике и кристаллохимии металлических систем пер-

спективным направлением при решении поставленных задач является использование для анализа различных кристаллогеометрических параметров. Основой этого направления является использование геометрических факторов, из которых важным является стремление к наиболее полному заполнению пространства, к наивысшей симметрии и к образованию наибольшего числа «связей» между атомами. Эти геометрические принципы в сочетании с соотношением основных параметров атомов приводят к удивительному результату – разному по своей симметрии трёхмерному периодическому заполнению пространства атомами разного сорта по узлам кристаллической решётки, в которой можно выделить элементарные ячейки с атомами в строго фиксированных положениях. В связи с этим фундаментальным является вопрос о том, как в зависимости от сочетания параметров атомов в соединении происходит заполнение трёхмерного пространства.

Первая глава «Кристаллогеометрические и кристаллохимические параметры кристаллических соединений». В этой главе проведен анализ литературы, описаны методики проведения расчетов кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров. Представлены результаты анализа размерных и электрохимических параметров атомов, предложенных разными авторами. К ним относятся такие параметры атомов: атомный радиус, атомный объём, электрохимический фактор, электронная концентрация, среднее групповое число, число валентных электронов (число электронов на внешней оболочке).

Механизмы образования и условия стабильности кристаллических структур зависят от соотношения и сочетания нескольких параметров атомов. К этим параметрам относится размерный фактор, который может быть выражен в соотношениях радиусов элементов R_B/R_A или $\delta=1-R_B/R_A$. Важным и необходимым моментом в работе является анализ радиусов элементов на основе литературных данных.

Равноценным параметром также является отношение удельных атомных объемов элементов, входящих в соединения. Другими альтернативными параметрами, характеризующими геометрическое трехмерно-периодическое расположение атомов в пространстве, кроме размерных эффектов, являются коэффициент заполнения пространства ψ , величина сверхструктурного сжатия $\Delta\Omega$, число атомов на координационных сферах, кратчайшие расстояния между ближайшими соседями и расстояния между атомами на разных координационных сферах и др. В диссертационной работе используются эти параметры с целью исследования условий стабильности соединений со структурами A15, B2, L1₂ и др.

Коэффициент заполнения пространства является параметром, который характеризует плотность упаковки и представляет собой отношение объема содержащихся в элементарной ячейке атомов (представляющих жесткие шары известного радиуса) к объему элементарной ячейки V , полученному из экспериментальных данных:

$$y = \frac{\frac{4}{3}\rho \sum_{i,j} (nR_i^3 + mR_j^3 + K)}{V}, \quad (1)$$

где n, m, \dots – число атомов сорта i, j, \dots и радиусы атомов R_i, R_j, \dots в элементарной ячейке объема V .

Важной кристаллогеометрической характеристикой при анализе механизмов образования и устойчивости сплавов в той или иной кристаллической структуре в настоящее время является сверхструктурное сжатие в абсолютных или относительных единицах. Этот параметр отражает изменение межатомного взаимодействия и связан с изменением потенциальной энергии в сплавах по сравнению с чистыми металлами. Кристаллогеометрический анализ на основе сверхструктурного сжатия сплавов позволяет выявить структурно-физические основы устойчивости кристаллических структур. Сверхструктурное сжатие характеризует то, в какой степени на концентрационной зави-

симости объем элементарных ячеек отклоняется от линейного поведения, т.е. показывает степень отклонения от закона Зена. В законе Зена атомный объем используется как фундаментальный параметр, характеризующий кристаллическую решетку. В данной работе относительная величина сверхструктурного сжатия была определена следующим способом:

$$\Delta\Omega/\Omega^{\text{эксп}} = (\Omega^{\text{эксп}} - \Omega^{\text{Зен}})/\Omega^{\text{эксп}} = 1 - \Omega^{\text{Зен}}/\Omega^{\text{эксп}}, \quad (2)$$

$$\Omega^{\text{Зен}} = C_A \Omega_A + C_B \Omega_B. \quad (3)$$

Здесь, $\Omega^{\text{эксп}}$ – атомный объем, определенный из экспериментальных данных на основе расчета атомных диаметров элементов, рассчитанных из кратчайших расстояний в структурах; $\Omega^{\text{Зен}}$ – это есть не что иное, как атомный объем, удовлетворяющий закону Зена и определенный как средний атомный объем из выражения (3), где C_A и C_B – концентрация атомов сорта А и В, Ω_A и Ω_B атомные объемы атомов сорта А и В соответственно.

Другими альтернативными размерными параметрами, характеризующими металлические соединения являются кратчайшие межатомные расстояния между разноименными (d_{AB}) и одноименными (d_{AA} и d_{BB}) атомами, т.е. радиусы первого и более высокого порядка координационных сфер. Например, в структуре $L1_2$ кратчайшее межатомное расстояние между разноименными атомами d_{AB} есть сумма радиусов разноименных атомов $R_A + R_B = (\sqrt{2}/2) \times a$ (a – параметр элементарной ячейки структуры $L1_2$).

Для металлических соединений важным кристаллохимическим параметром является электронная концентрация. Расчет электронной концентрации для бинарных соединений проводили при помощи соотношения:

$$e/a = (C_A Z_A + C_B Z_B), \quad (4)$$

где Z_A и Z_B суммарное число s-электронов для щелочных и щелочноземельных металлов; s- и d-электронов для переходных элементов, элементов подобных редкоземельным, благородных металлов и элементов IIb группы в периодической таблице, s- и p- электронов элементов III группы, f-, s- и d-электронов редкоземельных элементов.

На основании проведенного литературного обзора сформулирована основная цель работы и постановка положений, выносимых на защиту.

Во второй главе «Размерная кристаллогеометрия интерметаллидов бинарных сплавов» приведены результаты детального кристаллогеометрического исследования соединений со структурами A15, B2, $L1_2$ и др.

Роль относительных размеров атомов при формировании структур АВ и A_3B в данной работе выявлена при помощи анализа частотных распределений числа соединений со структурами A15, B2, $L1_2$ и др. от размерного фактора R_B/R_A .

