

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Сибирский государственный индустриальный университет»

На правах рукописи



Маркова Татьяна Николаевна

**СТРУКТУРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЯХ, ИМЕЮЩИХ СЛАБОУСТОЙЧИВЫЕ СОСТОЯНИЯ**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Барнаул 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томском государственном архитектурно-строительном университете» и в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Сибирском государственном индустриальном университете»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, **Клопотов Анатолий Анатольевич** профессор кафедры «Прикладная механика и материаловедение» Томского государственного архитектурно-строительного университета

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор, **Громов Виктор Евгеньевич** заведующий кафедрой физики им. профессора В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета

Официальные оппоненты: **Глезер Александр Маркович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор Института металловедения и физики металлов имени Г. В. Курдюмова, входящего в состав Государственного научного центра Российской Федерации Федерального государственного унитарного предприятия Центрального научно-исследовательского института черной металлургии имени И.П. Бардина

Макаров Сергей Викторович, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры общей и экспериментальной физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Алтайского государственного университета

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук» (г.Томск)

Защита состоится « ____ » ____ 2016 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46., e-mail: veronika_65@mail.ru.

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

<http://www.altstu.ru/main/scienceevent/2936/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук,
доцент



Романенко В.В.

Примечание: отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим присылать в **2-х экз.** на адрес университета и e-mail: veronika_65@mail.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Повышенный интерес при исследовании двойных и тройных диаграмм состояния из элементов VIIIA и IB Периодической таблицы определяется наличием в этих системах твердых растворов и интерметаллических соединений с уникальным сочетанием физико-механических свойств. С точки зрения разработки функциональных материалов наибольший интерес представляют данные о фазовых равновесиях и структурно-фазовых состояниях в многокомпонентных системах. Необходимо отметить, что класс исследуемых функциональных материалов на основе Pd-Cu-Me в температурных областях, предшествующих структурным фазовым переходам (СФП), обладает слабой устойчивостью и неустойчивостью кристаллической решетки. Эти слабая устойчивость и неустойчивость кристаллической решетки в предпереходных областях накануне фазовых переходов проявляется в особенностях на температурных зависимостях физико-механических свойств. Это, так называемые предпереходные явления, которые отражаются в виде слабоустойчивых состояний кристаллической решетки. Эти слабоустойчивые состояния очень трудно экспериментально исследовать. Трудоемкость эксперимента - одна из причин того, что необходимы теоретические исследования. Эти исследования возможны на основе анализа кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров твердых растворов и интерметаллических соединений при установлении общих закономерностей, которые могут помочь в планировании экспериментальных работ при поиске систем, в которых проявляются уникальные функциональные свойства при слабоустойчивых состояниях кристаллической решетки.

При изучении структурно-фазовых состояний, кристаллогеометрических и кристаллохимических характеристик исследуются проблемы, важные для понимания фундаментальных аспектов физики твердого тела.

В этой связи более 85 лет проводились обширные теоретические и экспериментальные исследования в двойных и в многокомпонентных сплавах, в которых изучались особенности образования кристаллических структур, их устойчивость, влияние различных эффектов на свойства материалов, фазовые переходы при упорядочении, которые сопровождаются структурными переходами. Значительный вклад в развитие представлений об устойчивости кристаллических структур в двойных и многокомпонентных соединениях в стабильных и метастабильных состояниях внесли В. Юм-Розери, Ф. Лавес, Л. Полинг, Л.С. Даркен, Р.В. Гурри, У. Б. К. Вульф, Пирсон, В.М. Воздвижинский, М. В. Невитт, Ю.Д. Тяпкин, Э.В.Козлов, А.М. Глезер, В.Г. Пушин и др.

Развитие представлений о природе стабильности кристаллических структур твердых растворов и интерметаллических соединений немыслимо без проведения исследований по выяснению особенностей их кристаллического строения. В разное время появились работы, указывающие на эти возможности. Однако целенаправленного изучения корреляции диаграмм состояния систем с элементами VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева

с кристаллогеометрическими и кристаллохимическими параметрами твердых растворов и интерметаллических соединений не проводилось.

Из всего сказанного следует, что поиск общих закономерностей кристаллогеометрических параметров в твердых растворах и интерметаллических соединениях является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Накоплен большой объем экспериментальных и теоретических данных, посвященных проблемам стабильности интерметаллических соединений в бинарных и многокомпонентных системах. Однако недостаточно внимания уделено проблемам, связанным с устойчивостью кристаллических соединений в области предпереходных состояний в бинарных и многокомпонентных сплавах в зависимости от кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров чистых металлов. Не смотря на обширный экспериментальный материал по структурно-фазовым состояниям, приведенный в литературе, в настоящее время недостаточно подробно анализируются особенности образования как твердых растворов, так и интерметаллических соединений в системах из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева.

Целью работы является поиск общих закономерностей образования структурно-фазовых состояний, имеющих слабую устойчивость или хорошо выраженную неустойчивость кристаллической решетки в предпереходных областях фазовых переходов, на основе анализа кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров и особенностям строения диаграмм состояния в системах из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева.

Для достижения цели были **поставлены и решены следующие задачи:**

1. Создать и проанализировать базу данных структурных параметров с целью определения их надежности и достоверности. Проанализировать известные диаграммы состояний в бинарных и тройных системах из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева и на основе известных классификаций бинарных и тройных фазовых диаграмм состояний провести их систематизацию с целью выяснения особенностей поведения кристаллогеометрических параметров твердых растворов и интерметаллических соединений. Провести поиск корреляций между особенностями строения фазовых диаграмм и кристаллогеометрическими и кристаллохимическими параметрами.
2. Выяснить особенности формирования твердых растворов и интерметаллических соединений в бинарных и тройных рассматриваемых системах, имеющих слабоустойчивые состояния, определяя значения коэффициентов упаковки, величину отклонения атомных объемов от закона Зена, значения температурных, энтропийных, полного объемного факторов. Установить корреляции вида концентрационных зависимостей атомного объема, величины отклонения атомного объема от закона Зена и значениями коэффициента упаковки с видом диаграмм состояния и с наличием слабой устойчивости, предшествующей структурному фазовому переходу
3. Определить характерные области значений энтропийного, температурного и полного объемного факторов и сформулировать критерии, при помощи которых можно выделить

системы со слабой устойчивостью кристаллической решетки в твердых разупорядоченных растворах накануне структурных фазовых переходов в системах, образованных из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева.

4. Развить подход по поиску общих закономерностей на основе анализа структурных данных твердых растворов и интерметаллических структур с использованием статистических диаграмм и кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров в бинарных и тройных системах из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева. Установить информативность комбинированного фактора $4n_T^2 + n_0^2$ (n_T – температурный фактор, n_0 – полный объемный фактор) для определения сплавов в системах с неограниченной растворимостью твердых растворов, в которых хорошо проявляется слабая устойчивость кристаллической решетки в предпереходных областях перед структурно-фазовыми превращениями.

