

УДК 546.3-19'654'72'46

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ La–Fe–Zn ПРИ 670 К

Н. Дичко, О. Зелінська, А. Зелінський, В. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: o_zelinska@franko.lviv.ua*

За допомогою рентгенівської порошкової дифракції та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вперше досліджено фазові рівноваги в системі La–Fe–Zn. За результатами досліджень побудовано ізотермічний переріз її діаграми стану при 670 К у повному концентраційному інтервалі. Виявлено існування та визначено області гомогенності твердих розчинів на основі бінарних сполук. Підтверджено існування та уточнено кристалічну структуру однієї тернарної сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ (структурний тип $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$, просторова група $R\bar{3}m$, символ Пірсона $hR57$, $a = 0,91251(4)$ нм, $c = 1,33333(7)$ нм).

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, ізотермічний переріз, інтерметалічна сполука, твердий розчин.

Вивчення діаграм стану багатокомпонентних систем за участю рідкісноземельних та перехідних металів має важливе прикладне значення, оскільки сплави на основі цих металів використовують у техніці як магнітні та гідроенсорбційні матеріали [1, 2]. Незважаючи на це, багато систем за участю цих компонентів ще не вивчені. Зокрема, серед систем РЗМ–Fe–Zn сьогодні ізотермічні перерізи побудовано лише для двох – Ce–Fe–Zn при 470 К [3] та Tb–Fe–Zn при 670 К [4]. Інші системи {Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}–Fe–Zn [5–8] вивчали для пошуку тернарних сполук.

Наша мета – дослідити потрібну систему La–Fe–Zn у повному концентраційному інтервалі при 670 К, щоб вивчити фазові рівноваги, області гомогенності й кристалічну структуру сполук та побудувати ізотермічний переріз її діаграми стану.

Зразки для дослідження масою 1 г виготовляли сплавленням шихти, яка складалась із металів високої чистоти (лантан – 0,999, залізо – 0,9998 і цинк – 0,999 мас. частки основного компонента), в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону під тиском $1,0 \cdot 10^5$ Па. Склад сплавів контролювали порівнянням маси шихти з масою сплаву. Якщо втрати під час плавлення не перевищували 2 мас. %, то склад сплаву приймали таким, що дорівнює складу шихти.

Для гомогенізації сплави відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 670 К упродовж 1500 год, після цього гартували в холодній воді. Контроль гомогенності та рівноважності зразків виконували рентгенографічно.

Рентгенівське дослідження порошків одержаних сплавів проводили, використовуючи дифрактометр ДРОН-2.0М (FeK_{α} -випромінювання, межі сканування – $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 100^{\circ}$, крок сканування – 0,05). Отримані експериментально дифрактограми порівнювали з теоретичними дифрактограмами чистих компонентів, відомих бінарних і тернарних сполук (програма PowderCell [9]) та уточнювали параметри елементарних комірок виявлених фаз (програма LATCON [10]). Повнопрофільне уточнення кристалічної структури сполук виконували методом Рітвельда, використовуючи програму FullProf [11]. Кількісний та якісний склад окремих сплавів досліджували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (скануючий електронний мікроскоп EVO 40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy).

У результаті дослідження 21 сплаву побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Fe–Zn при 670 К (рис. 1).

За температури відпалу в системі підтверджено існування та кристалічну структуру таких бінарних сполук: LaZn (структурний тип (CT) CsCl), LaZn₂ (CT CeCu₂), LaZn₄ (CT LaZn₄), LaZn₅ (CT CaCu₅), La₂Zn₁₇ (CT Th₂Ni₁₇), LaZn₁₃ (CT NaZn₁₃), Fe₃Zn₁₀ (CT Fe₃Zn₁₀), Fe₁₁Zn₄₀ (CT Fe₁₁Zn₄₀), FeZn₁₀ (CT FeZn₁₀) та FeZn₁₃ (CT CoZn₁₃). З'ясовано, що для сполуки La₂Zn₁₇, яка може існувати в двох поліморфних модифікаціях, термодинамічно стабільною при 670 К є структура типу Th₂Ni₁₇.

