

УДК: 548.1.02+548.31

ПОЛІМОРФІЗМ БІНАРНОГО ІНТЕРМЕТАЛІДУ Tb₂Ni₇. РОЗЧИННІСТЬ ЛІТІЮ ТА МАГНІЮ У α -ФАЗІ

В. Нитка*, В. Кордан, І. Тарасюк, О. Зелінська, В. Павлюк

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vitalii.nytka@lnu.edu.ua

Методами рентгенівської дифракції порошку, рентгенівського флуоресцентного аналізу, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено розчинність літію та магнію у бінарному інтерметаліді Tb₂Ni₇. Ця сполука характеризується поліморфізмом: існують низькотемпературна фаза α -Tb₂Ni₇ (структурний тип Ce₂Ni₇, просторова група *P6₃/mmc*) та високотемпературна β -Tb₂Ni₇ (структурний тип Gd₂Co₇, просторова група *R-3m*). Температуру фазового переходу α -Tb₂Ni₇ \leftrightarrow β -Tb₂Ni₇ визначено диференціальним термічним аналізом, вона становить 931 °С. Виявлено розчинність літію та магнію в обох модифікаціях фази зі стехіометрією 2:7, причому більшу кількість легуючих компонентів розчиняє α -Tb₂Ni₇ з утворенням твердого розчину α -Tb₂Ni_{7-2x}Li_xMg_x (0 ≤ x ≤ 0,5). Заміщення нікелю на статистичну суміш літію та магнію спричиняє збільшення об'єму елементарної комірки фази. Твердий розчин α -Tb₂Ni_{7-2x}Li_xMg_x перебуває у рівновазі з твердими розчинами зі структурами типу CaCu₅ (просторова група *P6/mmm*) та PuNi₃ (просторова група *R-3m*). Заміщення нікелю на статистичну суміш літію і магнію спричиняє збільшення об'єму елементарної комірки фази.

Ключові слова: поліморфізм, твердий розчин, рентгенівська дифракція, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.074>

1. Вступ

Інтерметалічні сполуки систем *R*-Ni (*R* – рідкісноземельний метал) є цікавими для дослідників, оскільки володіють унікальними фізико-хімічними властивостями, зокрема магнітними, гідрогенсорбційними та каталітичними. Одним із основних напрямів дослідження інтерметалідів систем *R*-Ni є їхня перспективність використання як електродних матеріалів для металогідридних акумуляторів чи матеріалів для накопичення водню. Кристалічна структура сполуки повинна володіти достатнім міжатомним простором для включення атомів меншого розміру, наприклад, Гідрогену. Для практичного застосування потрібно отримати матеріал, здатний до оборотного процесу інтеркаляції-деінтеркаляції Гідрогену зі збереженням цілісності кристалічної структури речовини та максимально можливим вміщенням Гідрогену. Також важливими є інертність у середовищі електроліту та реакційна здатність за певних умов.

Бінарні інтерметаліди складу *R*₂Ni₇ кристалізуються у двох модифікаціях: гексагональній типу Ce₂Ni₇ та ромбодричній типу Gd₂Co₇, які можуть співіснувати у широкому температурному інтервалі [1–3]. Ці сполуки перебувають у рівновазі з

фазами зі спорідненими структурами (типу PuNi_3 та CaCu_5), що ускладнює аналіз дифракційних масивів. Структурні типи PuNi_3 , $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, Ce_2Ni_7 та Gd_2Co_7 є спорідненими до “материнського” типу CaCu_5 і містять однакові фрагменти із достатнім розміром пустот для включення атомів Гідрогену, що робить їх придатними для накопичення водню [4]. Використання легуючого компонента дає можливість модифікувати структурні характеристики сполуки та покращити фізико-хімічні властивості матеріалу [2–7]. У попередніх наших працях запропоновано способи покращення гідрогенсорбційних характеристик твердих розчинів зі стехіометрією 2:17 [8–10].

Інтерметалід Tb_2Ni_7 та його поліморфізм є малодослідженими, тому мета нашої статті – визначити температуру фазового переходу, можливість утворення та протяжність твердого розчину літію і магнію у бінарній фазі.

