

УДК 536.722

*В.А. Новоженев, Н.Е. Стручева***Исследование влияния атомных факторов на величины энтальпий образования интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с галлием***V.A. Novozhenov, N.E. Strucheva***The Influence of Nuclear Factors on the Formation Enthalpies of the Intermetallic Compounds of Rare-Earth Metals (REM) with Gallium**

Исследовано влияние атомных факторов на величины энтальпий образования интерметаллических соединений редкоземельных металлов с галлием. Построены графики зависимости энтальпии образования металлидов  $\text{LnGa}_n$  (где  $n = 1, 2, 3$ ) от разности радиусов и электроотрицательностей РЗМ с галлием.

**Ключевые слова:** атомный фактор, интерметаллические соединения, сплавы РЗМ с галлием, энтальпия образования.

Сплавы редкоземельных металлов (РЗМ) находят широкое практическое применение. Это возможно благодаря значительному превосходству в диапазоне изменения свойств сплавов по сравнению с чистыми металлами. При этом для получения различных материалов РЗМ могут выступать в качестве как легирующих, так и основных компонентов. Добавки РЗМ позволяют повысить прочностные характеристики материалов, увеличить диапазон температур их использования, придать материалам набор новых свойств. Все это в полной мере относится к сплавам РЗМ с галлием. Например, интерметаллические соединения РЗМ с галлием имеют температуры плавления значительно более высокие, чем температуры плавления большинства исходных металлов.

При взаимодействии металлов могут образоваться эвтектики, твердые растворы и интерметаллические соединения (ИМС). Системы РЗМ – галлий характеризуются существованием твердых растворов в узкой области концентраций и образованием большого количества ИМС различного состава. Термодинамические свойства для сплавов системы РЗМ – галлий имеются во многих работах [1–23], однако они получены преимущественно для разбавленных и гетерогенных расплавов. Термодинамические характеристики твердых сплавов и ИМС РЗМ с галлием, особенно при 298 К, в литературе описаны недостаточно.

**Определение энтальпии образования сплавов редкоземельных металлов с галлием**

Твердые сплавы РЗМ с галлием были исследованы методом калориметрии растворения в 6 М хлороводо-

The work studies the influence of nuclear factors on the formation enthalpies of the inter-metallic compounds of rare-earth metals with gallium. The dependency of enthalpies of metallic  $\text{LnGa}_n$  (where  $n = 1, 2, 3$ ) formation on a difference of radiuses and electro-negativity of rare-earth metals (REM) with gallium are illustrated in diagrams.

**Key words:** the nuclear factor, inter-metallic compound, alloys of REM with gallium, formation enthalpy.

родной кислоте при 298 К [19]. Такая концентрация кислоты удовлетворяет требованиям проведения калориметрического опыта по скорости растворения сплавов и практически подавляет гидролиз ионов металлов, образующихся при растворении сплавов и металлидов. Для определения энтальпий растворения сплавов был использован жидкостный калориметр переменной температуры [20].

Энтальпии образования рассчитаны по закону Гесса из энтальпий растворения сплавов и чистых металлов. Расчет энтальпий растворения и образования вели на 1 (моль атомов) сплава. Энтальпии образования ИМС в системе РЗМ – галлий представлены в таблице 1. На рисунках 1 и 2 показан вид поверхностей зависимости энтальпии образования ИМС РЗМ с галлием от разности радиусов атомов ( $\Delta r_{\text{Ln-Ga}} \times 100, \text{ \AA}$ ) и разности электроотрицательностей атомов ( $\Delta \chi_{\text{Ln-Ga}} \times 100$ ). Нулевые значения энтальпии образования на рисунках 1 и 2 означают, что данных для этих ИМС нет. Значения энтальпии образования показаны кривыми  $-\Delta H_f^\circ$ , где  $-\Delta H_f^\circ$  (1) – для  $\text{LnGa}$ ,  $-\Delta H_f^\circ$  (2) – для  $\text{LnGa}_2$ ,  $-\Delta H_f^\circ$  (3) – для  $\text{LnGa}_3$ .

