

УДК 669.018.1:862'782'87

Н.В.Головата, В.Я.Марків, Н.М.Білявина

ИЗОТЕРМИЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Gd—Si—Ga ПРИ 800 °С

Методом рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів досліджено відпалені при 800 °С сплави системи Gd—Si—Ga. Встановлено існування двох потрійних сполук $GdSi_{0.94-0.6}Ga_{1.06-1.4}$ (структура типу $\alpha-ThSi_2$) і $GdSi_{0.9-0.6}Ga_{0.1-0.4}$ (CrB), а також протяжних твердих розчинів на основі більшості подвійних силіцидів і галідів гадолінію. В повному концентраційному інтервалі побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd—Si—Ga при 800 °С.

ВСТУП. Серед потрійних систем рідкісноземельних металів (РЗМ) з галієм та кремнієм у повному концентраційному інтервалі досліджені лише системи {Ce, Pr, Nd, Sm, Y}—Si—Ga. Авторами [1–6] показано, що взаємодія кремнію та галію з РЗМ веде до утворення незначної кількості потрійних сполук (переважно ізоструктурних) (табл. 1) та протяжних твердих розчинів на основі більшості силіцидів та галідів РЗМ, області гомогенності яких витягнені вздовж відповідних ізоконцентрат РЗМ.

Мета даної роботи — дослідження характеру фазових рівноваг у системі Gd—Si—Ga при

800 °С та вивчення кристалічної структури потрійних сполук, які в ній утворюються.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Сплави виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з гадолінію марки ГдМ-1 (99.85 %), кремнію (99.99 %) та галію марки ГЛ1000 (99.999 %). Зливки сплавів запаювали в вакуумовані та заповнені аргоном кварцеві ампули і відпалювали у муфельних печах протягом 1400 год при 800 °С. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампул.

Фазовий склад виготовлених сплавів, а також кристалічну структуру одержаних сполук дослі-

Т а б л и ц я 1

Кристаллографічні дані потрійних сполук систем РЗМ—Si—Ga

Сполука	Склад, % ат.		Тип структури	Періоди ґратки, нм			Література
	РЗМ	Ga		a	b	c	
$LaSi_{1.50-0.82}Ga_{0.50-1.18}$	33.3	17–39	$\alpha-ThSi_2$	0.42998–0.43162	—	1.44691–1.40911	[1]
$CeSi_{1.35-0.70}Ga_{0.65-1.30}$	33.3	22–43	$\alpha-ThSi_2$	0.42510–0.42536	—	1.42949–1.41241	[2]
$PrSi_{1.33-0.7}Ga_{0.67-1.30}$	33.3	22–43	$\alpha-ThSi_2$	0.42184–0.42208	—	1.43757–1.40768	[3]
$NdSi_{1.08-0.68}Ga_{0.92-1.32}$	33.3	31–44	$\alpha-ThSi_2$	0.42033–0.41919	—	1.44146–1.43002	[4]
$NdSi_{1.32-1.14}Ga_{0.68-0.86}$	33.3	23–29	$\alpha-GdSi_2$	0.421572–0.42073	0.419796–0.42040	1.41025–1.40781	[4]
$SmSi_{1.35-1.05}Ga_{0.65-0.95}$	33.3	22–32	$\alpha-GdSi_2$	0.41777–0.41720	0.41464–0.41429	1.4112–1.41003	[5]
$SmSi_{1.0-0.6}Ga_{1.0-1.4}$	33.3	33–47	$\alpha-ThSi_2$	0.41641–0.41429	—	1.43859–1.42259	[5]
$SmSi_{0.8}Ga_{0.2}$	50	10	CrB	0.436086	1.07934	0.390797	[5]
$Sm_{37.5}Si_{17.5}Ga_{45}$	37.5	45	—	—	—	—	[5]
$GdSi_{0.9-0.6}Ga_{1.1-1.4}$	33.3	33–47	$\alpha-ThSi_2$	0.40920–0.41338	—	1.4228–1.4311	*
$GdSi_{0.9-0.5}Ga_{0.1-0.5}$	50	5–20	CrB	0.43162–0.43436	1.0666–1.0766	0.38761–0.39156	*
$YSi_{1.85-1.40}Ga_{0.15-0.60}$	33.3	5–20	$\alpha-GdSi_2$	0.4068	0.4004	1.362	[6]
$YSi_{0.5}Ga_{1.5}$	33.3	50	$\alpha-ThSi_2$	0.41012	—	1.4290	[6]
$Y_{1.11}Si_{1.52}Ga_{0.37}$	37	12	AlB_2	0.39214	—	0.4123	[6]

* Результати даного дослідження.