2. Матеріали та методика експерименту

Двокомпонентний сплав $\text{Tb}_{22}\text{Ni}_{78}$ та багатокомпонентні зразки складу $\text{Tb}_{22}\text{Ni}_{78-2x}\text{Li}_x\text{Mg}_x$ ($x = 1, 2, 3, 5$ та 7) синтезували кількарказовим електродуговим сплавленням пресованої шихти металів високої чистоти в атмосфері аргону. Чистота вихідних металів для синтезу становила понад 99,9 мас. % основного компонента. Для запобігання втрати літію та магнію під час електродугового сплавлення шихту готували із надлишком 5 мас. % від розрахованої маси легкого компонента. Гомогенізацію одержаних зразків проводили шляхом відпалювання сплавів у вакуумованих кварцових ампулах за температури 400 °C протягом двох місяців у муфельній печі МП-60 без гартування у холодній воді. Фазовий склад синтезованих зразків контролювали рентгенографічно. Визначення якісного і кількісного складу сплавів проводили за допомогою спектральних методів: рентгенфлуоресцентного аналізу на спектрометрі ElvaX Pro, скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) на електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU із системою Oxford Instruments Aztec ONE та детектором X-Max^N20. Масиви рентгенівських даних одержували на дифрактометрі ДРОН-2.0М ($20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Для фазового аналізу зразків дифрактограми, одержані експериментально, порівнювали з теоретичними дифрактограмами, отриманими за допомогою програми PowderCell [11]. Уточнення параметрів елементарних комірок проводили методом найменших квадратів у програмі LATCON [12]. Для диференційного термічного аналізу зразків використовували термоаналізатор STA RT1600. З цією метою зразок масою ~0,25 г, поміщений у корундовий тигель, нагрівали в середовищі аргону підвищеної чистоти. Для визначення та контролю температури застосовували Pt–Rh термопару, похибка вимірювання температури не перевищувала $\pm 0,5$ °C.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Згідно з результатами рентгенівського флуоресцентного аналізу загальний склад синтезованих сплавів добре корелює зі складом шихти. Мольне співвідношення Tb/Ni/Mg становить 21,3/78,7/0, 22,7/76,1/1,2, 22,5/74,9/2,6, 22,9/72,9/4,2 та 22,5/71,1/6,4 для $x = 0, 1, 2, 3$ та 5 , відповідно (рис. 1).

Згідно з діаграмою стану системи Tb–Ni [4] бінарний інтерметалід Tb_2Ni_7 утворюється за перитектичною реакцією за 1 284 °C: $L + \text{TbNi}_5 \rightleftharpoons \text{Tb}_2\text{Ni}_7$.

Стабільною за кімнатної температури є гексагональна фаза (просторова група (ПГ) $R\bar{6}_3/mmc$), а за вищих температур – ромбоєдрична (ПГ $R-3m$), однак температуру фазового переходу не визначено. З літератури також відомо, що для ізоstrukturних фаз обидві модифікації співіснують у широкому температурному інтервалі.

Фазовий аналіз невідпаленого зразка складу $Tb_{22}Ni_{78}$ засвідчив утворення двох поліморфних модифікацій Tb_2Ni_7 (у більшій кількості була α -фаза) та слідових кількостей домішкових фаз зі стехіометрією 1:3 і 1:5. Відпал зразків за $400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом двох місяців лише зменшив вміст домішкових фаз 1:3 та 1:5. Після термічного відпалу за $600\text{ }^\circ\text{C}$ з наступним гартуванням у холодній воді також виявлено співіснування двох модифікацій. Це й послугувало мотивацією провести диференційний термічний аналіз (ДТА) зразків.

