

УДК 546.65

*А.В. Новоженев, Н.Е. Стручева, В.А. Новоженев***Формирование наноструктурных и интерметаллидных фаз в сплавах редкоземельных металлов (РЗМ) с Зр-металлами***A.V. Novozhenov, N.E. Strucheva, V.A. Novozhenov***Formation of the Nanostructure's and Intermetallic Phases in the Rare-Earth and 3p-Metals Alloys Systems**

Исследовано формирование наноструктурных и интерметаллидных фаз в сплавах систем редкоземельных металлов с Зр-металлами. Показано влияние атомных факторов металлов на состав наноструктур и интерметаллических соединений в системах РЗМ–Зр-металл.

Ключевые слова: наноструктурные и интерметаллические фазы, редкоземельные металлы.

Диаграммы состояния с Зр-металлами существуют практически для всех членов ряда редкоземельных металлов. Несколько слабее исследованы диаграммы состояния РЗМ с алюминием, для которого не построена такая диаграмма с лютецием, имеются только участки диаграмм состояния алюминия с самарием, тербием и тулием. Методы построения рассматриваемых диаграмм и состав фаз в системах достаточно хорошо описаны как в оригинальных работах, так и в обзорах, посвященных редкоземельным металлам и их сплавам с Зр-металлами [1; 2]. В системах обнаружено от 4 до 7 интерметаллических соединений, которые имеют температуры плавления или перитектического распада выше температур плавления исходных металлов. Со стороны Зр-металла эвтектики сдвинуты к температуре плавления Зр-металла.

Как видно из таблиц 1–4, наблюдается значительное различие состава интерметаллических соединений в системах РЗМ с Зр-металлами. Для систем РЗМ с алюминием и галлием характерно образование металлидов состава LnX_2 с конгруэнтной точкой плавления, за исключением ErGa_2 и LuGa_2 , которые испытывают перитектический распад при 1553 и 1443 К соответственно. В системах индия и таллия с РЗМ такие соединения практически отсутствуют. Только для лантана, европия, эрбия и иттербия установлено существование металлидов LaIn_2 , EuIn_2 , ErIn_2 , YbIn_2 , имеющих конгруэнтные точки плавления. Для систем таллия с РЗМ известен только один металлид – EuTl_2 , претерпевающий распад по эвтектоидной реакции при 850 К.

Интерметаллические соединения состава LnX_3 известны для всех систем РЗМ с Зр-металлами. Но для систем алюминий–РЗМ такие металлиды имеют инконгруэнтные точки плавления. В системах

Formation of the nanostructure's and intermetallic phases are investigated in the rare-earth and 3p-metals alloys systems. Influence of atomic factors on the composition of the nanostructures and intermetallic compounds in the rare-earth systems is shown.

Key words: nanostructure's and intermetallic phases, rare-earth.

РЗМ–галлий металлиды LnGa_3 достоверно установлены для систем с галлием редкоземельных металлов иттриевой подгруппы. Для систем с галлием РЗМ цериевой подгруппы существование соединений такого состава предсказано в работе [3], они описаны в наших работах [4]. Все металлиды LnGa_3 имеют инконгруэнтные точки плавления, за исключением TbGa_3 с конгруэнтной точкой плавления. В системах индия с РЗМ для всех металлидов LnIn_3 характерны конгруэнтные точки плавления, за исключением ScIn_3 и YbIn_3 с инконгруэнтными точками плавления.

В системах таллия металлиды LnTl_3 РЗМ цериевой подгруппы имеют конгруэнтные точки плавления. Для LnTl_3 иттриевой подгруппы характерны инконгруэнтные точки плавления. Только GdTl_3 и TbTl_3 имеют конгруэнтные температуры плавления.

Интерметаллические соединения эквиатомного состава LnX установлены для всех систем РЗМ–Зр-металл. Практически для всех них характерны конгруэнтные температуры плавления, за исключением YAl , LaAl , CeAl , ScGa , LaGa , CeGa , HoGa , YbGa , ScIn , YIn , TmIn , LuIn . Для систем таллия с РЗМ металлиды эквиатомного состава от лантана до диспрозия имеют конгруэнтные точки плавления. Металлиды LnTl от гольмия до лютеция, за исключением YbTl , с инконгруэнтными точками плавления.