дживали методом порошку. Дифрактограми сплавів записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [7] у дискретному режимі: крок сканування 0.05° , час експозиції в кожній точці 3–5 с.

Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначали з похибкою $\pm (0.001\text{--}0.005^\circ)$, а інтегральні інтенсивності — $\pm (5\text{--}15\%)$.

Рентгенофазовий аналіз для кожного з досліджених сплавів проводили за оригінальним комплексом програм з використанням банку еталонних дифракційних даних [7]. Еталонні дифрактограми готували шляхом розрахунку з використанням літературних даних про кристалічну структуру подвійних сполук систем Gd—Si і Gd—Ga (табл. 2) та чистих металів.

З літератури відомо, що система Si—Ga – проста, евтектичного типу [8], а подвійні базисні системи Gd—Si та Gd—Ga, які обмежують потрійну систему Gd—Si—Ga, характеризуються утворенням значної кількості інтерметалічних сполук (табл. 2). Дані про наявність та кристалічну структуру подвійних силіцидів та галідів гадолінію перевірені і підтверджені нами дослідженням 10 литих та відпалених при 800°C сплавів, склади яких відповідають складам інтерметалідів гадолінію.

Виходячи з даних про подвійні інтерметаліди гадолінію (табл. 2), у системі Gd—Si—Ga виготовлено та термічно оброблено 93 сплави, склади яких переважно розташовані на ізоконцентрах 33.3, 50, 55, 60 та 62.5% ат. Gd (рис. 1,а). Результати дослідження фазового складу цих сплавів вказують на існування в системі Gd—Si—Ga протяжних твердих розчи-

Т а б л и ц я 2

Кристаліграфічні характеристики інтерметалідів систем Gd—Si та Gd—Ga

Фаза	T , $^\circ\text{C}$ та спосіб утворення *	Тип структури	Періоди ґратки, нм			Література
			a	b	c	
Gd ₅ Si ₃	P , 1748	Mn ₅ Si ₃	0.8503	—	0.6401	[9, 10]
Gd ₅ Si ₄	P , 1774	Sm ₅ Ge ₄	0.7500	1.4730	0.7749	[9, 10]
GdSi	L , 1835	FeB	0.7980	0.3854	0.5749	[9, 10]
β -GdSi _{1.5}	P , 1625	—	—	—	—	[9, 10]
α -GdSi _{1.5}	S , 700	AlB ₂	0.6869	—	0.4173	[9, 10]
β -GdSi _{2-x} ($x=0.28\text{--}0.11$)	P , 1590	α -ThSi ₂	0.4100	—	1.361	[9, 10]
α -GdSi _{2-x} ($x=0.28\text{--}0.11$)	S , 425–700	α -GdSi ₂	0.4067–0.40808	0.39966–0.40041	1.3482–1.3442	[9, 10]
Gd ₅ Ga ₃	P , 1090	Cr ₅ B ₃	0.7726	—	1.4170	[11]
Gd ₃ Ga ₂	P , 1110	Gd ₃ Ga ₂	1.1666	—	1.5061	[11]
GdGa	P , 1195	CrB	0.4337	1.0977	0.4104	[11]
GdGa ₂	L , 1400	AlB ₂	0.4224–0.4270	—	0.4140–0.4210	[11]
GdGa ₆	P , 405	PuGa ₆	0.5946	—	0.7601	[11]

* Фаза утворюється конгруентно (L), за перитектичною реакцією (P), у твердому стані (S).

нів на основі більшості силіцидів і галідів гадолінію, границі розчинності яких визначені за концентраційними залежностями періодів їх ґраток.