Представленные в работе результаты представляют собой дальнейшее развитие научного направления, которое принадлежит к следующему разделу физики конденсированного состояния: теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов в зависимости от их химического состава и температуры. Разрабатываемый подход позволяет выявить перспективные сплавы с хорошим сочетанием функциональных свойств.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные критерии и характерные области значений энтропийного, температурного и полного объемного факторов, определяющие сплавы в двойных и тройных системах из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева со слабой устойчивостью кристаллической решетки в твердых разупорядоченных растворах накануне структурных фазовых переходов.
2. Характерное сочетание коэффициентов упаковки, температурных, энтропийных и полного объемного факторов, выявленное на основе анализа кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров в твердых растворах и интерметаллических соединениях в трех системах Cu-Pd, Cu-Pt и Cu-Au, в которых проявляется хорошо выраженная слабая устойчивость кристаллической решетки в предпереходных областях.
3. Выявленная корреляции концентрационной зависимости атомного объема, величины отклонения атомного объема от закона Зена и значения коэффициента упаковки с типом диаграммы состояния и с наличием слабой устойчивости, предшествующей структурному фазовому переходу $B2 \leftrightarrow A1$ в системе Cu-Pd.
4. Установленная важная роль комбинированного фактора $4n_T^2 + n_0^2$ для определения сплавов в системах с неограниченной растворимостью твердых растворов, в которых хорошо проявляется слабая устойчивость кристаллической решетки в предпереходных областях. Подходы по поиску общих закономерностей на основе анализа структурных дан-

ных твердых растворов и интерметаллических структур с использованием статистических диаграмм и кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров в бинарных и тройных системах из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева.

Научная новизна. Выполненные в диссертационной работе исследования формируют современные представления о возможностях статистического анализа кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров в твердых растворах и интерметаллических соединениях бинарных и тройных систем из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева, структурно-фазовые состояния которые обладают слабой устойчивостью кристаллической решетки в предпереходных областях перед структурными фазовыми переходами.

Предложен подход, выявляющий области существования неограниченных твердых растворов в бинарных и тройных системах из элементов VIIIA и IB Периодической таблицы на основе анализа энтропийного фактора n_s и комбинированного параметра $4n_T^2 + n_0^2$. В результате установлены интервалы значений энтропийного ($1.0 \leq n_s \leq 1.1$) и комбинированного ($0.01 \leq (4n_T^2 + n_0^2) \leq 1.2$) факторов при выполнении которых в рассматриваемых системах существуют неограниченные твердые растворы без учета систем, в которых проявляются хорошо выраженные слабоустойчивые состояния кристаллической решетки в предпереходных областях накануне структурных фазовых переходов.

Установлена корреляция между отклонениями концентрационных зависимостей атомных объемов от закона Зена и характером кривых ликвидус – солидус в бинарных системах. Эта корреляция проявляется в процессе эволюции выпуклой формы кривых ликвидус – солидус на кривые с минимумом в последовательности диаграмм состояния в бинарных системах (Au-Pt)→(Cu-Pt)→(Cu-Pd)→(Co-Pt)→(Ni-Pd)→(Co-Pd)→(Co-Rh)→(Au-Cu)→(Au-Ni)→(Co-Ir) с положительным отклонением атомных объемов от закона Зена. Для последовательности диаграмм состояния бинарных систем (Ag-Pd)→(Au-Pd)→(Ag-Au)→(Pt-Rh) только с выпуклым характером кривых ликвидус – солидус имеют отрицательные отклонения атомных объемов от закона Зена.

Практическая значимость работы заключается прежде всего в том, что в перспективных функциональных материалах нового класса на основе сплавов из бинарных и тройных систем из элементов VIIIA и IB Периодической таблицы (Cu-Pd, Cu-Pt, Cu-Au, Cu-Pd-Au, Cu-Pt-Au) обнаружено характерное сочетание значений кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров (коэффициентов упаковки, температурного, энтропийного и полного объемного факторов), позволяющие выявить в сплавах слабоустойчивые состояния кристаллической решетки в предпереходных областях, предшествующих структурным фазовым переходам.

Личный вклад Т.А. Марковой состоит в обширном поиске в литературе структурных данных по твердым растворам и интерметаллическим соединениям, обработке полученных результатов и их сопоставлении, в совместном с научным руководителем и научным консультантам обсуждении и формулировке задач диссертационной работы. Активное участие в обсуждении и формулировке основных научных положений и выводов, а также подготовка к печати статей, глав монографий и тезисов по теме диссертационной работы.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на следующих международных и всероссийских семинарах и конференциях: X Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск: ТПУ. 2013; Международная конференция «Влияние высокоэнергетических воздействий на структуру и свойства конструкционных материалов. Новокузнецк: СибГИУ. 2013; 16-й и 17-й международные симпозиумы «Упорядочение в минералах и сплавах». Ростов н/Д. 2013 и 2014 г; 19 международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии». Томск: ТПУ. 2013; Первая Всероссийская научная конференция молодых ученых с международным участием. «Перспективные материалы в технике и строительстве. Современные техника и технологии». Томск: ТГАСУ. 2013; V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» М.:ИМЕТ РАН. 2013; 7 Всероссийская научно-техническая конференция «Физические свойства металлов и сплавов». Екатеринбург: УрФу. 2013; Научный семинар, посвященный юбилею Заслуженного профессора ТГАСУ Э. В. Козлова. Томск: ТГАСУ. 2014; Международная научная конференция молодых ученых «Перспективные материалы в строительстве и технике (ПМСТ-2014). Томск: ТГАСУ. 2014; International Conference on Physical Mesomechanics of Multi-level Systems. Tomsk. 2014. Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-18). Ростов-на-Дону –2015; Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций». Томск: ИФПМ. 2015; II Всероссийская научная конференция молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве». Томск: ТГАСУ. 2015; Russian-China international «Effect of external influences on the streng and plasticity of metals and alloys». Barnaul- Belokurikha. 2015.

Публикации. Результаты работы опубликованы в 29 работах, из них 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, 3 статьи в изданиях, входящих в библиографическую базу данных цитирования Web of Science и 2 монографии.

Объем и структура диссертации. Текст диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 190 страницах машинописного текста, содержит 119 рисунок, 5 таблиц и список литературы из 155 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации. Формулируются цели и задачи. Приводятся положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзорной и посвящена анализу известных в литературе подходов и теоретических моделей по изучению критериев стабильности кристаллических структур в металлических системах на основе использования кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров. К ним относятся электроотрицательность (χ), электронная концентрация (e/a), коэффициент упаковки (ψ), размерный (n_R), объемный (n_Ω), энтропийный (n_S), температурный фактор (n_T), и полный объемный (n_0) факторы.

Описаны особенности построения диаграммы Даркена–Гурри для анализа предельной растворимости компонентов в кристаллических твердых телах.

Рассмотрено применение закона Зена для анализа особенностей структурно-фазовых состояний разупорядоченных твердых растворов и интерметаллических соединений

Показано, что среди используемых в работе факторов наиболее информативным

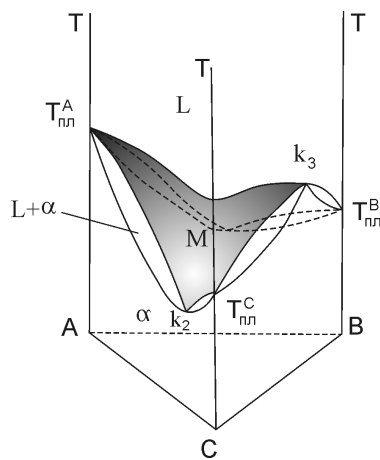


Рис. 1. Диаграмма состояния с полной взаимной растворимости трех компонентов A , B и C в жидком состоянии с седловинной точкой на поверхностях ликвидуса и солидуса и неограниченной растворимостью твердых растворов

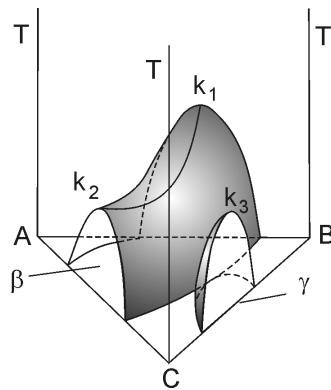


Рис. 2. Вариант диаграммы состояния при разрыве растворимости в трех двойных системах

фактором является полный объемный фактор, в котором содержится информация о кристаллографических размерах атомов (n_R), атомном объеме, в котором в неявном виде содержится атомная масса и плотность компонентов ($\Omega = M_A/\rho_A$, M_A – атомная масса, ρ_A – плотность материала из элемента сорта A), энергия электронов валентной полосы и размеры иона ($U_{\text{эф}}$) [1]. Поскольку все эти данные введены в один фактор, то открывается возможность проводить поиск общих закономерностей относительно других факторов, например температурного фактора.