Металлиды состава Ln_3X_3 отсутствуют в системах алюминия с РЗМ. В системах других Зр-металлов соединения такого состава установлены для всех РЗМ, кроме систем европия и иттербия с индием и таллием. Металлиды Ln_3Ga_3 имеют инконгруэнтные температуры плавления, за исключением Sc_3Ga_3 , Er_3Ga_3 , Tm_3Ga_3 и Lu_3Ga_3 с конгруэнтными точками плавления. Для систем индия и таллия с РЗМ большинство металлидов такого состава имеют конгруэнтные точки

Таблица 1

Интерметаллические соединения РЗМХ₂ с Зр-металлами

Металлид	T _{пл.} К	Металлид	T _{пл.} К	Металлид	T _{пл.} К	Металлид	T _{пл.} К
ScAl ₂	1693	ScGa ₂	1413	ScIn ₂	нет	ScTl ₂	нет
YAl ₂	1758	YGa ₂	1623	YIn ₂	нет	YTl ₂	нет
LaAl ₂	1678	LaGa ₂	1723	LaIn ₂	1426	LaTl ₂	нет
CeAl ₂	1753	CeGa ₂	1733	CeIn ₂ *	нет	CeTl ₂	нет
PrAl ₂	1753	PrGa ₂	1743	PrIn ₂	нет	PrTl ₂	нет
NdAl ₂	1733	NdGa ₂	1728 1761	NdIn ₂	нет	NdTl ₂	нет
SmAl ₂	1773	SmGa ₂	1663	SmIn ₂	нет	SmTl ₂	нет
EuAl ₂	1573	EuGa ₂	1303	EuIn ₂	1245	EuTl ₂ **	850
GdAl ₂	1798	GdGa ₂	1673	GdIn ₂	нет	GdTl ₂	нет
TbAl ₂	He изуч.	TbGa ₂	1653	TbIn ₂	нет	TbTl ₂	нет
DyAl ₂	1753	DyGa ₂	1603	DyIn ₂	нет	DyTl ₂	нет
HoAl ₂	1803	HoGa ₂	1543	HoIn ₂	нет	HoTl ₂	нет
ErAl ₂	1728	ErGa ₂ *	1553	ErIn ₂	1360	ErTl ₂	нет
TmAl ₂	He уст.	TmGa ₂	1513	TmIn ₂	нет	TmTl ₂	нет
YbAl ₂	1633	YbGa ₂	1393 1373	YbIn ₂	1163	YbTl ₂	нет
LuAl ₂	He уст.	LuGa ₂ *	1443	LuIn ₂	нет	LuTl ₂	нет

Примечание: * – распад по перитектической реакции; ** – распад по эвтектической реакции.

Таблица 2

Интерметаллические соединения РЗМХ с Зр-металлами

Металлид	T _{пл.} К	Металлид	T _{пл.} К	Металлид	T _{пл.} К	Металлид	T _{пл.} К
ScAl	1573	ScGa*	1363	ScIn*	1393	ScTl	~1673
YAl*	1403	Yga	1658	YIn*	1493	YTl*	1493
LaAl*	1146	LaGa*	1283	LaIn	1398	LaTl	1333
CeAl*	1118	CeGa*	1228	CeIn	1410	CeTl	1483
PrAl	1178	PrGa	1288	PrIn	1459	PrTl	1533
NdAl	1213	NdGa	1203 1363	NdIn	1393 1503	NdTl	1533
SmAl	He уст.	SmGa	1378	SmIn	1503	SmTl	1493
EuAl	~1200	EuGa	923	EuIn	1188	EuTl	1300
GdAl	1348	GdGa	1473	GdIn	1533	GdTl	1545
TbAl	He уст.	TbGa	1483	TbIn	1533	TbTl	1573
DyAl	1376	DyGa	1553	DyIn	1533	DyTl	1560
HoAl	1388	HoGa*	1533	HoIn	1543	HoTl*	1480
ErAl	1338	ErGa	1613	ErIn	1490	ErTl*	1480
TmAl	He уст.	TmGa	1593	TmIn*	1483	TmTl*	1455
YbAl	He уст.	YbGa*	1163	YbIn	1340	YbTl	1400
		YbGa	1163				
LuAl	He уст.	LuGa	1623	LuIn*	1353	LuTl*	1320

Примечание: * – металлиды распадаются по перитектическим реакциям.

