

УДК 546.65: 549.252

Л. Д. Гулай – доктор хімічних наук, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. І. Гулай – кандидат технічних наук, завідувач кафедри хімії Луцького національного технічного університету

Дослідження систем Gd–Fe–Pb, Y–Co–Pb, Sm–Co–Pb і Gd–Co–Pb при 870 (670) К

Роботу виконано у ЛНУ ім. І. Франка

Рентгенівським методом порошку побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–Fe–Pb, Y–Co–Pb, Sm–Co–Pb і Gd–Co–Pb при 870 (670) К. У досліджених системах підтверджено наявність тернарних сполук $Y_{12}Co_6Pb$, $Y_6Co_{2.23}Pb_{0.57}$, $Sm_{12}Co_6Pb$, $Gd_{12}Co_6Pb$ і $Gd_6Co_{2.37}Pb_{0.56}$ та виявлено існування нових тернарних сполук Gd_5FePb_3 , R_5CoPb_3 ($R = Y, Sm, Gd$) (структурний тип Hf_5CuSn_3 , просторова група $P6_3/mcm$).

Ключові слова: інтерметаліди, сполуки РЗМ, сполуки Pb, ізотермічний переріз, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку.

Гулай Л. Д., Гулай О. І. Исследование систем Gd–Fe–Pb, Y–Co–Pb, Sm–Co–Pb и Gd–Co–Pb при 870 (670) К. Рентгеновским методом порошка построены изотермические сечения диаграм состояния систем Gd–Fe–Pb, Y–Co–Pb, Sm–Co–Pb и Gd–Co–Pb при 870 (670) К. В исследованных системах подтверждено существование тройных соединений $Y_{12}Co_6Pb$, $Y_6Co_{2.23}Pb_{0.57}$, $Sm_{12}Co_6Pb$, $Gd_{12}Co_6Pb$ и $Gd_6Co_{2.37}Pb_{0.56}$, а также установлено существование новых тройных соединений Gd_5FePb_3 , R_5CoPb_3 ($R = Y, Sm, Gd$) (структурный тип Hf_5CuSn_3 , пространственная группа $P6_3/mcm$).

Ключевые слова: интерметаллиды, соединения РЗМ, соединения Pb, изотермическое сечение, кристаллическая структура, рентгеновский метод порошка.

Gulay L. D., Gulay O. I. Investigation of the Gd–Fe–Pb, Y–Co–Pb, Sm–Co–Pb and Gd–Co–Pb systems at 870 (670) K. The isothermal sections of the Gd–Fe–Pb, Y–Co–Pb, Sm–Co–Pb and Gd–Co–Pb systems at 870 (670) K were constructed. The existence of the ternary $Y_{12}Co_6Pb$, $Y_6Co_{2.23}Pb_{0.57}$, $Sm_{12}Co_6Pb$, $Gd_{12}Co_6Pb$ and $Gd_6Co_{2.37}Pb_{0.56}$ compounds in the investigated systems was confirmed. Additionally the formation of new ternary Gd_5FePb_3 , R_5CoPb_3 ($R = Y, Sm, Gd$) compounds (Hf_5CuSn_3 structure type, space group $P6_3/mcm$) was established.

Key words: intermetallic compounds, Rare Earth compounds, Pb compounds, isothermal section, crystal structure, X-ray powder diffraction.

Постановка наукової проблеми та її значення. Одержання більш складних сполук, таких як тернарні, тетрарні, стало основним напрямом в сучасному матеріалознавстві. Серед багатокомпонентних систем важливе місце належить складним інтерметалідам рідкісноземельних металів, які володіють різноманітними фізичними властивостями. Інтерметалічні сполуки рідкісноземельних металів є складовою частиною металічних матеріалів з цікавими магнітними й електричними властивостями, тому їх інтенсивно досліджують, щоб використати для постійних магнітів, важкоферміонних сполук тощо.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Кристалічні структури сполук $R_{12}Co_6Pb$ і $R_6Co_{2.23}Pb_{0.57}$ (R – РЗМ) досліджено в роботах [1; 2]. Жодної діаграми стану потрійної системи РЗМ – Fe (Co) – Pb не побудовано.