Этот полный объемный фактор n_0 подсчитывается как сумма трех слагаемых:

$$n_0 = n_\Omega + b_{\text{эф}} = [(n_R)^3 - 1] + [n_\Omega - 1] + b_{\text{эф}}.$$

Здесь $b_{\text{эф}} = b_{\text{MAX}} [1 - n_\Omega]$, $b_{\text{MAX}} = 0,75 \times (U_{\text{эф}A} - U_{\text{эф}B}) = 0,75 \times \Delta U_{\text{эф}}$.

Таким образом, в полном объемном факторе содержится информация о кристаллографических размерах атомов (n_R), атомном объеме в котором в неявном виде содержится атомная масса и плотность компонентов ($\Omega = M_A/\rho_A$, здесь M_A – атомная масса, ρ_A – плотность материала из элемента сорта A); энергия электронов валентной полосы и размеры иона ($U_{\text{эф}}$). Поскольку все эти данные введены в один фактор, то открывается возможность проводить поиск общих закономерностей относительно других факторов, например температурного фактора.

Содержанием **второй главы** является анализ известных классификаций диаграмм состояния бинарных и

тройных систем на основе классических работ Н.В. Агеева, Т.А. Лебедева, А. А. Бочвара, Н.С. Курнакова, В.А. Немилова, И.И. Корнилова, Б. К. Вульфа, В. Юм-Розери и др.

Проведенный анализ, описанных в литературе классификаций диаграмм состояний, позволяет на качественном уровне оценить эволюцию изменения типа межатомного взаимодействия между компонентами одинакового и разного сорта.

Кратко рассмотрены различные варианты трехмерных поверхностей ликвидус–солидус и варианты диаграмм состояния при различных сочетаниях разрывов растворимости в трех двойных системах, необходимые для построения соответствующих поверхностей на диаграммах состояния исследуемых в работе системах. В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены трехмерные варианты диаграмм состояний.

Приведены данные о механизме структурного ФП А1-В2 в сплавах CuPd и описаны предпереходные явления, которые отражают неустойчивость кристаллической решетки накануне структурных переходов.

В третьей главе приведены данные анализа особенностей образования структурно-фазовых состояний в тройных системах на основе бинарных систем из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева и на основе, построенных пространственных тройных диаграмм состояния систем в Cu–Pd–Me (Me= Ni, Pt, Ag, Au, Ga).

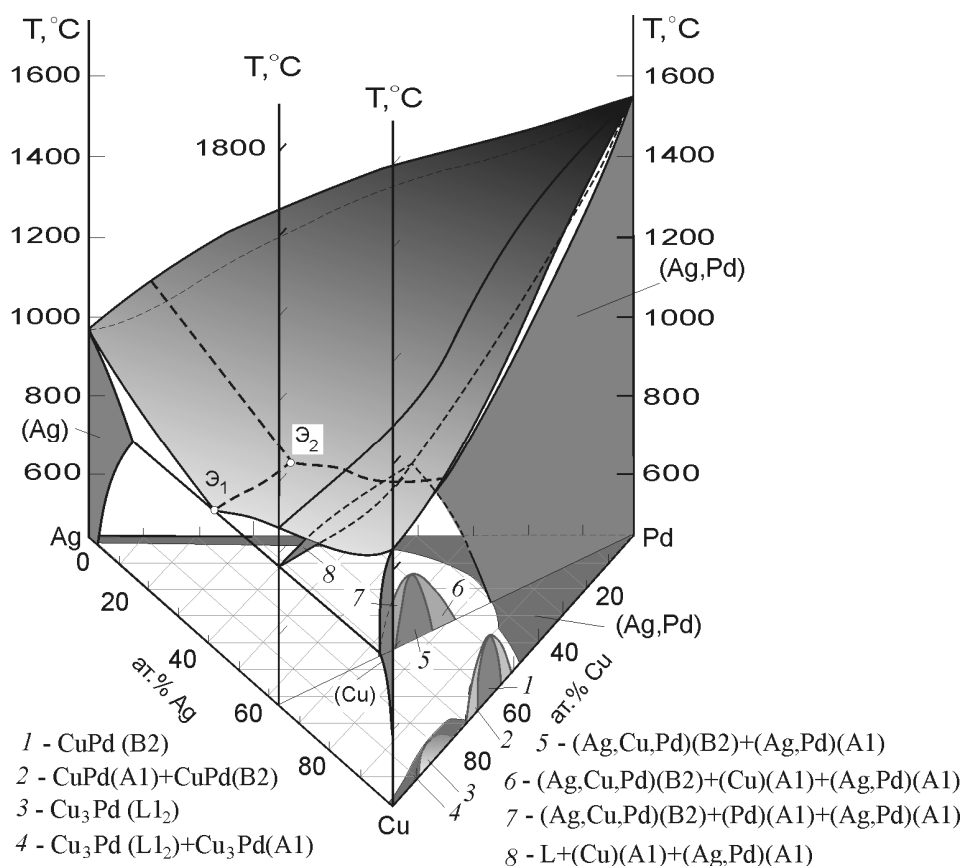


Рис. 3. Трехмерная диаграмма состояния тройной системы Ag–Cu–Pd при образовании непрерывного ряда твердых растворов в высокотемпературной области. Бинарные фазовые диаграммы приведены из [2]. Изотермический треугольник тройной системы Ag–Cu–Pd из работы [3]

Полученные трехмерные диаграммы состояний позволили выявить ряд важных особенностей о структурно-фазовых состояниях в рассматриваемых системах. Так, например, в тройной системе Ag–Cu–Pd набор трехфазных, двух двухфазных и одно однофазных областей отражают наличие в этой системе конкуренции двух типов диффузионных фазовых превращений, которые приводят либо к упорядочению, либо к расслоению (рис. 3).

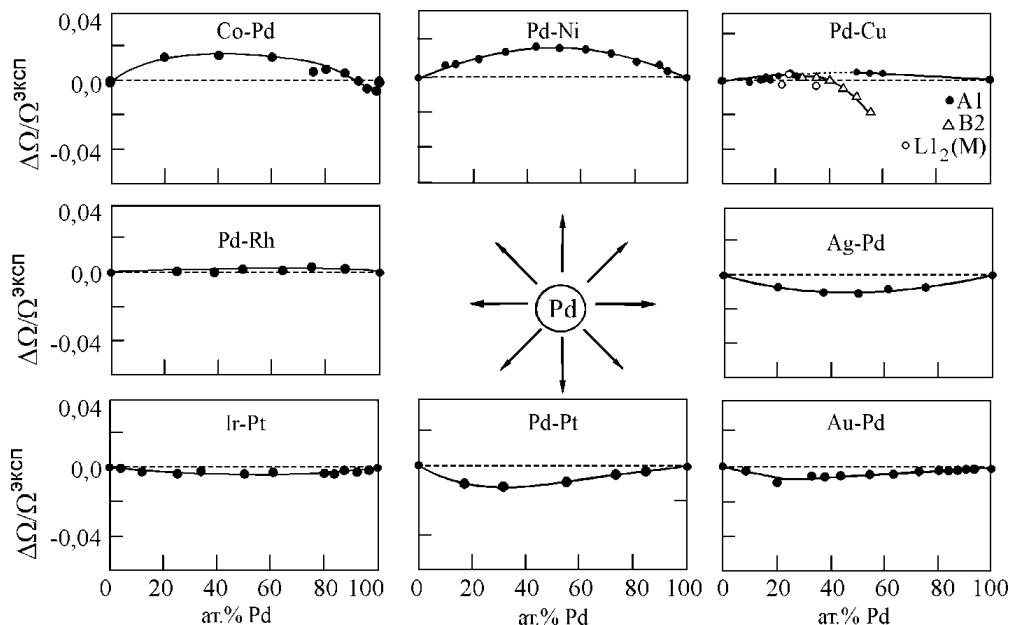


Рис. 4. Концентрационные зависимости степени отклонений от закона Зена в бинарных соединениях на основе Pd. Данные для расчета взяты из [4].