Таблица 3

Интерметаллические соединения $R_3M_5X_3$ с 3p-металлами

Металлид	$T_{пл.}$ К	Металлид	$T_{пл.}$ К	Металлид	$T_{пл.}$ К	Металлид	$T_{пл.}$ К
Sc_5Al_3	нет	Sc_5Ga_3	1703	$Sc_5In_3^*$	1693	Sc_5Tl_3	-
Y_5Al_3	нет	$Y_5Ga_3^*$	1568	Y_5In_3	1613	Y_5Tl_3	1713
La_5Al_3	нет	$La_5Ga_3^*$	1098	La_5In_3	нет	$La_5Tl_3^*$	1223
Ce_5Al_3	нет	$Ce_5Ga_3^*$	1103	Ce_5In_3	нет	$Ce_5Tl_3^*$	1313
Pr_5Al_3	нет	$Pr_5Ga_3^*$	1128	Pr_5In_3	нет	$Pr_5Tl_3^*$	1293
Nd_5Al_3	нет	$Nd_5Ga_3^*$	1163	Nd_5In_3	нет	$Nd_5Tl_3^*$	1318
Sm_5Al_3	нет	$Sm_5Ga_3^*$	1243	Sm_5In_3	нет	$Sm_5Tl_3^*$	1333
Eu_5Al_3	нет	$Eu_5Ga_3^*$	880	Eu_5In_3	нет	Eu_5Tl_3	нет
Gd_5Al_3	нет	$Gd_5Ga_3^*$	1373	$Gd_5In_3^*$	1440	$Gd_5Tl_3^*$	1480
Tb_5Al_3	нет	$Tb_5Ga_3^*$	1403	$Tb_5In_3^*$	1460	Tb_5Tl_3	1545
Dy_5Al_3	нет	$Dy_5Ga_3^*$	1483	$Dy_5In_3^*$	1590	Dy_5Tl_3 $Dy_5Tl_3^*$	1600 1473
Ho_5Al_3	нет	$Ho_5Ga_3^*$	1503	$Ho_5In_3^*$	1523	Ho_5Tl_3	1645
Er_5Al_3	нет	Er_5Ga_3	1593	Er_5In_3	1540	Er_5Tl_3	1700
Tm_5Al_3	нет	Tm_5Ga_3	1613	Tm_5In_3	1543	Tm_5Tl_3	1680
Yb_5Al_3	нет	$Yb_5Ga_3^*$	953 923	Yb_5In_3	нет	Yb_5Tl_3	нет
Lu_5Al_3	нет	Lu_5Ga_3	1693	Lu_5In_3	1560	Lu_5Tl_3	1720

Примечание: * – металлиды распадаются по перитектическим реакциям.

Таблица 4

Интерметаллические соединения R_3MX_3 с 3p-металлами

Металлид	$T_{пл.}$ К	Металлид	$T_{пл.}$ К	Металлид	$T_{пл.}$ К	Металлид	$T_{пл.}$ К
$ScAl_3^*$	1573	$ScGa_3^*$	1303	$ScIn_3^*$	1183	$ScTl_3$	нет
YAl_3^*	1253	YGa_3	нет	YIn_3	1383	YTl_3^*	1153
$LaAl_3^*$	1363	$LaGa_3^*$	>700	$LaIn_3$	1413	$LaTl_3$	1493
$CeAl_3^*$	1408	$CeGa_3^*$	>700	$CeIn_3$	1450	$CeTl_3$	1333
$PrAl_3^*$	1348	$PrGa_3^*$	>700	$PrIn_3$	1486	$PrTl_3$	1338
$NdAl_3^*$	1478	$NdGa_3^*$	>700	$NdIn_3$	1493	$NdTl_3$	1338
$SmAl_3^*$	1393	$SmGa_3$	нет	$SmIn_3$	1493	$SmTl_3$	1145
$EuAl_3$	нет	$EuGa_3$	нет	$EuIn_3$	нет	$EuTl_3$	870
$GdAl_3^*$	1398	$GdGa_3^*$	>900	$GdIn_3$	1443	$GdTl_3$	1263
$TbAl_3^*$	He уст.	$TbGa_3$	1283	$TbIn_3$	1413	$TbTl_3$	1213
$DyAl_3^*$	1380	$DyGa_3^*$	1073	$DyIn_3$	1423	$DyTl_3^*$	1180
$HoAl_3^*$	1360	$HoGa_3^*$	1143	$HoIn_3$	1383	$HoTl_3^*$	1150
$ErAl_3^*$	1343	$ErGa_3^*$	1233	$ErIn_3$	1365	$ErTl_3^*$	1124
$TmAl_3^*$	He уст.	$TmGa_3^*$	1233	$TmIn_3$	1373	$TmTl_3^*$	1070
$YbAl_3^*$	1253	$YbGa_3$	1028	$YbIn_3^*$	903	$YbTl_3^*$	850
$LuAl_3$	He уст.	$LuGa_3^*$	1203	$LuIn_3$	1233	$LuTl_3^*$	910