Мета й завдання дослідження – побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–Fe–Pb, Y–Co–Pb, Sm–Co–Pb і Gd–Co–Pb при 870 (670) К, дослідити кристалічні структури нових сполук, що утворюються в цих системах.

Матеріали й методи дослідження. Синтез зразків проводився за допомогою електродугової плавки. Шихта масою 1,0 г сплавлялась в електродуговій печі з мідним водоохолоджуваним подом і невикористовуваним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону під тиском $0,5 \times 10^5$ Па. Контроль складу сплавів проводився шляхом порівняння маси зразка після виплавлення з масою шихти, причому різниця повинна бути не більше 1–2 %. В іншому випадку сплав виготовлявся заново. Сплави досліджувалися в гомогенізованому стані, який полягав у відпалі у вакуумованих до залишкового тиску $1 \cdot 10^{-3}$ Па кварцевих ампулах при 870 К (670 К) протягом 720 годин у муфельних печах типу СНОЛ-1,6.2. Точність контролю температури становила 5 К. Сплави загартовувалися у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Для побудови ізотермічних перерізів діаграм стану систем використовувався рентгенівський фазовий аналіз. Дифрактограми одержували за допомогою дифрактометрів ДРОН-2.0 (FeK_α -випромінювання, Si-внутрішній еталон), Siemens D5000 (CuK_α -випромінювання, зйомка по точках, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 120^\circ$, крок зйомки $0,02^\circ$, час відліку в точці – 25 с). Періоди комірок уточнювалися за даними дифрактограм (кути 2Θ , індекси hkl) за допомогою методу найменших квадратів (комплекс програм CSD [3]).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.

Система Gd–Fe–Pb

За результатами рентгенівського аналізу частково побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Fe–Pb (рис. 1). У дослідженій області виявлено наявність сполуки Gd_3FePb_3 , яка кристалізується в структурному типі Hf_5CuSn_3 (просторова група $P6_3/mcm$, $a = 0,9093(2)$ нм, $c = 0,6639(2)$ нм).

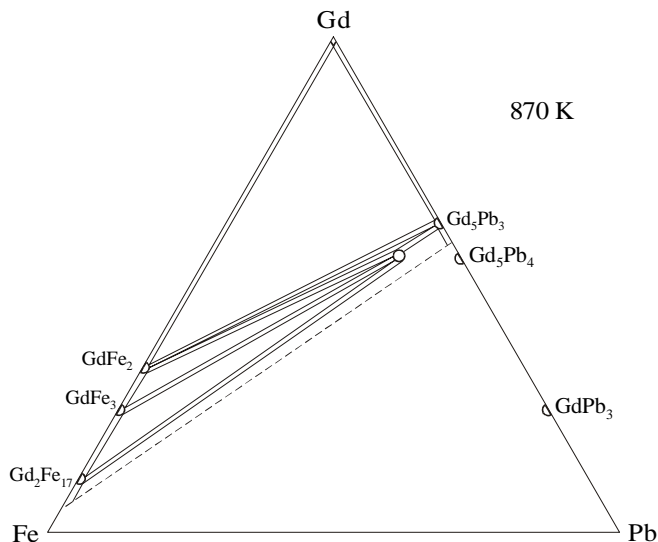


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Fe–Pb при 870 K

Система Y–Co–Pb

Діаграму стану системи Y–Co–Pb досліджено частково (рис. 2). У дослідженій частині діаграми підтверджено існування сполук $\text{Y}_{12}\text{Co}_6\text{Pb}$ і $\text{Y}_6\text{Co}_{2,23}\text{Pb}_{0,57}$, а також встановлено існування і досліджено кристалічну структуру сполуки Y_5CoPb_3 (структурний тип Hf_5CuSn_3 , просторова група $P6_3/mcm$, $a = 0,8983(2)$ нм, $c = 0,6627(2)$ нм).

