

УДК 536.53, 546.6.62, 546.663

Н.Е. Стручева, В.А. Новоженев

Исследование физико-химических свойств сплавов системы тербий-магний-алюминий

Ключевые слова: сплав, диаграмма состояния, тройное соединение, твердый раствор, калориметрия, энтальпия образования.

Key word: alloys, diagram Tb-Mg-Al, threefold compound, solid solution, method calorimetry, enthalpy formations.

Взаимодействие компонентов в системе тербий-магний-алюминий ранее исследовалось только лишь на предмет фазовых равновесий. В системе установлено образование тройного соединения $Tb_{0,4}Mg_{0,6}Al_2$ (структурный тип $MgZn_2$, пространственная группа $P6_3/mmc$) [1; 2].

Из бинарных систем, образующих изучаемую тройную, в настоящее время достаточно подробно изучена только диаграмма состояния **Al-Mg** [3]. Диаграммы Tb-Mg, Tb-Al рассмотрены частично [4–6]. Термодинамические свойства сплавов двойных систем Tb-Al, Al-Mg изучены в [7–10].

Целью настоящей работы было физико-химическое исследование тройных сплавов тербия с магнием и алюминием.

Для исследования использовали алюминий марки А99, тербий чистоты 99,95% и магний чистоты 99,78%. Сплавление металлов осуществляли в вакуумированных кварцевых ампулах ($\sim 10^{-2}$ Па) в муфельной печи при 770–1193 К в течение 10 ч. В равновесное состояние сплавы приводили путем гомогенизирующего отжига при 673 К в течение 240–400 ч.

Вследствие неинертности контейнера и некоторой сублимации магния проводили химический анализ сплавов на содержание исходных компонентов по известным методикам. Содержание алюминия после сплавления уменьшилось на 2–7 ат. %, а содержание магния – на 2–4 ат. %. Для дальнейшего исследования

состав сплавов принимали по данным химического анализа.

Идентификацию полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа на установке XRD-6000 с $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,54718$ нм). Идентификацию продуктов синтеза осуществляли двумя методами:

1) методом сравнения полученных экспериментальных результатов с данными картотеки JCPDS и оригинальных статей;

2) методом моделирования кристаллических структур с помощью программы *pow-1,0*.

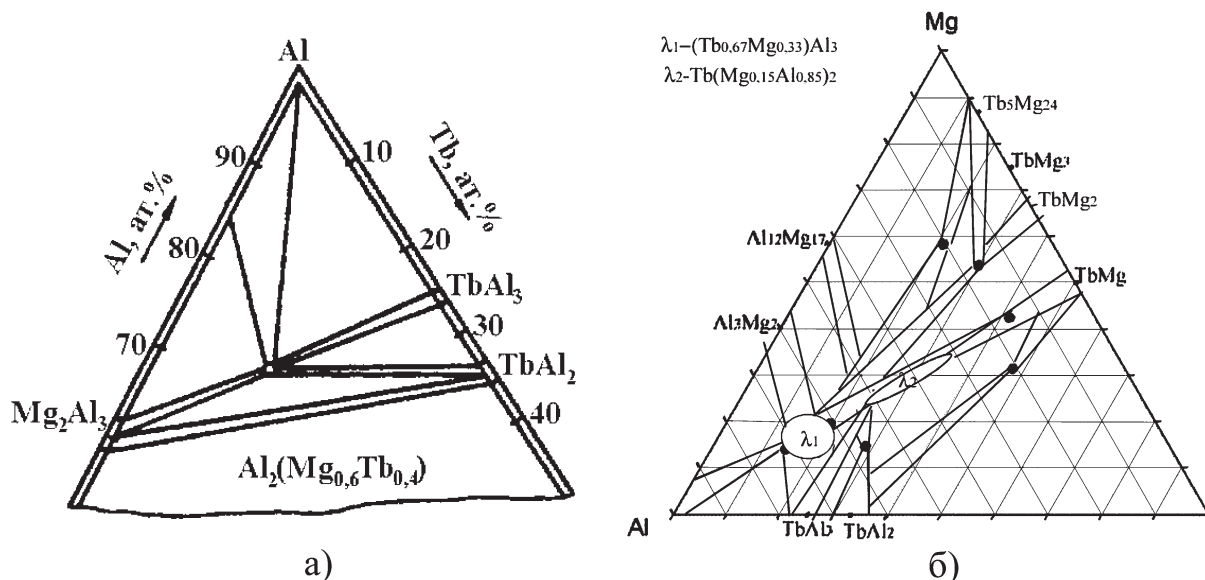
Детальное исследование тройных сплавов показало, что в них кроме бинарных соединений, обладающих более высокими абсолютными значениями энтальпий образования, образуются тройные соединения, твердые растворы и происходит стабилизация неустойчивых двойных фаз. Параметры решеток всех фаз, установленных в системе Tb-Mg-Al, приведены в таблице 1.