Примечание: * – металлиды распадаются по перитектическим реакциям.

плавления. Но если для систем индия металлиды Ln_5In_3 с инконгруэнтными точками плавления располагаются в ряду иттриевой подгруппы: от гадолиния до гольмия, то в системах таллия металлиды Ln_5Tl_3 с инконгруэнтными температурами плавления находятся преимущественно в цериевой подгруппе.

Из РЗМ иттриевой подгруппы только Gd_5Tl_3 и Dy_5Tl_3 претерпевают перитектический распад.

Из интерметаллических соединений иного состава известны металлиды Ln_3Al_{11} , которые установлены только для систем лантана, церия, празеодима и неодима с алюминием. В системах других 3p-

металлов металлиды с РЗМ аналогичного состава отсутствуют.

Из металлидов, богатых редкоземельным металлом, в системах установлены соединения составов Ln_2X и Ln_3X . Металлиды Ln_2X существуют для 11 систем с алюминием и 5 систем РЗМ–галлий. Но они установлены практически для всех систем РЗМ–индий и РЗМ–таллий. Металлиды состава Ln_3X образуются в системах РЗМ–Зр-металлы только для РЗМ цериевой подгруппы.

Таким образом, во всех системах РЗМ–Зр-металлы присутствуют металлиды эквиатомного состава (LnX) и состава LnX_3 . В большей части систем РЗМ с галлием, индием и таллием образуются металлиды состава Ln_3X_3 , которых нет в системах с алюминием.

Диаграммы состояния РЗМ с Зр-металлами имеют большое сходство, но есть и достаточное количество различий, которые связаны с характеристиками как РЗ металлов, так и Зр-металлов. Свойства РЗМ по ряду изменяются не монотонно, как и свойства Зр-металлов по группе вследствие изменения электронных оболочек атомов. Появление в электронных структурах атомов галлия и таллия кайносимметричных 3d-орбиталей и 4f-орбиталей оказывает существенное влияние на физико-химические свойства металлов. По многим свойствам галлий находится ближе к алюминию, таллий – к индию. Большое значение при взаимодействии металлов имеет кристаллическое строение компонентов при плавлении и после плавления.

Металлический алюминий вследствие коллективизации валентных $3s^2 3p^1$ электронов и перекрывания сферических $3s^2$ -оболочек имеет вплоть до температуры плавления (933,5 К) ГЦК плотную структуру. После плавления у алюминия должен сохраняться ближний порядок, соответствующий ГЦК структуре. Это подтверждается рентгенографическими, электронографическими и нейтронографическими исследованиями [5; 6]: алюминий до температуры 1073–1173 К сохраняет наноструктуру ГЦК. Выше этих температур наблюдается постепенный переход к наноструктуре ОЦК и затем в неупорядоченное строение. Координационное число алюминия после плавления лежит в пределах 10,8–2,88, и расстояние между атомами $d = 2,88 \text{ \AA}$. Вследствие расщепления p^6 -оболочек алюминий может образовывать с РЗМ интерметаллические соединения типа CsCl. И такие соединения характерны для систем Sc, β -Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd.

Внешняя валентная оболочка галлия имеет строение $4s^2 4p^1$. Вследствие sp^2 -гибридизации и образования трех ковалентных связей каждым атомом галлия имеется слоистая ромбическая ковалентно-металлическая кристаллическая структура, построенная из гексагональных сеток и характеризующаяся металлической проводимостью. При плавлении ковалентные связи разрушаются, и три валентных электрона коллективизируются. Перекрывание $3s^2$ -электронов приводит

к плотнейшей упаковке атомов галлия в жидком состоянии. При этом объем уменьшается на 3,2%. Из-за того, что галлий имеет на предвнешнем уровне $3d^{10}$ -подуровень, он не образует с РЗМ интерметаллических соединений с ОЦК структурой типа CsCl, а соединения такого состава обладают кристаллической структурой типа CгВ. Дифракционные исследования показали, что у жидкого галлия плотноупакованная ГЦК структура, которая при дальнейшем нагревании переходит в ОЦК структуру. Координационное число в структуре жидкого галлия равно 11,0, расстояние между атомами $d = 2,77 \text{ \AA}$.

