

УДК 548.736

**РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КВАЗІБІНАРНИХ СИСТЕМ
 RCo_5-RZn_5 ($R = La, Ce, Sm, Gd, Tb$)**

О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Методом рентгенівського порошкового аналізу досліджено сплави квазібінарних систем RCo_5-RZn_5 , де $R = La, Ce, Sm, Gd, Tb$ при 470 К. Підтверджено існування бінарних фаз $LaCo_5$, $TbCo_5$, $LaZn_5$ і $CeZn_5$ та визначено межі розчинності у них третього компонента. У всіх системах виявлено існування нових тернарних сполук з кубічною структурою типу $AuBe_5$, а у системах з Ce і Sm додатково – тернарні сполуки з гексагональною структурою типу $CaCu_5$.

Ключові слова: квазібінарна система, інтерметалічна сполука, твердий розчин.

Сплави на основі рідкісноземельних (R) та перехідних металів (M) привертають увагу науковців завдяки широкому спектру фізико-хімічних властивостей. Особливий науковий і практичний інтерес становлять сплави складу RM_5 , які сьогодні широко використовують у накопичувачах водню й металогідридних джерелах струму, а також для виготовлення твердих магнітних матеріалів [1–4].

З огляду на велику зацікавленість такими сполуками та щораз більші масштаби їхнього практичного використання ми вирішили вивчити квазібінарні системи RCo_5-RZn_5 , де $R = La, Ce, Sm, Gd, Tb$, шляхом дослідження розчинності третього компонента у бінарних фазах, визначення областей гомогенності утворених твердих розчинів, виявлення нових тернарних сполук та вивчення їхньої кристалічної структури.

Зразки для дослідження синтезували шляхом сплавляння шихти, приготованої з металів високої чистоти (рідкісноземельні метали – 0,9987, кобальт – 0,9999 і цинк – 0,999 мас. частки основного компонента) в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону під тиском 50 кПа. Склад сплавів контролювали шляхом порівняння їхньої маси з масою вихідної шихти (втрати під час плавлення не перевищували 2 %). Для гомогенізації сплави, запаяні у вакуумовані кварцові ампули, відпалювали в муфельній електропечі СНОЛ при 470 К протягом 1 500 год. Після цього їх гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Контроль гомогенності та рівноважності зразків проводили рентгенографічно. Кристалічну структуру сполук визначали й уточнювали методом порошку на основі масивів експериментальних інтенсивностей рефлексів, одержаних за допомогою порошкових дифрактометрів ДРОН-2.0 (FeK_α -випромінювання), PHILIPS X'PERT Pro (CuK_α -випромінювання), в інтервалі кутів $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, з кроком сканування $0,02^\circ$ і часом сканування в кожній точці 7 с, використовуючи програми Powder Cell [5], LATCON [6] та DBW-3.2s [7].

Унаслідок рентгенографічного дослідження сплавів систем RCo_5-RZn_5 ($R = La, Ce, Sm, Gd, Tb$) при 470 К підтверджено існування низки бінарних сполук зі структурою типу $CaCu_5$, причому в системі з Лантаном ці сполуки утворюються з обома

перехідними металами (LaCo_5 [8, 9] і LaZn_5 [10, 11]), у системі з Церієм – лише з Цинком (CeZn_5 [12, 13]), а в системі з Тербієм – лише з Кобальтом (TbCo_5 [14, 15]). Виявлено, що ці сполуки здатні розчиняти третій компонент, яким є Co або Zn, утворюючи обмежені тверді розчини заміщення вздовж ізоконцентрати рідкісноземельного елемента. У цьому випадку протяжність твердого розчину на основі LaCo_5 становить 5 ат. %, на основі LaZn_5 – 18, на основі CeZn_5 – 17 та на основі TbCo_5 – 5 ат. %. Межі областей гомогенності цих твердих розчинів визначені за зміною параметрів елементарних комірок, що відображено на рис. 1 на прикладі найбільш протяжних твердих розчинів $\text{LaCo}_{0-1,08}\text{Zn}_{5-3,92}$ та $\text{CeCo}_{0-1,02}\text{Zn}_{5-3,98}$.

