

Н. М. Білявина, М. В. Тимошенко, Ю. О. Тітов, В. Я. Марків,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

Фазові рівноваги в багатій на мідь області концентрацій системи Y–Cu–Ga при 800 °C

На підставі дослідження багатих на мідь сплавів системи Y–Cu–Ga побудовано фрагмент ізотермічного перерізу цієї системи при 800 °C. Показано, що в дослідженій області концентрацій системи утворюється шість потрібних фаз: 1 – YCu_{6,0–5,5}Ga_{6,0–6,5} (структура типу ThMn₁₂); 2 – YCu_{6,8}Ga_{4,2} (BaCd₁₁); 3 – YCu_{6,4}Ga_{4,6} (SmCu_{6,2}Ga_{4,8}); 4 – Y₂Cu_{13,2–8,5}Ga_{3,8–8,5} (TmMn_{5,2}Ga_{4,8}); 5 – YCu_{4,7–3,5}Ga_{0,3–1,5} (CaCu₅); 6 – YCu_{1,5–2,5}Ga_{3,5–2,5} (CaCu₅).

Відомо, що матеріали на основі квазікристалів характеризуються комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей. На відміну від періодично впорядкованих кристалів квазікристали є ізотропним середовищем [1], і тому за своїми пружними властивостями вони наближаються до аморфних сплавів. Внаслідок слабкої міжатомної взаємодії квазікристалом характерні низькі значення пружних модулів. Однак висока сила опору руху дислокацій (наявність великої кількості лінійних дефектів) знижує пластичність квазікристалів, що дає змогу використовувати їх у ролі ефективних зміцнювачів сплавів та неметалічних матеріалів [2]. Крім того, квазікристали відзначаються високою твердістю, низьким коефіцієнтом тертя та високою стійкістю до корозії і окиснення [3].

Єдиним класом квазікристалів, у яких атоми розташовані квазіперіодично в усіх трьох напрямках, є ікосаедричні квазікристали. Саме такі фази було синтезовано нами раніше в системі Sc–Cu–Ga [4]: ScCu_{3,7}Ga_{2,3} (структура типу YbCu₆) [4], Sc₄Cu_{14,76}Ga_{7,51} (власний) [4, 5], Sc₁₄Cu_{36,7}Ga_{14,3} (Gd₁₄Ag₅₁) [4]. Крім системи Sc–Cu–Ga фази, деяких зазначених вище структурних типів утворюються також і в системах рідкісноземельних елементів (РЗМ) РЗМ–Cu–Ga (РЗМ = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu), але жодної з таких фаз не було зафіксовано в системі Y–Cu–Ga при 700 °C, ізотермічний переріз якої було досліджено нами в роботі [6]. Цей факт спонукав нас провести більш детальне дослідження сплавів системи Y–Cu–Ga (в тому числі і виготовлених заново) при більш високій температурі.

Мета даної роботи – встановлення фазового складу сплавів та фазових рівноваг у багатій на мідь області концентрацій діаграми стану системи Y–Cu–Ga при 800 °C.

Сплави виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з ітрію марки ИтМ (99,8%), галію марки ГЛ000 (99,999%) та електролітичної міді (99,99%). Зливки сплавів запаювали в вакуумовані та заповнені аргоном кварцові ампули і відпалювали у муфельних печах протягом 150 год при 800 °C. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампул.

Фазовий склад виготовлених сплавів, а також кристалічну структуру отриманих сполук досліджували методом порошку. Дифрактограми сплавів записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [7] у дискретному режимі: крок сканування 0,05° (для фазового аналізу) або 0,03° (для до-

слідження кристалічної структури), час експозиції у кожній точці 3–5 с. Первинну обробку дифракційних даних виконували методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначено з похибкою $\pm(0,001-0,005^\circ)$, а інтегральні інтенсивності — з похибкою $\pm(5-15\%)$.

Рентгенівський фазовий аналіз для кожного з досліджених сплавів проводили за спеціальним комплексом програм з використанням банку еталонних дифракційних спектрів [7]. Еталонні дифракційні спектри готували шляхом розрахунку за літературними даними про кристалічну структуру подвійних сполук та потрійних систем, чистих металів або за експериментальними спектрами синтезованих уперше потрійних сполук.