У результаті рентгенівського дослідження показано, що серед силіцидів гадолінію найбільшу кількість третього компоненту розчиняє

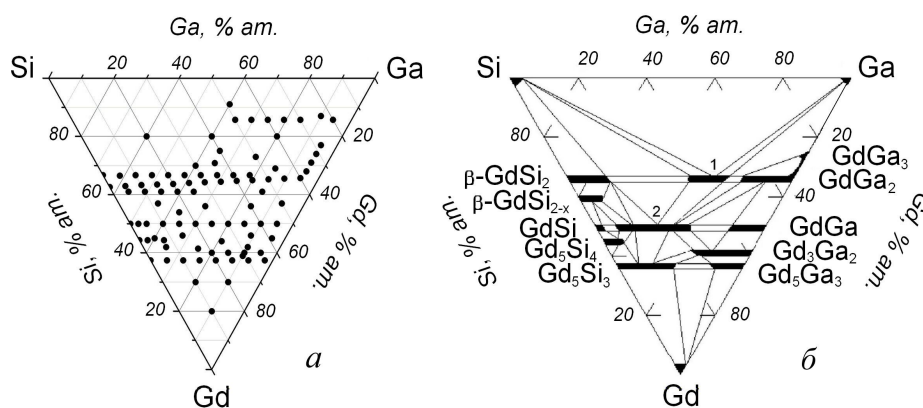


Рис. 1. Склади досліджених сплавів (а) та ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd—Si—Ga при 800°C (б).

Gd₅Si₃ (~ 15 % ат. Ga, граничні значення періодів ґраток $a = 0.8554$ нм, $c = 0.6499$ нм). Помітну кількість галію розчиняють також сполуки складів GdSi_{1.5} і GdSi_{2-x} (5 й 15 % ат. відповідно). Але, незважаючи на гартування у холодній воді, високотемпературні β-модифікації силіцидів GdSi_{1.5} і GdSi_{2-x} (~ 700 °C) у відпалених при 800 °C потрійних сплавах GdGa_ySi_{1.5-y} та GdGa_ySi_{2-x-y} зафіксовано не було. За даними фазового аналізу ці сплави містять α-модифікації зазначених вище сполук, що певною мірою можна пояснити близькістю температур розпаду β-модифікації GdSi_{1.5} і GdSi_{2-x} (табл. 2) та температури відпаду сплавів. Виходячи з цього, розчинність галію в існуючих при 800 °C β-GdSi_{1.5} і β-GdSi_{2-x} приведена нами на основі отриманих даних про розчинність галію в низькотемпературних α-GdSi_{1.5} і α-GdSi_{2-x} (5 й 15 % ат. Ga відповідно).

Розчинність кремнію в галідах гадолінію значна і складає (% ат.): ~ 19 (GdGa₂, граничні значення періодів ґраток $a = 0.4154$, $c = 0.4118$ нм), ~ 15 (GdGa, $a = 0.4329$, $b = 1.0913$, $c = 0.4033$ нм), ~ 16 (Gd₃Ga₂, $a = 1.1597$, $c = 1.4935$ нм) та ~ 12 (Gd₅Ga₃, $a = 0.7675$, $c = 1.4030$ нм). Залежності періодів ґраток твердих розчинів Gd(Ga,Si)₂ і Gd₅(Si,Ga)₃ від концентрацій Si та Ga представлені на рис. 2.

Окрім зазначених вище твердих розчинів на основі подвійних інтерметалідів гадолінію, в системі Gd—Si—Ga ідентифіковано дві потрійні сполуки, які мають протяжні області гомогенності, витягнені вздовж ізоконцентрат 33.3 та 50 % ат. Gd. Дифрактограма сплаву складу GdSi_{0.9}Ga_{1.1}, який належить області гомогенності першої сполуки (33.3 % ат. Gd, 37–47 % ат. Ga), добре індексується в тетрагональній сингонії з періодами ґратки $a = 0.41269(4)$ нм, $c = 1.4295(1)$ нм. Характерне розташування дифракційних піків та співвідношення їх інтенсивностей дають можливість допустити належність кристалічної структури сполуки 1-GdSi_{0.9}Ga_{1.1} до структурного типу α-ThSi₂. Відповідні структурні розрахунки підтвердили це припущення. Уточнені значення параметрів кристалічної структури сполуки 1-GdSi_{0.9}Ga_{1.1} наведені в табл. 3.