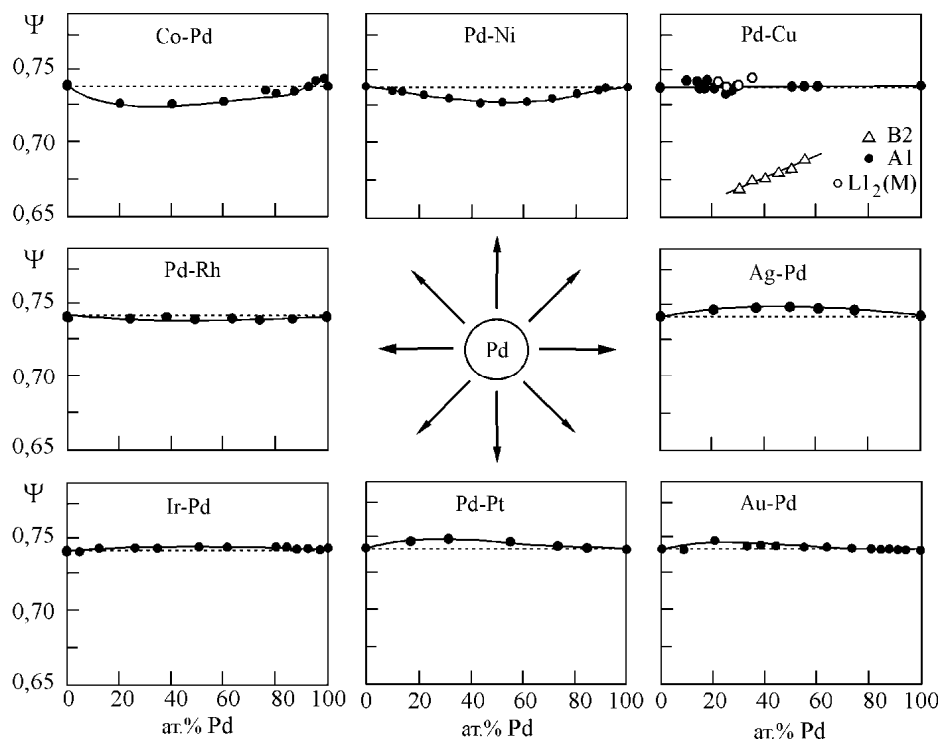


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэффициента упаковки в бинарных соединениях на основе Pd. Данные для расчета взяты из [4].

Кроме того, на данной диаграмме на поверхностях существует особенное место точек, отражающих наличие эвтектической линии $\Xi_1\Xi_2$. Ко всему в этой системе существуют особые пограничные области, где происходит смена типа диффузионных фазовых превращений: фазовые переходы упорядочение–расслоение и порядок–беспорядок. В результате в тройных сплавах Ag–Cu–Pd при температурах отпуска ниже критической температуре упорядочения на первом этапе возможно образование метастабильного упорядоченного состояния, а на втором начинаться распад, при котором упорядоченное состояние разрушается и это находит отражение в сложном трехфазном структурно-фазовом состоянии сплавов данной системы. В трех других тройных системах Cu–Pd–Au, Cu–Pd–Pt и Cu–Pd–Ag выявленные широкие области гомогенности упорядоченных структур, образованных в результате структурных фазовых переходов из разупорядоченных твердых растворов, у которых хорошо проявляются нестабильности кристаллических решеток в предпереходных областях накануне структурных фазовых переходов в соответствующих бинарных сплавах Cu_3Pd , CuPd, Cu_3Pt и CuPt. Анализ диаграммы тройной системы Cu–Ga–Pd позволил выявить совершенно другую ситуацию. А именно, образование в этой тройной системе широких областей гомогенности с упорядоченными фазами на основе $L1_0$ внутри изотермического треугольника Cu–Ga–Pd, тогда как в бинарных системах на основе Cu–Ga и Ga–Pd образуется широкий спектр интерметаллических соединений с узкими областями гомогенности.

В четвертой главе представлены данные исследований, которые были получены с привлечением кристаллогеометрических и кристаллохимических факторов (электроотрицательность, размерный фактор, атомный объем, коэффициент упаковки, энтропийный фактор, температурный фактор и полный объемный факторы) для анализа структурно-фазовых состояний в бинарных в системах из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева.

На основе структурных данных параметров решеток построены концентрационные зависимости в разупорядоченных твердых растворах и интерметаллических соединениях в бинарных системах из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева определена величина отклонения концентрационных зависимостей атомных объемов от закона Зена и коэффициент упаковки. На рис. 4 и 5 эти зависимости приведены для систем на основе Pd с элементами VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева. Видно, что отклонение от закона Зена может быть как положительным, так и отрицательным. В системе Cu–Pd рассчитанные в фазах со структурами A1 и B2 концентрационные зависимости атомного объема и величина отклонения от закона Зена имеют особенности, которые обусловлены наличием фазового превращения A1–B2. Важной особенностью структурно-фазовых состояний в бинарных сплавах Cu–Pd в области состава 40 ат. %Pd является наличие хорошо выраженных предпереходных состояний, предшествующих структурному фазовому переходу B2–A1 и сопровождающихся фазовым переходом порядок–беспорядок. Концентрационные зависимости коэффициента упаковки в фазах на основе ГЦК решетки

(A1 и $L1_2(M)$) имеют значения, близкие к коэффициенту упаковки для структуры A1, состоящей из атомов одного сорта ($\psi=0,74$) и слабо зависят от концентрации. Тогда, как значения коэффициента упаковки в фазе B2 значительно меньше и близки к значению коэффициента упаковки в разупорядоченной фазе A2 на основе ОЦК решетки ($\psi=0,67$).

Совершенно другие значения и характер изменения концентрационных зависимостей отклонений от закона Зена и коэффициента упаковки наблюдается в системе Ga-Pd (рис. 6). Фазовая диаграмма системы Ga-Pd содержит сингулярные точки, обусловленные образованием широко спектра интерметаллических соединений (рис. 6). Такая корреляция между сингулярными точками на фазовой диаграмме системы Ga-Pd и высокими значениями ψ отражает увеличение сил межатомного взаимодействия и рост ковалентной и ионной составляющих взаимодействия между атомами относительно металлической. В то же время как в системах с элементами VIIIA и IVB периодов таблицы Д.И. Менделеева нет сингулярных точек на кривых ликвидус–солидус на диаграммах состояния и отклонения от закона Зена на концентрационных зависимостях атомных объемов не большие (рис. 5).