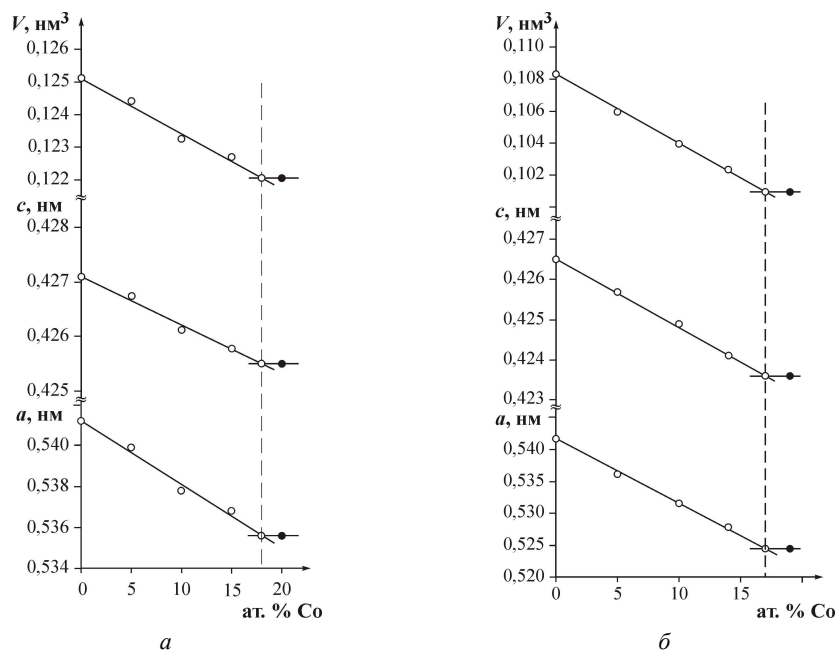


Рис. 1. Зміна параметрів елементарних комірок для твердих розчинів $\text{LaCo}_{0-1,08}\text{Zn}_{5-3,92}$ (а) і $\text{CeCo}_{0-1,02}\text{Zn}_{5-3,98}$ (б)

Існування бінарної сполуки CeCo_5 при 470 К не підтверджено, що узгоджується з літературними даними [16–18], у яких визначено температуру її утворення 1 496–1 477 К та зазначено про можливість розпаду нижче 873 К. Подібну ситуацію спостерігали у системах з Самарієм і Гадолінієм. У цих системах за температури відпалу не виявлено бінарних сполук SmCo_5 і GdCo_5 , що підтверджує результати попередніх досліджень, які визначають температурний інтервал їхнього існування 1 595–1 085 [19–21] та 1 628–1 123 К [22, 23], відповідно. Утворення бінарних фаз SmZn_5 , GdZn_5 та TbZn_5 , як і на діаграмах стану відповідних систем, узагальнених у працях [17, 18], не зафіксовано.

Під час дослідження потрійних сплавів у системах $R\text{Co}_5-R\text{Zn}_5$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$) за різного вмісту Zn виявлено ряд ізоструктурних сполук, які кристалізуються в кубічній структурі типу AuBe_5 (просторова група $F43m$, символ Пірсона $cF24$) [24]. Повне дослідження кристалічної структури цих сполук проведено методом порошку,

а результати повідомлено в [25]. У структурах цих сполук для атомів рідкісноземельних елементів та статистичної суміші (Co + Zn) в положенні $4c$ характерними є координаційні багатогранники у формі поліедрів Франка-Каспера (КЧ = 16), а для статистичної суміші (Co + Zn) в положенні $16e$ – багатогранники у формі ікосаедра (КЧ = 12). У системі з La така сполука має постійний склад $\text{LaCo}_{4,4}\text{Zn}_{0,6}$. У системах з Ce, Sm, Gd і Tb такі сполуки мають невеликі області гомогенності, які становлять ~5 ат. %.

Окрім того, під час дослідження потрійних сплавів систем $\text{CeCo}_5\text{--CeZn}_5$ та $\text{SmCo}_5\text{--SmZn}_5$ ми виявили утворення тернарних сполук зі структурою типу CaCu_5 [10]. Сполука $\text{CeCo}_{2,1-2,6}\text{Zn}_{2,9-2,4}$ утворюється в разі вмісту Zn від 40 до 49 ат. %. Вона має помітну область гомогенності – 9 ат. %, межі якої визначали за зміною параметрів елементарної комірки (рис. 2). Сполука $\text{SmCo}_{4,4}\text{Zn}_{0,6}$ утворюється за значно меншого вмісту Zn (~10 ат. %) і має практично сталий склад. Повне дослідження кристалічної структури цих сполук проведено методом порошку, а результати наведені в [27]. Координаційні багатогранники атомів у структурах сполук $\text{CeCo}_{2,6-2,1}\text{Zn}_{2,4-2,9}$ і $\text{SmCo}_{4,4}\text{Zn}_{0,6}$ аналогічні до многогранників атомів у структурі прототипу. Зокрема, атоми рідкісноземельних елементів мають координаційні багатогранники у вигляді двадцятивершинника, атоми Co – у вигляді дванадцятивершинника, похідного від ікосаедра. Для статистичної суміші (Co+Zn) характерний багатогранник у формі ікосаедра (КЧ = 12).