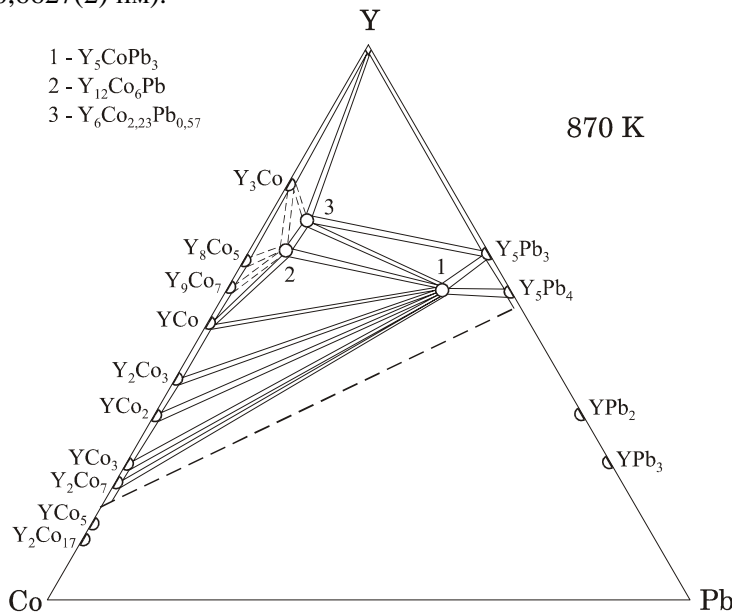


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Co–Pb при 870 K

Система Sm–Co–Pb

Діаграму стану системи Sm–Co–Pb досліджено частково (рис. 3). У дослідженій частині діаграми підтверджено існування сполуки $\text{Sm}_{12}\text{Co}_6\text{Pb}$ і встановлено існування та досліджено кристалічну структуру сполуки Sm_5CoPb_3 (структурний тип Hf_5CuSn_3 , просторова група $P6_3/mct$, $a = 0,9171(2)$ нм, $c = 0,6701(2)$ нм).

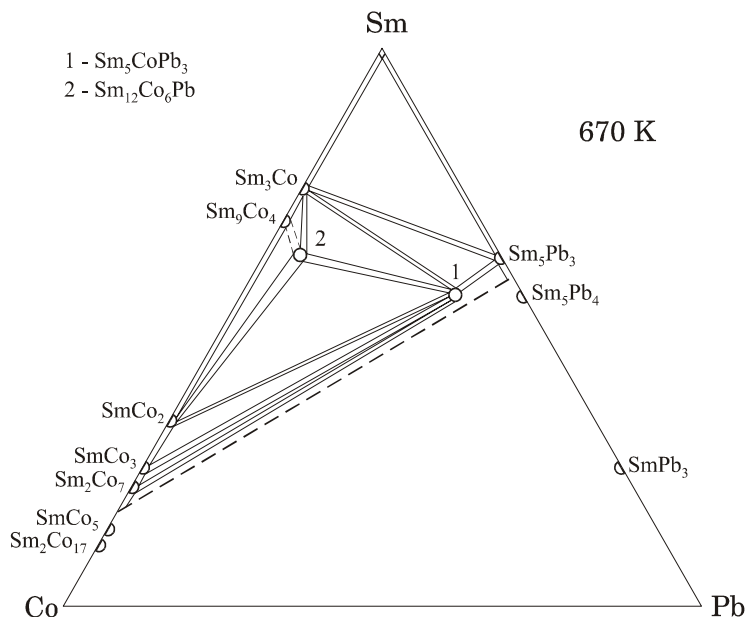


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm–Co–Pb при 670 K

Система Gd–Co–Pb

Діаграму стану системи Gd–Co–Pb досліджено частково (рис. 4). У дослідженій частині діаграми підтверджено існування сполук $\text{Gd}_{12}\text{Co}_6\text{Pb}$ і $\text{Gd}_6\text{Co}_{2,37}\text{Pb}_{0,56}$, а також встановлено існування та досліджено кристалічну структуру сполуки Gd_5CoPb_3 (структурний тип Hf_5CuSn_3 , просторова група $P6_3/mct$, $a = 0,9093(2)$ нм, $c = 0,6635(2)$ нм).