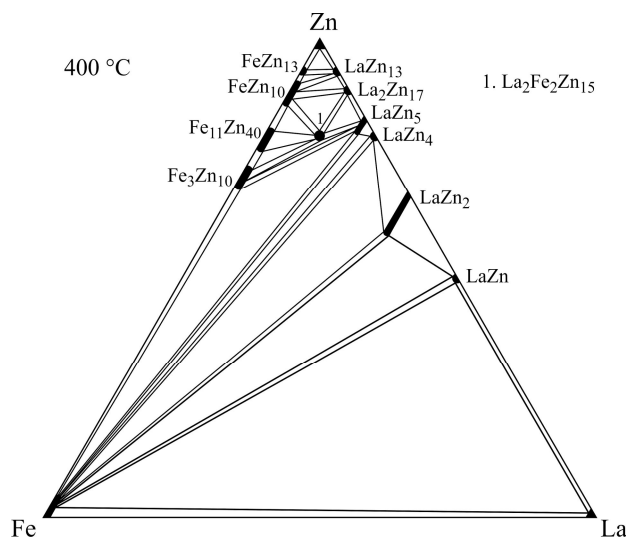
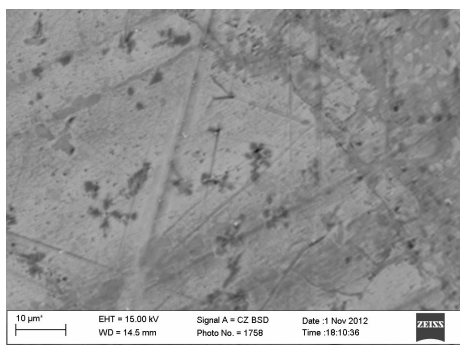


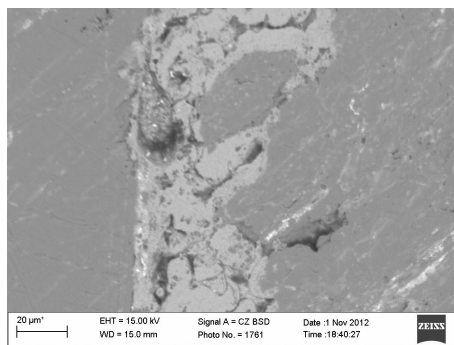
Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Fe–Zn при 670 К.

На основі бінарних сполук системи La–Zn простежується утворення незначних твердих розчинів заміщення вздовж ізоконцентрати La. Причому найбільшу протяжність ~8 ат. % має твердий розчин на основі бінарної сполуки LaZn₂ (CT CeCu₂, просторова група *Imma*, символ Пірсона *oI12*) (див. рис. 2, зразок 1). Параметри та об'єм елементарної комірки зі збільшенням вмісту Феруму змінюються в межах $a = 0,4689\text{--}0,4623(8)$ нм, $b = 0,7638\text{--}0,7645(11)$ нм, $c = 0,7593\text{--}0,7559(7)$ нм, $V = 0,2719\text{--}0,2671(4)$ нм³. Сполука LaZn₅ (CT CaCu₅, просторова група *P6/mmm*, символ Пірсона *hP6*) розчиняє до 3 ат. % Fe (див. рис. 2, зразок 2). Зі збільшенням вмісту Феруму

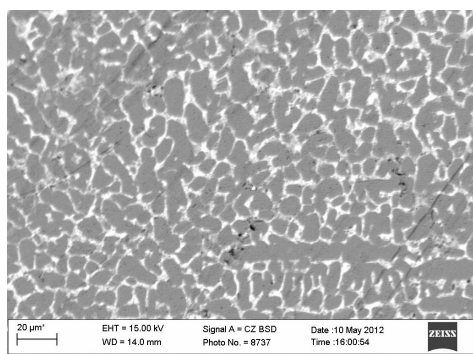
параметри та об'єм елементарної комірки змінюються в межах $a = 0,5471\text{--}0,5436(3)$ нм, $c = 0,4264\text{--}0,4257(2)$ нм, $V = 0,1105\text{--}0,1090(1)$ нм³. Сполука LaZn за результатами мікроструктурного (див. рис. 2, зразки 3, 4) та рентгенофазового аналізу, як і інші бінарні фази, третього компонента практично не розчиняє.