Здесь для поиска общих закономерностей в образовании структурно-фазовых состояний и особенностями строения диаграмм состояния был использован энтропийный фактор $n_S = S_A/S_B$. В [1] получено неравенство, которое определяет пороговые значения образования неограниченных твердых растворов в бинарных системах: $n_S \leq 1,10$ [1]. На основе анализа тройных систем, образованных из элементов VIIIA и IVB Периодической таблицы условие образования неограниченных твердых растворов может быть представлено в виде системы неравенств: $n_{S1} = S_A/S_B \leq 1,10$, $n_{S2} = S_A/S_C \leq 1,10$, $n_{S3} = S_B/S_C \leq 1,10$. Здесь S_A , S_B и S_C энтропии плавления элементов A, B и C соответственно. Энтропийный фактор для трех компонентной системы подсчитывается при $S_A > S_B$, $S_A > S_C$ и $S_B > S_C$. Результаты расчета n_S для II типа диаграмм состояния по классификации Т.А. Лебедева с минимумом на кривых ликвидус–солидус бинарных систем представлены в таблице.

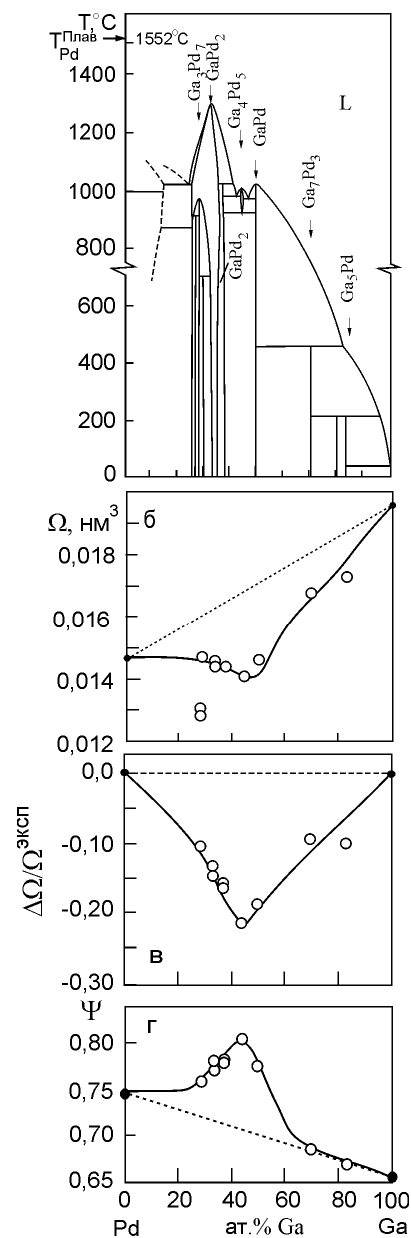


Рис. 6. Фазовая диаграмма (a) [4] и зависимости атомных объемов (б), величина отклонения от закона Зена (в) и коэффициент упаковки (г) от концентрации в соединениях системы Ga-Pd

Видно, что во всех рассматриваемых системах энтропийный фактор находится в пределах порогового значения образования неограниченных твердых растворов в бинарных системах.

На рис. 7 представлен статистический график в координатах $n_T - n_0$. На этом графике каждая система обозначается соответствующей точкой для систем, образованных из элементов VIIIA и IV Периодической таблицы. Экспериментальные точки расположены

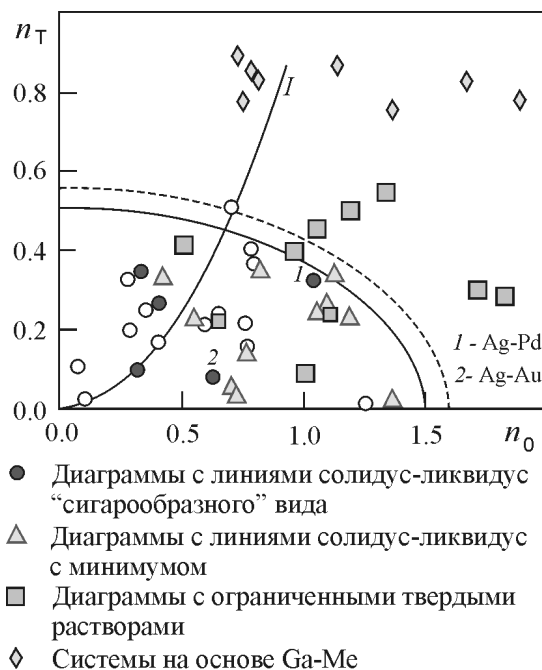


Рис. 7. Статистический график для систем, образованных из элементов VIIIA и IV Периодической таблицы и систем с Ga

внутри области, ограниченной осями координат и дугой эллипса. Пунктиром ограничена дополнительная область протяженностью 0,05 ед., в которую точки могут попасть за счет неточности значений физико-химических величин. Уравнение эллипса в координатах $n_T - n_0$ может быть представлено в виде [1]:

$$\frac{n_T^2}{0.5^2} + \frac{n_0^2}{1.0^2} = 1.$$

Из этого выражения следует неравенство $4n_T^2 + n_0^2 \leq 1$, которое отражает особенности межатомного взаимодействия элементов в системе. В том случае, когда величина межатомного взаимодействия компонентов существенно отличаются и это происходит при условии $n_T > 0,5$, то тогда компоненты не образуют непрерывного твердого раствора и возможен распад на изоморфные фазы, которые выделяются в обособленные фазы.

Таблица. Энтропийный, температурный и объемные факторы для диаграмм II типа по классификации Т.А. Лебедева с минимум на кривых ликвидус–солидус (рис. 8)

Факторы	Системы									
	Au-Pt	Cu-Pt	Cu-Pd	Co-Pt	Ni-Pd	Co-Pd	Co-Rh	Au-Cu	Au-Ni	Co-Ir
n_S	1.009	1.000	1.05	1.084	1.027	1.033	1.094	1.009	1.013	1.094
n_T	0.346	0.337	0.257	0.135	0.054	0.031	0.221	0.014	0.225	0.350
n_0	0.337	1.136	1.093	0.32	0.704	0.729	0.544	1.361	1.198	0.818
$4n_T^2 + n_0^2$	0.592	1.745	1.459	0.175	0.507	0.532	0.491	1.853	1.638	1.159

Когда в системе $n_T \leq 0,5$, то ограничение растворимости обусловлено вкладом объемного фактора n_0 . Поэтому, образование в системах непрерывных рядов твердых растворов может происходить, только при определенном соотношении между n_T и n_0 . Таким фактором, который учитывает одновременно эти факторы является комбинированный

фактор $4n_T^2 + n_0^2$. Для наших рассматриваемых систем, в которых образуется непрерывный ряд твердых растворов, экспериментальные точки находятся внутри области, ограниченной дугой эллипса, на диаграмме в координатах $n_T - n_0$ (рис. 7).

Системы, в которых существуют разрывы растворимости, находятся в основном за дугой этого эллипса. Параболическая зависимость $n_T = n_0^2$ (кривая I на рис. 7) является границей между двумя типами формы линий солидус–ликвидус. Слева от этой параболической зависимости находятся точки от диаграмм, в которых наблюдается «сигарообразные» линии солидус–ликвидус. Системы Ag-Au и Ag-Pd выпадают из этой зависимости. Диаграммы, которые имеют минимумы на линиях солидус–ликвидус, находятся справа от параболической зависимости $n_T = n_0^2$ (кривая I на рис. 7).