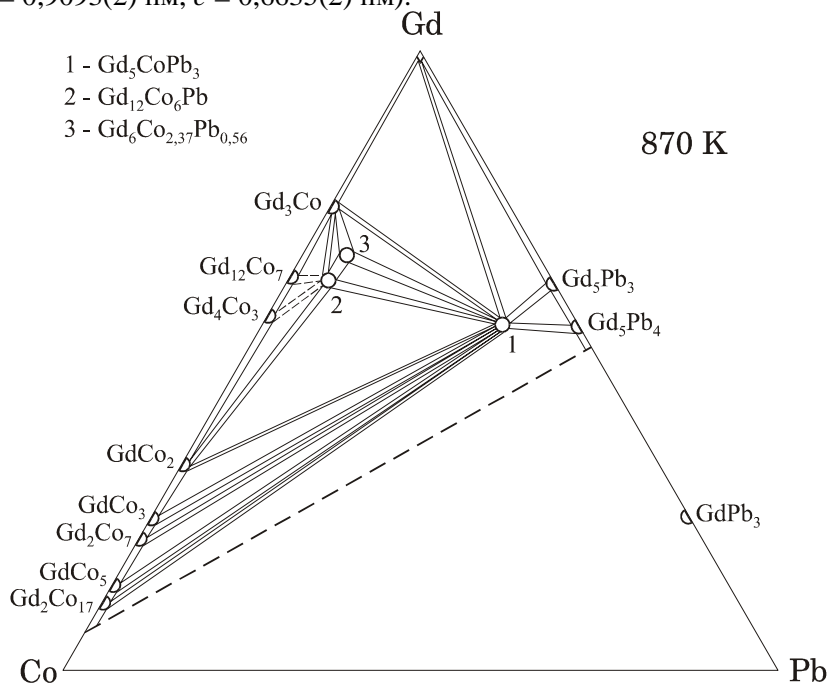


Рис. 4. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Co–Pb при 870 K

У структурі сполук R_5MPb_3 (структурний тип Hf_5CuSn_3 , просторова група $P6_3/mcm$) атоми R2 і M формують сітки 3^6 , атоми R1 і Pb – деформовані сітки 6^3 (рис. 5). Сітки двох типів чергуються між собою вздовж напрямку Z.

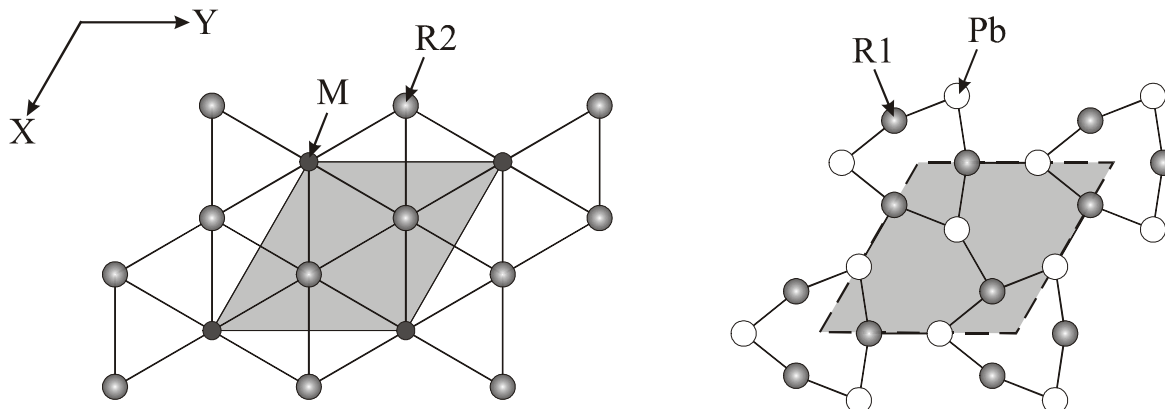


Рис. 5. Сітки 3^6 атомів R2 і M та сітки 6^3 атомів R1 і Pb у структурі сполук R_5MPb_3

Кристалічну структуру сполук R_5MPb_3 (структурний тип Hf_5CuSn_3 , просторова група $P6_3/mcm$) можна отримати зі структури сполук R_5Pb_3 (структурний тип Mn_5Si_3 , просторова група $P6_3/mcm$) шляхом заповнення атомами M октаедричних пустот останніх. Укладка центрованих атомами R2 деформованих гексагональних призм $[R_2R_1_6Pb_6]$, центрованих атомами M октаедрів $[MR_1_6]$ чи незаповнених октаедрів $[\square R_1_6]$ в структурах сполук R_5Pb_3 та R_5MPb_3 , зображена на рисунку 6.