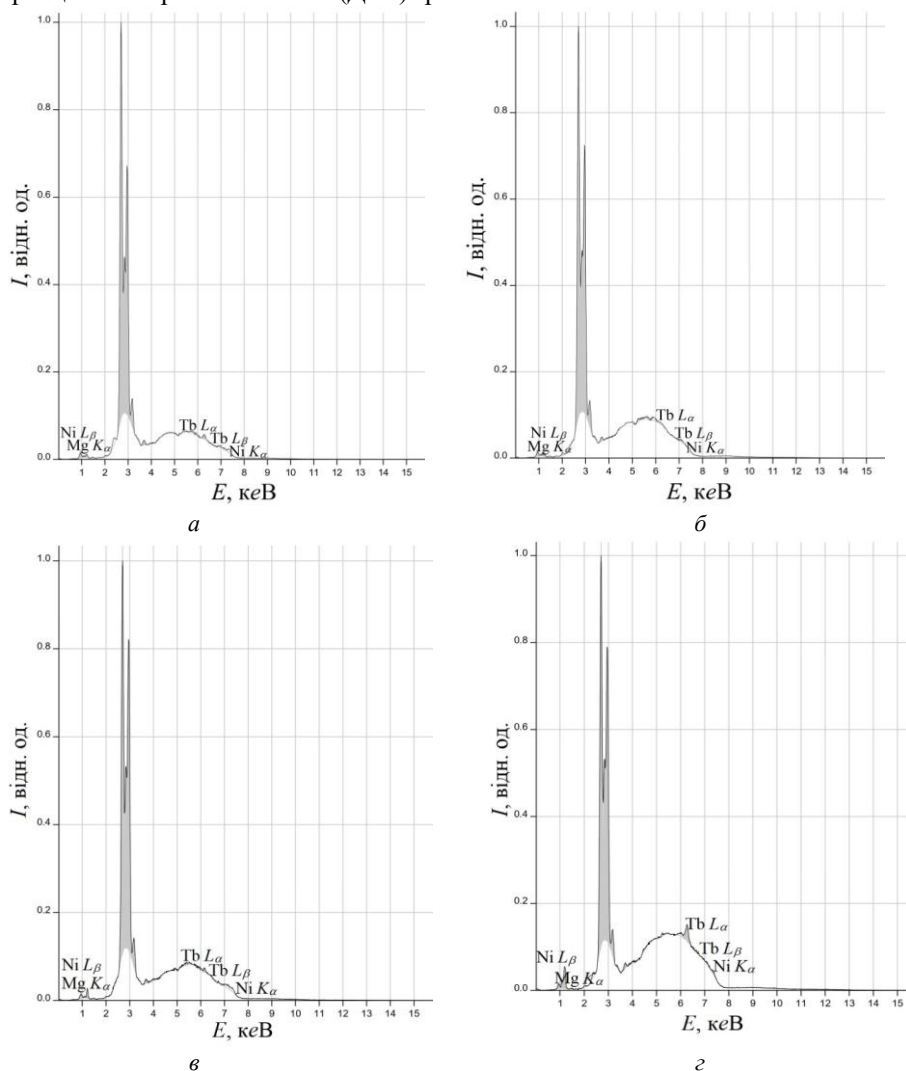


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентні спектри для сплавів $Tb_{22}Ni_{78-2x}Li_xMg_x$, $x = 1$ (а); 2 (б); 3 (в); 5 (г)

Fig. 1. X-ray fluorescent spectra for $Tb_{22}Ni_{78-2x}Li_xMg_x$ alloys, $x = 1$ (a); 2 (b); 3 (c); 5 (d)

На рис. 2 зображено криві нагрівання та охолодження для зразка $Tb_{22}Ni_{78}$. На рис. 2, а злами відповідають різним швидкостям нагрівання та охолодження: в інтервалі температур 25–500 °С швидкість становила 20 °С/хв; в інтервалі 500–600 °С – 10 °С/хв; з 700 до 1 000 °С – 5 °С/хв. За повільного нагрівання простежуємо появу піка невеликої інтенсивності за температури 931 °С, що характеризує поліморфне перетворення α - $Tb_2Ni_7 \rightleftharpoons \beta$ - Tb_2Ni_7 . На дифрактограмі зразка після проведення ДТА бачимо, що співвідношення кількостей α - Tb_2Ni_7 і β - Tb_2Ni_7 змінилося незначно, у цьому випадку їхня кількість практично однакова. Параметри комірки високотемпературної фази β - Tb_2Ni_7 становлять: $a = 4,9535(6)$ Å, $c = 36,250(5)$ Å, $V = 770,3(2)$ Å³.