**Обсуждение результатов**

Изменение хода кривых на рисунках 1 и 2 можно объяснить различием в электронном строении атомов РЗМ. РЗМ имеют электронные конфигурации  $4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ . Вследствие коллективизации трех электронов ( $5d^1 6s^2$ ) и перекрытия  $5p^6$ -оболочек они образуют высокотемпературные ОЦК-модификации ближнего порядка. Однако электронные конфигурации лантана, гадолиния и лютеция отличаются

от таковых остальных лантаноидов (с постепенным заполнением 4f-подуровня) наличием одного электрона на 5d-подуровне. Для лантана, гадолиния и лютеция это выражается появлением различного рода экстремумов на кривых зависимости термодинамических характеристик от разных факторов

(рис. 1, 2). Увеличение суммарного спина 4f-электронов в ряду La–Sm приводит к уменьшению энтальпии образования для LnGa<sub>2</sub>. Возникновение d-электрона у гадолиния сказывается увеличением энтальпии образования, которая затем снова уменьшается в ряду от GdGa<sub>2</sub> до YbGa<sub>2</sub>.

Таблица 1

Энтальпии образования интерметаллических соединений редкоземельных металлов с галлием при 298 К, разности радиусов атомов ( $\Delta r_{Ln-Ga} \times 100$ ) и разности электроотрицательностей атомов ( $\Delta \chi_{Ln-Ga} \times 100$ )

РЗМ	$-\Delta H_f^\circ$ , кДж/(моль атом)			$\Delta \chi \times 100$	$\Delta r \times 100$ , Å
	LnGa	LnGa <sub>2</sub>	LnGa <sub>3</sub>		
Sc	-	-	-	62	25,1
Y	35,5 ± 0,0	23,0 ± 0,0	-	71	41,3
La	84,1 ± 2,1	100,0 ± 0,7	74,5 ± 1,2	74	48,7
Ce	92,0 ± 2,1	99,2 ± 1,7	72,0 ± 1,7	76	43,0
Pr	85,8 ± 0,0	90,8 ± 1,3	68,2 ± 2,1	75	43,8
Nd	73,2 ± 1,7	83,3 ± 1,7	64,4 ± 0,8	75	43,1
Pm	-	-	-	75	42,0
Sm	47,7 ± 1,2	59,4 ± 1,2	54,0 ± 0,8	75	41,2
Eu	-	-	-	81	65,2
Gd	80,6 ± 2,5	110,0 ± 2,5	71,2 ± 1,2	71	41,2
Tb	52,6 ± 1,8	62,66 ± 2,5	50,8 ± 1,5	72	39,3
Dy	62,6 ± 2,0	75,9 ± 2,2	56,9 ± 1,7	72	38,3
Ho	69,8 ± 0,0	72,1 ± 2,1	63,1 ± 2,0	72	37,6
Er	69,8 ± 0,0	68,5 ± 2,2	61,1 ± 1,2	71	36,7
Tm	-	66,4 ± 2,1	56,2 ± 1,3	71	35,6
Yb	52,4 ± 2,1	71,8 ± 1,4	48,6 ± 2,0	76	55,0
Lu	-	-	41,0 ± 1,4	68	34,4

