

УДК 536.6,546.655.681

В.А. Новоженков

Исследование физико-химических свойств твердых сплавов РЗМ с галлием

Физико-химические свойства твердых сплавов редкоземельных металлов (РЗМ) с галлием исследованы значительно в меньшей степени, чем жидких. Для систем РЗМ–галлий построены диаграммы состояния [1]. Из диаграмм состояния видно, что в твердом виде сплавы РЗМ с галлием отличаются большим разнообразием по сравнению с алюминием. В системах присутствуют такие соединения, как LnGa_6 и Ln_3Ga_3 , которых нет в системах с алюминием. В большинстве систем РЗМ наблюдается по 7 интерметаллических соединений. Несмотря на то, сплавы РЗМ с галлием исследуются достаточно давно, многие физические и химические свойства их исследованы недостаточно.

Исследования физико-химических свойств твердых сплавов РЗМ с галлием при 298 К были проведены в наших работах [2–12], а также в труде. Мы проводили исследования методом жидкостной калориметрии растворения, описанным в [13–16]. Термодинамические характеристики интерметаллических соединений РЗМ с галлием при 298 К приведены в таблицах 1–2. Зависимости энтальпий растворения и образования сплавов некоторых систем РЗМ–галлий от состава приведены на рисунках 1–6.

Обсуждение результатов. Галлий по электронной конфигурации отличается от алюминия. Предвнешний кайносимметричный 3d-электронный подуровень полностью заполнен. Это

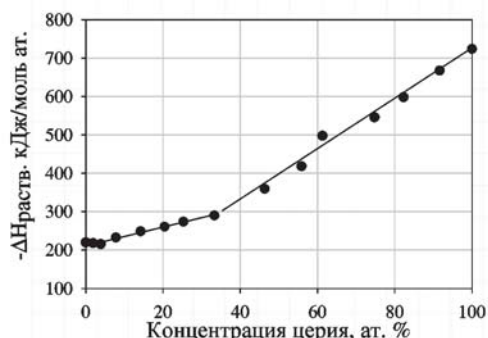


Рис. 1. Зависимость энтальпии растворения сплавов церия с галлием при 298 К от состава

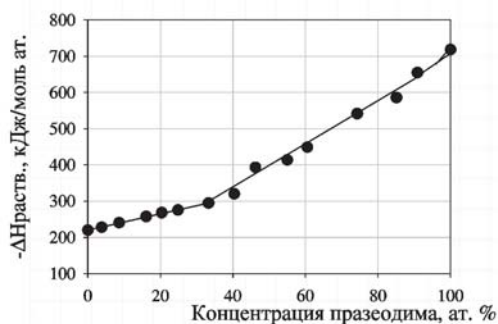


Рис. 2. Зависимость энтальпии растворения сплавов празеодима с галлием при 298 К от состава

приводит к тому, что на атомные характеристики галлия оказывает сильное влияние 3d-сжа-

Таблица 1

Термодинамические характеристики интерметаллических соединений редкоземельных металлов с галлием при 298 К

Металлид	-ΔН _{обр.} , кДж/моль ат	Металлид	-ΔН _{обр.} , кДж/моль ат	Металлид	-ΔН _{обр.} , кДж/моль ат
YGa ₂	23 [25]	YGa ₃	–	YGa	35,5
LaGa ₂	100,0±0,7	LaGa ₃	74,5±1,2	LaGa	84,1±2,1
CeGa ₂	99,2±1,7	CeGa ₃	72,0±1,7	CeGa	92,0±2,1
PrGa ₂	90,8±1,3	PrGa ₃	68,2±2,1	PrGa	85,8±2,0
NdGa ₂	83,3±1,7	NdGa ₃	64,4±0,8	NdGa	73,2±1,7
SmGa ₂	59,4±1,2	SmGa ₃	54,0±0,8	SmGa	47,7±1,2
GdGa ₂	110,0±2,5	GdGa ₃	71,2±1,2	GdGa	80,6±2,5
DyGa ₂	75,9±2,2	DyGa ₃	56,9±1,7	DyGa	62,6±2
HoGa ₂	72,1±2,1	HoGa ₃	63,1±2,0	HoGa	69,8
ErGa ₂	68,5±2,2	ErGa ₃	61,1±1,2	ErGa	69,8
TmGa ₂	66,4±2,1	TmGa ₃	56,2±1,3	TmGa	
YbGa ₂	71,8±1,4	YbGa ₃	48,6±2,0	YbGa	62,4±2,1

