

В.А. Новоженев

Металлохимия сплавов редкоземельных металлов с галлием

Введение

Сплавы редкоземельных металлов (РЗМ) с галлием обладают рядом интересных физических и химических свойств [1]. Исследованию свойств данных сплавов посвящено достаточно много работ, но тем не менее многие проблемы взаимодействия РЗМ с галлием не исследованы.

Целью нашей работы было исследование металлохимии сплавов РЗМ с галлием. Взаимодействие металлов изучали методами химического, рентгенофазового, термического анализов, калориметрии растворения.

Экспериментальная часть

Взаимодействие РЗМ с галлием при различных соотношениях происходит в интервале температур 250-500°C за исключением самария, европия и иттербия, температуры взаимодействия которых около 180°C. Вид кривых нагревания смесей некоторых редкоземельных с галлием приведен в работах [2-4]. На величину температуры взаимодействия металлов влияет степень дисперсности редкоземельного металла, хотя эти изменения температуры взаимодействия обычно не превышают 30-50°C. Температуры взаимодействия некоторых редкоземельных металлов с галлием приведены в таблице 1.

Таблица 1

Температуры взаимодействия РЗМ с галлием

Исходные реагенты	Соотношения компонентов	Температура экзоэффекта, °С	Продукт
La+Ga	1:4	240	LaGa ₄
	1:3	270	LaGa ₃
	1:2	290	LaGa ₂
Nd+Ga	1:4	250	NdGa ₄
	1:3	305	NdGa ₃
	1:2	305	NdGa ₂
Sm+Ga	1:4	180	SmGa ₄
	1:3	430	SmGa ₃
	1:2	430	SmGa ₂
Dy+Ga	1:3	420	DyGa ₃
	1:2	480	DyGa ₂

Исследования кривых нагревания смесей металлов показали их отличия для различных соотношений компонентов. Так, при соотношении РЗМ и галлия 1:4, 1:3 на кри-

вых ДТА наблюдают несколько экзоэффектов, а при соотношении 1:2 – один экзоэффект. Исследования фазового состава продуктов взаимодействия, полученных при температурах, соответствующих экзоэффекту, показали, что при соотношении металлов 1:4 первоначально образуется интерметаллическое соединение состава LnGa₄ (где Ln – лантан, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, диспрозий, иттербий), которое разлагается по перитектическим реакциям при температуре 500-800°C с выделением галлия до LnGa₂ с образованием промежуточного соединения LnGa₃:



которое, в свою очередь, разлагается до LnGa₂:



Распад соединений LnGa₄ и LnGa₃ происходит и при гомогенизирующем отжиге сплавов при температурах ниже температуры взаимодействия. Это усложняет проблему выделения металлов данного состава в чистом виде. Образование металлов данного состава подтверждено в работах [5-7].

Металлиды состава LnGa₃ обнаружены в системах лантана, церия, празеодима, неодима, самария, диспрозия, гольмия, тулия с галлием. Возможно образование соединений такого состава и в других системах РЗМ цериевой группы с галлием.

Взаимодействие редкоземельных металлов с галлием сопровождается значительным экзотермическим эффектом, что указывает на достаточно высокую устойчивость образующихся сплавов и интерметаллических соединений. Расчет энтальпий образования интерметаллических соединений в указанных системах по данным термического анализа также подтверждает достаточно высокую устойчивость металлов [3].

Сплавы и металлы РЗМ с галлием при нормальных условиях более устойчивы к действию кислорода воздуха по сравнению с исходными РЗМ. Металлические соединения состава LnGa₂ наиболее устойчивы к действию кислорода воздуха. Увеличение содержания редкоземельного металла приводит к снижению устойчивости металлов, к воздействию кислорода и других химических реагентов. Исследование окисления метал-

лидов при нагревании показало, что реакция с кислородом начинается при температуре 150-180°C и протекает достаточно медленно в широком интервале температур. В результате окисления получают тройные соединения LnGaO_3 с примесями оксидов РЗМ и галлия.