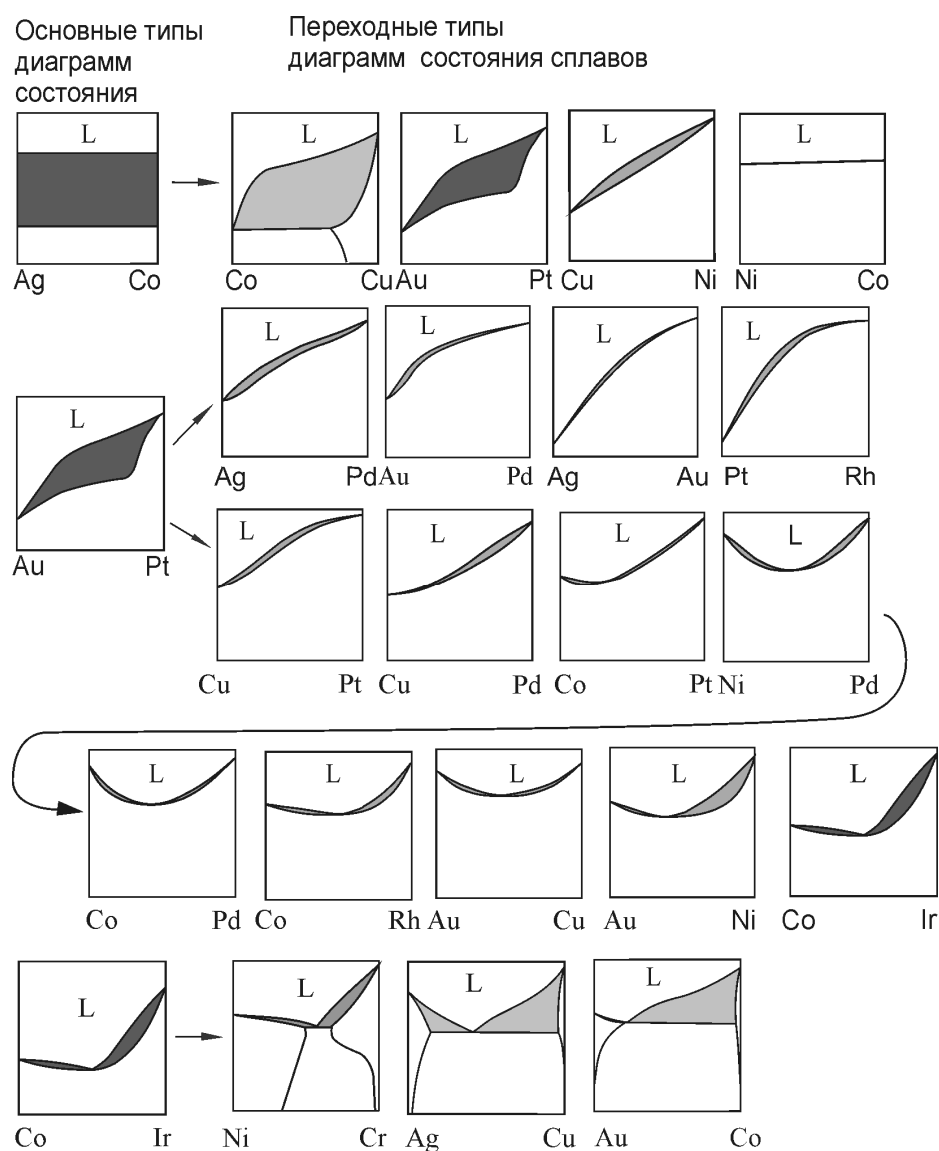


Рис. 8. Схема эволюции диаграмм состояний, образованных из элементов VIIIА и IVB периодов таблицы Д.И. Менделеева на основе классификации Т. А. Лебедева [5]

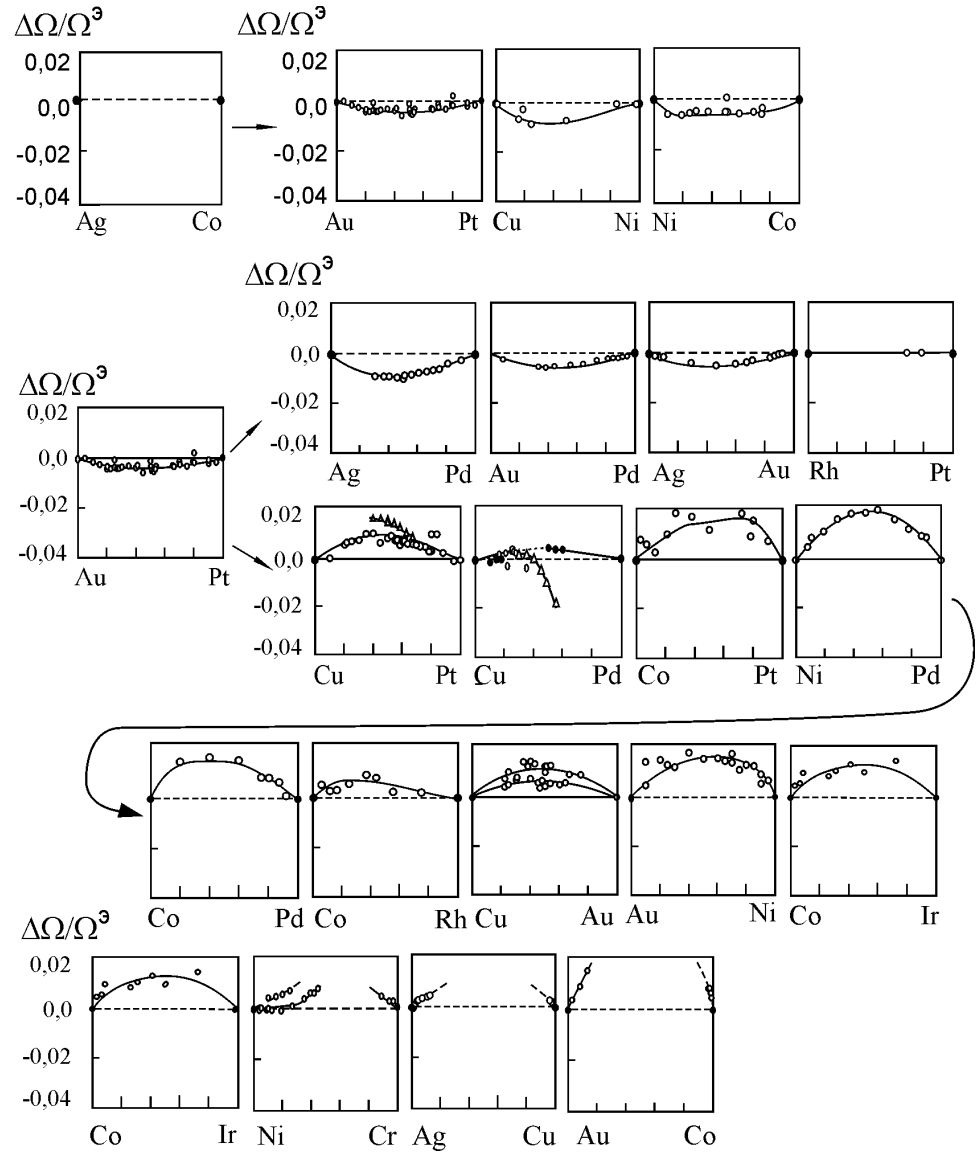


Рис. 9. Схема эволюции концентрационных зависимостей отклонений атомных объемов в твердых растворах и в упорядоченных фазах от закона Зена в системах, образованных из элементов VIIIA и IV Периодической таблицы

