

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Zr–Pd–Ga В ОБЛАСТІ КОНЦЕНТРАЦІЙ Zr–PdGa–Ga

Мякуш О.Р.¹, Бабіжецький В.С.², Котур Б.Я.², Федорчук А.О.³

¹Національний лісотехнічний університет України, Львів, Україна;

²Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна;

³Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
ім. С. Гжицького, Львів, Україна
oksmyakush@gmail.com.ua

Система Zr–Pd–Ga систематично не вивчалась. У літературі є дані про кристалічну структуру сполук $Zr_6Pd_7Ga_{16}$ (структурний тип (СТ) $Mg_6Si_7Cu_{16}$, просторова група (ПГ) $Fm-3m$) [1] та $ZrPdGa$ (СТ $LaNiAl$, ПГ $Pnma$) [2]. Метою нашої роботи є дослідження характеру взаємодії компонентів у системі Zr–Pd–Ga при 600°C та кристалічної структури сполук і твердих розчинів, що в ній утворюються.

Для уточнення і перевірки літературних відомостей та проведення фазового аналізу в системі Zr–Pd–Ga в області концентрацій Zr–PdGa–Ga методом електродугової плавки синтезовано сплави відповідних складів. Для їхньої гомогенізації відпал проводили у вакуумованих кварцових ампулах за температури 600°C упродовж 1 400 год. Фазовий аналіз сплавів вивчали за масивом даних дифракції X-випромінювання, одержаних за допомогою порошкових дифрактометрів ДРОН-2,0М (FeK_{α} -випромінювання) та STOE STADI P ($CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання). Кристалічну структуру сполук уточнювали методом порошку з використанням пакета програм WinCSD [3]. Для підтвердження атомного співвідношення елементів у кожній фазі використовували метод енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU, обладнаним детектором Oxford Si-detector X-Max N 60 LTE.

За результатами дослідження сплавів методами X-променевого фазового, структурного та ЕДРС аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Pd–Ga в області концентрацій Zr–PdGa–Ga, який наведено на рис 1. У сплавах з високим вмістом Ga, температура плавлення якого $\sim 29^{\circ}C$, за температури відпалювання 600°C простежується витікання рідкої фази на основі галію зі сплавів. Тому частина діаграми фазових рівноваг в області з високим вмістом Ga зображена пунктирними лініями.

У системі утворюється твердий розчин заміщення на основі бінарної сполуки $ZrPd_xGa_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0,16$; СТ MoB, ПГ $I4_1/amd$, $a=0,3834(1)–0,3839(1)$ нм, $c=2,037(1)–2,041(2)$ нм). Інші бінарні сполуки практично не розчиняють третій компонент.

У системі Zr–Pd–Ga в області концентрацій Zr–PdGa–Ga підтверджено існування раніше відомих галідів $Zr_6Pd_7Ga_{16}$ [1] та $ZrPdGa$ [2], виявлено сполуки $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$ [4], $ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$ [4] та встановлено існування області гомогенності сполуки $Zr_6M_xGa_{23-x}$ ($6,41 < x < 9,89$) (СТ Th_6Mn_{23}). Кристалографічні характеристики тернарних сполук подано в таблиці 1.