Система Y–Ga. Фазовий склад відпалених при 800 °C подвійних сплавів у цілому відповідає літературним даним про діаграму стану цієї системи, яку докладно було схарактеризовано нами в статті [6].

Система Y–Cu. У той час, як нашу статтю з дослідження фазових рівноваг у системі Y–Cu–Ga [6] готували до друку, авторами [8] було опубліковано компілятивний варіант діаграми стану системи Y–Cu, який (на відміну від робіт, що були враховані нами при побудові ізотермічного перерізу потрійної системи) у багатій на мідь області концентрацій містив три сполуки YCu_6 , YCu_4 й Y_2Cu_9 , а не одну сполуку YCu_5 з широкою областю гомогенності. Щодо кристалічних структур цих сполук, то автори [8] вказували лише на близькість структури сполуки YCu_6 до типу $CaCu_5$.

Літературні дані [8] про кількість та склади багатих на мідь сполук були перевірені нами при дослідженні 12 литих та відпалених при 800 °C сплавів системи Y–Cu з вмістом Y 10–25% (ат.). Результати рентгенівського фазового аналізу дійсно вказують на існування в цій області концентрацій трьох фаз з вмістом Y 14, 20 та 22% (ат.). Фрагменти дифрактограм цих фаз ілюструє рис. 1. Слід зауважити, що на відміну від сплавів з вмістом Y 10–17% (ат.), сплави з вмістом Y 19–23% (ат.) дуже тверді, а їх дифракційні відбиття сильно розмиті, імовірно за рахунок існування в них внутрішніх напруг або дефектів, які не були усунуті навіть після додаткового відпалу порошків цих сплавів протягом 20 хв при 800 °C (у середовищі аргону).

Дифрактограма сплаву складу Y 14% (ат.) та Cu 86% (ат.) (див. рис. 1, а) добре індексується в гексагональній сингонії з періодами $a = 0,49680(6)$ нм, $c = 0,41333(5)$ нм. Характерне розташування дифракційних піків указує на можливу належність її структури до одного з типів, що є похідним від структури типу $CaCu_5$. Найкраще узгодження між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів отримано нами при розрахунку кристалічної структури цієї сполуки в моделі структурного типу $TbCu_7$. Уточнені методом найменших квадратів значення координатних та теплових параметрів структури, а також уточнені значення коефіцієнтів заповнення атомами міді та ітрію відповідних правильних систем точок просторової групи $P6/mmm$ наведені в табл. 1. Враховуючи наявність вакансій, склад цієї сполуки відповідає формулі YCu_6 . За даними рентгенівського фазового аналізу, ця фаза має помітну область гомогенності: 0,12–0,15% (ат.) Y ($a = 0,49385(5)$ – $0,49852(8)$ нм, $c = 0,41526(7)$ – $0,41177(9)$ нм), яка включає склад YCu_7 .

Дифрактограму сполуки складу Y 22% (ат.) та Cu 78% (ат.) проіндексовано в гексагональній сингонії з $a = 1,1569(3)$ нм, $c = 0,8674(4)$ нм. Рентгеноструктурні розрахунки показують належність її кристалічної структури до типу $Gd_{14}Ag_{51}$. Сполука $Y_{14}Cu_{51}$ розчиняє галій (до 5% (ат.)), при цьому граничні значення періодів ґратки становлять: $a = 1,1627(9)$ нм, $c = 0,8698(8)$ нм.