Кристалографічні характеристики нових тернарних сполук та твердих розчинів на основі бінарних фаз у досліджуваних системах при 470 К наведені в таблиці.

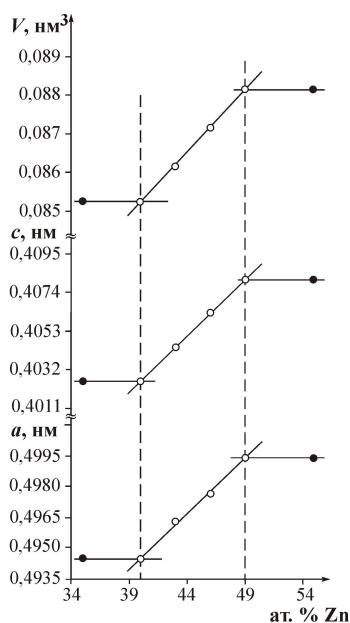


Рис. 2. Зміна параметрів елементарної комірки сполуки $\text{CeCo}_{2,6-2,1}\text{Zn}_{2,4-2,9}$

Відомо, що на характер взаємодії хімічних елементів, у тому числі й металів, впливають електронна конфігурація зовнішнього рівня, атомний радіус, кристалічна структура, електронегативність та інші чинники. РЗМ близькі між собою як за значеннями атомних радіусів, так і електронегативностей. Кобальт і Цинк належать до перехідних металів і за температури відпалу мають подібну кристалічну структуру (найщільніше упакування типу Mg). Це сприяє тому, що під час взаємодії з РЗМ вони утворюють сполуки, які кристалізуються в однакових структурних типах. У цьому разі більшість бінарних сполук утворюються в області з великим вмістом *d*-металу і мають структури з високою симетрією. Серед структур часто трапляються найщільніші упакування або похідні від них.

Цю закономірність спостерігали і в квазібінарних системах RCo_5-RZn_5 . За температури відпалу бінарні сполуки складу 1:5 виявлені в системах La–Co, Tb–Co, La–Zn і Ce–Zn. Усі вони мають гексагональну структуру типу $CaCu_5$ і здатні розчиняти третій компонент (Zn або Co), утворюючи тверді розчини заміщення вздовж ізоконцентрати 16,6 ат. % РЗМ (рис. 3). Цікаво, що більшу область гомогенності мають тверді розчини на основі $LaZn_5$ та $CeZn_5$. На відміну від них, тверді розчини на основі $LaCo_5$ і $TbCo_5$ незначні.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук і твердих розчинів на основі бінарних сполук систем RCo_5-RZn_5

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Параметри елементарної комірки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Розріз $LaCo_5-LaZn_5$					
$LaCo_{5-4,7}Zn_{0-0,3}$	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0,5115(2)– 0,5188(3)	–	0,3971(3)– 0,3998(3)
$LaCo_{4,4}Zn_{0,6}$	$AuBe_5$	$F\bar{4}3m$	0,7115(2)	–	–
$LaCo_{0-1,08}Zn_{5-3,92}$	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0,5412(2)– 0,5356(2)	–	0,4271(3)– 0,4255(3)
Розріз $CeCo_5-CeZn_5$					
$CeCo_{2,6-2,1}Zn_{2,4-2,9}$	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0,4945(3)– 0,4994(1)	–	0,4026(3)– 0,4081(2)
$CeCo_{3,8-4,1}Zn_{1,2-0,9}$	$AuBe_5$	$F\bar{4}3m$	0,7059(2)– 0,6990(2)	–	–
$CeCo_{0-1,02}Zn_{5-3,98}$	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0,5416(1)– 0,5246(2)	–	0,4265(2)– 0,4236(2)
Розріз $SmCo_5-SmZn_5$					
$SmCo_{3,2-3,5}Zn_{1,8-1,5}$	$AuBe_5$	$F\bar{4}3m$	0,7259(3)– 0,7221(3)	–	–
$SmCo_{4,4}Zn_{0,6}$	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0,5002(1)	–	0,3972(1)
Розріз $GdCo_5-GdZn_5$					
$GdCo_{3,8-3,5}Zn_{1,2-1,5}$	$AuBe_5$	$F\bar{4}3m$	0,7143(2)– 0,7189(3)	–	–
Розріз $TbCo_5-TbZn_5$					
$TbCo_{3,2-2,9}Zn_{1,8-2,1}$	$AuBe_5$	$F\bar{4}3m$	0,71961(2)– 0,72269(4)	–	–
$TbCo_{5-4,7}Zn_{0-0,3}$	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0,4955(2)– 0,4992(3)	–	0,3981(2)– 0,3991(2)