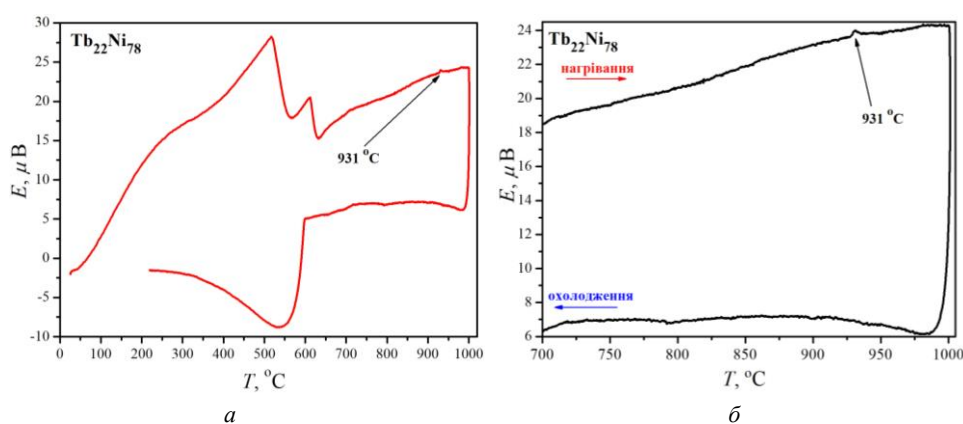


Рис. 2. Крива ДТА для зразка $Tb_{22}Ni_{78}$ в інтервалі 25–1 000 °С (а); 700–1 000 °С (б)

Fig. 2. DTA curve for the sample $Tb_{22}Ni_{78}$ in the range 25–1 000 °С (a); 700–1 000 °С (b)

На рис. 2, б зображено збільшений фрагмент термограми за умови швидкості нагріву та охолодження 5 °С/хв. Головною причиною низької інтенсивності піка на кривій ДТА є дифузійні обмеження перетворення фаз. Це означає, що поліморфне перетворення може бути водночас і температурним, і концентраційним. У працях [13–15] зазначено, що фазовий перехід відбувається досить повільно і низькотемпературна фаза є частково дефектною за вмістом лантаноїду, тобто для переходу у β -фазу потрібно збільшити концентрацію рідкісноземельного металу, що, зрозуміло, у твердому стані є неможливим. У достатньо малому об'ємі твердої фази, сумірному з об'ємами зерен, через низьке значення дифузії неможливо повністю зрівноважити концентрації компонентів, щоб фазовий перехід був оборотним.

Існування зерен зі складами, близькими за стехіометрію до 2:7, ми простежували для чотирикомпонентного сплаву $Tb_{22}Ni_{76}Li_1Mg_1$. Основна сіра фаза має склад $Tb_{21,1}Ni_{77,1}Mg_{1,8}$, тоді як дещо світліші ділянки поруч – $Tb_{22,7}Ni_{76,4}Mg_{0,9}$ (рис. 3), що характеризує два тверді розчини: α - і β - $Tb_2Ni_{7-2x}Li_xMg_x$. Рентгенофазовий аналіз та ЕДРС зразків (рис. 3) показали, що, крім основної фази зі стехіометрією 2:7, є фази зі стехіометрією 1:3 та 1:5. У зразку складу $Tb_{22}Ni_{64}Li_7Mg_7$ виявлено утворення більшої кількості фази зі структурою типу $CaCu_5$ та невеликої кількості цільового продукту зі структурою типу Ce_2Ni_7 . Розчинність магнію у цих фазах не перевищує 6–7 ат. % (згідно з результатами ЕДРС).