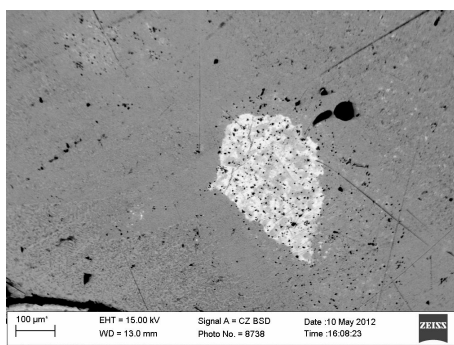
1. La₂₀Fe₄₀Zn₄₀:
темно-сіра фаза – Fe
світло-сіра фаза – La_{33,32}Zn_{58,66}Fe_{8,02}



2. La₁₀Fe₄₀Zn₅₀:
темно-сіра фаза – Fe
світло-сіра фаза – La_{16,69}Zn_{80,33}Fe_{2,98}



3. La₂₀Fe₆₀Zn₂₀:
темно-сіра фаза – Fe
світло-сіра фаза – La_{50,05}Zn_{49,95}



4. La₅₀Fe₁₀Zn₄₀:
темно-сіра фаза – Fe
сіра фаза – La_{50,03}Zn_{49,97}
світло-сіра фаза – La

Рис. 2. Фотографії мікроструктур сплавів системи La–Fe–Zn.

У літературі [8] є відомості про існування тернарної сполуки La₂Fe₃Zn₁₄ (СТ Th₂Zn₁₇, просторова група $R\bar{3}m$, символ Пірсона $hR57$, $a = 0,9127$ нм, $c = 1,3341$ нм). Ми підтвердили її існування, однак уточнення кристалічної структури цієї сполуки дало змогу визначити склад La₂Fe₂Zn₁₅ і, відповідно, структурний тип Ce₂Al₂Co₁₅, у якому кристалізуються і виявлені раніше авторами праць [12–13] ізоструктурні сполуки систем РЗМ–M–Zn.

За вихідну модель спочатку було взято структурний тип $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, запропонований авторами [8], де положення $6c$ атомів Th займали атоми La, положення $6c$, $18f$ і $18h$ – атоми Zn, а положення $9d$ – атоми Fe. Однак уточнення теплових параметрів і заселеності позицій засвідчило, що атоми Fe насправді перебувають у положенні $6c$, а атоми Zn – у положеннях $9d$, $18f$ і $18h$, відповідно. Уточнені значення координат і теплових параметрів атомів сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ в ізотропному припущенні до факторів розбіжності $R_F = 0,0939$ і $R_{\text{Bragg}} = 0,0994$ наведені в табл. 1. Теоретична, експериментальна і різницева дифрактограма сполуки зображена на рис. 3.

Таблиця 1

Координати та ізотропні теплові параметри атомів сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$					
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{30} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
La	$6c$	0	0	0,3348(9)	3,5(3)
Fe	$6c$	0	0	0,0929(12)	2,3(5)
Zn1	$9d$	1/2	0	1/2	2,1(4)
Zn2	$18f$	0,6993(13)	0	0	3,5(3)
Zn3	$18h$	0,4980(7)	0,5020(7)	0,1607(8)	2,7(3)

У структурі сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ атом Лантану має координаційний многогранник у вигляді 20-вершинника. Для атомів Zn1 і Zn3 характерні координаційні многогранники у формі ікосаедра (КЧ = 12), а для атома Zn2 – 13-вершинник, який є похідним від ікосаедра з одним додатковим атомом (КЧ = 13). Координаційний многогранник атомів Fe – гексагональна антипризма з двома додатковими атомами навпроти основ (КЧ = 14). Елементарну комірку сполуки та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 4.