Таблица 2

Энтальпии образования интерметаллических соединений редкоземельных металлов с галлием при 298 К

Металлид	$-\Delta H_{обр.}$, кДж/моль ат	Металлид	$-\Delta H_{обр.}$, кДж/моль ат	Металлид	$-\Delta H_{обр.}$, кДж/моль ат
La_5Ga_3	$67,4 \pm 1,6$	$LaGa_4$	$58,6 \pm 2,0$	La_3Ga^*	44,8
$Ce_5Ga_3^*$	76,2	$CeGa_4$	$61,9 \pm 1,3$	Ce_3Ga^*	50,6
$Pr_5Ga_3^*$	72,4	$PrGa_4$	$54,4 \pm 0,8$	Pr_3Ga^*	49,3
$Nd_5Ga_3^*$	55,2	$NdGa_4^*$	64,4	Nd_3Ga^*	41,0
$Sm_5Ga_3^*$	36,0	$SmGa_4$	$41,4 \pm 0,9$	Sm_3Ga^*	24,3
$Gd_5Ga_3^*$		$GdGa_4^*$	54,2	Gd_3Ga^*	
Dy_5Ga_3	$54,5 \pm 1,6$	$DyGa_4$	$53,4 \pm 1,6$	Dy_3Ga^*	39,2
		$YbGa_4$	$40,6 \pm 2,0$		

* – величины энтальпий получены экстраполяцией из хода кривых зависимостей энтальпии образования сплавов от состава.

тие. Увеличивается первый потенциал ионизации, электроотрицательность, уменьшается радиус атома [17]. Все это приводит к тому, что галлий уже в свободном состоянии резко отличается от алюминия. В узлах кристаллической решетки галлия содержатся молекулы Ga_2 , что обуславливает очень низкую температуру плавления $-302,78$ К (температура плавления алюминия 933 К). Основные свойства галлия выражены слабее, чем у алюминия.

Вследствие легкого перехода галлия в жидкое состояние взаимодействие его с РЗМ начинается при более низкой температуре -523 К, а для европия, самария и иттербия температуры начала взаимодействия с галлием лежат в интервале 453–460 К. На температуру взаимодействия оказывает значительное влияние дисперсность исходных металлов [2].

Для твердых сплавов РЗМ с галлием термодинамические характеристики получены не для всего ряда, что затрудняет построение различных зависимостей и часто не во всем интервале концентраций. Кроме того, для многих интерметаллических соединений термодинамические характеристики вообще не изучены, что связано с большой трудностью выделения их в чистом виде. Это – металлиды $LnGa_4$, $LnGa_6$. Более или менее достаточно полно изучены металлиды с конгруэнтной точкой плавления ($LnGa_3$). Достаточно полно изучены термодинамические характеристики металлидов $LnGa_3$ и $LnGa$. Исследование твердых сплавов в широком интервале концентраций металлов позволило построить зависимости энтальпий образования сплавов от состава. Эти зависимости для некоторых изученных систем приведены на рисунках 3–6.

Как видно из зависимостей, энтальпии образования имеют отрицательные значения и увеличиваются по мере приближения состава сплава к стехиометрическому составу интерметалличе-

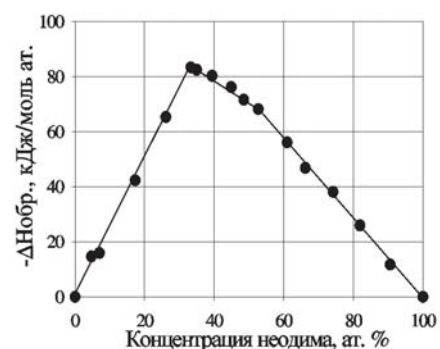


Рис. 3. Зависимость энтальпии образования сплавов неодима с галлием от состава при 298 К