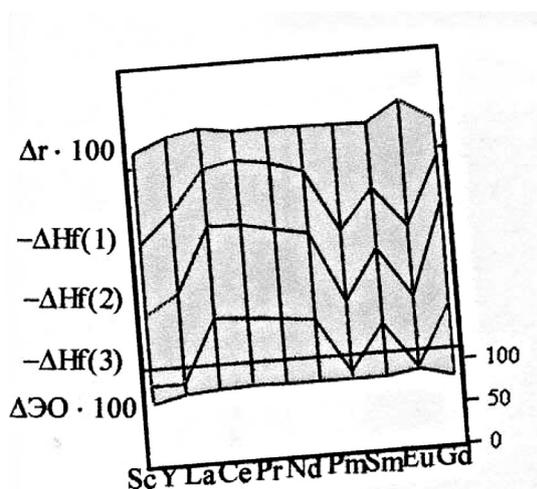


Рис. 1. Вид поверхностей зависимости энтальпии образования металллов РЗМ (где РЗМ = Sc, Y, La, подгруппа церия) с галлием от разности радиусов атомов ( $\Delta r_{Ln-Ga} \times 100$ ) и разности электроотрицательностей атомов ( $\Delta \chi_{Ln-Ga} \times 100$ ) (значения энтальпии образования показаны кривыми  $-\Delta H_f$ , где  $-\Delta H_f$  (1) – для LnGa,  $-\Delta H_f$  (2) – для LnGa<sub>2</sub>,  $-\Delta H_f$  (3) – для LnGa<sub>3</sub>)

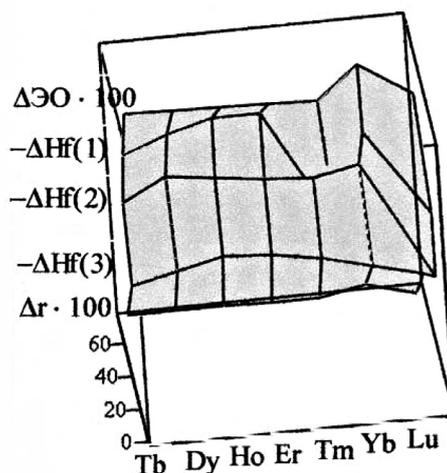


Рис. 2. Вид поверхностей зависимости энтальпии образования металллов РЗМ (где РЗМ = подгруппа иттрия) с галлием от разности радиусов атомов ( $\Delta r_{Ln-Ga} \times 100$ ) и разности электроотрицательностей атомов ( $\Delta \chi_{Ln-Ga} \times 100$ ) (значения энтальпии образования показаны кривыми  $-\Delta H_f$ , где  $-\Delta H_f$  (1) – для LnGa,  $-\Delta H_f$  (2) – для LnGa<sub>2</sub>,  $-\Delta H_f$  (3) – для LnGa<sub>3</sub>)

Внешняя валентная оболочка галлия имеет строение  $4s^2 4p^1$ . Вследствие  $sp^2$ -гибридизации и образования трех ковалентных связей каждым атомом галлия образуется слоистая ромбическая ковалентно-металлическая кристаллическая структура, построенная из гексагональных сеток и обладающая металлической проводимостью. При плавлении ковалентные связи разрушаются, и три валентных электрона коллективизируются. Перекрытие  $3s^2$ -электронов приводит к плотнейшей упаковке атомов галлия в жидком состоянии. При этом объем уменьшается на 3,2%. Вследствие того, что галлий имеет на предвнешнем уровне  $3d^{10}$ -подуровень, он не образует с РЗМ ИМС с ОЦК-структурой типа CsCl, а соединения такого состава имеют кристаллическую структуру типа СтВ. 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  $d = 2,77 \text{ \AA}$ .

Энтальпии образования ИМС РЗМ с галлием состава  $\text{LnGa}$ ,  $\text{LnGa}_2$  и  $\text{LnGa}_3$  уменьшаются по ряду РЗМ от скандия к лютецию не монотонно (рис. 1, 2). Первоначально наблюдается увеличение энтальпии образования ИМС от скандия к лантану, затем уменьшение от лантана к самарию по цериевой подгруппе и снова резкое возрастание у гадолиния, сменяющееся уменьшением энтальпии образования по иттриевой подгруппе до лютеция.

Атомные радиусы редкоземельных металлов с увеличением порядкового номера уменьшаются (из-за лантанидного сжатия). Однако у европия и иттербия происходит нарушение равномерности уменьшения атомных радиусов (небольшие пики на рисунках 1 и 2) вследствие их двухзарядного состояния.

Нарушение равномерности уменьшения энтальпии образования ИМС РЗМ иттриевой подгруппы можно объяснить изменением параметров кристаллической решетки металлидов (табл. 2): уменьшение параметров кристаллической решетки приводит к возрастанию величины энтальпии образования данных металлидов.