В области сплавов, содержащих до 26,0 ат. % тербия и магния, и отжиге около 240 ч обнаружена фаза, подобная фазе $TbAl_3$, находящаяся в равновесии с алюминиевым твердым раствором и бинарными соединениями $TbMg$, $TbMg_3$. Все рефлексы рентгенограмм этих сплавов идентифицируются на основе ромбоэдрической решетки соединения $TbAl_3$ (ст. тип $BaPb_3$, пространственная группа $R\bar{3}m$), в которой тербий и магний занимают следующие положения: $3(Tb+Mg) - 3(a): (0\ 0\ 0)$, $6(Tb, Mg) - 6(c): (0\ 0\ z)$, $z_{(Tb+Mg)} = 0,224$, а атомы алюминия: $9Al - 9(e): (1/2\ 0\ 0)$, $18Al - 18(h): (x\ \bar{x}\ z)$, $x_{Al} = 0,1815$, $z_{Al} = 0,1093$. При формировании модели мы предполагали, что магний занимает только одну систему эквивалентных позиций с кратностью, равной трем, что соответствует формуле

Таблица 1

Характеристика соединений, образующихся в системе Tb-Mg-Al

Соединение	Структурный тип	Пространственная группа	Периоды решетки, Å		
			a	b	c
Al_3Mg_2	Al_3Mg_2	Pm3m	28,239	-	-
Tb_3Al_2	Zr_3Al_2	$P4_3/mnm$	8,255	-	7,568
$TbAl_2$	$MgCu_2$	Fd3m	7,856	-	-
$TbAl_3$	$BaPb_3$	$R\bar{3}m$	6,175	-	21,180
$TbMg$	CsCl	Pm3m	3,778	-	-
$TbMg_2$	$MgZn_2$	$P6_3/mmc$	6,09	-	9,81
$TbMg_3$	BiF_3	Fm3m	7,32	-	-
$Tb_{0,4}Mg_{0,6}Al_2$	$MgZn_2$	$P6_3/mmc$	5,5359	-	8,9028



Изотермическое сечение диаграммы состояния Tb-Mg-Al при 673 К по данным работы [2] (а), дополненной нами (б)

($Tb_{0,67}Mg_{0,33}Al_3$ (λ_1)). Были рассчитаны параметры решетки: $a = 6,17 \text{ \AA}$, $c = 21,165 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Хорошая согласованность экспериментальных и рассчитанных интенсивностей подтвердила предположение о принадлежности структуры тройного соединения к типу $BaPb_3$.

По мере увеличения содержания тербия до 30,4 ат. % и магния до 30,2 ат. % в полученных образцах бинарные соединения $TbAl_2$, $TbAl_3$, $TbMg$, $TbMg_3$, Al_3Mg_2 находятся в равновесии с тройным $Tb_{0,4}Mg_{0,6}Al_2$.

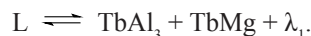
В аналогичных системах РЗМ-Mg-Al (РЗМ = La, Pr, Nd) [11–13] установлено образование твердых растворов. Однако в работах [1; 2] указано только наличие тройного соединения $Tb_{0,4}Mg_{0,6}Al_2$. Учитывая это обстоятельство, мы предположили, что в изучаемой системе также возможно образование твердых растворов на основе соединения $TbAl_2$. Для доказательства провели расчет кристаллической структуры твердого раствора, приняв за исходную структуру $MgCu_2$. Установлено, что тербий занимает позиции $8Tb - 8(a)$: (0 0 0), а магний и алюминий – $16(Al+Mg) - 16(d)$: (5/8 5/8 5/8). Предел растворимости магния в $TbAl_2$ не превышает 15 ат. %. Граничному составу твердого раствора отвечает формула $Tb(Mg_{0,15}Al_{0,85})_2$ (λ_2). Твердый раствор образует широкую область го-

могенности и находится в равновесии с двойными соединениями. Замена атомов алюминия на атомы магния закономерно повышает параметр решетки $a = 7,685 \div 8,7326 \text{ \AA}$.