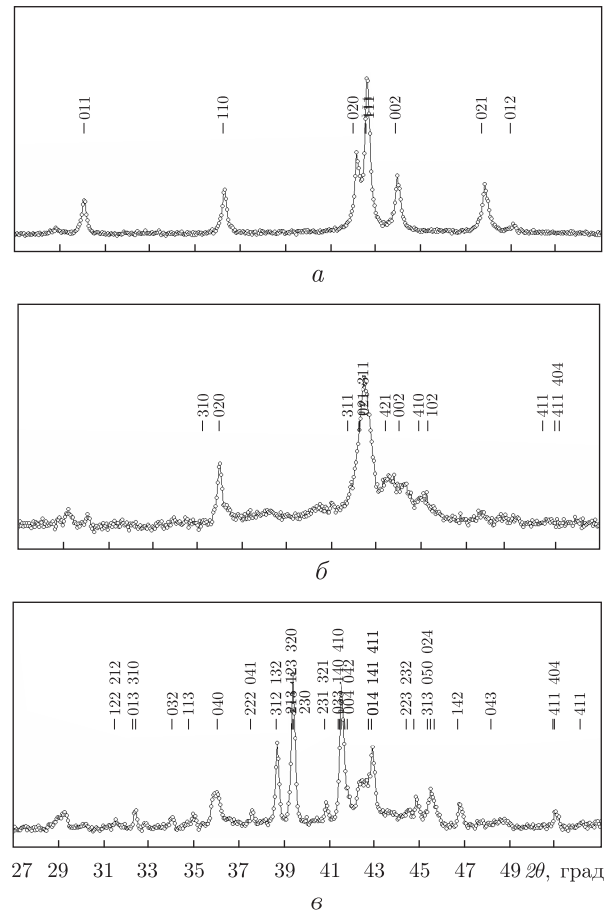


Рис. 1. Фрагменти дифрактограмм сполук YCu_6 (а), YCu_4 (б) та $Y_{14}Cu_{51}$ (в) ($Cu_{K\alpha}$ -випромінювання)

Сполука з 20% (ат.) Y та 80% (ат.) Cu кристалізується у власному структурному типі (YCu_4 , $a = 0,8765(9)$ нм, $b = 0,5000(7)$ нм, $c = 0,4105(3)$ нм, $\angle\gamma = 91,09^\circ$).

Таким чином, отримані нами результати підтверджують дані роботи [8] про існування в багатій на мідь області діаграми стану системи Y–Cu трьох сполук (YCu_6 , YCu_4 та $Y_{14}Cu_{51}$), кристалічну структуру яких нами визначено.

Система Y–Cu–Ga. У багатій на мідь області концентрацій цієї системи досліджено 58 литих та відпалених при $800^\circ C$ сплавів.

Існування фаз 1 – $YCu_{5,52}Ga_{6,48}$ (структура типу $ThMn_{12}$, $a = 0,8600$ нм, $c = 0,5151$ нм) та 2 – $YCu_{6,8}Ga_{4,2}$ ($BaCd_{11}$, $a = 1,0271$ нм, $c = 0,6573$ нм) нами було встановлено раніше [6, 9]. У даній роботі показано, що фаза 1 – $YCu_{5,52}Ga_{6,48}$ має область гомогенності, яка витягнута вздовж ізоконцентрати $\sim 8\%$ (ат.) Y від 46 до 50% (ат.) Ga (за рахунок вакансій у структурі її склад дещо зсунуто в бік більшого вмісту ітрію) (табл. 2).

Поряд з фазою 2 – $YCu_{6,8}Ga_{4,2}$ типу $BaCd_{11}$ нами зафіксовано існування ще однієї фази 3 – $YCu_{6,4}Ga_{4,6}$, яка утворюється лише після тривалого відпалу при $800^\circ C$. Кристалічну структуру цієї фази віднесено до структурного типу $SmCu_{6,2}Ga_{4,8}$ – монокліннодеформованої похідної від структурного типу $BaCd_{11}$. Структурні розрахунки показують, що структура фази 3 – $YCu_{6,4}Ga_{4,6}$ містить вакансії, за рахунок чого її склад зсунуто в бік більшого вмісту ітрію на 1%.

Протяжні області гомогенності мають відомі раніше фази 4 — $Y_2Cu_{13,2-8,5}Ga_{3,88,5}$ та фаза зі структурою типу $CaCu_5$ (від 20 до 44% (ат.) Y (рис. 2, *a*) та від 5 до 40% (ат.) Y (рис. 2, *б*) відповідно).

У роботі [6] кристалічну структуру фази 4 — $Y_2Cu_{13,2-8,5}Ga_{3,8-8,5}$ нами було віднесено до структурного типу Th_2Zn_{17} . Але в даній роботі показано, що для її структури відповідність між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів є значно кращою при розрахунку в моделі структури типу $TmMn_{5,2}Ga_{4,8}$, ніж при розрахунку в моделі структури типу Th_2Zn_{17} . За результатами рентгеноструктурного аналізу, фаза 4 — $Y_2Cu_{13,2-8,5}Ga_{3,8-8,5}$ (структура типу $TmMn_{5,2}Ga_{4,8}$) містить вакансії як у пра-

Таблиця 1. Кристалографічні дані фаз системи Y–Cu–Ga зі структурою типу $CaCu_5$ та її похідною $TbCu_7$ (просторова група $P6/mmm$).

