

УДК 66.09

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ ТИТАН – МЕДЬ

А. А. Чуларис, О. В. Колпачева, А. Б. Колпачев, И. Я. Никифоров
Донской государственной технической университет

В рамках теории многократного рассеяния электронов с использованием метода локального когерентного потенциала рассчитаны парциальные и полные плотности электронных состояний и энергия Ферми интерметаллидов системы титан – медь (Ti – Cu). Показано, что повышенная хрупкость интерметаллидов системы Ti – Cu обусловлена появлением ионной и ковалентной составляющих на фоне металлической связи. Потеря интерметаллидами металличности является прямым следствием трансформации электронного обмена между атомами титана и меди, в результате которого атомы титана приобретают донорные свойства, а атомы меди – акцепторные.

Проектирование и изготовление новых машин, приборов и устройств, способных работать в условиях экстремальных нагрузок, требуют разработки новых материалов и технологических процессов их переработки и использования.

В 60-х гг. были сделаны первые шаги по применению интерметаллидов в качестве конструкционных материалов. Пальма первенства принадлежит мононикелиду титана — сплаву с уникальным набором физико-химических и механических свойств, обусловленных существованием металлической связи между атомами титана и никеля. Однако дальнейшее продвижение в этом перспективном направлении замедлилось в силу того, что среди остальных известных интерметаллидов были сплавы с более или менее удовлетворительным сочетанием свойств, но со значительной хрупкостью и повышенной твердостью.

Анализ различных металлических систем титан — металл и свойств титана и никеля как основы для мононикелида титана показал, что пограничные с никелем элементы, имеющие близкое число электронов на валентных орбитах, могут явиться основой интерметаллидов — сплавов, комплекс свойств которых позволит их дальнейшее использование в различных конструкциях с применением сварки, наплавки и пайки. Такой подход привел к необходимости исследования сплавов металлической системы титан — металл.

В качестве металла в первую очередь следует рассмотреть взаимодействие титана с металлами, составляющими основу конструкционных материалов, таких как железо, никель, медь, алюминий, в меньшей степени — кобальт, а также серебра как основы серебряных припоев и подслоев, применяемых при соединении ряда конструкционных материалов с титаном и его сплавами.

Перечисленные металлы при непосредственном взаимодействии с титаном и его сплавами в твердом или жидкофазном состоянии образуют ограниченные твердые растворы, эвтектики и интерметаллиды с открытыми или закрытыми максимумами. Интерметаллические соединения титана представляют собой особый класс соединений, в которых основные свойства обусловлены недостоверностью $3d^2$ электронной оболочки титана и аномальным электронным обменом между атомами, входящими в состав интерметаллического соединения и взаимодействующих с образованием сложных химических связей.

Целью работы явилось установление типа химической связи в интерметаллидах системы Ti — Cu на основе их электронной структуры.

Экспериментально установленные физико-химические свойства [1, 2] сплавов системы Ti — Cu можно объяснить с позиций их электронной структуры и природы химической связи интерметаллических соединений. Расчеты электронной энерге-

тической структуры интерметаллидов, образующихся непосредственно из расплава с открытыми максимумами Ti_2Cu и $TiCu$, проводили по методике [3] в рамках теории многократного рассеяния электронов с использованием кластерной версии самосогласованного приближения локального когерентного потенциала средней t -матрицы.

В качестве физически разумного потенциала использовали кристаллический потенциал, который строили в mt -приближении.

Кристаллический потенциал вычисляли в виде суммы кулоновской и обменной составляющих, а также потенциала Маделунга. При нахождении обменной части кристаллического потенциала по Слетеру параметр экранировки α варьировали в пределах от $2/3$ до 1. Наилучшее воспроизведение картины распределения плотности электронных состояний было получено при $\alpha = 2/3$.

Построенные кристаллические mt -потенциалы использовали для решения радиального уравнения Шредингера и вычисления парциальных и полных плотностей электронных состояний (ПЭС) сплавов, определения энергии Ферми E_f .