Приведенная на рис. 8 эволюции диаграмм состояний с минимум на кривых ликвидус–солидус и представленные в таблице значения n_S , n_T , n_0 и $4n_T^2 + n_0^2$ показывают, что неограниченные твердые растворы образуются практически во всех рассматриваемых системах. Среди рассматриваемых систем выделяются три системы Cu-Pt, Cu-Pd и Au-Cu. В этих системах объемный фактор имеет значение значительно превышающее 1. Такое значительное отличие значений комбинированного фактора $4n_T^2 + n_0^2$ из общей зависимости не может быть обусловлено только не корректной оценкой атомного диаметра элементов, образующих системы Cu-Pt, Cu-Pd и Au-Cu. В этих системах в низкотемпературных областях в твердом состоянии наблюдается хорошо выраженная неустойчивость кристаллической решетки в твердых растворах, предшествующая образованию упорядоченных

интерметаллических соединений. Наблюдаемые в системе Au-Ni высокие значения комбинированного фактора $4n_T^2 + n_0^2$ отражают наличие широкой области распада на две изоморфные фазы из разупорядоченного твердого раствора.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Определены характерные области значений энтропийного ($1.0 \leq n_S \leq 1.1$), температурного ($0 \leq n_T \leq 0.6$), полного объемного ($0 \leq n_0 \leq 1.0$) и комбинированного ($0.1 \leq (4n_T^2 + n_0^2) \leq 1.2$) факторов в системах с элементами VIIIA и IB Периодической таблицы, определяющие области существования неограниченных твердых растворов на диаграммах состояния без учета систем, в которых в наблюдаются слабоустойчивые состояния кристаллической решетки в сплавах накануне структурных фазовых переходов, предшествующих образованию упорядоченных фаз.
2. На основе анализа концентрационных зависимостей атомного объема, величины отклонения атомного объема от закона Зена и значения коэффициента упаковки системе Cu-Pd установлено, что они коррелирует с видом диаграммы состояния и с наличием слабой устойчивости, предшествующей структурному фазовому переходу B2-A1. Установлено, что численное значение коэффициента упаковки в фазе B2 выше на величину 0.03, чем для разупорядоченной фазе A2 на основе ОЦК решетки. Обнаружено значительное понижение коэффициента упаковки (более чем на 0.07) в упорядоченной фазе B2 в области 40 ат. % Pd относительно разупорядоченной структуры фазы A1 в сплавах бинарной системы Cu-Pd.
3. На основе анализа кристаллогеометрических и кристаллохимических параметров твердых растворов и интерметаллических соединений в системах из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева выявлено характерное сочетание значений коэффициентов упаковки, температурных, энтропийных, полного объемного факторов в трех системах Cu-Pd, Cu-Pt и Cu-Au ($1 \leq n_0 \leq 1.4$ и $1.2 \leq (4n_T^2 + n_0^2) \leq 1.85$), в которых проявляется хорошо выраженная неустойчивость кристаллической решетки в предпереходных областях накануне структурных фазовых переходов.
4. Выявлена корреляция между проявлением слабой устойчивостью кристаллической решетки в предпереходных областях перед структурными фазовыми переходами в бинарных системах Cu-Pd, Cu-Pt и Cu-Au и размерами областей гомогенности упорядоченных фаз в тройных системах на основе Cu-Pd-Me (Me= Au, Ni, Pt). Установлены значительные области гомогенности (более 20 ат. % Me) упорядоченных фаз, образованных из разупорядоченных фаз в трехкомпонентных сплавах на основе Cu-Pd-Me.
5. Установлено, что особенности образования сложных структурно-фазовых состояний в тройной системе Ag-Cu-Pd с набором трехфазных, двух двухфазных и одно однофазных областей отражают наличие в этой системе конкуренции двух типов диффузион-

ных фазовых превращений, которые приводят либо к упорядочению, либо к расслоению. В этом явлении важную роль играет слабая устойчивость или неустойчивость кристаллической решетки в областях, находящихся на граничной области, где происходит смена типа диффузионных фазовых превращений: фазовые переходы упорядочение–расслоение и порядок–беспорядок.

6. Построены поверхности ликвидуса в трехмерном виде для тройных диаграмм Cu-Pd-Me (Me=Ag, Au, Ni, Pt). В системе Ag–Cu–Pd определены особенные линии, отражающие наличие эвтектических реакций, и выявлено вырождение эвтектической точки в тройной системе. Установлено, что в системах Cu-Pd-Ni и Cu-Pd-Pt на поверхностях ликвидуса и солидуса отсутствуют какие-либо особые точки. Построены в трехмерном виде фазовые поверхности, отражающие границы структурных фазовых переходов при образовании упорядоченных фаз из разупорядоченного твердого раствора.

7. Установлено, что на статистических диаграммах в координатах температурный фактор–размерный фактор (n_T – n_R) в системах с элементами VIIIA и IV Периодической таблицы можно выделить характерные области в расположении экспериментальных точек. Выделение этих областей на диаграмме n_T – n_R позволяет классифицировать структурно-фазовые состояния в зависимости от соотношения температурного и размерного параметров в рассматриваемых системах.

8. Выявлена корреляция между типами эволюции диаграмм состояния по классификации Т.А. Лебедева и величиной и знаком отклонений атомных объемов в твердых растворах и в интерметаллических соединениях от закона Зена в системах, образованных из элементов VIIIA и IV Периодической системы. Установлено, что для I и III типа эволюций диаграмм состояния по классификации Т.А. Лебедева наблюдается отрицательное отклонение концентрационных зависимостей атомных объемов от закона Зена, а для II типа эволюций диаграмм состояния наблюдается как положительное, так и отрицательное отклонения атомных объемов от закона Зена и это коррелирует с особенностями кривых ликвидус–солидус на диаграммах состояния с неограниченными твердыми растворами.

9. Показано, что наиболее информативным является комбинированный фактор $4n_T^2 + n_0^2$ для определения сплавов в системах с неограниченной растворимостью твердых растворов, в которых хорошо проявляется слабая устойчивость кристаллической решетки в предпереходных областях перед структурно-фазовыми превращениями. Установлено, что комбинированный фактор имеет определенные значения для систем с неограниченными твердыми растворами и проявляющих неустойчивость кристаллической решетки в сплавах накануне структурных фазовых переходов ($1.2 \leq (4n_T^2 + n_0^2) \leq 1.85$) и для систем с ограниченными твердыми растворами ($(4n_T^2 + n_0^2) > 1.2$).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Потекаев А.И., Кулагина В.В., Старостенков М.Д., Клопотов А.А., Маркова Т.Н., Морозов М.М. Слабоустойчивые предпереходные состояния, фазовые переходы порядок – беспорядок и структурные перестройки в сплаве Cu_3Au //Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2013. – № 6. – С. 65-69.
2. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Старостенков М.Д., Клопотов В.Д., Маркова Т.Н., Морозов М.М. Особенности структурно-фазовых состояний в системе Cu-Pd-Pt //Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2013. № 4. – С. 50-53
3. Клопотов В.Д., Потекаев А.И., Клопотов А.А., Кулагина В.В., Кнестяпин Е.А., Маркова Т.Н., Морозов М.М. Тройные диаграммы на основе алюминидов титана. Анализ и построение//Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 2. С.96-100.
4. Морозов М.М., Потекаев А.И., Клопотов А.А., Маркова Т.Н., Клопотов В.Д. Длиннопериодические структуры в сплавах металлических систем на основе Cu-Pd-Me и Ti-Al-Me // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58. – С.589-596.
5. Morozov M. M., Potekaev A. I., Klopotov A. A., Markova T. N., Klopotov V. D. Long Period Structure in Cu-Pd-Me and Ti-Al-Me //Metallic Alloys Steel in Translation. – 2015. – V.45, No. 8. P. 564–570.