Сплавы с большим содержанием галлия медленно растворяются в кислотах-неокислителях. Скорость растворения возрастает с увеличением концентрации РЗМ. Растворение сопровождается значительным тепловым эффектом. Энтальпии растворения сплавов и интерметаллических соединений лежат в пределах 120-700 кДж/моль.

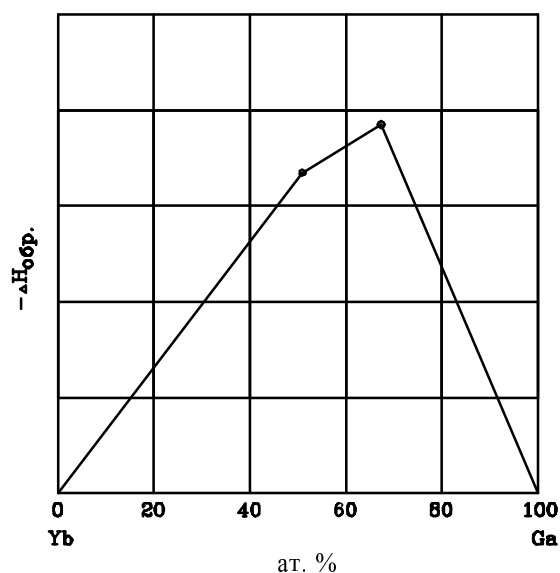
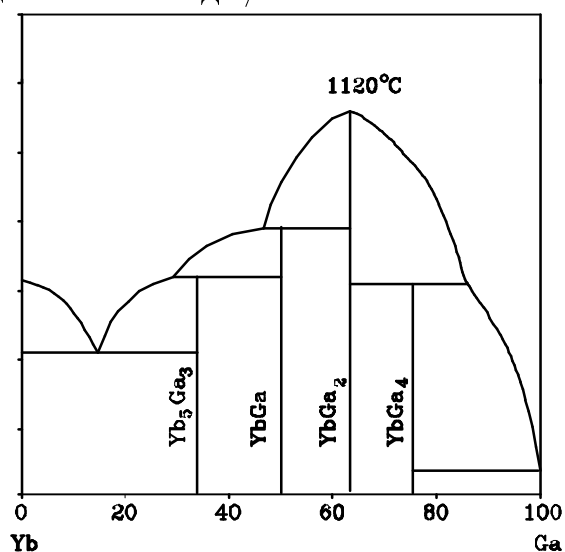


Рис. Диаграмма состояния и зависимость энтальпий образования сплавов итербия с галлием от состава

Из полученных энтальпий растворения сплавов и чистых металлов рассчитали энтальпии образования сплавов. Энтальпии образования имеют отрицательные значе-

ния. Максимальные энтальпии образования имеют сплавы с конгруэнтной точкой плавления (LnGa_2). Энтальпии образования некоторых интерметаллических соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2

Энтальпии образования металлидов некоторых РЗМ с галлием

Метал-лид	$-\Delta H_{обр.},$ кДж/г-ат	Метал-лид	$-\Delta H_{обр.},$ кДж/г-ат	$E_{св.м-м}$ в Р.З.М., кДж/моль
LaGa_4^*	$58,6 \pm 2,0$	NdGa	$73,2 \pm 1,7$	431,4 La
LaGa_2	$100,0 \pm 0,7$	SmGa_2	$59,4 \pm 1,2$	—
LaGa	89,1	SmGa	$47,7 \pm 1,2$	—
CeGa_4^*	61,9	Sm_3Ga^*	24,3	467,6 Ce
CeGa_2	$99,2 \pm 1,7$	Sm_5Ga_3	36,0	375,9 Pr
CeGa	$92,0 \pm 2,1$	GdGa_2	$85,4 \pm 1,6$	325,3 Nd
PrGa	85,8	DyGa_2	$75,9 \pm 1,6$	205,9 Sm
Pr_5Ga_3	72,4	DyGa_3	$57,0 \pm 1,7$	402,1 Gd
PrGa_2	$90,8 \pm 1,3$	YbGa_3	$48,6 \pm 2,0$	394,9 Dy
Pr_3Ga^*	49,4	YbGa_4	$40,6 \pm 2,0$	160,3 Yb
NdGa_4^*	64,4	YbGa_2	$71,8 \pm 2,5$	—
NdGa_2	$83,3 \pm 1,7$	YbGa	$62,4 \pm 2,1$	—
Nd_5Ga_3	55,2	—	—	—