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
YCu ₆ (структура типу TbCu ₇)					
Y	1a	0,82(1)	0	0	0
Cu(1)	2c	0,90(1)	0,333	0,667	0
Cu(2)	3g	1,00(1)	0,5	0	0,5
Cu(3)	2e	0,17(1)	0	0	0,311(2)
Склад сполуки, % (ат.)	14 Y + 86 Cu				
Періоди кристалічної ґратки, нм	$a = 0,49680(6), c = 0,41333(5)$				
Температурна поправка, нм ²	$B = 3,62(3) \cdot 10^{-2}$				
Фактор недостовірності	$R_W = 0,056$				
Фаза 5 — YCu _{4,4} Ga _{0,6} (структура типу CaCu ₅)					
Y	1a	0,92(1)	0	0	0
(0,88Cu + 0,12Ga)(1)	2c	0,92(1)	0,333	0,667	0
(0,88Cu + 0,12Ga)(2)	3g	1,00(1)	0,5	0	0,5
Склад сполуки, % (ат.)	16 Y + 74 Cu + 10 Ga				
Періоди кристалічної ґратки, нм	$a = 0,50420(8), c = 0,41203(6)$				
Температурна поправка, нм ²	$B = 0,91(1) \cdot 10^{-2}$				
Фактор недостовірності	$R_W = 0,055$				
Фаза 6 — YCu _{2,9} Ga _{2,1} (структура типу CaCu ₅)					
Y	1a	1,00(1)	0	0	0
(0,58Cu + 0,42Ga)(1)	2c	0,93(1)	0,333	0,667	0
(0,58Cu + 0,42Ga)(2)	3g	1,00(1)	0,5	0	0,5
Склад сполуки, % (ат.)	17 Y + 48 Cu + 35 Ga				
Періоди кристалічної ґратки, нм	$a = 0,51506(3), c = 0,41198(3)$				
Температурна поправка, нм ²	$B = 1,33(1) \cdot 10^{-2}$				
Фактор недостовірності	$R_W = 0,048$				

Таблиця 2. Потрійні фази в багатій на мідь області діаграми стану системи Y–Cu–Ga при 800 °C

Фаза	Тип структури	Період ґратки, нм		
		a	b	c
1 — YCu _{6,0-5,5} Ga _{6,0-6,5}	ThMn ₁₂	0,86004(6)–0,86022(4)	–	0,51534(4)–0,51607(3)
2 — YCu _{6,8} Ga _{4,2}	BaCd ₁₁	1,02658(7)	–	0,65774(6)
3 — YCu _{6,4} Ga _{4,6}	SmCu _{6,2} Ga _{4,8}	1,4320(4)	1,0273(2)	0,6566(1)
			$\angle\gamma = 134,25(1)^\circ$	
4 — Y ₂ Cu _{13,2-8,5} Ga _{3,8-8,5}	TmMn _{5,2} Ga _{4,8}	0,8662(1)–0,8780(3)	–	1,2556(2)–1,2812(4)4
5 — YCu _{4,7-3,5} Ga _{0,3-1,5}	CaCu ₅	0,50301(4)–0,50990(4)	–	0,41021(6)–0,41352(4)
6 — YCu _{3,5-2,5} Ga _{1,5-2,5}	CaCu ₅	0,50990(4)–0,51752(6)	–	0,41352(4)–0,41064(5)