Анализ распределения электронов в свободных атомах титана и меди, в чистых компактных титане и меди и в интерметаллидах Ti_2Cu и $TiCu$ показал, что уже при переходе к компактным металлам происходит перераспределение электронов. Эта тенденция наблюдается и для интерметаллических соединений (табл. 1). Изменение числа электронов на s -, p -, d -орбиталях является результатом перекрытия энергетических уровней в силу взаимного влияния атомов кристаллической решетки друг на друга. Результат этого влияния — перераспределение ПЭС и гибридизация электронов даже в компактных металлах.

Таблица 1

Электронная структура интерметаллического соединения Ti_2Cu

Элемент	Число электронов n на орбиталях				
	s	p	d	Σn	Δn
Ti (своб. ат.)	2,00	—	2,00	4,00	—
Ti (мет.)	0,50	0,50	3,00	4,00	—
Ti (интермет.)	0,27	0,34	4,37	4,98	-0,98
Cu (интермет.)	0,17	0,96	7,98	9,11	+1,81
Cu (мет.)	0,52	0,74	9,68	10,94	—
Cu (своб. ат.)	1,00	—	10,00	11,0	—

Появление p -состояний в металлических титане и меди как раз и является свидетельством гибридизации электронов, так как последнее приводит к энергетической устойчивости системы в ряду [4]:

комбинация орбиталей	sp	sp^2	sp^3
энергия связи, эВ	1,93	1,99	2,00

Согласно Полингу, подходящие комбинации s -, p -, d -орбиталей приводят к образованию направленных гибридных орбиталей, совершенно отличных от sp -спариваний по координатным числам и валентным узлам связей. Для переходных металлов при образовании связей наибольшее значение приобретают гибридные атомные орбитали типа sp^3d^2 — октаэдрической группы, sp^2d — тетрагональной и d^3s — тетраэдрической. Все это косвенно свидетельствует о направленности связей в переходных металлах и их сплавах. Кроме металлической связи (с большим координационным числом и повышенной симметрией электронного облака, близкой к сферической), появляется пространственно направленная ковалентная компонента межатомной связи.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ Ti_2Cu

Данные распределения электронов по орбиталям для ионов титана меди в соединениях Ti_2Cu и $TiCu$ неодинаковы.

Для интерметаллического соединения Ti_2Cu характерны переходы электронов с s-, p- на d-орбитали. Причем для титана этот переход наиболее выражен (вместо двух электронов для чистого компактного титана $n_d = 5$ электронов в интерметаллиде Ti_2Cu).

Близость значений энергии Ферми E_f для металлического титана и меди (10,5 и 9,3 эВ соответственно) и низкое (в два раза) значение $E_f = 5,2$ эВ для интерметаллического соединения Ti_2Cu привели к электронному обмену между атомами. При этом титан достроил свою d-орбиталь до стандартной и энергетически устойчивой конфигурации, близкой к d^5 ($n_d = 4,37$). Характер кривых, описывающих локальные парциальные ПЭС по энергии в интерметаллическом соединении Ti_2Cu для меди и титана, а также ПЭС соединения однозначно указывают (рис. 1) на основной вклад в ПЭС интерметаллического соединения Ti_2Cu ионов титана. Действительное распределение локальных парциальных ПЭС на d-орбитали меди $NCu(E)$ в зависимости от величины энергии вплоть до энергии Ферми E_f характеризуется аномальным распределением основной части электронов в низкоэнергетической зоне с характерными для меди двумя мощными пиками при $NCu(E)$ 190 и 340 сост. один спин/ат. при 0,9—1,0 эВ и слабым третьим пиком 10 сост. один спин/ат. при 3,5 эВ. На уровне Ферми $NCu(E_f)$ достигает всего 3—4 сост. один спин/ат. (см. рис. 1, а). В то же время для атома титана характерно иное распределение $NTi(E)$ (см. рис. 1, б). Низкоэнергетический пик, соответствующий 8,5 сост. один спин/ат. при 1,4 эВ, несколько смещен относительно медных низкоэнергетических рефлексов. Второй пик $NTi(E)$ соответствует 11,0 сост. один спин/ат. при 3,0 эВ, а на уровне Ферми $NTi(E_f)$ — 18,2 сост. один спин/ат.