Т а б л . 1 . Структурные характеристики интерметаллических структур в бинарных сплавах

Состав	Прото-тип	Тип структуры	Прост. группа	Тип решетки	$\frac{R_B}{R_A}$	$\langle \psi \rangle$	$\left\langle \frac{\Delta\Omega}{\Omega^{\text{Зен}}} \right\rangle$	$\left\langle \frac{\Delta\Omega}{\Omega^{\text{эксп}}} \right\rangle$
A	Cu	A1	$Fm\bar{3}m$	Кубическая	-	0,74	-	-
A	W	A2	$Im\bar{3}m$	Кубическая	-	0,68	-	-
A	Mg	A3	$P6_3/mmc$	Гексагональная	-	0,74	-	-
AB	CsCl	B2	$Pm\bar{3}m$	Кубическая	0,85	0,72	-0,077	-0,10
	AuCd	B19	$Pm\bar{3}m$	Орторомбическая	0,95	0,78	-0,038	-0,038
	AuCu	L1 ₀	$C4/mmm$	Тетрагональная	0,93	0,78	-0,035	-0,045
	PtCu	L1 ₁	$R\bar{3}m$	Ромбоэдрическая	0,92	0,74	0,003	0,003
A_3B	Cu ₃ Au	L1 ₂	$Pm\bar{3}m$	Кубическая	1,09	0,79	-0,100	-0,153
	Mg ₃ Cd	D0 ₁₉	$P6_3/mmc$	Гексагональная	1,10	0,75	-0,043	-0,053
	Al ₃ Ti	D0 ₂₂	$4I/mmm$	Тетрагональная	1,05	0,76	0,01	0,011
	Al ₃ Zr	D0 ₂₃	$4I/mmm$	Тетрагональная	1,11	0,77	-0,093	-0,105
	Ni ₃ Ti	D0 ₂₄	$P6_3/mmc$	Гексагональная	1,09	0,76	-0,107	-0,144
	Cr ₂ Si	A15	I/mmm	Кубическая	1,02	0,78	0,048	0,054

Проведен анализ распределения соединений со структурами A15, B2, L1₂ и др. с составами АВ и А₃В от коэффициента заполнения пространства. Для соединений с составом А₃В частотные распределения от коэффициента заполнения пространства представлено на рис. 1. Установлено, что интервал значения ψ для фаз со структурой L1₂ является значительным, и максимум распределения на гистограмме сдвинут в сторону больших значений по сравнению с распределением для интерметаллидов с B2 структурой. Распределение для соединений с L1₂ структурой близко к одномодальному, и на нем хорошо просматривается дополнительный острый максимум (на рис. 1, *a* выделен серым цветом) с высоким значением коэффициента заполнения пространства $\psi=0,85$.

Следует отметить, что в сплавах со структурой L1₂ основной максимум на распределении приходится на значение 0,76, а среднее значение на величину $\sim 0,79$. Причем среднее значение коэффициента упаковки, рассчитанное для распределения сплавов с L1₂ структурой выше значения ψ для ГЦК структуры однокомпонентного металла на такую же величину, как и в случае интерметаллидов с структурой B2 (табл. 1).

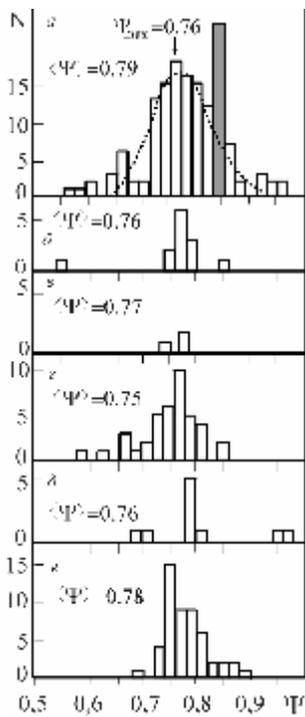


Рис. 1. Частотные распределения в бинарных сплавах А₃В интерметаллических соединений со структурами L1₂ (а), D0₂₂ (б), D0₂₃ (в), D0₁₉ (г), D0₂₄ (д) и A15 (е) от коэффициента заполнения пространства

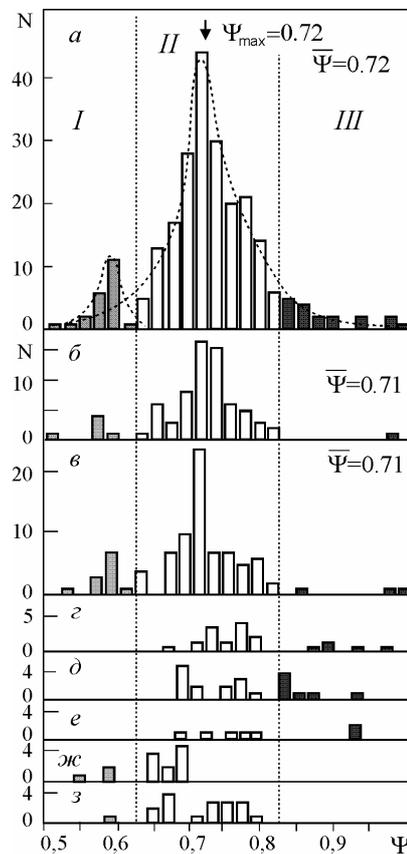


Рис. 2. Частотные распределения соединений с B2 структурой от коэффициента ψ (а), сплавов состоящих только из атомов d-элементов (б), f- и d-элементов (в), p- и d-элементов (г), s- и d-элементов (д), s- и f-элементов (е), f- и p-элементов (з)

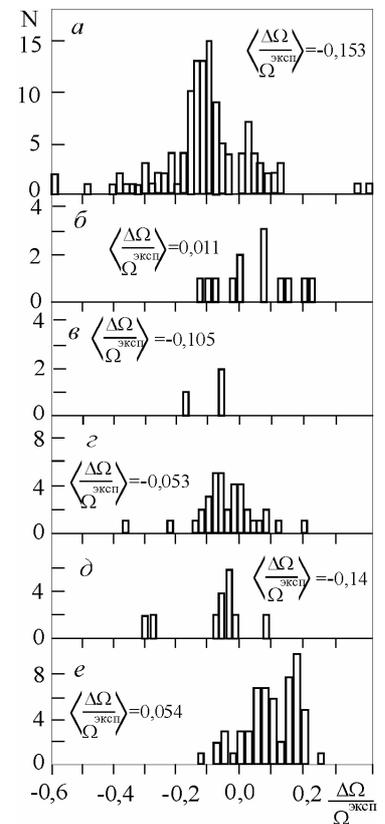


Рис. 3. Частотные распределения интерметаллических соединений со структурами L1₂ (а), D0₂₂ (б), D0₂₃ (в), D0₁₉ (г), D0₂₄ (д) и A15 (е) от сверхструктурного сжатия в бинарных сплавах А₃В

Другим важным методом при поиске общих закономерностей является детализированное построение частотных распределений в зависимости от расположения атомов

сплавообразующих элементов в периодической таблице. На рис.2 приведены в качестве примера такие гистограммы для соединений с B2 структурой. Это позволило все соединения с этой структурой разбить на шесть групп: *первая группа* - это сплавы, в состав которых входят только атомы из d- элементов периодической таблицы (рис. 2, б); *вторая группа* - это сплавы с составом из атомов d- и f-элементов (рис. 2, в); *третья группа* - сплавы с составом из атомов d- и p-элементов (рис. 2, г); *четвертая группа* - сплавы с составом из атомов d- и s-элементов (рис. 2, д); *пятая группа* - сплавы с составом из атомов p- и s-элементов (рис. 2, е); *шестая группа* - сплавы с составом атомов f- и s-элементов (рис. 2, ж); *седьмая группа* - сплавы с составом из атомов f- и p-элементов (рис. 2, з). Здесь s-элементами называем атомы, у которых на внешнем уровне находятся s-электроны. Тоже относится и к атомам d-, p- и f- элементам.