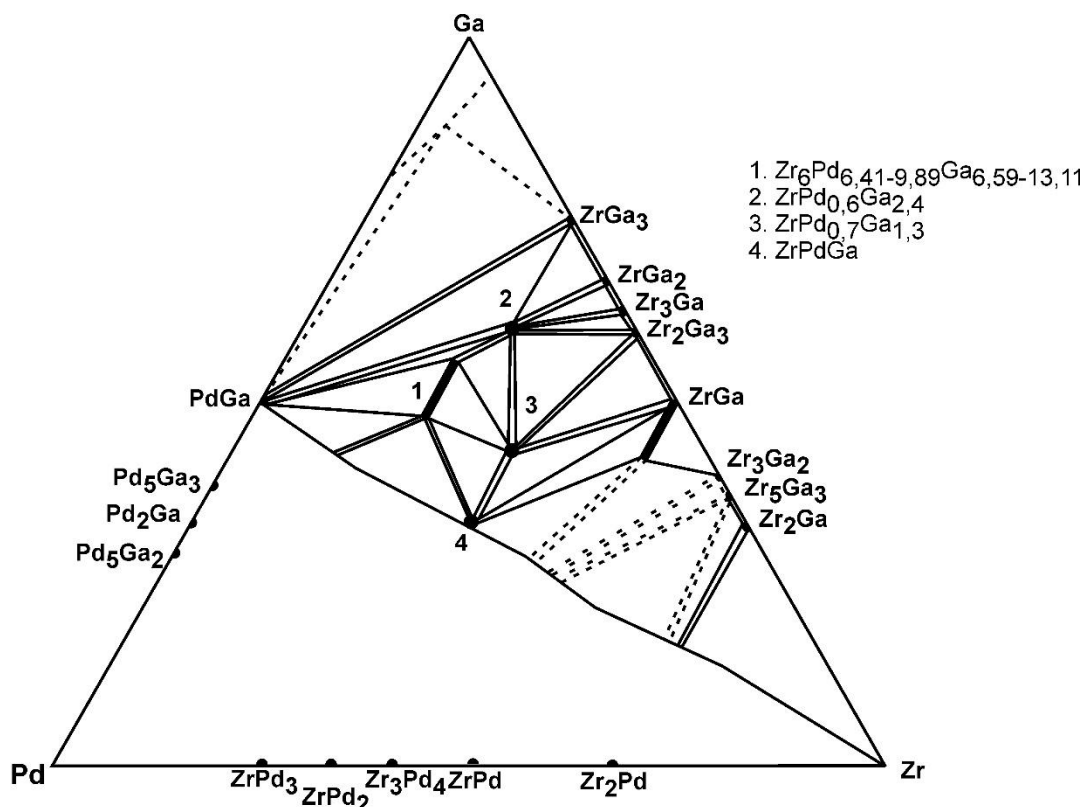


Рис. 1. Частина фазових рівноваг системи Zr–Pd–Ga в області концентрацій Zr–PdGa–Ga при 600°C. 1–4 виявлені тернарні сполуки

Таблиця 1. Кристалічні структури тернарних сполук системи Zr–Pd–Ga

| Сполука | СТ | ПГ | Параметри комірки | | | Л-ра |
|--|--|--------------|---------------------------|-----------------------|----------------------|------------|
| | | | <i>a</i> , нм | <i>b</i> , нм | <i>c</i> , нм | |
| Zr ₆ Pd ₇ Ga ₁₆ | Mg ₆ Si ₇ Cu ₁₆ | <i>Fm-3m</i> | 1,247 | - | - | 1,5 |
| Zr ₆ Pd _{<i>x</i>} Ga _{23-<i>x</i>} (6,41< <i>x</i> <9,89) | Th ₆ Mn ₂₃ | <i>Fm-3m</i> | 1,24633(1)- 1,25154(1) | - | - | * |
| ZrPd _{0,6} Ga _{2,4} | AuCu ₃ | <i>Pm3m</i> | 0,406665(3) | - | - | 4, * |
| ZrPd _{0,7} Ga _{1,3} | KHg ₂ | <i>Imma</i> | 0,42456(1) | 0,65387(1) | 0,75342(1) | 4, * |
| ZrPdGa | LaNiAl | <i>Pnma</i> | 0,6928 0,68727(2) | 0,36994 0,37932(1) | 1,6019 1,57494(4) | 2, ** * |

*результати нашого дослідження

** монокристалне дослідження [2]

Кристалічну структуру сполуки Zr₆M_{*x*}Ga_{23-*x*} (6,41<*x*<9,89) уточнено методом порошку за дифрактограмою зразка складу Zr₂₁Pd₂₅Ga₅₄ (Zr₆Pd_{6,52}Ga_{16,48}) (рис. 1) із області гомогенності цієї сполуки: структурний тип Th₆Mn₂₃ (пр. група *Fm-3m*, *a* = 1,24683(2)нм, *R*_{*f*}=0,0730, *R*_{*p*}=0,1290). Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі наведені в таблиці 2.

Встановлено, що при складі Zr₆Pd₇Ga₁₆ має місце упорядковане розміщення атомів компонентів у трьох правильних системах точок, що є характерним для структурного типу Mg₆Si₇Cu₁₆ (надструктура до типу Th₆Mn₂₃), що добре узгоджується з результатами роботи [1].