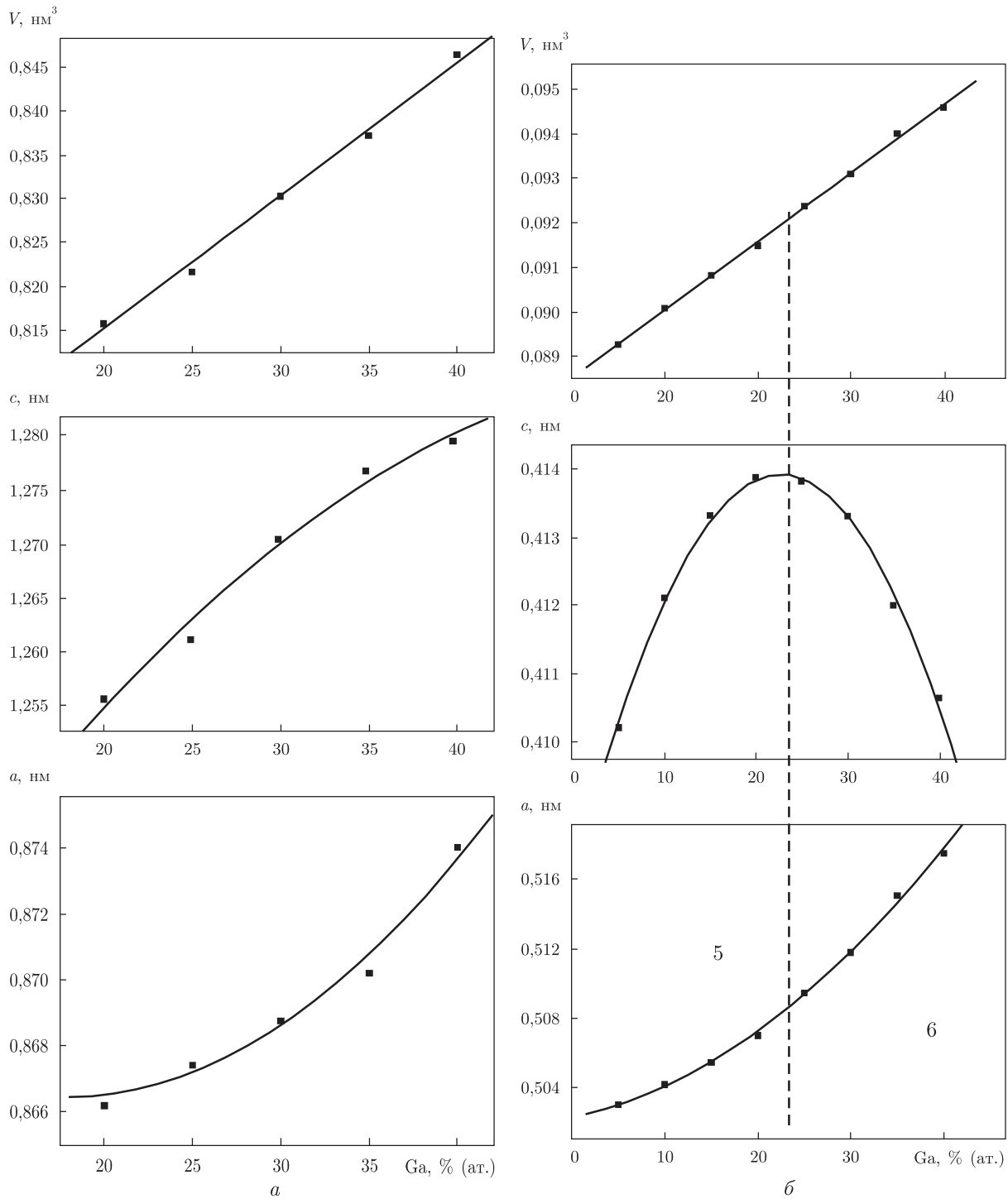


Рис. 2. Залежності періодів (a , c) та об'єму (V) кристалічної ґратки фази 4 — $\text{Y}_2\text{Cu}_{13,2-8,5}\text{Ga}_{3,8-8,5}$ від вмісту галію (a) та фаз 5 — $\text{YCu}_{4,7-3,5}\text{Ga}_{0,3-1,5}$ та 6 — $\text{YCu}_{3,5-2,5}\text{Ga}_{1,5-2,5}$ від вмісту галію ($б$)

вільних системах точок, що зайняті атомами ітрію, так і в правильних системах точок, що зайняті атомами міді (галію). Результати уточнення кристалічної структури фази 4 —