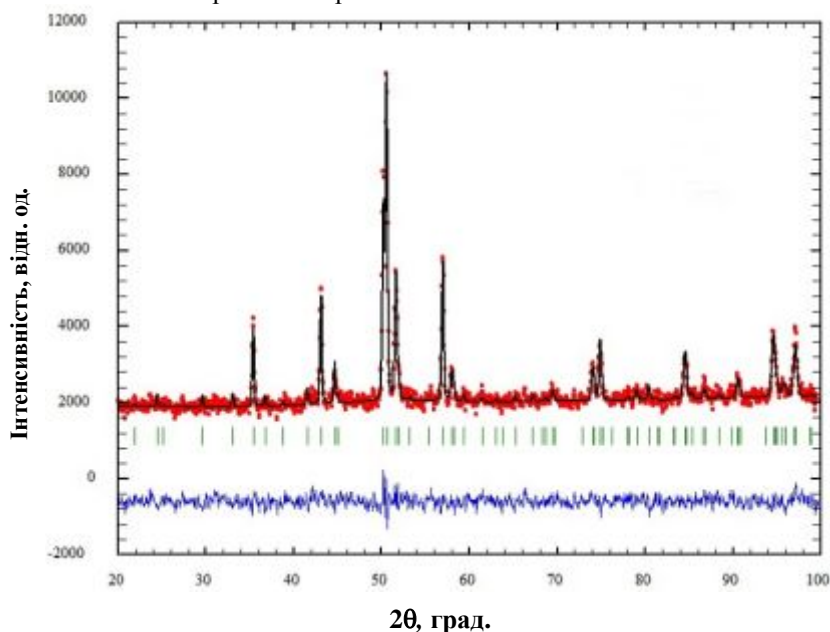


Рис. 3. Експериментальна (краски), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія внизу) дифрактограма сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$.

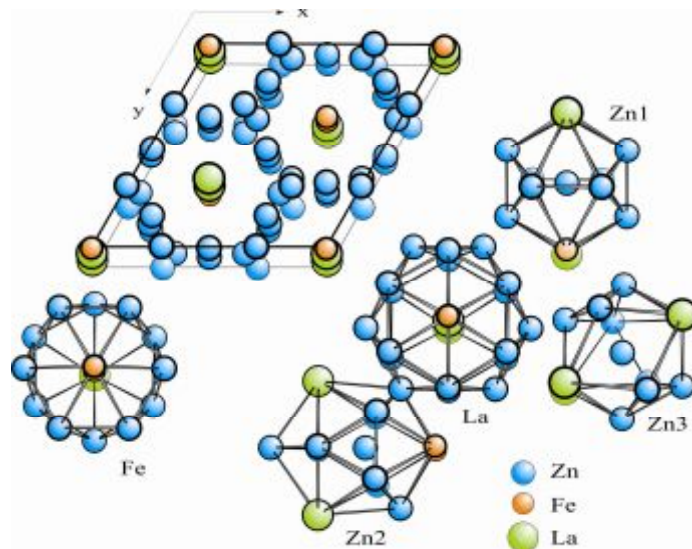


Рис. 4. Кристалічна структура сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ та координаційні многогранники атомів.

Кристалічна структура сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ є спорідненою зі структурами бінарних фаз систем РЗМ– M (де M – перехідний метал), зокрема, LaZn_5 (СТ CaCu_5) та $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$). Її можна одержати з них одночасною дією двох механізмів – кратного та впорядкованого заміщення. Кратне заміщення третини атомів La у трьох базових комірках LaZn_5 приводить до утворення бінарної сполуки $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$. Упорядковане заміщення атомів Zn на атоми Fe зумовлює утворення відповідної надструктури до цього типу $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$. Описані структурні перетворення проілюстровані на рис. 5.