По данным рентгенофазового анализа нами дополнена диаграмма состояния, приведенная в работе [2] (см. рисунок). На диаграммах состояния показаны области с различным числом фаз.

Термический анализ проводили на Q-дериватографе системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey фирмы MOM (Венгрия) с линейной скоростью нагрева 5 и 10 град/мин, ДТА=1/3. Тонко измельченные металлы и сплавы помещали в вакуумированные ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевые ампулы. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия, который также помещали в вакуумированную кварцевую ампулу.

В соответствии с данными ДТА в исследованной части системы **Tb-Mg-Al установлено, что термические эффекты при 953 К не зависят от состава и имеют место в интервале от 14,0 до 25,0 ат. % тербия, т.е. являются свидетельством невариантного равновесия эвтектического типа:**



Результаты термического анализа отожженных сплавов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты термического анализа отожженных сплавов в системе Tb-Mg-Al

№ п/п	Содержание, ат. %		Термические эффекты (нагрев), К
	Al	Tb	
1	33,94 ± 0,05	33,02 ± 0,03	493, 753, 883, 1033
2	49,75 ± 0,04	25,11 ± 0,05	873, 953, 1013, 1173, 1253, 1273
3	60,91 ± 0,03	20,22 ± 0,04	913, 953, 993, 1063, 1263
4	65,81 ± 0,05	17,06 ± 0,03	713, 823, 853, 953, 1073, 1253
5	72,08 ± 0,07	13,89 ± 0,06	693, 923, 953, 1263

Таблица 3

Термодинамические свойства сплавов РЗМ с магнием и алюминием при 298 К

Содержание Tb, ат. %	Содержание Mg, ат. %	Содержание Al, ат. %	$-\Delta H_f^0$, кДж/(моль атомов)
47,66 ± 0,02	31,22 ± 0,04	20,91 ± 0,03	103,0 ± 1,0
41,51 ± 0,08	42,23 ± 0,04	16,06 ± 0,07	66,7 ± 0,6
33,02 ± 0,03	33,01 ± 0,04	33,94 ± 0,05	97,9 ± 0,8
32,36 ± 0,04	32,19 ± 0,03	35,45 ± 0,04	83,6 ± 0,3
30,13 ± 0,02	53,34 ± 0,04	16,17 ± 0,07	76,4 ± 0,5
28,58 ± 0,02	14,63 ± 0,04	56,79 ± 0,03	69,0 ± 1,0
25,11 ± 0,05	25,14 ± 0,06	49,75 ± 0,04	95,2 ± 0,6
21,26 ± 0,07	58,03 ± 0,05	20,45 ± 0,06	85,9 ± 0,8
20,22 ± 0,04	13,03 ± 0,03	66,49 ± 0,02	56,9 ± 0,2
19,52 ± 0,02	19,54 ± 0,05	60,91 ± 0,03	94,9 ± 0,8
17,06 ± 0,03	17,11 ± 0,02	65,81 ± 0,05	80,1 ± 0,9
13,89 ± 0,06	14,02 ± 0,06	72,08 ± 0,07	75,8 ± 0,7

Таблица 4

Термодинамические свойства сплавов РЗМ с магнием и алюминием при 298 К

Система Tb-Al [8]		Система Tb-Mg		Система Mg-Al [10]	
Содержание Tb, ат. %	ΔH_f^0 , кДж/(моль ат)	Содержание Tb, ат. %	ΔH_f^0 , кДж/(моль ат)	Mg_xAl_y	ΔH_f^0 , кДж/(моль ат)
25,0 ± 0,1	30,8 ± 0,3	47,63 ± 0,03	64,8 ± 0,2	Mg_2Al_3	52,68
30,0 ± 0,3	50,0 ± 0,7	50,09 ± 0,04	68,6 ± 0,3	$Mg_{17}Al_{12}$	54,50
33,3 ± 0,3	61,6 ± 0,3	60,05 ± 0,02	51,9 ± 0,1	$Mg_{30}Al_{23}$	40,35
50,0 ± 0,1	50,8 ± 0,3	70,06 ± 0,05	44,5 ± 0,2	$Mg_{48}Al_{52}$	44,63

Установлено, что тройные соединения $Tb_{0,67}Mg_{0,33}Al_3$ и $Tb_{0,4}Mg_{0,6}Al_2$ образуются при длительном отжиге (не менее 250 ч) по перитектической реакции.

Определение энтальпий растворения проводили в жидкостном калориметре переменной температуры. Сплавы растворяли в 6 М растворе хлороводородной кислоты при 298 К в интервале до 75 ат. % Tb.