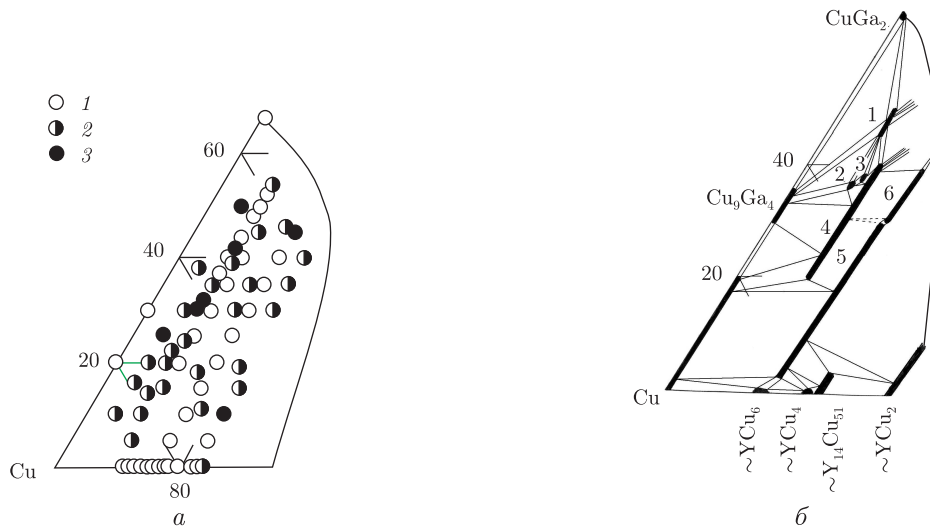


Рис. 3. Фазовий склад досліджених сплавів (1 — однофазовий; 2 — дво-, 3 — трифазові) (а) та фрагмент ізотермічного перерізу діаграми стану системи Y–Cu–Ga при 800 °C (б)

$Y_2Cu_{13,2-8,5}Ga_{3,8-8,5}$ для кількох сплавів зі складами в межах області її гомогенності показують, що за рахунок зміни кількості вакансій зі збільшенням вмісту в сплаві галію склад фази дещо зсувається в бік більшого вмісту ітрію. Тобто, якщо ця фаза при 25% (ат.) Ga містить 10,5% (ат.) Y, то при граничному значенні твердого розчину ($\sim 44\%$ (ат.) Ga) вміст ітрію становить вже 11,3% (ат.). Цей факт, імовірно, спричинює нелінійну зміну періодів кристалічної ґратки фази 4 — $Y_2Cu_{13,2-8,5}Ga_{3,8-8,5}$, хоча її об'єм у межах твердого розчину змінюється лінійно (див. рис. 2, а).

Періоди кристалічної ґратки фаз зі структурою типу $CaCu_5$ (див. рис. 2, б) змінюються нетривіально. Як показують рентгеноструктурні розрахунки (табл. 1), кристалічній структурі багатих на мідь сплавів (область росту значень періоду c кристалічної ґратки, рис. 2, б) властиві вакансії як атомів ітрію, так і атомів міді. У сплавах з більшим вмістом галію (понад $\sim 30\%$ (ат.)) правильна система точок, яку займають атоми ітрію, укомплектована повністю (див. табл. 1). Саме цей факт дає нам підстави умовно розглядати твердий розчин зі структурою типу $CaCu_5$ як дві фази: 5 — $YCu_{4,7-3,5}Ga_{0,3-1,5}$ та 6 — $YCu_{3,5-2,5}Ga_{1,5-2,5}$, незважаючи на те, що двофазова область між ними не зафіксована, а об'єм кристалічної ґратки змінюється лінійно в межах від 5 до 42 % (ат.) Ga. Межа розподілу цих фаз пролягає, очевидно, у районі 25% (ат.) Ga. Оскільки в деяких сплавах подвійної системи Y–Cu поблизу складу 16% (ат.) Y нами було зафіксовано додаткові відбиття, які можна було б віднести до сполуки типу $CaCu_5$, то не виключено, що фаза 5 — $YCu_{4,7-3,5}Ga_{0,3-1,5}$ є стабілізованим галієм твердим розчином на основі саме цієї сполуки.