Для интерметаллических соединений составов AB и A₃B были построены частотные распределения числа структур от относительного сверхструктурного сжатия. Установлено, что распределения от сверхструктурного сжатия в интерметаллидах со структурами B2 и L1₂ имеют полимодальный характер и распространяется на широкий спектр значений от -0,6 до +0,4.

Результаты анализа распределений соединений от кристаллогеометрических параметров представлены на диаграмме (рис. 4). Видно, что чем шире интервал значений размерного фактора, в котором могут существовать структуры, тем больше разброс значений коэффициента упаковки и сверхструктурного сжатия в этих структурах. Последовательность изменения ширины интервалов кристаллогеометрических параметров, внутри которых могут существовать рассматриваемые структуры, происходит в порядке убывания их симметрии.

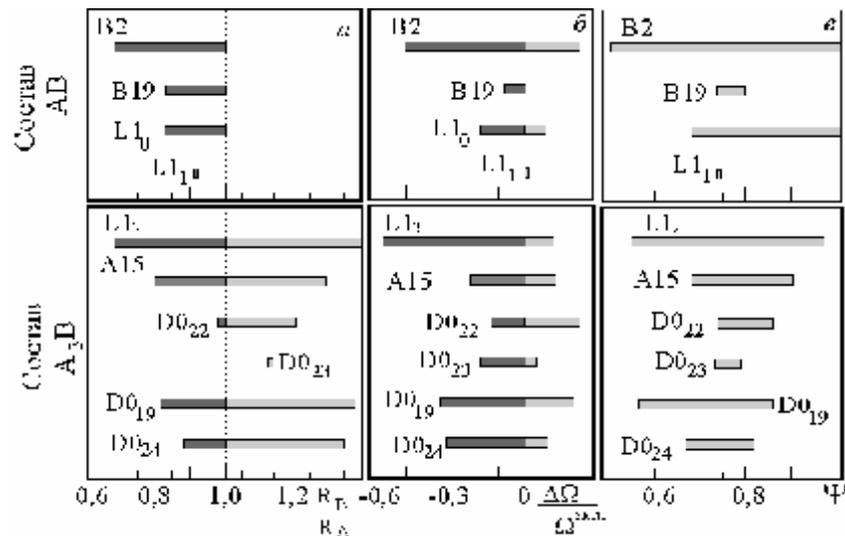


Рис. 4. Интервалы существования соединений состава AB и A₃B от размерного фактора R_B/R_A (а), от относительной величины сверхструктурного сжатия (б) и от коэффициента упаковки (в)

Для сплавов состава AB: кубические структуры → тетрагональные структуры → ромбические структуры. Для состава A₃B: кубические → гексагональные и кубические → тетрагональные. Все это позволяет констатировать, что понижение симметрии кристаллических структур приводит к уменьшению величины интервалов кристаллогеометрических параметров, внутри которых могут существовать эти структуры.

Особенности проявления геометрических факторов в сверхструктурном сжатии и коэффициенте заполнения пространства были выявлены в результате анализа диаграмм в координатах ψ от $(\Delta\Omega/\Omega^{\text{экс}})$. На рис. 5 в качестве примера приведены соответствующие диаграммы для соединений состава AB. Для большого массива точек, отражающих реальные соединения, были получены

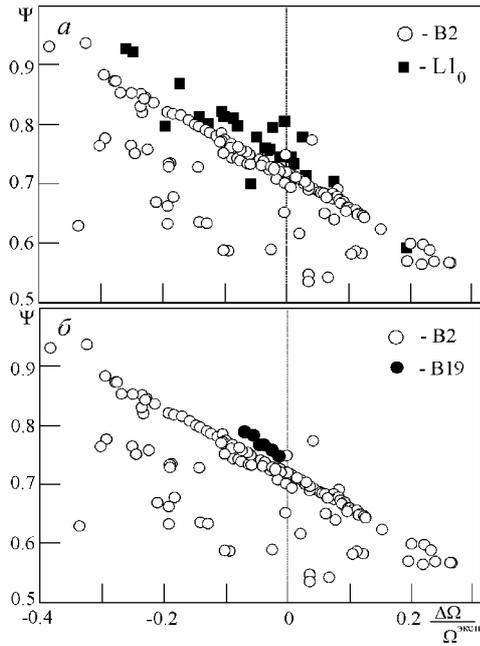


Рис. 5. Коэффициент плотности упаковки от сверхструктурного сжатия в бинарных сплавах АВ при совмещении зависимостей структуры В2 с тетрагональной $L1_0$ (а) и с ромбической В19 (б) сингониями

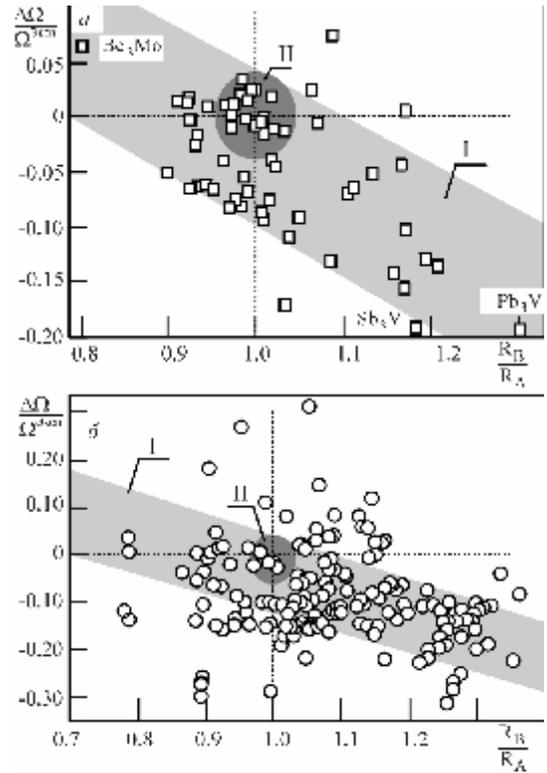


Рис. 6. Зависимости сверхструктурного сжатия от размерного фактора в сплавах со структурами А15 (а) и $L1_2$ (б)

линейные зависимости в виде $y = f_0 + f_1 \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}} \right)$. Результаты расчетов приведены в Табл. 2.