На цій же ізоконцентраті в системах з Ce та Sm утворюються тернарні сполуки зі структурою CaCu_5 . Очевидно, на їх формування впливає той факт, що у подвійних системах Ce–Co і Sm–Co при 470 К бінарні фази RCO_5 зі структурою типу CaCu_5 не утворюються, і тільки додавання певних кількостей Цинку стабілізує утворення тернарних сполук з такою ж структурою.

Окрім того, в усіх п'яти системах RCO_5 – RZn_5 виявлено утворення тернарних сполук зі структурою AuBe_5 . Цікавим є той факт, що зі збільшенням порядкового номера РЗМ склад сполук закономірно зміщується в бік збільшення вмісту Zn (за винятком системи з Gd).

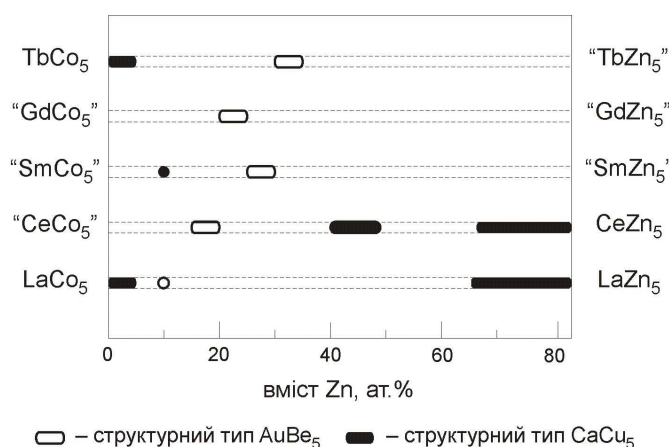


Рис. 3. Утворення тернарних сполук і твердих розчинів на основі бінарних сполук у квазібінарних системах RZn_5 – RCO_5 при 470 К

Отже, під час аналізу структур тернарних сполук виявлено тенденцію до утворення статистичних сумішей атомів Zn з атомами Co в разі заповнення кристалографічних позицій. У цьому випадку, заміщення Co на Zn в межах областей гомогенності сполук завжди призводить до збільшення об'єму елементарної комірки, що пов'язано з більшим ефективним радіусом атомів Zn ($r_{\text{Zn}} = 0,133$ нм) порівняно із Co ($r_{\text{Co}} = 0,127$ нм).

1. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц, Н.С. Зефирова. М.: Сов. энцикл., 1988–1999.
2. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М., 1974.
3. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М.: Наука, 1973.
4. Популярная библиотека химических элементов: кн. 1–2. М.: Наука, 1983.
5. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
6. King G., Schwarzenbach D. Latcon. Xtal 3.7 System / Eds. S.R. Hall, D.J. du Boulay, R. Olthof-Hazekamp. University of Western Australia, 2000.
7. Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBW-3.2S for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. Institute of Technology, Atlanta, GA, 1988, P. 11.
8. Dwight A.E. Factors controlling the occurrence of Laves phases and AB_5 compounds among transition elements // Trans. Amer. Soc. Metals. 1961. Vol. 53. P. 479–500.