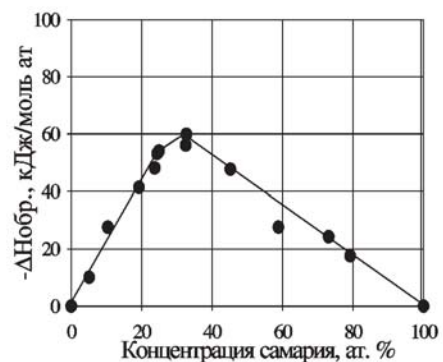


Рис. 4. Зависимость энтальпии образования сплавов самария с галлием от состава при 298 К

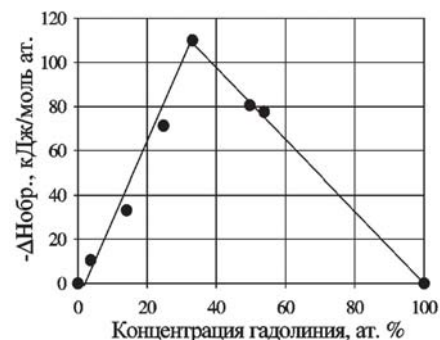


Рис. 5. Зависимость энтальпии образования сплавов гадолиния с галлием от состава при 298 К

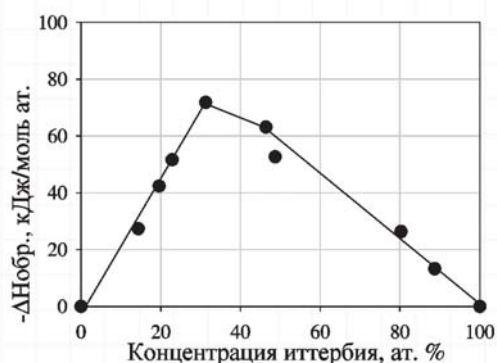


Рис. 6. Зависимость энтальпии образования сплавов иттербия с галлием от состава при 298 К

ского соединения. Наибольшую величину энтальпии образования имеют металлиды с конгруэнтной точкой плавления. Это металлиды LnGa_2 и LnGa . Эти же металлиды имеют и самые высокие температуры плавления в системах. Для них на кривых зависимостей от состава имеются перегибы. Металлиды с перитектическими точками плавления перегибов на кривых не имеют. Такие виды зависимостей энтальпий образования сплавов от состава приведены еще в работах Ю.М. Голутвина [18], М. Бивера [19], К. Вагнера [20]. Аналогичные зависимости были получены для систем лантана со свинцом [21], неодимом и висмутом [22], для систем галлия и индия со щелочными металлами [23].

Термодинамические свойства твердых фаз в бинарных металлических системах рассматривают в связи со структурой, природой связи и положением атомов компонентов в периодической системе элементов [24–27]. Изменение энтальпий образования металлидов РЗМ с галлием хорошо коррелирует с изменением энтальпий сублимации РЗМ (рис. 7). Из рисунка 7 хорошо видно, что с уменьшением энергии кристаллической решетки уменьшается энтальпия образования металлида.

Вид кривых зависимостей энтальпий образования сплавов от состава достаточно хорошо совпадает с видом диаграмм состояния. Наибольшую температуру плавления в системе имеет интерметаллическое соединение с максимальной энтальпией образования. Вид кривых зависимостей энтальпии образования от состава и диаграммы состояния системы иттербия с галлием приведен на рисунке 8.

Из хода кривых зависимостей энтальпий от состава можно оценить энтальпии образования интерметаллических соединений, образующихся по перитектическим реакциям. Так, нами были оценены энтальпии образования металлидов Ln_3Ga , Ln_3Ga_3 , LnGa_4 . Полученные значения

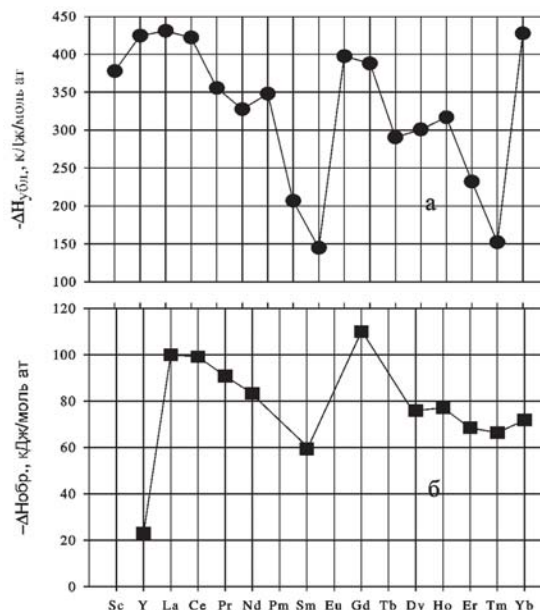


Рис. 7. Зависимость энтальпий сублимации РЗМ (а) и энтальпий образования LnGa_2 (б) по ряду РЗМ