Область існування другої потрійної сполуки 2GdSi_{0.9-0.5}Ga_{0.1-0.5} (50 % ат. Gd,

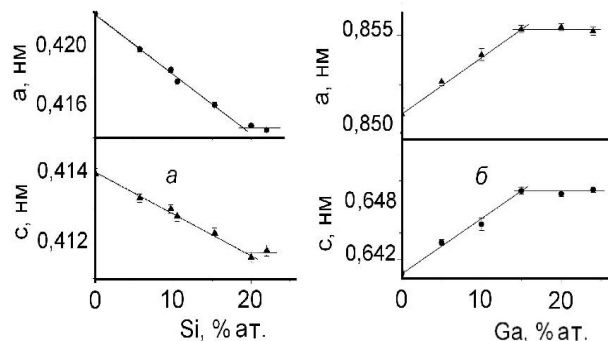


Рис. 2. Концентраційні залежності періодів ґраток твердих розчинів Gd(Ga,Si)₂ (а) та Gd₅(Si,Ga)₃ (б).

від ~ 3 до ~ 25 % ат. Ga) безпосередньо прилягає до подвійного силіциду GdSi (структура типу FeB). Дифрактограма сплаву складу ~GdSi_{0.8}Ga_{0.2} добре індексується в ромбічній сингонії з періодами ґратки $a = 0.4313(1)$, $b = 1.0679(4)$, $c = 0.3883(1)$ нм. Виходячи з отриманих даних про метрику та симетрію цієї фази, а також з подібності її дифрактограми до дифрактограми подвійного галіду GdGa (табл. 2), розрахунок кристалічної структури сполуки GdSi_{0.8}Ga_{0.2} було проведено в моделі структурного типу CrB. Результати, отримані після уточнення параметрів цієї

Т а б л и ц я 3
Кристалографічні дані потрійних фаз системи Gd—Si—Ga

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
1-GdSi _{0.9} Ga _{1.1}					
Gd	4a	1.00(1)	0	0.75	0.125
0.45Si + 0.55 Ga	8e	1.00(1)	0	0.75	0.5433(4)
Просторова група	I4 ₁ /amd (№ 141)				
Періоди кристалічної ґратки, нм	$a = 0.41269(4)$, $c = 1.4295(1)$				
Температурна поправка, нм ²	$B = 3.62(3) \cdot 10^{-2}$				
Незалежні відбиття	75				
Фактор недостовірності	$R_I = 0.075$				
2GdSi _{0.8} Ga _{0.2}					
Gd	4c	1.00(1)	0	0.1388(8)	0.25
0.8Si + 0.2Ga	4c	1.00(1)	0	0.436(2)	0.25
Просторова група	Cmcm (№ 63)				
Періоди кристалічної ґратки, нм	$a = 0.4313(1)$, $b = 1.0679(4)$, $c = 0.3883(1)$				
Температурна поправка, нм ²	$B = 0.91(1) \cdot 10^{-2}$				
Незалежні відбиття	44				
Фактор недостовірності	$R_I = 0.045$				

структури даної сполуки (табл. 3), підтвердили правильність зробленого припущення.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd—Si—Ga при 800 °С, побудований за участю двох, синтезованих вперше, потрійних сполук та твердих розчинів на основі подвійних інтерметалідів гадолінію, наведено на рис. 1,б.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Таким чином, вперше в повному концентраційному інтервалі побудовано ізотермічний переріз (800 °С) діаграми стану системи Gd—Si—Ga та досліджено кристалічну структуру сполук, які в ній утворюються. Отримані дані доповнюють наявні в літературі відомості про характер взаємодії Ga та Si з РЗМ. Досліджені на даний час системи {Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Gd}—Si—Ga за характером фазових рівноваг та за кристалічними структурами потрійних сполук подібні і характеризуються перш за все утворенням протяжних твердих розчинів на основі бінарних інтерметалідів, області гомогенності яких витягнені вздовж відповідних ізоконцентрат РЗМ. Існування протяжних твердих розчинів перешкоджає утворенню потрійних фаз. Тому в системах РЗМ—Si—Ga зафіксовано лише незначну кількість сполук, що, як правило, містять 33.3 та 50.0 % ат. РЗМ і мають кристалічні структури, ізоструктурні подвійним галідам та силіцидам РЗМ (табл. 1).