Таблица 2

Кристаллографические характеристики соединений галлия с редкоземельными металлами иттриевой подгруппы

РЗМ	LnGa		LnGa <sub>2</sub>		LnGa <sub>3</sub>	
	<i>a</i> , Å	Структурный тип	<i>a</i> , Å	Структурный тип	<i>a</i> , Å	Структурный тип
Tb	4,311	$\alpha$ -ИТI	4,209	AlB <sub>2</sub>	6,278	Mg <sub>3</sub> Cd
					4,285	AuCu <sub>3</sub>
Dy	4,300	$\alpha$ -ИТI	4,201	AlB <sub>2</sub>	6,169	$\beta$ -PuGa <sub>3</sub>
					6,170	TaRhPd <sub>2</sub>
					4,271	AuCu <sub>3</sub>
Ho	4,281	$\alpha$ -ИТI	4,192	AlB <sub>2</sub>	6,082	TiN <sub>3</sub>
					6,161	TaRhPd <sub>2</sub>
					6,078	HoAl <sub>3</sub>
					6,084	$\beta$ -AlGa <sub>3</sub>
					4,226	AuCu <sub>3</sub>
					4,219	AuCu <sub>3</sub>
Er	4,252	$\alpha$ -ИТI	4,186	AlB <sub>2</sub>	4,219	AuCu <sub>3</sub>
Tm	4,237	$\alpha$ -ИТI	6,887	KHg <sub>2</sub>	4,202	AuCu <sub>3</sub>
Yb	4,830	AuCuI	4,456	CaIn <sub>2</sub>	-	-
Lu	-	-	6,850	KHg <sub>2</sub>	4,166	AuCu <sub>3</sub>

Для ИМС состава  $\text{LnGa}$  структурный тип представлен в основном  $\alpha$ -ИТI и сопровождается монотонным уменьшением кристаллографического параметра  $a$  и монотонным увеличением энтальпии образования соединений  $\text{LnGa}$  от тербия к тулию. Увеличение параметров кристаллической решетки иттербия по сравнению с тулием приводит к уменьшению энтальпии образования  $\text{LnGa}$  данных металлов (рис. 2).

Аналогичная картина наблюдается и для металлидов  $\text{LnGa}_2$  от тербия к эрбию (структурный тип –  $\text{AlB}_2$ ,

монотонное изменение параметра  $a$ , энтальпии образования). У металлидов  $\text{LnGa}_2$ , где Ln – Tm, Yb, Lu, происходит скачкообразное изменение и параметра  $a$ , и энтальпии образования, что также отражено на рисунке 2. Уменьшение энтальпий образования металлидов  $\text{LnGa}_2$  для тулия, иттербия и лютеция можно объяснить отличиями их кристаллической структуры от кристаллических структур предшествующих редкоземельных металлов. Структурным типом  $\text{TmGa}_2$  и  $\text{LuGa}_2$  является  $\text{KHg}_2$ , а структурным типом  $\text{YbGa}_2$  –

структурный тип  $\text{CaIn}_2$ . Другие же металлиды этого ряда имеют структурный тип  $\text{AlB}_2$ .

Кроме того, ход уменьшения энтальпии образования  $\text{LnGa}_2$  нарушается для металлидов гольмия, для которого наблюдается ее увеличение, что также, по-видимому, связано с уменьшением параметров кристаллической решетки этих металлидов гольмия по сравнению с диспрозием (параметр  $a = 4,192 \text{ \AA}$  для  $\text{HoGa}_2$  и  $a = 4,201 \text{ \AA}$  для  $\text{DyGa}_2$ ).

Уменьшение параметров кристаллической решетки  $\text{LnGa}_3$  по иттриевой подгруппе РЗМ (структурный тип  $\text{AuCu}_3$ ) приводит к увеличению энтальпии образования данных ИМС. Однако для  $\text{TbGa}_3$  найден еще один структурный тип –  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  с параметром  $a = 6,278 \text{ \AA}$ . У диспрозия и гольмия появляются еще несколько других структурных типов, что также влияет на значения величины энтальпии образования ИМС.