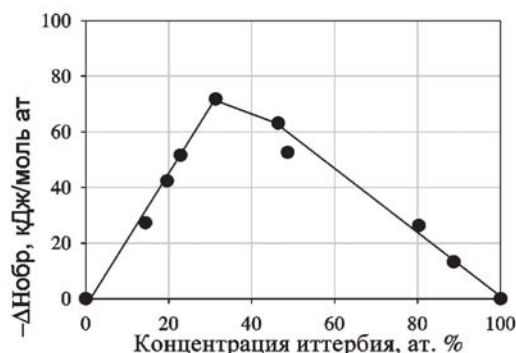
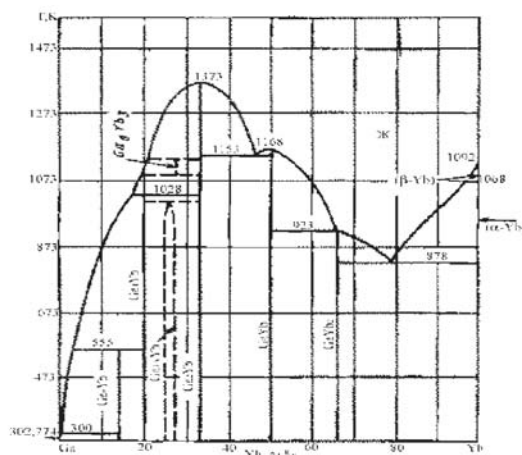


Рис. 8. Диаграмма состояния и зависимость энтальпии образования сплавов иттербия с галлием от состава при 298 К

величин энтальпий образования указанных металлидов приведены в таблице 2 и указаны звездочками.

Величины энтальпии образования металли-

дов полученные экстраполяцией из хода зависимости энтальпий образования от состава достаточно удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными. Так энтальпия образования металлида SmGa_3 полученная из экспериментальных данных равна $-54,0 \pm 0,8$ кДж/моль ат, а полученная экстраполяцией $-49,8$ кДж/моль ат.

Величина энтальпии образования соединений зависит от многих факторов, о которых указывалось выше, поэтому построение зависимости от какого-либо одного параметра часто не дает строгой зависимости. Изменение энтальпии образования металлидов LnGa_2 по ряду РЗМ, изменение разности радиусов и разности электроотрицательности РЗМ и галлия приведены на рисунках 9–10.

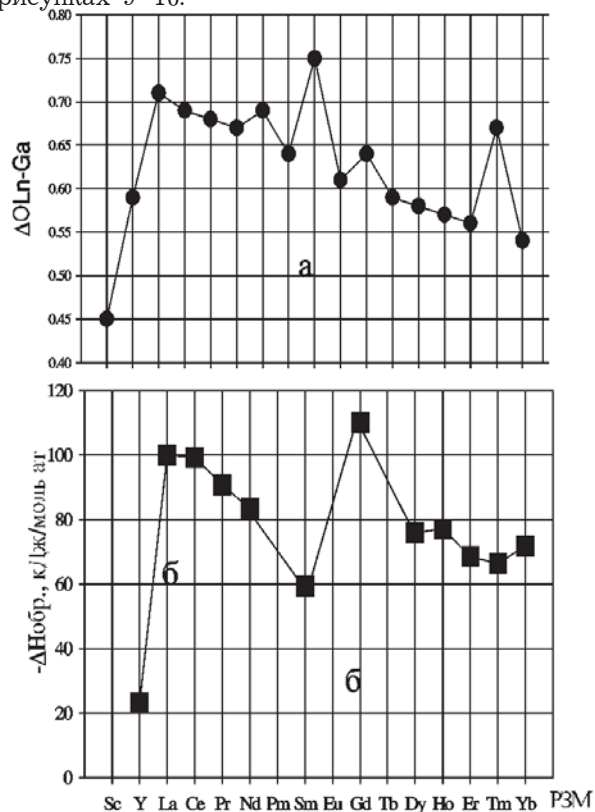


Рис. 9. Изменение разности электроотрицательностей РЗМ и галлия (а) и энтальпии образования LnGa_2 при 298 К (б) по ряду РЗМ