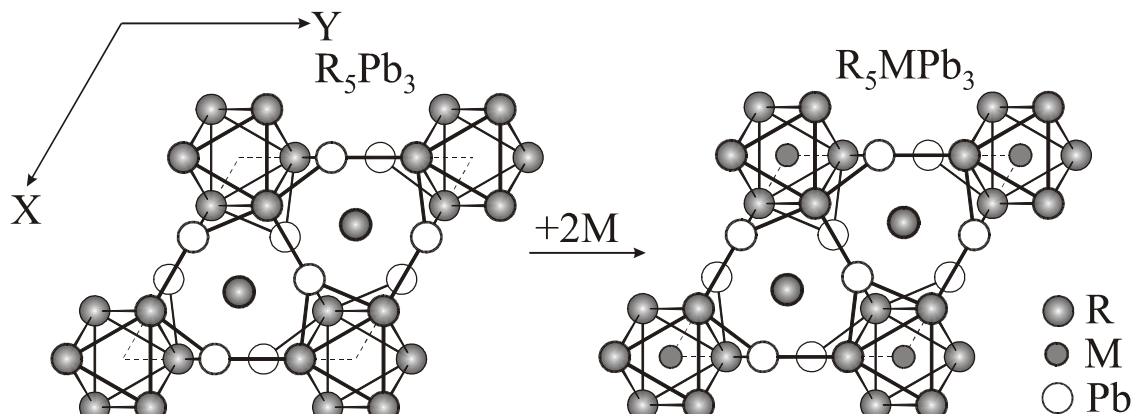


Рис. 6. Укладка центрованих атомами R2 деформованих гексагональних призм $[R_2R_1_6Pb_6]$, центрованих атомами M октаедрів $[MR_1_6]$ чи незаповнених октаедрів $[\square R_1_6]$ в структурах сполук R_5Pb_3 та R_5MPb_3

Висновки й перспективи подальших досліджень. У роботі вивчено системи Gd–Fe–Pb, Y–Co–Pb, Sm–Co–Pb і Gd–Co–Pb при 870 (670) K. Підтверджено існування тернарних сполук $Y_{12}Co_6Pb$, $Y_6Co_{2,23}Pb_{0,57}$, $Sm_{12}Co_6Pb$, $Gd_{12}Co_6Pb$ і $Gd_6Co_{2,37}Pb_{0,56}$ та виявлено існування нових тернарних сполук Gd_5FePb_3 , R_5CoPb_3 (R = Y, Sm, Gd).

Подальші дослідження стосуватимуться вивчення фізичних властивостей отриманих сполук.

Література

1. Crystal structure of $R_{12}Ni_6Pb$ (R = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) and $R_{12}Co_6Pb$ (R = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd) compounds / [L. D. Gulay, Ya. M. Kalychak, M. Wołczyrz, K. Łukaszewicz] // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 311. – P. 238–240.
1. Gulay L. D. Crystal structure of $R_6Co_{2+x}Pb_{1-y}$ (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) and $R_6Ni_{2+x}Pb_{1-y}$ (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) compounds / L. D. Gulay, M. Wołczyrz // J. Alloys Compd. – 2001. – Vol. 315. – P. 164–168.
2. CSD-Universal program packade for single crystal or powder strcutre data treatment / L. G. Aksel'rud, Yu. N. Grin', P. Yu. Zavalij et al. // 12th European Crystallographic Meeting, August 20–29, 1989: Collected Abstracts. – Moscow, 1989. – Vol. 3. – P. 155.

Статтю подано до редколегії
29.09.2010 р.