Энтальпии образования сплавов были определены в интервале концентрации 1,5-95 ат. % редкоземельного металла, что позволило построить зависимость их от состава. Зависимость энтальпий образования сплавов системы итербия с галлием приведена на рисунке вместе с диаграммой состояния системы. Из зависимостей видно, что наибольшие энтальпии образования имеют металлиды с конгруэнтной точкой плавления. Им соответствуют перегибы на кривых. Из зависимостей теплоты образования от состава можно оценить достаточно точно энтальпии образования металлидов, образующихся по перитектическим реакциям. В таблице 2 такие величины приведены со знаком *.

Энтальпии образования металлидов состава LnGa_2 в общем случае уменьшаются по ряду Р.З. металлов, но это уменьшение не монотонно. Из ряда выпадают церий, самарий, диспрозий, итербий. Это можно объяснить электронным строением данных металлов и различием их кристаллических структур, так как на величину энтальпии образования влияют многие факторы, в том числе и характеристики кристаллической решетки.

Обсуждение результатов

Анализ результатов исследования показал, что взаимодействие галлия с редкоземельными металлами начинается при достаточно низких температурах и сопровождается значительным экзотермическим эффектом, на что указывают величины энтальпий образования интерметаллических соединений и сплавов в данных системах. При взаимодействии металлов образуются металлиды различного состава. Значение тепловых эффектов образования (выше 30-40 кДж/г-ат) позволило применить для синтеза интерметаллических соединений метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который в отличие от ампульного синтеза имеет ряд достоинств. Образовавшиеся в результате ампульного синтеза металлиды имеют несовершенную

кристаллическую структуру, что требует значительного, по времени, гомогенизирующего отжига.

Образование интерметаллических соединений в системах РЗ металл-галлий легко объясняется значительным различием в значениях электроотрицательностей и размерных факторов РЗМ и галлия (1,11-1,3 – электроотрицательность РЗМ, 1,82 – электроотрицательность галлия). Образовавшиеся металлиды имеют достаточно высокие температуры плавления, что указывает на образование устойчивых кристаллических решеток, в которых химическая связь имеет значительный ковалентный вклад.

Образование устойчивых соединений в системах РЗМ-галлий приводит к достаточно высокой устойчивости их к действию химических реагентов. Устойчивость металлидов выше, чем исходных РЗ металлов.

Литература

1. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение РЗМ. М., 1975.
2. Новоженев В.А. Теплоты образования сплавов празеодима с галлием//Применение физико-химических методов в исследовании состава и свойств химических соединений. Барнаул, 1982.
3. Новоженев В.А. Металлохимия сплавов редкоземельных металлов с галлием//Rare Earth metal: raw material processing, technology of compounds and related products: Тез. докл. Международной конференции. Красноярск, 1995.
4. Серебренников В.В., Новоженев В.А. Школьникова Т.М. Теплоты образования сплавов неодима с галлием//Изв. АН СССР. Металлы. 1977. ц 6.
5. Гринь Ю.Н., Гладышевский Р.Е. Галлиды. М., 1989.
6. Manory K., Pelleg I., Grill A.//J. Less-Common metals. 1978, V. 61. N 2.
7. Kommel G., Dayan D., Grill A.//J. Less-Common metals 1980, V. 75. N 1.