Результаты обработки структурных данных для интерметаллидов с некубическими сингониями с составом АВ (тетрагональной $L1_0$ и орторомбической В19) приведены на рис. 5. Видно, что функ-

циональная зависимость $y = f \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}} \right)$ в разных структурах с некубической сингонией сохраня-

ет свой линейный характер, но только имеет другие значения параметров, чем в соединениях с кубической сингонией (табл. 2), и при этом основной массив значений для этих структур располагается выше, чем у интерметаллидов с В2 структурой. Это свидетельствует о большей плотности упаковки в структурах с некубическими сингониями, чем в соединениях с кубическими. Отсюда следует, что в интерметаллидах со структурами В19 и $L1_0$ принцип плотнейшей упаковки и принцип образования наибольшего числа связей начинают играть более существенную роль, чем в сплавах с ОЦК решеткой, в ущерб другому принципу – принципу наивысшей симметрии.

Использование диаграмм в координатах сверхструктурное сжатие от размерного фактора позволило выявить ряд важных особенностей. Так в соединениях со структурой А15 обнаружена корреляция между сверхструктурным сжатием и величиной размерного фактора (рис. 6, а). Наглядно прослеживаются то, что точки, представляющие реальные фазы со структурой А15, образуют область, в которой величина сверхструктурного сжатия и размерный фактор прямо пропорционально зависят друг от друга (рис. 6, а, область I). Кроме того, обнаружен значительный массив сплавов, у которых размерный фактор близок к единице ($R_B/R_A \sim 1$) и величина сверхструктурного сжатия минимальна (рис. 6, а, область II). Для сравнения на рис. 6, б приведена подобная зависимость для сплавов с $L1_2$ структурой. Видно, что для структуры $L1_2$ такого однозначного

соответствия не существует: из области I выпадает большой массив сплавов, у которых размерный фактор близок к единице ($R_B/R_A \sim 1$), а величина сверхструктурного сжатия минимальна (рис. 6, б, область II).

Табл. 2.

Состав	Тип структуры	Из экспериментальных данных при аппроксимации в виде		Расчетные данные	
		$y = f_0 + f_1 \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}} \right)$		при условии $\left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}} \right) = 0$	при условии $y = 1$
		f_0	f_1	$f_0^{\text{теор}}$	
AB	B2	0,72	-0,55	$y = \frac{\sqrt{3}p}{8} = 0,68$	$\left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}} \right) = -0,47$
	B19	0,74	-0,80		
	L10 L11	0,74 -	-0,67 -		
A3B	L12	0,74	-0,73	$y = \frac{p}{3\sqrt{2}} = 0,74$	$\left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega_{\text{эксп}}} \right) = -0,35$
	D019	0,74	-0,73		
	D022	0,74	-0,67		
	D023	0,74	-0,67		
	D024	0,74	-0,67		
	A15	0,74	-0,73		

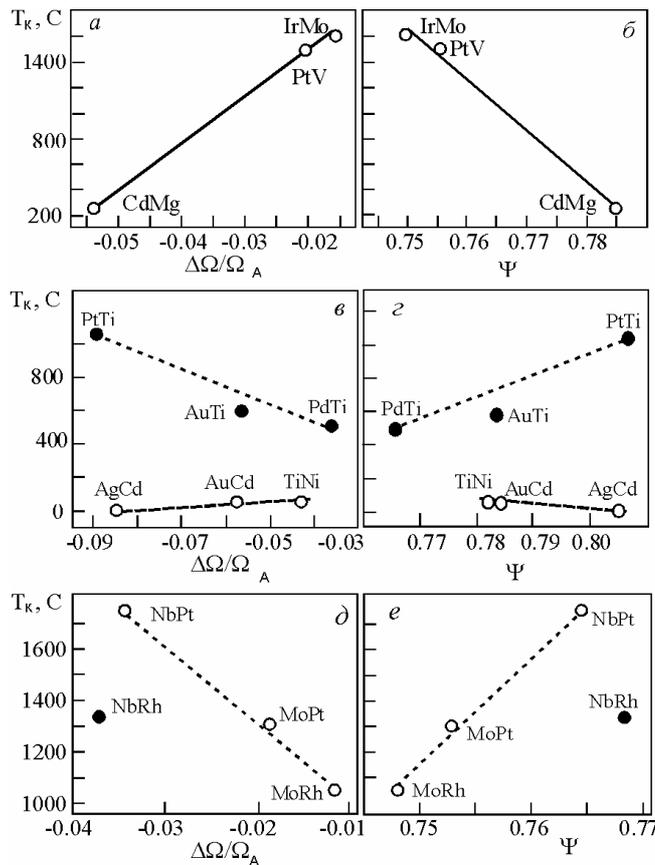


Рис. 7. Зависимости температур фазового перехода П-Б (а, б), температур МП (в, г) и температур перитектоидной реакции от сверхструктурного сжатия и коэффициента заполнения пространства в сплавах со сверхструктурой В19

Анализ влияния кристаллохимических факторов на стабильность сверхструктуры В19 позволил выявить разные особенности в зависимости от способа образования соединений с В19 структурой. Эти особенности хорошо проявляются в зависимости от температур фазового перехода порядок-беспорядок (ФП П-Б), температур мартенситного перехода (МП) и температур перитектоидной реакции от сверхструктурного сжатия и коэффициента заполнения пространства в сплавах с этой структурой (рис. 7). Видно, что в сплавах, испытывающих фазовый переход

ФП П-Б, при высоких значениях сверхструктурного сжатия наблюдается понижение T_k (рис. 7, а) и чем больше коэффициент заполнения пространства, тем ниже температура перехода ФП порядок-беспорядок (рис. 7, б). В сплавах, у которых структура В19 образуется в результате МП, на зависимостях температур начала перехода от сверхструктурного сжатия и коэффициента заполне-

ния пространства происходит разделение сплавов на две группы. Сплавы, у которых наблюдается увеличение T_k с ростом значений сверхструктурного сжатия и коэффициента заполнения пространства, и сплавы, у которых температура начала МП практически не зависит от величины сверхструктурного сжатия и коэффициента заполнения пространства (рис. 7, в, г). В сплавах, у которых сверхструктура В19 образуется в результате перитектоидной реакции, обнаружен рост температуры реакции с увеличением значений сверхструктурного сжатия и коэффициентом заполнения пространства (рис. 7, д, е). Что является примечательным, так это то, что в соединениях с В19 структурой проявляется хорошо выраженная зависимость: наличие прямопропорционального соответствия между величиной сверхструктурного сжатия и коэффициентом заполнения пространства (рис. 5).

В третьей главе «Диаграммы состояний и размерные эффекты в бинарных системах Ti-Al, Ti-Ni и Al-Ni» представлены данные, полученные в результате применения разработанного во второй главе анализа условий устойчивости соединений с кристаллическими структурами на основе ОЦК, ГЦК и ГПУ решеток при изучении особенностей формирования соединений в бинарных системах Ti-Al, Ti-Ni и Al-Ni.