Несмотря на различные ПЭС у меди и титана на целый порядок, полная ПЭС для интерметаллического соединения Ti_2Cu по конфигурации кривых распределения (см. рис. 1, в) является геометрической суммой локальных парциальных ПЭС меди и титана. Причем наибольший вклад в формирование $NTi_2Cu(E_f) = 42,0$ сост. один спин/ат. вносит титан. Ионы меди являются поставщиками делокализованных электронов, количество которых по расчету может достигнуть 6 % и более.

Перенос заряда в ячейке Вигнера — Зейтца в интерметаллическом соединении Ti_2Cu составил для иона титана ($-0,98$), а для иона меди — $(+1,89)$. Такое зарядовое различие привело к появлению сильной ионной составляющей связи, вызванной кулоновским взаимодействием ионов титана и меди. Расчет степени ионности связи в интерметаллическом соединении Ti_2Cu по Полингу на основе электроотрицательности титана и меди дал величину ионности в пределах 32 %.

Таким образом, химическая связь между ионами титана и меди в интерметаллическом соединении Ti_2Cu на 2/3 обусловлена металлической компонентой связи и на 1/3 — ионной. При этом становится понятной природа повышенной прочности при сжатии 975 МПа (99,4 кгс/мм) и низкой пластичности интерметаллического соединения Ti_2Cu и сплавов титана, содержащих значительное количество интерметаллида Ti_2Cu .

Известно, что вещества с ионно-металлической связью между атомами в силу появления ионной составляющей приобретают определенную направленность связей. Это вызывает асимметрию роста кристаллов твердой фазы и приводит к дендритно-слоистому строению соединений в литом состоянии или полиэдрическому (после закалки) с субструктурным строением отдельных кристаллитов. В пользу такого механизма формирования структуры говорит пространственная картина расположения атомов титана и меди в элементарной кристаллической решетке сое-

динения Ti_2Cu (рис. 2) [5]. Здесь четко просматривается чередование "квадратов" из атомов титана и меди, несколько деформированных в плоскости.

Другим фактором, усиливающим аномально низкую пластичность интерметаллидов системы титан — медь, являются степень и характер деформирования атомов титана и меди в узлах кристаллической решетки интерметаллических соединений (табл. 2). Сравнение величин радиусов свободных атомов и радиусов ячеек Вигнера — Зейтца (табл. 3) позволяет допустить наличие в интерметаллиде Ti_2Cu сжатия атомов титана и растяжения, а в направлении наикратчайшего расстояния между атомами — сжатия атомов меди. Расчет дает величину результирующей деформации сжатия атомов меди на 4,3 %, а атомов титана — на 11,7 %. Последнее способствует формированию направленности связей в интерметаллическом соединении Ti_2Cu , усиливая вероятность появления ионной составляющей химической связи.