9. *Buschow K.H.J., Velge W.A.J.* Phase relations and intermetallic compounds in the Lanthanum–Cobalt system // *J. Less-Common Met.* 1967. Vol. 13. P. 11–17.
10. *Nowotny H.* Die Kristallstrukturen von Ni_5Ce , Ni_5La , Ni_5Ca , Cu_5La , Cu_5Ca , Zn_5La , Zn_5Ca , Ni_2Ce , MgCe , MgLa und MgSr // *Z. Metallk.* 1942. Bd. 34. P. 247–253.
11. *Veleckis E., Schoblaske R.V., Johnson I., Feder N.M.* Intermetallic phases in the system of zinc with lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and yttrium // *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* 1967. Vol. 239. N 1. P. 58–63.
12. *Veleskis E., Rosen C.L., Feder H.M.* Recording effusion balance for phase diagram investigations: U–Cd, U–Zn and Ce–Zn systems // *J. Phys. Chem.* 1961. Vol. 65. P. 2127–2131.
13. *Гладьшевський Е.И., Крипякевич П.И., Теслюк М.Ю.* Кристаллические структуры некоторых интерметаллических соединений // *Кристаллография.* 1961. Т. 6. Вып. 2. С. 267–268.
14. *Haszko S.E.* Intermediate phases with the CaCu_5 structure // *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* 1960. Vol. 218. P. 763.
15. *Velge W.A.J.J., Buschow K.H.J.* Magnetic and crystallographic properties of some rare earth cobalt compounds with CaCu_5 structure // *J. Appl. Phys.* 1968. Vol. 39. N 3. P. 1717–1720.
16. *Wu C.H., Chuang Y.C., Jin X.M., Guan X.H.* Reinvestigation of the Ce–Co system // *Z. Metallk.* 1991. Bd. 82. S. 621–625.
17. *Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева.* М., 1996.
18. *Binary Alloy Phase Diagrams / Eds. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak.* ASM, Materials Park. OH 44073, 1990.
19. *Buschow K.H.J., van der Goot A.S.* Intermetallic compounds in the system Samarium–Cobalt // *J. Less-Common Met.* 1968. Vol. 14. P. 323–328.
20. *Ge W.Q., Wu C.H., Chuang Y.C.* Reinvestigation of the Sm–Co binary system // *Z. Metallk.* 1993. Bd. 84. P. 165–169.
21. *Su X., Zhang W., Liu G., Du Z.* A thermodynamic assessment of the Co–Sm system // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 267. P. 149–153.
22. *Buschow K.H.J., Broeder F.J.* The cobalt–rich regions of the samarium–cobalt and gadolinium–cobalt phase diagrams // *J. Less-Common Met.* 1973. Vol. 33. P. 191–201.
23. *Ge W.Q., Wu C.H., Chuang Y.C.* Reinvestigation of the Gd–Co binary system // *Z. Metallk.* 1993. Bd. 83. N 5. P. 165–169.
24. *Misch L.* Crystal structure of AuBe_5 and PdBe_5 and its relation to the cubic AB_2 structure // *Metallwirtschaft.* 1935. Bd. 14. P. 897–899.
25. *Zelinska O., Zelinskiy A., Pavlyuk V.* New $\text{RT}_{5-x}\text{Zn}_x$ ternary phases with the AuBe_5 type of structure // *X International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 6–9 June 2004, Lviv.* P. 110.
26. *Зелінська О., Павлюк В., Гореленко Ю.* та ін. Кристалічна структура і магнітні властивості тернарної сполуки $\text{SmCo}_{4,4}\text{Zn}_{0,6}$ // *Вісн Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2004. Вип. 44. P. 67–71.

X-RAY INVESTIGATION OF THE RCO_5 – RZn_5 ($R = La, Ce, Sm, Gd, Tb$) QUASIBINARY SYSTEMS

O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The alloys of the RCO_5 – RZn_5 quasibinary systems, where $R = La, Ce, Sm, Gd, Tb$, were investigated by powder X-ray diffraction at 470 K. The existence of $LaCo_5$, $TbCo_5$, $LaZn_5$ and $CeZn_5$ binary phases was confirmed and the solubility ranges of the third component in them were determined. The existence of new ternary compounds with cubic $AuBe_5$ -type structure was observed in all systems. In the systems with Ce and Sm ternary compounds with hexagonal $CaCu_5$ -type structure were observed in addition.

Key words: quasibinary system, intermetallic compound, solid solution.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМ RCO_5 – RZn_5 ($R = La, Ce, Sm, Gd, Tb$)

О. Зелинская, А. Зелинский, В. Павлюк

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Методом рентгеновского порошкового анализа исследованы сплавы квазибинарных систем RCO_5 – RZn_5 , где $R = La, Ce, Sm, Gd, Tb$ при 470 К. Подтверждено существование бинарных фаз $LaCo_5$, $TbCo_5$, $LaZn_5$, $CeZn_5$ и определены границы растворимости в них третьего компонента. Во всех системах выявлено существование новых тернарных соединений с кубической структурой типа $AuBe_5$, а в системах с Ce и Sm дополнительно выявлены тернарные соединения с гексагональной структурой типа $CaCu_5$.

Ключевые слова: квазибинарная система, интерметаллическое соединение, твердый раствор.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2010

Прийнята до друку 24.12.2010