Достаточно хорошо коррелирует изменение энтальпии образования интерметаллических соединений LnGa_2 с изменением энергии сублимации РЗМ и суммарного спина 4f-электронов атомов РЗМ (рис. 11). С увеличением суммарного спина 4f-электронов до самария величина энтальпии образования уменьшается, затем возрастает у гадолиния, в структуре которого появляется d-электрон. Далее величина энталь-

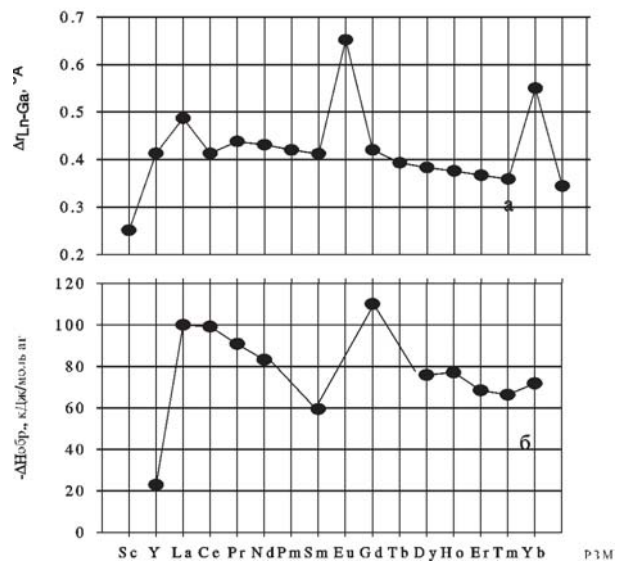


Рис. 10. Изменение разности радиусов РЗМ и галлия (а) и энтальпии образования LnGa_2 (б) по ряду РЗМ

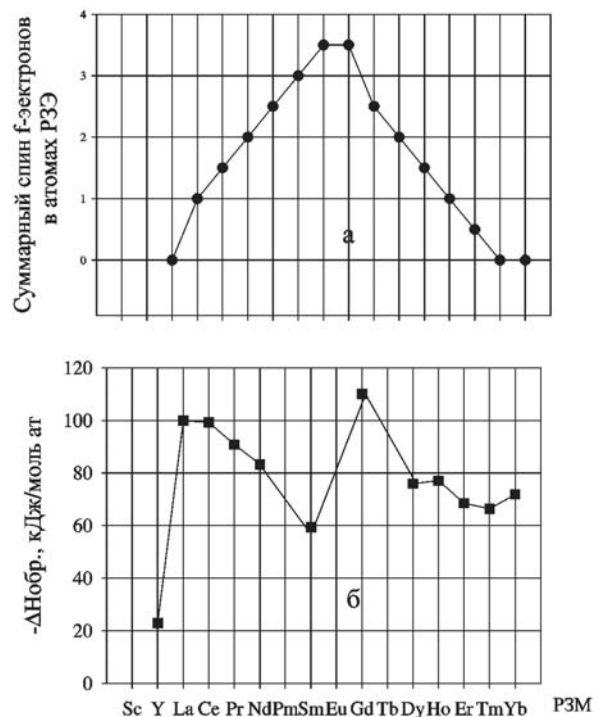


Рис. 11. Изменение суммарного спина f-электронов в атомах РЗМ (а) и энтальпий образования металлидов LnGa_2 (б) по ряду РЗМ

пии образования снова уменьшается к иттербию.

Энтальпии образования интерметаллических соединений РЗМ с галлием состава LnGa_2 и LnGa_3 уменьшаются по ряду от лантана к лютецию. Но это уменьшение не монотонно.