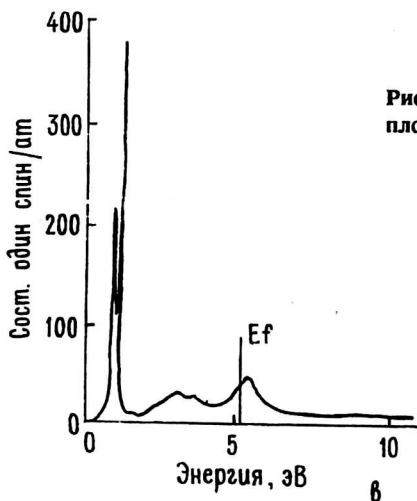
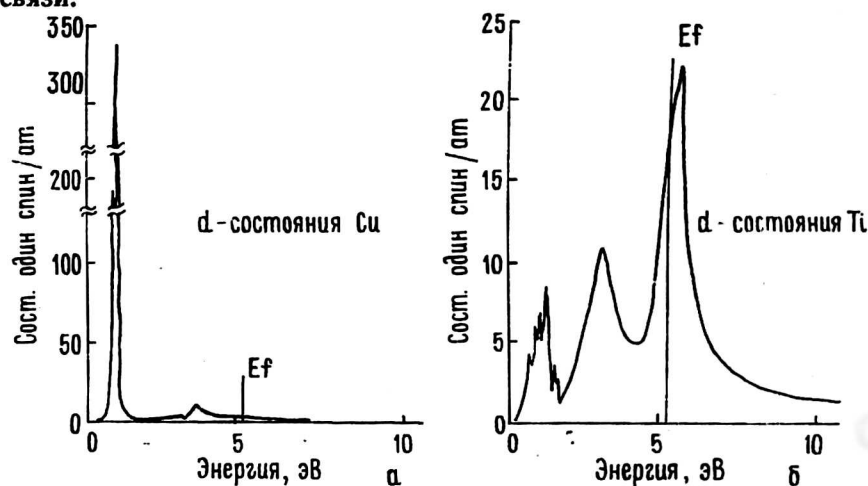
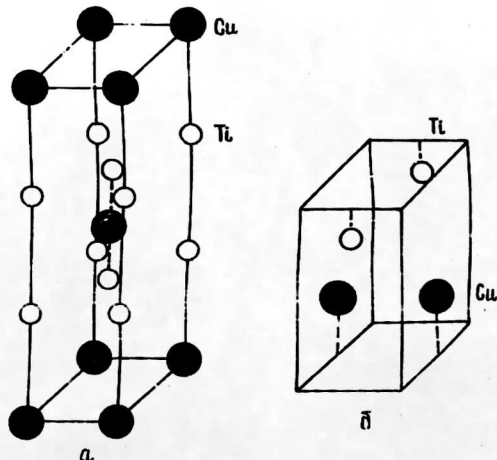


Рис. 1. Парциальные (а, б) и полная (в) плотности электронных состояний соединения Ti_2Cu

Рис. 2. Кристаллические решетки соединений Ti_2Cu (а) и $TiCu$ (б)



Размерные соотношения и степень сжатия атомов титана и меди в интерметаллических соединениях

Таблица 2

Атомное соединение	Радиус, ат. ед.		Кратчайшее полураспределение между атомами, ат. ед.		Степень сжатия, %	Коэффициент сжимаемости, $10^{-11}, \text{м}^2/\text{Н}$
	Rl	Rwz	[Cu — Cu]	[Ti — Ti]		
Ti	3,05	3,08	—	—	—	0,81
Cu	2,67	2,67	—	—	—	0,77
Ti ₂ Cu	—	2,93	2,56	2,69	[Cu] 4,3; [Ti] 11,7	—
TiCu	—	2,85	2,51	2,68	[Cu] 11,5; [Ti] 11,9	—

Параметры интерметаллических соединений и радиусы ячеек Вигнера — Зейтца

Таблица 3

Соединения	Тип кристаллической решетки	Параметры кристаллической решетки 10^{-10} м	Число атомов в решетке	Радиус ячейки Вигнера — Зейтца, $10^{-10} \text{ м/ат. ед.}$
Ti ₂ Cu	Тетрагональная	a = 2,941; c = 10,790	6	2,5484/2,9260
TiCu	То же	a = 3,125; c = 5,915	4	1,5108/2,8549
Ti ₃ Cu ₄	"	a = 3,130; c = 19,940	14	1,4936/2,8223
TiCu ₄	Ромбическая	a = 4,525; c = 12,953; b = 4,341	20	1,4482/2,7366

Принимая во внимание величины коэффициентов сжимаемости титана ($0,81 \cdot 10^{-11}$) и меди ($0,72 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$) (см. табл. 2), а также характер изменения парциальных и полных ПЭС интерметаллического соединения Ti₂Cu, можно полагать, что наибольшие изменения электронной структуры претерпевают атомы меди. Вероятно, этим частично можно объяснить появление делокализованных электронов при образовании соединения Ti₂Cu.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ TiCu

Оценки плотности электронного состояния и энергии Ферми для монокуприта титана TiCu дают несколько иную картину распределения ПЭС и кинетику электронного обмена в этом интерметаллическом соединении.