Сплавы хорошо растворимы в кислотах-неокислителях. Достаточно хорошая растворимость сплавов в хлороводородной кислоте позволила использовать это свойство для определения энтальпий растворения сплавов и чистых металлов. Концентрация хлороводородной кислоты 6 М была выбрана вследствие того, что соответствующая ей скорость растворения удовлетворяет требованиям калориметрических измерений [14]. Кроме того, при данной концентрации исключен гидролиз ионов трехвалентных тербия и алюминия. По полученным значениям энтальпий растворения сплавов и энтальпиям растворения чистых металлов по закону Гесса нами

были рассчитаны энтальпии образования сплавов. Энтальпии образования имеют большие отрицательные значения (таблица 3).

Сравнительный анализ полученных энтальпий образования сплавов тройной системы с энтальпиями образования сплавов бинарных систем, ограничивающих данную тройную (таблица 4), показал, что добавление третьего компонента значительно упрочняет сплавы.

В случае бинарных систем максимальные абсолютные значения энтальпий образования принадлежат наиболее термодинамически стабильным сплавам, содержащим 33,3 ат. % Tb в системе Tb-Al, 50,0 ат. % Tb в системе Tb-Mg и 41,38 ат. % Mg в системе Mg-Al. На диаграммах состояния этим составам отвечают соединения $TbAl_2$ (~ 1750 К), $TbMg$ (1173 К), $Mg_{17}Al_{12}$ (723 К). В изучаемой тройной системе минимальную энтальпию образования имеют сплавы с содержанием 47,66 ат. % Tb и 20,91 ат. % Al (-103 ± 1,0 кДж/(моль атомов)).

Библиографический список

1. Соколовская, Е.М. Взаимодействие интерметаллидов алюминия, магния и меди с диспрозием и тербием / Е.М. Соколовская, Т.П. Лобода, Е.Н. Зимина // VI совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Львов, 21–25 сентября 1992 г.) : тез. докл. – Львов, 1992.

2. Соколовская, Е.М. Образование и взаимодействие фаз в многокомпонентных металлических системах алюминия с участием d- и f-переходных металлов / Е.М. Соколовская, Е.Ф. Казакова, Т.П. Лобода // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1997. – №2.

3. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник / под ред. акад. Н.М. Лякишева. – М., 1996. – Т. 1.
4. Vucht, G.H.N. van. The Al-Tb system / G.H.N. van Vucht, K.H.J. Buschow // Philips Res. Rept. – 1964. – Vol. 19.
5. Дриц, М.Е. Структура и свойства сплавов алюминий-тербий / М.Е. Дриц, Э.С. Каданер, Н.И. Туркина, В.И. Кузьмина // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1978. – №3.
6. Дриц, М.Е. Диаграмма состояния и механические свойства сплавов Mg-Tb / М.Е. Дриц, Л.Л. Рохлин, Е.М. Падежнова, Л.С. Гузей // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1978. – №9.
7. Звиададзе, Г.Н. Термодинамика взаимодействия металлических расплавов в системе Tb-Al / Г.Н. Звиададзе, С.В. Емекеев, А.А. Петров // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1985. – №5.
8. Стручева, Н.Е. Термохимия сплавов РЗМ с алюминием / Н.Е. Стручева, В.А. Новоженков // Изв. АГУ. Серия: математика, информатика, физика, химия, география, биология. – 1998. – №4 (9).
9. Colinet, C. Molar enthalpies of formation of LnAl₂ compounds / C. Colinet, A. Pasturel, K.H.J. Buschow // J. Chem. Thermodyn. – 1985. – V. 17, №12.
10. Моисеев, Г.К. Термодинамические исследования в системе Al-Mg / Г.К. Моисеев, Е.В. Третьякова // Расплавы. – 2003. – №3.
11. Одинаев, Х.О. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Mg-La при 400 °С / Х.О. Одинаев, И.Н. Ганиев, В.В. Кинджтбало, А.Т. Тыванчук // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1988. – №2.
12. Одинаев, Х.О. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Mg-Nd при 673 К / Х.О. Одинаев, И.Н. Ганиев, В.В. Кинджтбало, А.Т. Тыванчук // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1988. – №4.
13. Одинаев, Х.О. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Mg-Pr при 673 К / **Х.О. Одинаев, И.Н. Ганиев, В.В. Кинджтбало** // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1988. – №5.
14. Колесов, В.П. Основы термохимии / В.П. Колесов. – М., 1996.