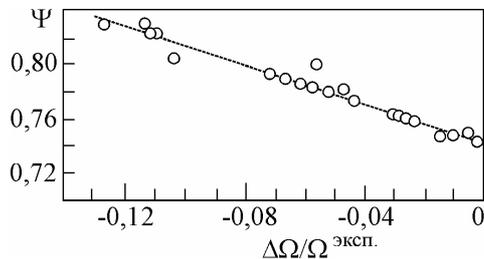


Рис. 8. Зависимость коэффициента плотности упаковки от относительной величины сверхструктурного сжатия в интерметаллидных соединениях системы Al-Ti

Необходимо отметить, что системе Al-Ti на основе анализа порядка 10 известных в литературе диаграмм состояний были выявлены важные моменты. В этой системе образуется целый спектр интерметаллических соединений: два интерметаллических соединения с широкими областями гомогенности (Ti_3Al , TiAl); два с узкими областями гомогенности (TiAl_2 и TiAl_3); метастабильные соединения в области составов Ti_5Al_3 , $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ и $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$. Такое многообразие многофазных областей в системе Al-Ti значительно усложняет точное определение кристаллических структур фаз.

Тем не менее, в результате поиска и анализа всех известных соединений, образующихся в системе Ti-Al, построена диаграмма в координатах ψ от сверхструктурного сжатия, и установлено, что независимо от того, какой структурой обладают сплавы в системе Ti-Al, между коэффициентом заполнения пространства и величиной сверхструктурного сжатия существует прямопропорциональная линейная зависимость (рис. 8). С ростом величины сверхструктурного сжатия в сплавах системы Ti-Al растет плотность упаковки.

Для интерметаллидов со структурами $L1_0$, $D0_{22}$, $D0_{23}$ и $D0_{19}$ соответствующие частотные распределения относительного сверхструктурного сжатия приведены на рис. 9. На этих частотных распределениях показаны значения соответствующих соединений из системы Ti-Al. Причем сверхструктурное сжатие для интерметаллида AlTi является отрицательным и приходится на середину распределения. Это свидетельствует о том, что величина сверхструктурного сжатия в соединении AlTi является наиболее благоприятной для сплавов с $L1_0$ структурой (рис. 9, а). В интерметаллидах с $D0_{22}$ структурой величина сверхструктурного сжатия в основном находится в отрицательной области значений в отличие от соответствующих значений для сплавов с $L1_0$ структурой (рис. 9, б).

Распределения числа фаз от сверхструктурного сжатия для интерметаллидов со структурами $D0_{23}$ и $D0_{19}$ одномодальные с максимумами в области нулевых значений занимают узкий спектр значений (рис. 9, в, г). Сплавы из системы Al-Ti, с соответствующими структурами, обладают не большими отрицательными значениями сверхструктурного сжатия.

На рис. 10 приведены диаграммы концентрационных зависимостей атомного объема, относительного интерметаллидного сверхструктурного сжатия и плотности упаковки. Анализ этих

зависимостей позволил выделить компактные области значений, в которых возможно существование фаз $D0_{19}$, $L1_0$ и $D0_{22}$ в (рис. 10). Видно, что среди представленного набора структур наибольший атомный объем занимают фазы с $D0_{19}$, а наименьший - $D0_{22}$. Сверхструктурное сжатие минимально в сплавах $D0_{19}$ структурой и максимально в сплавах с $D0_{22}$ структурой. Наиболее примечательно то, что во всех исследуемых структурах величина сверхструктурного сжатия и коэффициент упаковки увеличиваются с ростом концентрации атомов Ti в бинарных сплавах Ti-Al. Области

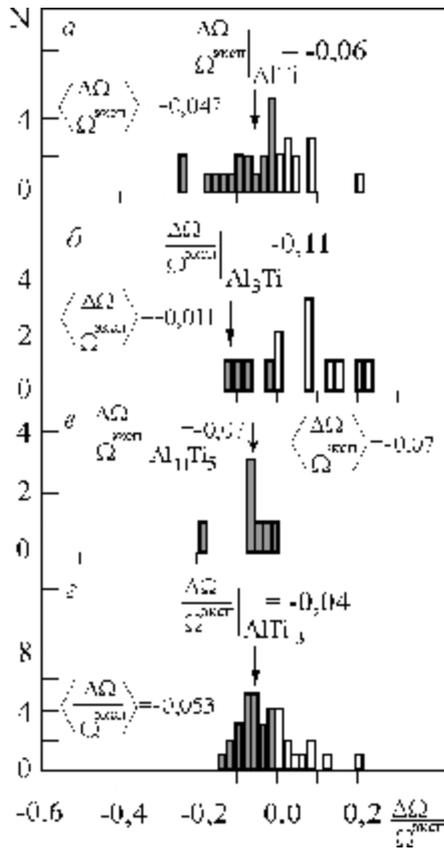


Рис. 9. Распределения интерметаллических соединений со структурами $L1_0$ (а), $D0_{22}$ (б), $D0_{23}$ (в) и $D0_{19}$ (г) от относительной величины сверхструктурного сжатия в бинарных соединениях системы Al-Ti

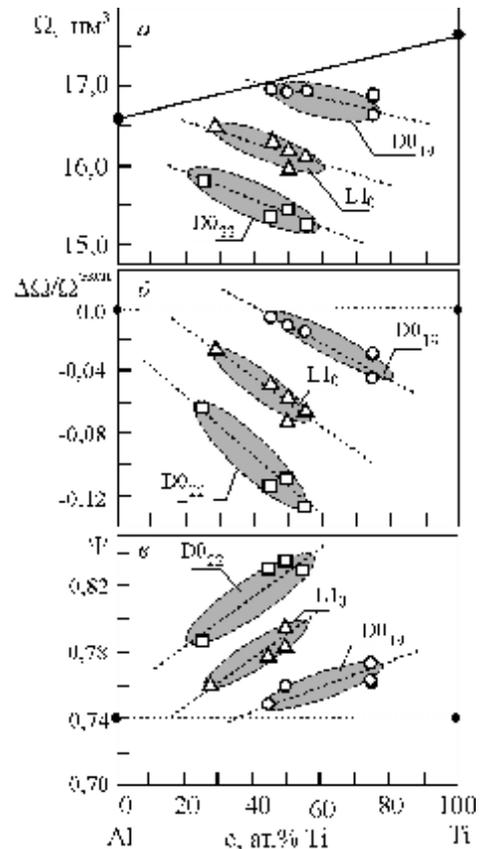


Рис. 10. Области существования фаз $D0_{19}$, $L1_0$ и $D0_{22}$ на концентрационных зависимостях атомных объемов (а), относительной величины сверхструктурного сжатия (б) и коэффициента упаковки (в) в интерметаллидных соединениях системы Al-Ti

существования структур на диаграммах коэффициента плотности упаковки от концентрации представляют собой удлинённые компактные «облака». Представленные диаграммы позволили четко выделить удивительный факт. А именно, что наибольшей плотностью упаковки обладают фазы с тетрагональной сингонией $D0_{22}$, а наименьшей с гексагональной сингонией - $D0_{19}$. Область существования сплавов вблизи эквиатомного состава AB с тетрагональной сингонией $L1_0$ занимает промежуточное значение.