Индий – элемент пятого периода и имеет $5s^2 5p^1$ -валентные электроны. Вследствие перекрывания $5s^2$ -электронов и коллективизации $5p^1$ -электронов индий образует гранецентрированную тетрагональную структуру, которая близка к плотной кубической структуре. Как показывают экспериментальные исследования жидкого индия, при плавлении (429,8 К) [7] не происходит расщепление $4d^{10}$ -подуровня и сохраняется гранецентрированная тетрагональная структура. При 443 К жидкий индий имеет КЧ = 10,7, которое при нагревании до 553 К увеличивается до 11,7. Это соответствует уменьшению тетрагональности (КЧ=4+8) и постепенному переходу в жидкую ГЦК структуру. Расстояние между атомами индия $d = 3,30 \text{ \AA}$. При нагреве до 773–923 К координационное число уменьшается до 8–9,4. Это указывает на возможность структурного перехода наноструктур ближнего порядка в жидком индии из ГЦК в ОЦК. В результате этого индий образует с РЗМ интерметаллические соединения типов CsCl и AuCu_3 , большинство из которых имеют конгруэнтные точки плавления.

Электронная конфигурация таллия отличается от конфигураций его соседей по подгруппе наличием сверхструктуры инертного газа аргона $4f$ -подуровня: $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$. Вследствие коллективизации трех валентных электронов и перекрывания $6s^2$ -оболочек таллий обладает до температуры 507 К ПГ структурой. Выше температуры плавления в связи с расщеплением и перекрыванием $5d^6$ -подоболочки (t_{2g} -подуровень) эта структура переходит в ОЦК β -модификацию, которая устойчива до температуры плавления (577 К). Жидкий таллий имеет междуатомное расстояние $d = 3,30 \text{ \AA}$, что близко к $d = 3,35 \text{ \AA}$, соответствующему ОЦК β -таллия. Координационное число жидкого таллия 10,0–11,5. Это приводит к тому, что для таллия, как и для индия, характерно образование с РЗМ металлидов со структурными типами CsCl и AuCu_3 .

У редкоземельных металлов электронные конфигурации $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Вследствие коллективизации трех электронов ($5d^1 6s^2$) и перекрытия $5p^6$ -оболочек они имеют высокотемпературные ОЦК-модификации γ -La, δ -Ce, β -Pr, β -Nd, β -Pm, β -Sm, β -Eu, β -Gd, β -Tb, β -Dy, β -Yb и т.д. Экспериментальные исследования показывают, что у

гольмия, эрбия, тулия и лютеция ПГ структура сохраняется до температуры плавления. В работе [5] прогнозируется, что эти металлы перед плавлением приобретают структуру ОЦК. После плавления все РЗМ должны иметь ОЦК наноструктуру.

В соответствии с нашими исследованиями температур начала реакций РЗМ с Зр-металлами взаимодействие металлов начинается при температуре плавления (с алюминием) или при температурах на

100–200° выше температуры плавления Зр-металла. Это приводит к тому, что РЗМ сохраняют структуру при взаимодействии, а Зр-металлы изменяют кристаллические решетки и наноструктурные группировки ближнего порядка при плавлении и нагревании до температуры взаимодействия. Вследствие того что наноструктуры различны для ряда Зр-металлов, отличаются и составы интерметаллических соединений, что наблюдается на диаграммах состояния.

Библиографический список

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник / под ред. Н.М. Лякишева. – М., 1999. – Т. 3, кн. 1.
2. Новоженев В.А. Металлохимия сплавов редкоземельных металлов с Зр-металлами. – Барнаул, 2003.
3. Савицкий Е.М., Грибуля В.Б. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ. – М., 1977.
4. Новоженев В.А. Термохимия и некоторые свойства сплавов редкоземельных металлов цериевой группы с галлием и индием : дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1976.
5. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – М., 1980.
6. Хрущев Б.И. Структура жидких металлов. – Ташкент, 1970.
7. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. – М., 1988.