

ФАЗИ ЗІ СТРУКТУРОЮ CsCl У СИСТЕМІ Zr–Ru–Ga

¹Мякуш О., ²Бабіжецький В., ²Шаталов Б., ²Котур Б.

¹Національний лісотехнічний університет України, Львів, Україна;

²Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна;
oksmyakush@gmail.com.ua

При систематичному дослідженні взаємодії компонентів у системі Zr–Ru–Ga при 600 °С виявлено існування тернарних сполук $ZrRu_xGa_{2-x}$ ($0,60 < x < 0,96$) (структурний тип (СТ) $MgZn_2$, просторова група (ПГ) $P6_3/mmc$, $a = 5,2475(5) - 5,2557(1)$, $c = 8,3923(7) - 8,2854(1)$ Å [1]; $Zr_6Ru_xGa_{23-x}$, ($6,41 < x < 9,89$) (СТ Th_6Mn_{23} , ПГ $Fm-3m$, $a = 12,4627(1) - 12,5148(1)$ Å) [2], $Zr_{0,9}Ru_{0,44}Ga_{0,66}$ та твердих розчинів на основі бінарних сполук RuGa та ZrRu зі структурою типу CsCl (ПГ $Pm-3m$). Мета цієї праці – дослідити кристалічну структуру сполуки $Zr_{0,9}Ru_{0,44}Ga_{0,66}$, області існування і структуру твердих розчинів на основі бінарних сполук RuGa та ZrRu.

Для проведення фазового аналізу в системі Zr–Ru–Ga методом електродугової плавки із наважок чистих компонентів синтезовано сплави відповідних складів. Для їхньої гомогенізації відпал проводили у вакуумованих кварцових ампулах за температури 600 °С 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 α 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 (ЕДХС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU, обладнаним детектором Oxford Si-detector X-Max N 60 LTE.

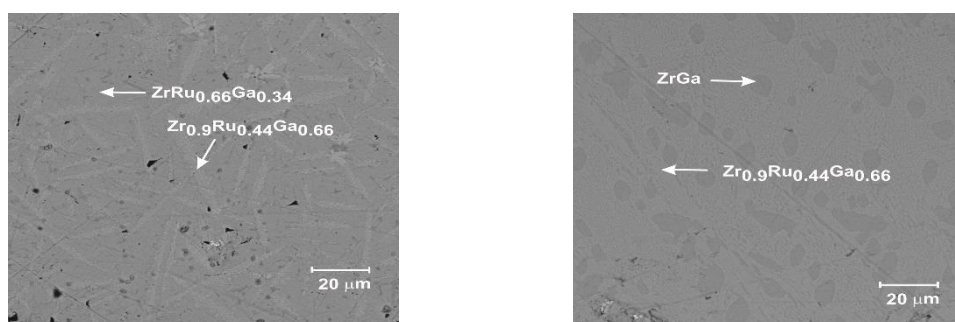


Рис. 1. Фотографії мікрошліфів та морфологія поверхні сплавів:

$Zr_{48}Ru_{24}Ga_{28}$ (зліва): світліша фаза $ZrRu_{0,66}Ga_{0,34} - ZrRu_{1-x}Ga_x$; темніша фаза – сполука $Zr_{0,9}Ru_{0,44}Ga_{0,66}$; $Zr_{47}Ru_{15}Ga_{38}$ (справа): світліша фаза – сполука $Zr_{0,9}Ru_{0,44}Ga_{0,66}$; темніша фаза – сполука ZrGa.

У системі Zr–Ru–Ga уздовж ізоконцентрати 50 ат.% Zr виявлено існування твердого розчину заміщення рутенію галієм і методом ЕДХС аналізу зразка складу $Zr_{48}Ru_{24}Ga_{28}$ (рис. 1) встановлено його протяжність до 17 ат.% Ga: $ZrRu_{1-x}Ga_x$ ($0 \leq x \leq 0,34$, СТ CsCl, ПГ $Pm-3m$, $a = 3,2530(1) - 3,2330(6)$ Å). Зменшення параметрів елементарної комірки при зростанні вмісту Ga свідчить про присутність деякої частки ковалентності в

зв'язках (металічний радіус Ru дорівнює $r_{\text{Ru(мет.)}} = 1,325 \text{ \AA}$, ковалентний – $1,25 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ga(мет.)}} = 1,35 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ga(ков.)}} = 1,24 \text{ \AA}$ [4]). Крім того, в системі Zr–Ru–Ga виявлено нехарактерне взаємозаміщення атомів цирконію ($r_{\text{Zr}} = 1,60 \text{ \AA}$) та галію ($r_{\text{Ga}} = 1,35 \text{ \AA}$), які значно відрізняються своїми розмірами. Так, бінарна сполука RuGa розчиняє близько 20 ат.% Zr, утворюючи твердий розчин $\text{RuGa}_{1-x}\text{Zr}_x$ (СТ CsCl, ПГ $Pm-3m$, $0 \leq x \leq 0,40$; $a = 3,0101(1) - 3,16855(8) \text{ \AA}$), а розчинність Ga в інтерметаліді ZrRu досягає 13 ат.% ($\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}$ ($0 \leq x \leq 0,26$, СТ CsCl, ПГ $Pm-3m$, $a = 3,2530(1) - 3,19559(9) \text{ \AA}$). Подібне взаємозаміщення атомів спостерігається також у системі Zr–Ru–Al [5], в якій утворюється неперервний ряд твердих розчинів (НРТР) між інтерметалідами ZrRu та RuAl зі структурою типу CsCl.

Результати уточнення кристалічної структури фаз $\text{RuGa}_{1-x}\text{Zr}_x$ ($0 \leq x \leq 0,40$) та ($\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}$ ($0 \leq x \leq 0,26$), проведені за дифрактограмою зразка складу $\text{Zr}_{33}\text{Ru}_{47}\text{Ga}_{20}$ (рис. 2) і представлені в таблиці 1.