При сопоставлении энтальпии образования фаз от коэффициента заполнения пространства в системе Al-Ti установлено, что более высоким значениям ψ интерметаллидов в данной системе соответствуют большие значения энтальпии образования этих соединений. Выделение энергии при образовании интерметаллических соединений тесно связано с увеличением координационных чисел атомов, а энергии связей аддитивно складываются из энергии связей в чистых металлах. Возможно, это является ключевым моментом в понимании природы явления, связанного с наименьшим значением энтальпии образования интерметаллида AlTi по сравнению с соединениями с

составами, отличными от эквиатомного. Поскольку в сплавах при эквиатомном составе в системе AlTi образуется соединение с $L1_0$ структурой, обладающее наименьшим координационным числом среди всех соединений в рассматриваемой системе, за счет тетрагональности решетки. Следует также отметить, что для этой структуры характерной чертой является слоистый характер в расположении атомов одного сорта.

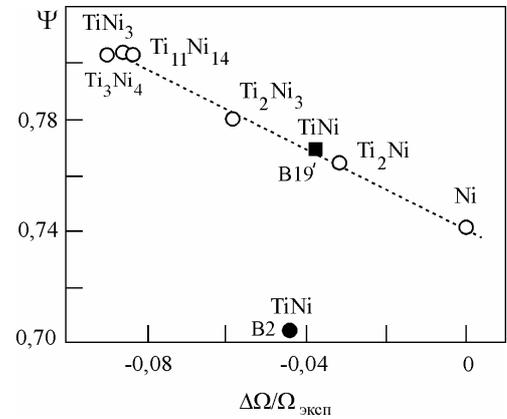
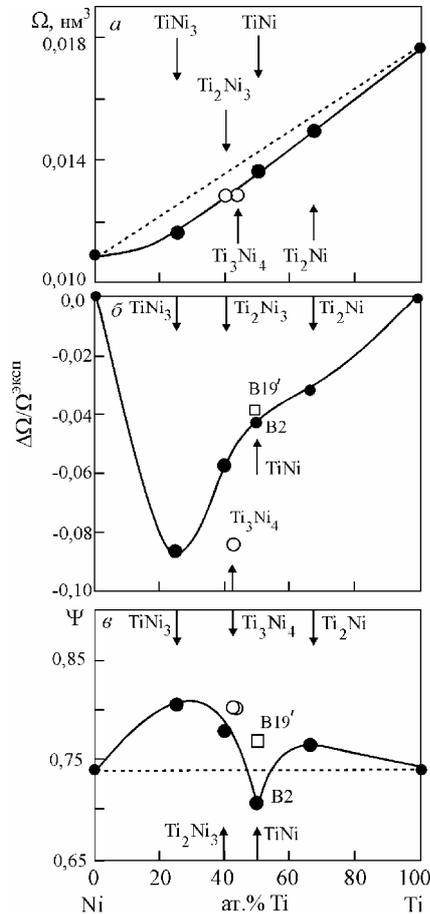


Рис. 12. Зависимость коэффициента упаковки от относительной величины сверхструктурного сжатия в интерметаллидных соединениях системы Ti–Ni

← Рис. 11. Концентрационные зависимости атомных объемов (а), относительной величины сверхструктурного сжатия (б) и коэффициента упаковки (в) в интерметаллидных соединениях системы Ti–Ni

При поиске корреляции между сверхструктурным сжатием и энтальпией образования фаз было установлено, что в соединениях системы Al–Ti нет однозначного соответствия, как это ожидалось из общих представлений: чем больше сверхструктурное сжатие, тем больше энтальпия образования соединения. Такое поведение между сверхструктурным сжатием и энтальпией образования зависит от многих факторов. Выявлено, что энтальпия образования фаз линейным образом зависит от коэффициента заполнения пространства: более высоким значениям Ψ интерметаллидов в системе Al–Ti соответствуют большие значения энтальпии образования этих соединений.

Интерес к всестороннему изучению соединений в системе Ti–Ni связан с наличием в ней сплавов, обладающих эффектами памяти формы. В этой системе по мере изменения концентрации от Ti до Ni наблюдается следующая последовательность морфотропных переходов: $A3(\text{Ti}) \rightarrow E9_3(\text{NiTi}_2) \rightarrow B2(\text{TiNi}) \rightarrow D0_{24}(\text{Ni}_3\text{Ti}) \rightarrow A1(\text{Ni})$. Здесь еще дополнительно важен следующий фактор: существующие в разных концентрационных областях интерметаллические соединения обладают сильно различающимися структурами и не могут быть образованы на базе стехиометрического состава АВ посредством доупорядочения избыточных атомов на подрешетке атомов недостающего компонента, как это, например, имеет место в системе Ni–Al. При добавлении атомов Ni в Ti образуется по перетектической реакции двухфазная смесь из α -Ti (плотноупакованная структура A3) и фазы NiTi_2 со структурой $E9_3$. Область гомогенности этой структуры очень узкая. Структура $E9_3$ является длиннопериодической и имеет большую гранцентрированную кубиче-

скую элементарную ячейку, содержащую 96 атомов Ni и Ti. Затем с ростом концентрации атомов Ni образуется интерметаллид $D0_{24}$ с гексагональной сингонией в узкой области гомогенности при составе Ni_3Ti .

На рис. 11, а приведена концентрационная зависимость атомного объема, которая показывает в какой мере экспериментальная кривая отклоняется от линейной. Величина этого отклонения более наглядно проявляется на величине относительного интерметаллидного сверхструктурного сжатия (рис. 11, б). Видно, что относительное сверхструктурное сжатие в интерметаллиде Ti_2Ni заметно меньше, чем в интерметаллиде эквиатомного состава $NiTi$. Наибольшее сверхструктурное сжатие обнаружено в соединении $TiNi_3$. Это соединение, в отличие от Ti_2Ni и $TiNi$, элементарные ячейки, которых имеют кубическую симметрию, обладает гексагональной симметрией.