Энтальпии образования металлидов цериевой подгруппы уменьшаются от лантана к самарию. Затем резко увеличиваются у гадолиния и снова уменьшаются к лютецию поиттриевой подгруппе. Ход изменения нарушается для металлида гольмия, для которого наблюдается увеличение энтальпии образования. Видимо, это связано с уменьшением параметров кристаллической решетки этих металлидов гольмия по сравнению с диспрозием (параметр $a = 0,4192$ нм для HoGa_2 и $a = 0,4201$

нм для DyGa_2). Возможно, для систем с гольмием наблюдается проявление тетрад-эффекта [27]. Резкое уменьшение энтальпий образования металлидов LnGa_2 для тулия, иттербия и лютеция можно объяснить отличием кристаллической структуры их от кристаллических структур предшествующих РЗМ. Структурным типом TmGa_2 и LuGa_2 является KIn_2 , а структурным типом $\text{YbGa}_2 - \text{CaIn}_2$. Другие же металлиды этого ряда имеют структурный тип AlB_2 .

Литература

1. Yatsenko S.N., Semyannikov A.A., Semenov B.G. Phase diagrams of rare earth metals with gallium // J. Less-Common Metals. 1979. V. 64. №2.
2. Новоженев В.А. Металлохимия сплавов редкоземельных металлов с галлием // Известия АГУ. 1997. №1.
3. Баянов А.П. Энергетические эффекты взаимодействия редкоземельных металлов с элементами периодической системы: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Томск, 1975.
4. Новоженев В.А. Термохимия и некоторые свойства сплавов некоторых РЗМ цериевой группы с галлием: Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1976.
5. Серебренников В.В., Школьников Т.М., Новоженев В.А. Теплоты образования сплавов неодима с галлием // Известия АН СССР: Металлы. №6. 1972.
6. Новоженев В.А. Теплоты образования сплавов празеодима с галлием // Применение физико-химических методов исследования состава и свойств химических соединений. Барнаул, 1982.
7. Школьников Т.М., Серебренников В.В., Новоженев В.А. Теплоты образования сплавов самария с галлием // Реакционная способность веществ. Томск, 1979. Вып. 9.
8. Новоженев В.А., Клокова Н.А. Теплоты образования сплавов иттербия с галлием // Методы исследования в химии и химической технологии: Мат. науч.-практ. конф. Томск, 1986.
9. Новоженев В.А. Калориметрическое исследование сплавов церия с р-металлами III группы // Физико-химические методы исследования химических процессов. Барнаул, 1988.
10. Новоженев В.А. Металлохимия сплавов редкоземельных металлов с р-металлами III группы // Материалы Юбилейной научно-методической конференции. Барнаул, 1993.
11. Новоженев В.А. Физико-химические свойства сплавов РЗМ с р-металлами III группы // Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы: Мат. науч.-практ. конф., посвящ. 90-летию В.В. Серебренникова. Томск, 2001.
12. Merker P. Enthalpies of formation of some Ga -Y intermetallic compounds // Less-Common Metals. 1991. V. 169. №2.
13. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф., Термохимия. М., 1964. Ч. 1.
14. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М., 1966. Ч. 2.
15. Скуратов С.М. Калориметрия. М., 1997.
16. Новоженев В.А. Калориметрические методы исследования неорганических веществ. Барнаул, 1994.
17. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение РЗМ. М., 1975.
18. Голутвин Ю.М. Теплота образования и типы химической связи в неорганических кристаллах. М., 1962.
19. Робинсон П.М. Бивер М.П. Термодинамические свойства // Интерметаллические соединения. М., 1970.
20. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М., 1956.
21. Ferro R., Borsese A., Capelli R. Heat of formation of Lanthanum - Lead Alloys // Z. anorg. Allg. Chem. 1975. V. 413.
22. Borsese A., Capelli R., Delfino S., Ferro R. The heat of formation of neodim - bismuth alloys // Thermochim. Acta. 1974. V. 8.
23. Яценко С.П., Чунтонов К.А., Бушманов В.Д. Некоторые термохимические характеристики соединений Ga и In с щелочными металлами // Шестая Все-союзная конференция по калориметрии. Тбилиси, 1973.
24. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М., 1988.
25. Юм-Розери В. Введение в физическое металловедение. М., 1965.
26. Химия и периодическая таблица / Под ред. А. Сайго. М., 1982.
27. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М., 1990.