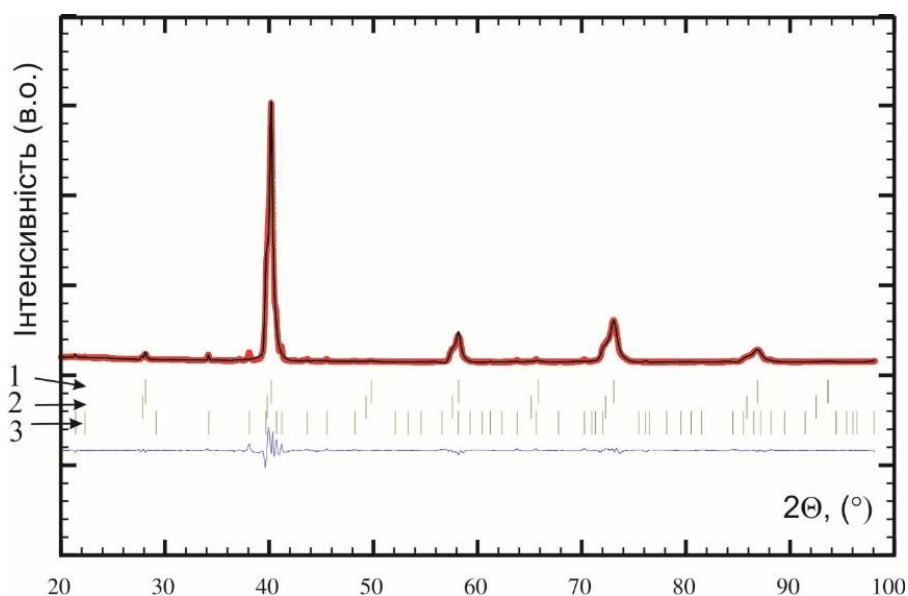


Рис. 2. Експериментальна (кружечки), теоретична (суцільна лінія), та різницева (внизу) дифрактограми трифазного зразка складу $\text{Zr}_{33}\text{Ru}_{47}\text{Ga}_{20}$. Уточнені положення піків фаз вказано вертикальними лініями: 1 – $\text{RuGa}_{0,60}\text{Zr}_{0,40}$, 2 – $\text{Zr}_{0,74}\text{Ga}_{0,26}\text{Ru}$, 3 – ZrRuGa .

Методом X-променевої дифракції порошку та ЕДХС аналізу зразків складів $\text{Zr}_{48}\text{Ru}_{24}\text{Ga}_{28}$ та $\text{Zr}_{47}\text{Ru}_{15}\text{Ga}_{38}$ (рис. 1) визначено склад нової сполуки $\text{Zr}_{0,9}\text{Ru}_{0,44}\text{Ga}_{0,66}$ та уточнено її структуру (СТ CsCl, ПГ $Pm-3m$, $a = 3,2523(1) \text{ \AA}$).

Одночасне існування твердих розчинів на основі бінарних фаз зі структурою типу CsCl та ізоструктурних тернарних сполук виявлено також у системі Ho–Ru–Ga [6], що свідчить про подібність характеру взаємодії компонентів досліджуваної системи із системами РЗЕ–Ru–Ga (РЗЕ=рідкісноземельний елемент).

Таблиця 1. Деталі уточнення дифрактограми зразка складу $Zr_{33}Ru_{47}Ga_{20}$

Формула	$RuGa_{0,60}Zr_{0,40}$	$Zr_{0,74}Ga_{0,26}Ru$	$ZrRuGa$
Вміст фази у зразку	60 %	30 %	10%
Символ Пірсона; Z	$cP2, 1$	$cP2, 1$	$hP12$
Просторова група	$Pm-3m$ (№ 221)	$Pm-3m$ (№ 221)	$P6_3/mmc$ (№ 194)
Структурний тип	CsCl	CsCl	MgZn ₂
Параметри елементарної комірки:			
$a, \text{Å}$	3,16855(8)	3,19559(9)	5,2429(4)
$c, \text{Å}$			8,2785(8)
$V, \text{Å}^3$	31,811(3)	32,573(4)	197,08(5)
Обчислена густина, г/см^3	9,3671(7)	9,609(1)	8,466(2)
Випромінювання і довжина хвилі, Å	Cu $K\alpha_1$, 1,54056		
$2\theta_{\text{max}}; \sin\theta/\lambda_{\text{max}}$	98,15 0,490		
Крок детектора 2θ (град) та час зйомки (с)	0,005; 250		
Фактори розбіжності (%): $R_{b(I)}; R_P$	2,1; 13,6	2,1; 13,6	10,0; 13,6

Література:

1. Мякуш Ольга, Федорчук А., Мокра І., Мякуш Оксана. Кристалічна структура сполуки $ZrRu_xGa_{2-x}$ ($0,60 < x < 0,96$) // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2006. – Вип.47. – С. 36–40.
2. 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.
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. Руйккө Р., Atsumi M. Molecular single bond covalent radii for elements 1-118 // Chem. Eur. J. – 2009. – Vol. 15. – P. 186–197.
5. Grytsiv A., Rogl P. Crystal chemistry of phases in the systems Ti – group 8 metal – Al // Intermetallics. – 2004. – Vol. 12. – P. 563–567.
6. Мякуш О.Р., Федорчук А.А., Зелинский А.В. Кристаллическая структура соединений $R_{26}(Ru_xGa_{1-x})_{17}$ (R- Ce, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и $HoRu_{0,6}Ga_{0,4}$ // Ж. Неорган. матер. – 1998. – Т. 34. – №5. – С. 1–4.