Установлен немонотонный характер изменения коэффициента заполнения пространства от концентрации (рис. 11, в). Минимум на этой зависимости приходится на соединение с эквиатомным составом со структурой B2. Такое поведение коэффициента упаковки от концентрации нельзя объяснить только при помощи размерных эффектов. Известно, что особенности в изменении электронной структуры переходных металлов с изменением концентрации в сплавах могут оказать решающее влияние, как на структурные, так и физико-механические свойства сплавов.

Выявлено, что в системе Ti-Ni наблюдается линейная зависимость между параметрами упаковки и сверхструктурным сжатием вне зависимости от того, для какой структуры эти значения рассчитаны, за исключением структуры B2 (рис. 12). Это отклонение для соединения $TiNi$ с B2 структурой наблюдается не смотря на то, что значения коэффициента упаковки и сверхструктурного сжатия являются типичными для сплавов с B2 структурой. В данной ситуации для понимания обнаруженной особенности необходимо учитывать то обстоятельство, что соединение $TiNi$ в разных температурных областях может находиться в двух структурных модификациях: B2 и B19'. Хорошо известно, что в соединении для одного и того же состава с изменением температуры в результате фазовых переходов при изменении кристаллической структуры меняется плотность заполнения пространства.

В ряду интерметаллических соединений переходных металлов одно из важных мест занимают сплавы на основе соединений Ni_xAl_y ($x \geq y$). Такое особое положение вызвано наличием у суперсплавов на их основе уникальных жаропрочных свойств.

На концентрационных зависимостях относительного сверхструктурного сжатия и плотности упаковки в соединениях системы Ni-Al выявлен максимум сверхструктурного сжатия, который приходится на состав AB, где существуют фазы B2 и $L1_0$. Относительное сверхструктурное сжатие для Ni_3Al более чем в два раза меньше, чем для стехиометрического состава.

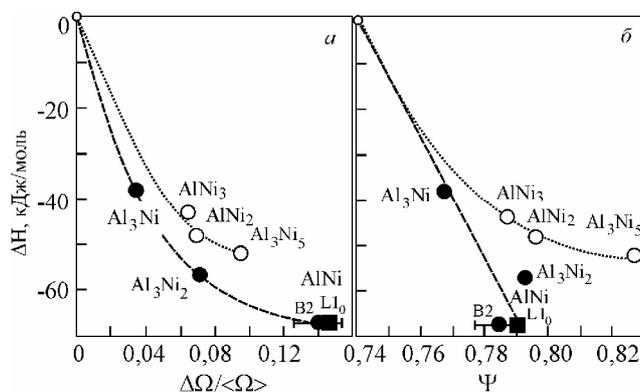


Рис. 13. Зависимости энтальпии образования в соединениях системы Ni – Al сверхструктурного сжатия в (а) и от коэффициента заполнения пространства (б)

Энтальпия образования интерметаллических соединений из системы Ni-Al весьма значительная величина. Установлено, что с ростом сверхструктурного сжатия и коэффициента упаковки возрастает величина энтальпии образования фаз (рис. 13). Видно, что интенсивность изменения в соединениях богатых Al более значительная, чем в соединениях богатых Ni. При этом в соединениях богатых Al, достигается на эквиатомных фазах B2 и

L1₀ более сильного сверхструктурного сжатия и более высокой энтальпии образования фаз. Выявлено, что фазы на основе более богатых Ni обладают большей плотностью упаковки, чем фазы на основе Al. Скорее всего, это связано с тем, что бинарные сплавы Ni – Al с более высокой концентрацией атомов Ni, обладающих меньшими размерами, чем атомы Al, могут достичь более плотных упаковок. Скорее всего, с энергетической точки зрения, стремление атомов сплавов богатых Al, имеющих большие размеры, чем атомы Ni, упаковаться плотным образом приводит к более высоким значениям энтальпии образования фаз.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе анализа зависимостей коэффициента заполнения пространства от величины сверхструктурного сжатия интерметаллических соединений составов АВ и А₃В выделено две группы соединений. Первая группа соединений - это те соединения, у которых наблюдается хорошо выраженная линейная зависимость между коэффициентами заполнения пространства и сверхструктурным сжатием в виде $\psi = f_0 + f_1(\Delta\Omega/\Omega^{\text{экср}})$. Вторая группа интерметаллических соединений - это те, у которых данные имеют случайный разброс.

2. Установлено линейное соотношение между сверхструктурным сжатием и размерами атомов, чем больше различие между размерами атомов (отклонение размерного фактора от единицы), тем больше величина сверхструктурного сжатия.

3. Выявлено, что последовательность уменьшения ширины интервалов кристаллогеометрических параметров, внутри которых могут существовать структуры В2, В19, L1₂, L1₀, D0₁₉, D0₂₂, D0₂₃, D0₂₄ и А15, изменяется в порядке убывания их симметрии. Для сплавов состава АВ: кубические структуры → тетрагональные структуры → ромбические структуры. Для состава А₃В: кубические → гексагональные и кубические → тетрагональные.

4. Установлено, что половина сплавов с А15 структурой образуется при условии $R_B/R_A < 1$, и различие в размерах атомов не превышает 10%. Вторая половина существует при $R_B/R_A > 1$ при значительном различии атомных радиусов, и это различие может достигать величины порядка 30%.

5. Установлено, что соединения со структурой А15 отличает более высокий коэффициент заполнения пространства, чем для чистых металлов с ГЦК решеткой. Средняя величина коэффициент упаковки в сплавах с А15 структурой порядка 0,78, а для чистых металлов с ГЦК решеткой $\Psi = 0,74$.

6. Выявлено, что в соединениях со структурой В19 существуют разные функциональные зависимости на диаграммах в координатах температур фазового перехода порядок-беспорядок, температур мартенситного перехода и температур перитектоидной реакции от сверхструктурного сжатия и коэффициента заполнения пространства. Выделены две группы соединений: первая, у которых наблюдается уменьшение T_k с ростом значений сверхструктурного сжатия и коэффициента заполнения пространства и вторая, у которых температура начала МП практически не зависит от величины сверхструктурного сжатия и коэффициента заполнения пространства. В сплавах, у которых сверхструктура В19 образуется в результате перитектоидной реакции, обнаружен рост температуры реакции с увеличением значений сверхструктурного сжатия и коэффициента заполнения пространства.

7. На диаграммах в координатах коэффициент заполнения пространства от отношения атомных радиусов элементов выделены две группы соединений. Первая, у которых с увеличением разницы между атомными размерами растет величина коэффициента заполнения пространства вторая – соединения, у которых коэффициент заполнения пространства не зависит от отношения атомных радиусов элементов.

8. Показано, что особенностью соединений в системе Al–Ti является корреляция между симметрией кристаллических структур, образующихся в системе Al–Ti, и плотностью упаковки:

$$\Psi_{\text{ГЦТ длинопериод}} > \Psi_{\text{ГЦТ тетраг}} > \Psi_{\text{ГПУ}} > \Psi_{\text{ГЦК}}$$

Кроме того, установлено, что в этой системе в соединениях плотность упаковки и энтальпии образования фаз возрастают одновременно.