Величины энтальпий образования можно использовать для оценки типа химической связи в ИМС. Если величина энтальпии образования меньше  $40 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{ат)}$ , то в металлиде химическая связь преимущественно металлическая. Если же эта величина выше  $40 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{ат)}$ , то химическая связь в соединении имеет ковалентный вклад, который возрастает по мере увеличения энтальпии образования. В группе Зр-металлов наибольшие энтальпии образования металлидов с РЗМ у галлия. Это указывает на зна-

чительный ковалентный вклад в химические связи в металлидах галлия, что объясняется влиянием заполненного кайносимметричного 3d-подуровня атома галлия.

### Выводы

1. Энтальпии образования сплавов имеют отрицательные значения и увеличиваются по мере приближения состава сплава к составу металлида с конгруэнтной точкой плавления, т.е.  $\text{LnGa}_2$ . У этих же металлидов и самые высокие температуры плавления в системах.

2. Величины энтальпий образования указывают на значительный ионно-ковалентный вклад в химическую связь в интерметаллических соединениях РЗМ с галлием вследствие заполнения в электронной структуре атомов галлия кайносимметричного 3d-подуровня.

3. На величины термодинамических характеристик оказывает влияние заполнение 4f-электронного подуровня атомов РЗМ (на рисунках 1 и 2 находят отражение тетрад-эффект).

4. Чем больше разность радиусов взаимодействующих атомов и больше разность электроотрицательностей, тем выше энтальпия образования сплава. Однако из-за различий структуры РЗМ и близких значений электроотрицательностей четкой зависимости от разностей электроотрицательностей по ряду РЗМ не наблюдается.

## Библиографический список

1. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение редкоземельных металлов. – М., 1975.
2. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. – Челябинск, 1989.
3. Новоженев В.А. Металлохимия сплавов редкоземельных металлов с Зр-металлами. – Барнаул, 2003.
4. Яценко С.П., Федорова Е.Г. Редкоземельные элементы. Взаимодействие с р-металлами. – М., 1990.
5. Баянов А.П. // Журнал физической химии. – 1971. – Т. 45, №8.
6. Ямщиков Л.Ф., Запаев А.А., Распопин С.П. // Журнал физической химии. – 2003. – Т. 77, №10.
7. Ao W.Q., Li J.Q., Jian Y.X., Liu F.S., Zhuang Y.H. // Calphad. Jun. – 2007. – Vol. 31, Is. 2.
8. Merker P. // J. Less-Common Metals. – 1991. – V. 169, №2.
9. Дубинин В.А., Кобер В.И., Кочкин В.П., Распопин С.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1985. – Т. 59, №5.
10. Внучкова Л.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. // Журнал физической химии. – 1971. – Т. 45, №1.
11. Внучкова Л.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. // Журнал физической химии. – 1972. – Т. 46, №4.
12. Школьникова Т.М., Баянов А.П., Серебренников В.В. // Журнал физической химии. – 1972. – Т. 46, №3.
13. Баянов А.П., Ганченко Е.Н. // Журнал физической химии. – 1975. – Т. 49, №5.
14. Школьникова Т.М., Басин В.П., Серебренников В.В. // Журнал физической химии. – 1971. – Т. 45, №6.
15. Яценко С.П., Семенов Б.Г., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1977. – №6.
16. Яценко С.П., Семяников А.А., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1978. – №3.
17. Яценко С.П., Семенов Б.Г., Чунтонов К.А. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1978. – №1.
18. Баянов А.П., Соболева Н.А., Ганченко Е.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1975, №1.
19. Серебренников В.В., Школьникова Т.М., Новоженев В.А. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1977. №6.
20. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия : в 2 ч. – М., 1963, 1966.
21. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. – М., 1977.
22. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. – Львов, 1982.
23. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. – М., 1990.