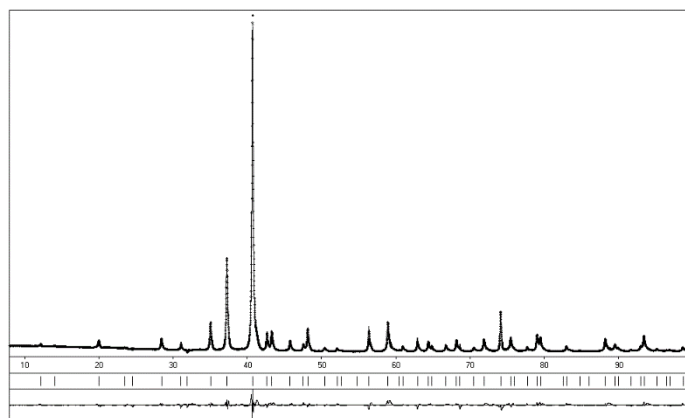


Рис. 2 Теоретична (суцільна лінія), експериментальна (точки) та різницєва (внизу) дифрактограми сполуки $Zr_6Pd_{6,52}Ga_{16,48}$

Таблиця 2. Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі $Zr_6Pd_{6,52}Ga_{16,48}$

| Атом | ПСТ | x/a | y/b | z/c | $B_{130} \times 10^2, \text{нм}^2$ | G |
|------|-------|-----------|-----------|-----------|------------------------------------|---------------------|
| Zr | 24(e) | 0,2025(2) | 0 | 0 | 0,57(8) | 1,0 |
| Ga1* | 24(c) | 0 | 1/4 | 1/4 | 0,68(6) | 0,26(2)Pd+0,74(2)Ga |
| Ga2* | 32(f) | 0,3779(1) | 0,3779(1) | 0,3779(1) | 0,56(5) | 0,38(2)Pd+0,62(2)Ga |
| Ga3* | 32(f) | 0,1521(1) | 0,1521(1) | 0,1521(1) | 0,85(5) | 0,23(2)Pd+0,77(2)Ga |
| Ga4 | 4(b) | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1,32(9) | 1,0Ga |

* Статистична суміш Ga + Pd

Утворення інтерметалідів зі структурою типу Th_6Mn_{23} та надструктурою до неї типу $Mg_6Cu_{16}Si_7$ є характерним для всіх систем $\{Ti, Zr\}-M-X$ (M =метал VIII групи, $X=Al, Ga, Si, Ge$) [1]. Аналіз найбільш досліджених систем $\{Ti, Zr\}-\{Fe, Co, Ni, Cu\}-X$ показує, що у системах з $X = Si$ або Ge утворюються інтерметаліди постійного складу $[Ti(Zr)]_6M_{16}X_7$, у системах з $X = Al$ або Ga сполуки зі структурою Th_6Mn_{23} мають протяжні області гомогенності уздовж ізоконцентрати 20,6 ат. % Ti або Zr : $[Ti(Zr)]_6M_xX_{23-x}$. У системах $Zr-\{Ru, Pd\}-Ga$ [5] сполуки з цією структурою також мають області гомогенності, але вони є менш протяжними, ніж у системах з $3d$ -металами.

Література:

1. Demchyna R., Prots Yu., Schwarz U., Grin Yu. The crystal structure of the new ternary compounds $TiPdGe$, $TiPdGa$ and $ZrPdGa$.// *Z. Anorg. Allg. Chem.*– 2004.– Vol. 630.– P.1717.
2. Марків В.Я., Стороженко А.И. Новые тройные соединения со структурой типа $Mg_6Cu_{16}Si_7$ // *ДАН УССР. Сер. А.*– 1973.– № 10.– С. 941-943.
3. Akselrud L., Zavalii P., Grin Yu., Pecharsky V., Baumgartner B., Wolfel E. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // *Mater. Sci. Forum.* – 993. – Vol. 133–136. – P. 335-342.
4. Myakush O.Ya., Mokra I.R., Shpyrka Z.M., Myakush O.R. New ternary compounds in the $Zr-Pd-Ga$ system.// IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Ukraine, L'viv, September 20–24, 2005.– P. 91.
5. Мякуш О.Я., Мокра І., Федорчук А., Мякуш О.Р. Кристалічна структура сполук $Zr_6(M,Ga)_{23}$ // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.*– 2007.– Вип. 48.– С. 67-71.