9. На основе анализа зависимостей кристаллогеометрических и термодинамических параметров бинарных соединений в системах Al–Ti, Al–Ni и Ti–Ni показано, что интенсивность изме-

нения плотность упаковки и энтальпия образования фаз возрастают одновременно. Обнаружено, что интенсивность изменения сверхструктурного сжатия во многом определяет величину энтальпии образования фаз.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Кормин Н.М., Солоницина Н.О., Козлов Э.В. Кристаллохимические особенности фаз со структурой типа A15 //Изв. ВУЗов. Физика. 1991. - №12. - С.85-88.
2. Кормин Н.М., Солоницина Н.О., Козлов Э.В. Закон Зена в соединениях со структурой типа A15 //Труды Томского филиала Новосибирского Государственного Аграрного университета. – Томск.1998. – Вып1.-с169-177.
3. Кормин Н.М., Клопотов А.А., Солоницина Н.О./ Стабильность структур и мартенситные превращения в сплавах системы TiNi-TiCu //Труды Томского филиала Новосибирского Государственного Аграрного Университета. Томск. 1999. - Вып.2. - С.133-139.
4. Кормин Н.М., Солоницина Н.О., Клопотов А.А. /Роль атомного объема в особенностях поведения параметров кристаллической структуры B19' в сплавах TiNi-TiMe//Труды Томского филиала Новосибирского Государственного Аграрного Университета. Томск. 2000. - Вып.3. - С.239-246.
5. Klopotov A.A., Chekalkin T.L., Kozlov E.V. Crystal-chemical factors and features of martensite transformation in Ti-Ni – based alloys //International Conference. Tomsk. 2001. p211-212.
6. Клопотов А.А., Солоницина Н.О., Козлов Э.В. Деформация Бейна и особенности мартенситных превращений в сплавах никелида титана //Тезисы докладов. Фундаментальные и гуманитарные науки в архитектурно-строительной высшей школы. Томск: Изд-во ТГАСУ, 2002. с9-11.
7. Клопотов А.А., Н.О. Солоницина, Э.В. Козлов. Сверхструктура B19. Кристаллогеометрия и механизмы образования //Сб. трудов. Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. 7-й международный симпозиум. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2004. С.158-162.
8. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагина В.В., Солоницина Н.О. Кристаллохимические факторы и особенности фазовых переходов //Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004.-с167-200.
9. Клопотов А.А, Солоницина Н.О., Козлов Э.В. Сверхструктура B19. Кристаллогеометрия и механизмы образования. //Известия РАН. Сер. Физ. 2005. – Т.69, №4. - С.562-565.
10. Козлов Э.В, Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Солоницина Н.О. Система Ni-Al. Кристаллогеометрические особенности //Сб. трудов. Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. 8-й международный симпозиум. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2005. С.170-175.
11. Клопотов А.А., Козлов Э.В., Солоницина Н.О., Тайлашев А.С. Сверхструктура B2. Плотность упаковки и электронная концентрация //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. - №3. - С.51-57.
12. Клопотов А.А., Солоницина Н.О. Кристаллогеометрические факторы и структурная неустойчивость в сплавах со структурой A15. //Вестник ТГАСУ. Томск, 2005. с29-35.
13. Козлов Э.В., Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Солоницина Н.О. Система Ni-Al. Кристаллогеометрические особенности //Известия РАН. Сер. Физ. 2006. – Т. 70, №7. - С.980-983.
14. Козлов Э.В., Клопотов А.А, Солоницина Н.О., Тайлашев А.С. Размерная кристаллогеометрия интерметаллидов бинарных сплавов //Изв. Вузов. Физика. 2006. N1, С.34-43.
15. Козлов Э.В., Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Солоницина Н.О. Размерные эффекты в классических интерметаллидах //Сб. трудов. Упорядочение в металлах и в сплавах. 9-й международный симпозиум. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2006. С.236-241.
16. Клопотов А.А., Дементьева М.Г, Долидчик А.И., Солоницина Н.О., Козлов Э.В. Система Ti-Al. Симметричные аспекты //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2006. - №2. - С.112-120.
17. Козлов Э.В., Клопотов А.А., Солоницина Н.О., Тайлашев А.С., Дементьева М.Г. Размерная кристаллогеометрия бинарных интерметаллидов с L1₂ структурой //Особенности структуры и свойств перспективных материалов. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006.-с151-167.
18. Клопотов А.А., Солоницина Н.О., Козлов Э.В.. Особенности изменения кристаллической решетки при термоупругих мартенситных превращениях в интерметаллидах на основе никелида

- титана //Сб. трудов. Упорядочение в металлах и в сплавах. 10-й международный симпозиум. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2007. С. 241-242.
19. Клопотов А.А., Солоницина Н.О., Козлов Э.В. Структура A15. Кристаллогеометрические и кристаллохимические факторы. //Эволюция структуры и свойства металлических материалов. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007.-с89-110.
20. Клопотов А.А., Солоницина Н.О., М.В. Федорищева, Козлов Э.В. Кристаллогеометрические факторы и области устойчивости соединений с σ -фазой //Сб. трудов. Упорядочение в металлах и в сплавах. 11-й международный симпозиум. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2008. С. 246-250.
21. Клопотов А.А., Ясенчук Ю.Ф., Абзаев Ю.А., Дементьева М.Г, Козлов Э.В. Потекаев А.И., Солоницина Н.О. Система Ti-Ni. Кристаллогеометрические особенности // Изв. Вузов. Физика. 2008. N5, С.7-17.
22. Клопотов А.А., Федорищева М.В., Солоницина Н.О., Марченко Е.С., Козлов Э.В. Размерная кристаллогеометрия фаз Ловеса //Сборник трудов. Упорядочение в минералах и сплавах. 12^{ый} международный симпозиум. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСУ, 2009. С.202-206.
23. Клопотов А.А., Калачева А.С., Марченко Е.С., Малахова Е.А., Солоницина Н.О., Козлов Э.В. Особенности статистических распределений соединений в бинарных системах из элементов IV периода таблицы Д.И. Менделеева//Перспективные материалы и технологии. Труды региональной научно-технической конференции. Томск: Печатная мануфактура, 2009. С.123-130.
24. Клопотов А.А., Марченко Е.С., Кучина А.С., Малахова Е.А, Солоницина Н.О., Козлов Э.В. Кристаллогеометрия в системах Ti-Ni, Ti-Co и Ti-Ni-Co //Перспективные материалы и технологии. Труды региональной научно-технической конференции. Томск: Печатная мануфактура, 2009. С.142-154.