По сравнению со свободными атомами титана и меди и чистыми металлами распределение электронов по орбиталям в интерметаллидном соединении TiCu характеризуется (табл. 4) перераспределением электронов между s-, p- и d-орбиталями в направлении как d-, так и s- и p-орбиталей. Это, вероятно, связано со значительным ростом энергии Ферми для интерметаллического соединения TiCu до $E_f = 23,37 \text{ эВ}$. При уровнях Ферми, характерных для металлического титана и меди ($E_{f, \text{Ti}} = 10,5 \text{ эВ}$, $E_{f, \text{Cu}} = 9,3 \text{ эВ}$), происходит электронный обмен с преимущественным заполнением всех орбиталей меди s — до 1,01, p — до 1,66 и d — до 8,89, сравним тоже для атомов титана: s — до 0,25 (практически на том же уровне, что и интерметаллическое соединение Ti₂Cu), p — 0,63 (в два раза больше, чем в интерметаллиде Ti₂Cu), d — до 2,54 (в 1,7 раза меньше, чем в интерметаллиде Ti₂Cu). Таким образом, в отличие от интерметаллического соединения Ti₂Cu в монокуприте титана происходит преимущественный интенсивный переход электронов от атома титана к атомам меди, т. е. титан выступает донором, а медь — акцептором электронов.

Таблица 4

Электронная структура интерметаллического соединения TiCu

Элемент	Число электронов n на орбиталях				
	s	p	d	Σn	Δn
Ti (своб. ат.)	2,00	—	2,00	4,00	—
Ti (мет.)	0,50	0,50	3,00	4,00	—
Ti (интермет.)	0,25	0,63	2,54	3,42	+0,58
Cu (интермет.)	1,01	1,66	8,89	11,57	-0,57
Cu (мет.)	0,52	0,74	9,68	10,94	—
Cu (своб. ат.)	1,00	—	10,00	11,00	—

Анализ суммарного числа электронов, находящихся на s-, p-, d-орбиталях, показывает, что в монокуприте титана делокализованные электроны отсутствуют. Обнаруженные эффекты позволяют сделать предположение об ослаблении металлической и появлении ковалентной составляющей химической связи.

Кривые, описывающие закономерности изменения локальных парциальных и полных ПЭС по энергии в монокуприте титана (рис. 3) имеют ход, аналогичный для интерметаллидного соединения Ti_2Cu как в низкоэнергетической, так и в высокоэнергетической зоне на уровне Ферми. Различие заключается в том, что форма кривой локальной парциальной ПЭС для атомов титана в монокуприте титана свидетельствует о незначительном участии электронов титана в гибридизации связей.