Встановлений характер фазових рівноваг у системі Gd—Si—Ga добре корелює з вивченими раніше концентраційними залежностями ентальпій змішування сплавів цієї системи, які було досліджено методом високотемпературної ізоперіболічної калориметрії в роботі [12]. Показано, що інтегральні ентальпії змішування компонентів як у системі Gd—Si—Ga [12], так і в системі Y—Si—Ga [13] (до 40 % ат. Gd або Y) при заміні галію на кремній практично не змінюються, проте суттєво зростають при збільшенні у сплаві вмісту гадолінію (ітрію). Саме цей факт вказує, що характер взаємодії компонентів у потрійних системах {Gd, Y}—Si—Ga (а також вочевидь і в інших системах РЗМ—Si—Ga) значною мірою визначається взаємодією компонентів у подвійних базисних системах РЗМ—Si та РЗМ—Ga, при цьому вплив взаємодії компонентів у системі з силіцидом переважає.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгеновського фазового і рентгеноструктурного аналізу дослідовані отожжені при 800 °С сплави системи Gd—Si—Ga. Установлено існування двох трійних сполук GdSi_{0.94-0.6}Ga_{1.06-1.4} (структура типу α-ThSi₂) і GdSi_{0.9-0.6}Ga_{0.1-0.4} (тип CrB), а також протяжних твердих розчинів на основі більшості подвійних галідів і силіцидів гадолінію. В повному концентраційному інтервалі побудовано ізотермічне сечення діаграми стану системи Gd—Si—Ga при 800 °С.

SUMMARY. The annealed at 800 °C alloys of the Gd—Si—Ga system have been studied by means of X-Ray powder diffraction. Two GdSi_{0.94-0.6}Ga_{1.06-1.4} (α-ThSi₂-type structure) and GdSi_{0.9-0.6}Ga_{0.1-0.4} (CrB-type structure) ternary compounds as well as extended solid solutions on the base of binary compounds was shown to exist. The plot of the isothermal section (800 °C) of the Gd—Si—Ga system was build.

ЛІТЕРАТУРА

1. Tokajchuk Ya.O., Fedorchuk A.A., Mokra I.R. // Polish J. Chem. -2000. -**74**. -P. 745—748.
2. Токайчук Я.О., Федорчук А.О., Мокра І.Р., Бодак О.І. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2002. -**41**. -С. 40—45.
3. Токайчук Я.О., Федорчук А.О., Мокра І.Р. // Там само. -2000. -**39**. -С. 25—29.
4. Tokajchuk Ya.O., Fedorchuk A.O., Bodak O.I., Mokra I.R. // J. All. Comp. -2004. -**367**. -P. 64—69.
5. Токайчук Я.О., Федорчук А.О., Мокра І.Р. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -1999. -**38**. -С. 31—33.
6. Спекта М.В., Белявіна Н.М., Марків В.Я. // Вісн. КДУ. Сер. Фіз.-мат. науки. -1998. -**2**. -С. 455—463.
7. Марків В.Я., Белявіна Н.М. Тез. доп. II міжнар. конф. “КФМ 97”. -Львів: Вид-во наук. тов. Шевченка, 1997. -С. 260—261
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П.Лякишева. -М.: Машиностроение, 2001. -Т. 2.
9. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Марценюк П.С. // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 10. -С. 1047—1054.
10. Okamoto H. // J. Phase Eq. and Diff. -2009. -**30**, № 2. -P. 213—214.
11. Palenzona A., Cirafici S. // Bull. Alloy Phase Diagr. -1990. -**11**, № 1. -P. 57—72.
12. Kanibolotsky D.S., Golovataya N.V., Bieloborodova O.A., Lisnyak V.V. // J. Chem. Therm. -2005. -**37**, № 5. -P. 449—457.
13. Dubyna V.M., Bieloborodova O.A., Zinevich T.M., Kotova N.V. // J. All. Comp. -2004. -**367**. -P. 36—40.