В журналах, включенных в библиографическую базу данных цитирования Web of Science:

1. E. A. Knestaypin, M. M. Morozov, A. I. Potekaev, A. A. Klopotov, T. N. Markova, V. D. Klopotov. Crystallographic parameters in geometrically and topologically close-packed superstructures //AIP Conference Proceedings, International Conference on Physical Mesomechanics of Multilevel Systems. Tomsk. 2014. Melville, New York, AIP Proceedings. – 2014. – V.1623. – P. 254-258.
2. Potekaev A., Porobova S., Klopotov A., Vlasov V., Markova T., Klopotov V. Crystallographic parameters of compounds and solid solutions in binary systems Cu-Pt and Ga-Pt //AIP Conference Proceedings. – 2015. – V. 1683. – 020189.
3. Porobova S., Markova T., Klopotov V., Klopotov A., Loskutov O. Vlasov V. Copper-based alloys, crystallographic and crystallochemical parameters of alloys in binary systems Cu-Me ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)// AIP Conf. Proc. – V. 2016. – 1698. – 030005

в других работах и журналах:

6. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Морозов М.М., Маркова Т.Н. и др. Структурные особенности бинарных систем со слабоустойчивыми состояниями. – Томск: НТЛ. – 2014. – 304 с. (монография).
7. Современные тенденции модифицирования структуры и свойств материалов /под общей редакцией Н.Н. Коваля и В.Е. Громова. – 2015. Томск: НТЛ. – 380 с. (монография).
8. Морозов М.М., Маркова Т.Н., Клопотов А.А.. Особенности структурно-фазовых состояний в тройных сплавах на основе бинарной системы Cu-Pd //Вестник Сибирского государственного университета. – 2013. №2. – С.10-13.

9. Klopotov A.A., Potekaev A.I., Markova T.N., Klopotov V.D., Kozireva R.A. //Russian-China international 15-20 September, 2015 «Effect of external influences on the streng and plasticity of metals and alloys» book of the international workshop articles. –2015. – Barnaul-Belokurikha. – С.65-66.
10. Потекаев А.И., Старостенков М.Д., Маркова Т.Н., Поробова С.А., Клопотов А.А., Козырева Р.А., Клопотов В.Д. Соединения и твердые растворы в бинарных системах Cu-Pt и Ga-Pt. Кристаллографические параметры //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Т.12. – С. 353-360.
11. Морозов М.М., Клопотов А.А., Потекаев А.И., Кулагина В.В., Маркова Т.Н., Клопотов В.Д. Тройные диаграммы на основе бинарной системы Cu – Pd // Влияние высоко-энергетических воздействий на структуру и свойства конструкционных материалов. – Новокузнецк: СибГИУ. –2013. – Т. 2. – .С. 158-165.
12. Клопотов А.А., Федорищева М.В, Морозов М.М., Потекаев А.И., Кулагина В.В., Маркова Т.Н., Клопотов В.Д. Тройные диаграммы состояния Cu–Pd–Me (Me=Ag,Au,Ni,Pt). Анализ и построение//16-й международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» – Ростов н/Д. – 2013. – Т.1. – С. 176-179.
13. Кнестяпин Е.А., Маркова Т.Н., Клопотов А.А. Тройная система Cu-Pd-Pt. Упорядоченные структуры//Сборник трудов 19 международной научно-практической конференции. Современные техника и технологии. – Томск: ТПУ. Т.2. – 2013. С.70-71.
14. Морозов М.М., Маркова Т.Н., Клопотов А.А., Потекаев А.И., Клопотов В.Д., Кнестяпин Е.А Тройные диаграммы систем Cu–Pd–Me (Me=Au, Ag, Ni, Pt) //I Всероссийская научная конференция молодых ученых «Перспективные материалы в технике и строительстве. Современные техника и технологии». – Томск: ТГАСУ. – 2013. – С.243-245.
15. Солоницина Н.О., Морозов М.М., Клопотов А.А., Маркова Т.Н., Клопотов В.Д., Перепелкин М.А. Кристаллохимические факторы в интерметаллических соединениях со структурой C16// Сборник трудов Первой Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. «Перспективные материалы в технике и строительстве. Современные техника и технологии». – Томск: ТГАСУ. – 2013. – С.283-285.
16. Морозов М.М., Маркова Т.Н., Клопотов А.А. и др. Структурно-фазовые состояния в тройных сплавах на основе бинарной системы Cu-Pd// Труды V Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – М.:ИМЕТ РАН. – 2013. – С.91-93.
17. Морозов М.М., Клопотов А.А., Потекаев А.И., Кулагина В.В., Маркова Т.Н. и др. Строение тройных диаграмм на основе бинарной системы Cu – Pd//Физические свойства металлов и сплавов. Труды 7 Всероссийской научно-технической конференции. – Екатеринбург: УрФу. – 2013 – С.149-150.
18. Морозов М.М., Потекаев А.И., Клопотов А.А., Кулагина В.В., Маркова Т.Н., Клопотов В.Д.. Кристаллографические и кристаллогеометрические параметры в бинарных сплавах Pd-Me. //Структура и свойства металлов при различных энергетических воздействиях и технологических обработках. Электрон. текстовые дан. – Томск: ТГАСУ. – 2014. С.138-144.
19. Клопотов А.А., Никоненко Е. Л., Маркова Т.Н., и др. Особенности формирования бинарных интерметаллидов с C16 структурой с учетом размерных факторов//17-й междуна-

родный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах». – Ростов н/Д. – 2014. – Т.1. – С. 212-216.

20. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Морозов М.М., Маркова Т.Н., Клопотов В.Д., Кыпчаков А.А. Кристаллогеометрия структур в системах Ti-Ni, Ni-Cr, Ti-Cr и Ti-Ni-Cr// Перспективные материалы в строительстве и технике (ПМСТ-2014). Материалы Международной научной конференции молодых ученых [Электрон. текстовые дан.]. – Томск: ТГАСУ. – 2014. – С.469-478.

21. Клопотов А.А., Тришкина Л.И., Маркова Т.Н. и др. Структурно-фазовые состояния, кристаллогеометрические параметры мембранных сплавов на основе палладия// Труды международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах». ОМА-18, Ростов-на-Дону. – 2015. – Вып. 18. – Т.1. С.258-261.

22. Потекаев А.И., Поробова С.А., Клопотов А.А., Маркова Т.Н. и др. Кристаллографические параметры соединений и твердых растворов в бинарных системах Cu-Pt и Ga-Pt //Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» – Томск. – 2015. – С.190–191.

23. Клопотов А.А., Поробова С.А., Потекаев А.И., Маркова Т.Н., Власов В.А., Клопотов В.Д. Кристаллографические параметры соединений и твердых растворов бинарных систем Pd-Cu и Pd-Ga //Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием (АМТС-2015) «Перспективные материалы в технике и строительстве». – 2015 – Томск: ТГАСУ. – С. 140-143.

Список используемой литературы

1. Воздвижинский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. По статистическим критериям. – М.: Металлургия. – 1972. – 326 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем /Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение. – 1996-2000. – Т. 1-3.
3. Raub E., Wörwag G. On Gold-Palladium-Copper Alloys// Z. Metallkd. – 1955. – Bd. 46. – S.119-128.
4. ViUars P. and Calvert L. D. Pearson's Handbook of Crystallography Data for Intermetallic Phases. – Ohio: Metals Park. – 1985. – V. 1. – 1332.
5. Лебедев Т.А. Некоторые вопросы общей теории сплавов. – Ленинград: Газетно-журнальная книга. – 1951. – 136 с.