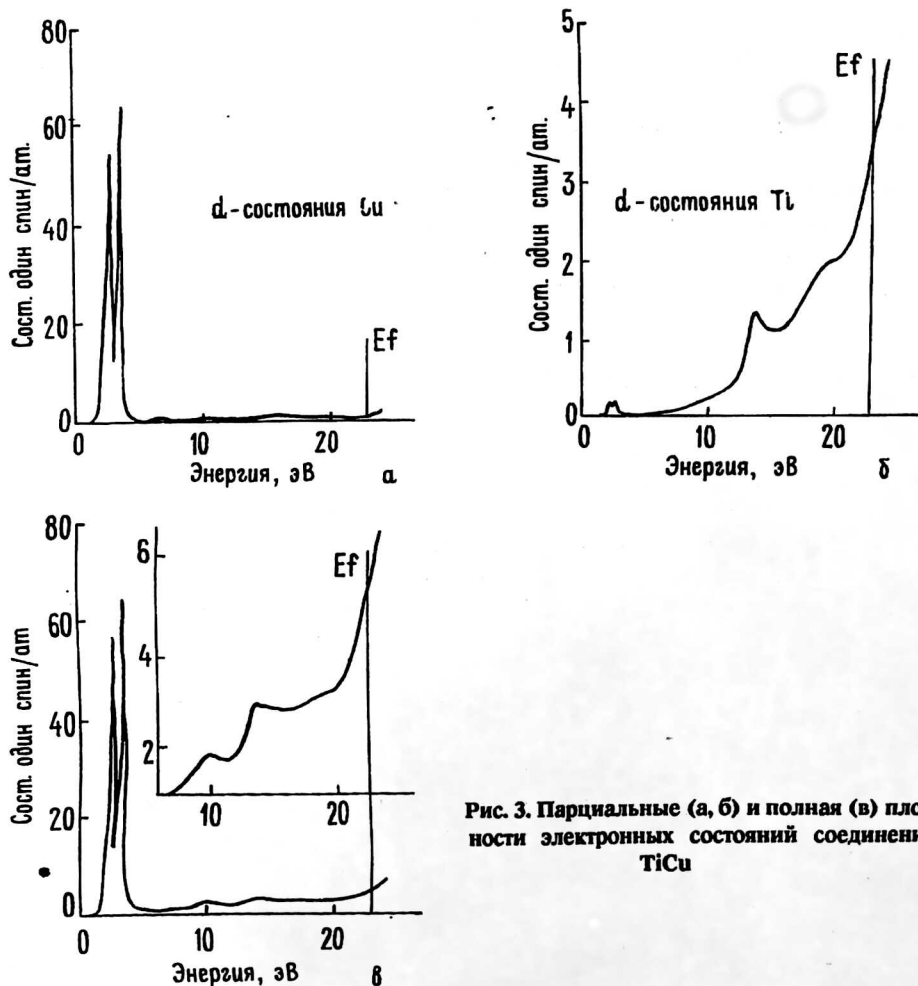


Рис. 3. Парциальные (а, б) и полная (в) плотности электронных состояний соединения TiCu

Низкоэнергетическая часть кривой ПЭС титана не превышает 0,2 сост. один спин/ат. при 2,45 эВ и сдвигнута по энергетической оси вправо на 1,0 эВ по сравнению с таковой в интерметаллическом соединении Ti_2Cu . Пик ПЭС соответствует величине 1,3 сост. один спин/ат. при 14,27 эВ. На уровне Ферми, соответствующем $E_f = 23,27$ эВ, ПЭС атомов титана составляет всего 3,3 сост. один спин/ат., что в 6 раз меньше, чем для атомов титана в интерметаллическом соединении Ti_2Cu .

Парциальные ПЭС атомов меди в монокуприте титана аналогичны таковым для атомов меди в интерметаллическом соединении Ti_2Cu с той лишь разницей, что величина ПЭС обоих пиков (54,0 и 64,0 сост. один спин/ат.) в монокуприте титана в 6 раз меньше, чем в интерметаллическом соединении Ti_2Cu с аналогичным смещением по энергетической оси вправо на 1,0 эВ. Вплоть до энергии Ферми функция распределения парциальной ПЭС меди гладкая и почти параллельна энергетической оси при ПЭС на уровне Ферми $E_f = 23,37$ эВ менее 0,1 сост. один спин/ат. Такой характер хода кривых ПЭС, особенно атомов меди, косвенно свидетельствует об еще более острой направленности связей в интерметаллическом соединении $TiCu$, чем в соединении Ti_2Cu .

Полная ПЭС в монокуприте титана характеризуется в низкоэнергетической области вкладом преимущественно атомов меди, а на уровне Ферми — вкладом атомов титана. Причем интегральная ПЭС низкоэнергетической части полной плотности и ее остальной части, вплоть до энергии Ферми, находится в соотношении $\sim 1:1$.

Для монокуприта титана характерен иной, чем для интерметаллического соединения Ti_2Cu , перенос заряда в ячейке Вигнера — Зейтца как по абсолютной величине и соотношению величин заряда, так и по знаку. Для иона титана заряд равен (+0,58), а для иона меди (—0,57). Практически равные величины эффективных зарядов на атомах не связаны с реальной ионизацией атомов, как это имеет место в интерметаллическом соединении Ti_2Cu в результате электростатического кулоновского взаимодействия. В монокуприте титана абсолютные значения эффективных зарядов для ионов титана меньше почти в 2 раза, а для ионов меди — более чем в 3 раза и противоположно заряжены по сравнению с интерметаллическим соединением Ti_2Cu .

Перераспределение электронов по р-орбиталям, делающее возможным sp^3 -гибридизацию, равенство эффективных зарядов ионов, заметное перекрывание волновых функций полной ПЭС делают вероятным предположение о том, что химическая связь в монокуприте титана обусловлена не силами электростатического происхождения, а обменным взаимодействием между электронами атомов титана и меди, т. е. носит пространственно направленный характер, присущий ковалентным связям.