Таким чином, в результаті дослідження фазового складу багатих на мідь сплавів системи Y–Cu–Ga побудовано фрагмент ізотермічного перерізу цієї системи при 800 °C (рис. 3). Підтверджено існування багатих на мідь сполук YCu_6 (структура типу $TbCu_7$), YCu_4 (власний), $Y_{14}Cu_{51}$ ($Gd_{14}Ag_{51}$) та показано утворення шести потрібних фаз: 1 — $YCu_{6,0-5,5}Ga_{6,0-6,5}$ ($ThMn_{12}$); 2 — $YCu_{6,8}Ga_{4,2}$ ($BaCd_{11}$); 3 — $YCu_{6,4}Ga_{4,6}$ ($SmCu_{6,2}Ga_{4,8}$); 4 — $Y_2Cu_{13,2-8,5}Ga_{3,8-8,5}$ ($TmMn_{5,2}Ga_{4,8}$); 5 — $Cu_{4,7-3,5}Ga_{0,3-1,5}$ ($CaCu_5$); 6 — $YCu_{1,5-2,5}Ga_{3,5-2,5}$ ($CaCu_5$), чотири з яких мають протяжні області гомогенності.

1. Черников М. А. Упругие свойства икосаэдрических и декагональных квазикристаллов // Успехи физ. наук. – 2005. – **175**, № 4. – С. 437–443.
2. Векилов Ю. Х. Квазикристаллы. Структура и свойства // Кристаллография. – 2007. – **52**, № 6. – С. 966–972.
3. Адеева Л. И., Борисова А. Л. Квазикристаллические сплавы как новый перспективный материал для защитных покрытий // Физика и химия твердого тела. – 2002. – **3**, № 3. – С. 454–465.
4. Марків В. Я., Белявіна Н. Н., Гавриленко И. С. Кристаллическая структура некоторых тройных соединений системы Sc–Cu–Ga // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1984. – № 5. – С. 215–217.
5. Lin Q., Lidin S., Corbett J. D. Synthesis, structure and bonding of $\text{Sc}_4\text{Mg}_x\text{Cu}_{5-x}\text{Ga}_{\sim 7.5}$ ($x = 0.05$). Two incommensurately modulated scandium substitution derivatives of cubic $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Ga}_5$ // Inorganic Chem. – 2008. – **47**, No 3. – P. 1020–1029.
6. Марків В. Я., Белявіна Н. М., Жунківська Т. Г. Рентгеноструктурне дослідження сплавів системи Y–Cu–Ga та розрізів PZMCu_2 – PZMGa_2 // Доп. АН УССР. Сер. А. – 1982. – № 2. – С. 80–83.
7. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II Міжнар. конф. “КФМ 97”. – Львів, 1997. – С. 260–261.
8. Chakrabarty D. J., Laughlin D. E. The Cu–Y (Copper-Yttrium) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1981. – **2**, No 3. – P. 315–319.
9. Марків В. Я., Белявіна Н. Е., Шевченко И. П. Кристаллическая структура некоторых тройных соединений системы Y–Cu–Ga и их аналогов // Вестн. Киев. ун-та. Сер. Физика. – 1983. – Вып. 24. – С. 8–11.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 14.04.2009

N. M. Belyavina, M. V. Tymoshenko, Y. A. Titov, V. Ya. Markiv,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine M. S. Slobodyanik

Phase equilibria in the Cu-rich part of the Y–Cu–Ga system at 800 ° C

The Cu-rich part of the isothermal section of the Y–Cu–Ga system is investigated, and the isothermal section at 800 ° C is built. It is shown that six phases exist in this concentration region, namely: 1 – $\text{YCu}_{6.0-5.5}\text{Ga}_{6.0-6.5}$ (ThMn₁₂ type structure); 2 – $\text{YCu}_{6.7}\text{Ga}_{4.3}$ (BaCd₁₁); 3 – $\text{YCu}_{6.4}\text{Ga}_{4.6}$ (SmCu_{6.2}Ga_{4.8}); 4 – $\text{Y}_2\text{Cu}_{13.2-8.5}\text{Ga}_{3.8-8.5}$ (TmMn_{5.2}Ga_{4.8}); 5 – $\text{YCu}_{4.7-3.5}\text{Ga}_{0.3-1.5}$ (CaCu₅); 6 – $\text{YCu}_{1.5-2.5}\text{Ga}_{3.5-2.5}$ (CaCu₅).