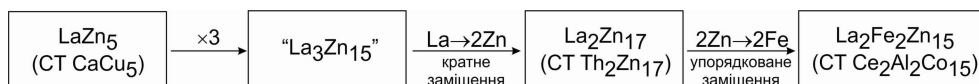


Рис. 5. Взаємозв'язок між структурами сполук LaZn_5 , $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$ та $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$.

На підставі аналізу потрійної системи La–Fe–Zn та порівняння її зі спорідненими системами РЗМ–{Fe, Co, Ni}–Zn [4, 14, 15] можна побачити, що характер взаємодії компонентів у цих системах багато в чому залежить від природи і фізико-хімічних властивостей чистих компонентів, а також особливостей їхньої взаємодії в подвійних системах.

Вихідні компоненти систем є типовими металами. Невелика різниця між радіусами атомів Zn і Fe ($r_{\text{Fe}} = 0,126$ нм, $r_{\text{Zn}} = 0,133$ нм) та подібність їхніх електронних оболонок (d -метали) приводить до утворення бінарних сполук з протяжними областями гомогенності в системі Fe–Zn. Проте деяка відмінність у кристалохімічних характеристиках (Fe має кубічну, а Zn – гексагональну структуру) спричиняє обмеження заміщення. Вплив зазначених чинників виявляється і в дослідженій потрійній системі La–Fe–Zn, де на основі бінарних сполук LaZn_2 і LaZn_5 простежується утворення твердих розчинів заміщення невеликої протяжності.

Подібно до споріднених систем, найбільшу протяжність має твердий розчин на основі термодинамічно стабільної фази LaZn_2 , яка утворюється з розплаву.

Зі зміною перехідного металу з Fe на Co та Ni у системах $\text{La}\{-\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}\text{-Zn}$ ускладнюється характер фазових рівноваг і зростає протяжність твердих розчинів на основі бінарних фаз. Це, очевидно, пов'язане зі зміною електронної концентрації d -елемента четвертого періоду. Зазначимо, що найбільша кількість тернарних сполук утворюється з Co (сім), менше – з Ni (чотири) та найменше – з Fe (одна). Щодо структур тернарних сполук, то вони, як і чисті компоненти та бінарні сполуки, є високосиметричними і кристалізуються переважно в кубічній або гексагональній сингоніях. Такі ж закономірності спостерігали раніше під час порівняння систем $\text{Ce}\{-\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}\text{-Zn}$ [14] та $\text{Tb}\{-\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}\text{-Zn}$ [4].

1. *Тейлор К.* Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М., 1974. 221 с.
2. *Buschow K. H. J.* Hydrogen absorption in intermetallic compounds // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Jr. Gschneider, L. Eyring. Amsterdam, 1985. Vol. 6. P. 1–111.
3. *Opainych I. M., Pavlyuk V. V., Bodak O. I., Starodub P. K.* Investigation of the Ce–Fe–Mg and Ce–Fe–Zn systems at 200 °C // Six Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compds. Lviv, 1995. P. 45.
4. *Солоха П.Г.* Взаємодія компонентів у системах $\text{Tb}\{-\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}\}\{-\text{Zn}, \text{Mg}\}$ та споріднених до них (фазові рівноваги, кристалічна структура сполук та їх властивості): дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2008. 244 с.
5. *Weitzer F., Leithe-Jasper A., Rogl P.* et al. Magnetism of ternary compounds $\text{RE}_6\text{Fe}_{13}\text{X}$; RE = Pr, Nd; X = Cu, Ag, Au, Zn, Cd and Hg // Japan. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75 (12). P. 7745–7751.
6. *Опайнич І. М., Кривуля Л. В.* Кристалічна структура сполук $\text{Ce}_4\text{Ni}_3\text{Mg}_9$, $\text{Ce}_4\text{Fe}_3\text{Mg}_9$ і $\text{Sm}_4\text{Fe}_5\text{Zn}_7$ // Львівські хімічні читання: наук.-практ. конф. Львів, 1995. С. 98.
7. *Nasch T., Jeitschko W., Rodewald U. C.* Ternary rare earth transition metal zinc compounds $\text{RT}_2\text{Zn}_{20}$ with $T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Rh}$ and Ni // Z. Naturforsch. 1997. Vol. 52b. P. 1023–1030.
8. *Gross N., Block G., Jeitschko W.* Ternary rare earth transition metal zinc compounds $\text{Ln}_2\text{T}_3\text{Zn}_{14}$ ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) with ordered $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type structure and structure refinement of the corresponding binary compound $\text{Ln}_2\text{Zn}_{17}$ // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 24–32.
9. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
10. *King G., Schwarzenbach D.* Latcon. Xtal3.7 System / Eds. S. R. Hall, D. J. du Boulay, R. Olthof-Hazekamp. University of Western Australia, 2000.
11. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) // Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
12. *Опайнич І. М., Павлюк В. В., Бодак О. І.* и др. Кристаллическая структура $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Zn}_{15}$ // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 5. С. 851–854.