Косвенным доказательством этого является увеличение электрического сопротивления у монокуприта титана на 30—40 %.

О большой пространственной направленности связей в монокуприте титана по сравнению с интерметаллическим соединением Ti_2Cu свидетельствуют расчеты сжимаемости атомов титана и меди в ячейке Вигнера — Зейтца. В связи с уменьшением радиуса ячейки Вигнера — Зейтца у интерметаллического соединения Ti_2Cu с 2,9260 до 2,8549 ат. ед. в монокуприте титана сжатие атомов меди достигло 11,54 % (вместо 4,25 % у интерметаллического соединения Ti_2Cu), а атомов титана — 11,96 %. Вероятно, этот фактор совместно с другими способствовал повышению твердости до $HV = 2115$ МПа и микротвердости до $H_{0,49} = 5530$ МПа у монокуприта титана.

Другим косвенным подтверждением присутствия ковалентной составляющей связи на фоне металлической в монокуприте титана является слоистость строения кристаллитов в литом состоянии и, как следствие, уменьшение значения прочности

при сжатии до 302 МПа (30,8 кгс/мм) по сравнению с таковой для интерметаллического соединения Ti_2Cu — 975 МПа (99,4 кгс/мм).

Аналогичные тенденции в строении электронной структуры можно прогнозировать и для двух других интерметаллидных соединений Ti_3Cu_4 и $TiCu_4$, сохраняющих устойчивость как при высоких, так и при нормальных температурах, и в отличие от рассмотренных соединений, не имеющих области гомогенности.

Выводы

1. На основе анализа электронной структуры интерметаллических соединений установлено, что в соединении Ti_2Cu химическая связь между атомами обусловлена на 2/3 металлической и на 1/3 ионной составляющей связи.

В монокуприте титана $TiCu$ из-за изменения кинетики электронного обмена (титан — донор, медь — акцептор) и характера кулоновского взаимодействия химическая связь атомов обусловлена ковалентной составляющей на фоне металлической связи.

2. С позиций природы химической связи интерметаллических соединений объяснены существенные различия их физико-механических свойств.

Литература

1. Еременко В. Н., Буянов Ю. И., Панченко Н. М. Строение политермических и изотермических сечений системы титан — медь — серебро // Порошковая металлургия. 1970. № 5. С. 73—78.
2. Чуларис А. А., Михайлова М. М., Томашевский В. М. Применение титановых сплавов для наплавки. — В кн.: Повышение качества и эффективности сварочного производства на предприятиях и в организациях: Матер. семинара. — М.: ЦРДЗ, 1993. С. 81—92.
3. Колпачев А. Б., Рабинович М. Н., Никифоров И. Я. Методика расчета электронной энергетической структуры NbC в кластерном приближении / Ростовский Госуниверситет. — Ростов-на-Дону, 1986. — 19 с. Деп. в РГУ 15.09.86, № 6352-B86.
4. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. — Киев: Наук. думка, 1971. — 230 с.
5. Еременко В. Н., Буянов Ю. И., Прима С. Б. Строение диаграммы состояния системы титан — медь // Порошковая металлургия. 1966. № 6. С. 77—78.

NATURE OF THE CHEMICAL BOUND OF INTERMETALLICS SYSTEM $Ti - Cu$

A. A. Chularis, O. V. Kolpacheva, A. B. Kolpachev, I. Ya. Nikiforov
Don State Technical University, Rostov, Russia

In terms of the multiple scattering electrons theory and taking into account the method of the local coherent potential the forms of the local particle and full electron density of states and the energy Fermi of intermetallics system $Ti - Cu$ is calculated. It is shown that the enlarge of intermetallics system $Ti - Cu$ brittleness is connected with appearance of ionic ($Ti - Cu$) and covalent ($TiCu$) compositions on the background of the metallic bound. The loss of the metallic bound by intermetallics is a consequence of the transformation of electron exchange between the atoms of Ti and Cu as a result of which the atom of Ti acquire donor properties and the atoms of Cu acquire acceptor ones.