13. *Zelinska O. Ya., Pavlyuk V. V., Zelinsky A. V., Davydov V. M.* Synthesis and crystal structure of the $Tb_2Co_2Zn_{15}$ intermetallic compound // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 343. P. 132–134.
14. *Зелінська О. Я.* Взаємодія Цинку з рідкісноземельними металами (La, Ce, Sm, Gd, Tb) та Кобальтом: фазові рівноваги, кристалічна структура сполук та деякі фізичні властивості: дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2003. 140 с.
15. *Опайнич І. М.* Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в системах Ce–{Fe, Ni}–{Mg, Zn} та Ce–Zn–Ge: дис. ... канд. хім. наук. Львів, 1996. 182 с.

ISOTHERMAL SECTION OF THE La–Fe–Zn PHASE DIAGRAM AT 670 K

N. Dychko, O. Zelinska, A. Zelinskiy, V. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: o_zelinska@franko.lviv.ua*

Phase equilibria in the La–Fe–Zn system at 670 K were investigated for the first time using powder X-ray diffraction and energy dispersive X-ray analysis. As a result the isothermal section of the phase diagram was built at 670 K over the whole concentration range.

The existence and the crystal structures of the binary compounds LaZn, LaZn₂, LaZn₄, LaZn₅, La₂Zn₁₇, LaZn₁₃ (in the La–Zn system), Fe₃Zn₁₀, Fe₁₁Zn₄₀, FeZn₁₀ and FeZn₁₃ (in the Fe–Zn system) were confirmed at the annealing temperature. It was found that the binary compound LaZn₂ dissolves ~ 8 at. % of Fe and the binary compound LaZn₂ dissolves ~3 at. % of Fe. The evidence of it is the reduction of the lattice parameters and the volume with the increasing of the iron content in the alloys and the results of electron probe microanalysis. Visible solubility of the third component in the other binary compounds was not observed.

The formation of one ternary compound La₂Fe₂Zn₁₅ was confirmed and its crystal structure was refined to be isostructural with Ce₂Al₂Co₁₅ type structure (space group $R\bar{3}m$, Pearson code *hR57*, $a = 0.91251(4)$ nm, $c = 1.33333(7)$ nm). The crystallochemical analysis of the structure of La₂Fe₂Zn₁₅ confirmed that it is relative to the structure of the binary phases LaZn₅ (CaCu₅-type structure) and La₂Zn₁₇ (Th₂Zn₁₇-type structure), and can be obtained from them using two mechanisms – multiple and ordered substitution.

Comparison of the investigated La–Fe–Zn system with the related rare-earth–transition metal–zinc systems confirmed the influence of the metals nature, their physical and chemical properties on the peculiarities of interaction between the components.

Key words: X-ray phase analysis, isothermal section, intermetallic compound, solid solution.

Стаття надійшла до редколегії 24.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014