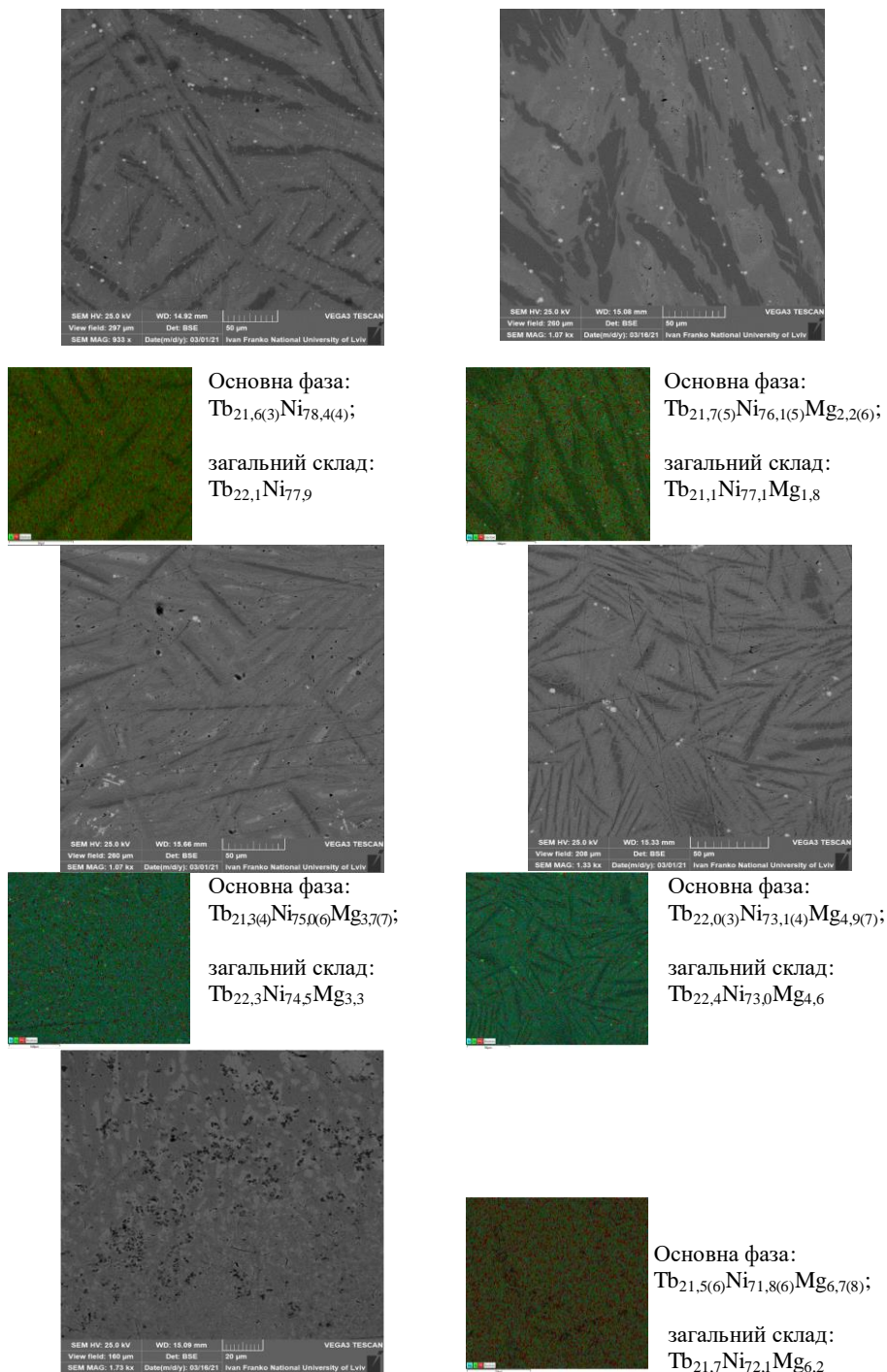


Рис. 3. SEM-зображення та результати ЕДРС сплавів $Tb_{22}Ni_{78-2x}Li_xMg_x$, $x = 0, 1, 2, 3$ і 5
Fig. 3. SEM-images and results of EDX of the alloys $Tb_{22}Ni_{78-2x}Li_xMg_x$, $x = 0, 1, 2, 3$ and 5

Аналіз одержаних результатів дає підстави припускати, що утворений твердий розчин $\alpha\text{-Tb}_2\text{Ni}_{7-2x}\text{Li}_x\text{Mg}_x$ містить статистичну суміш (Ni, Li, Mg). Значна відмінність в атомних радіусах компонентів зумовлює невелику протяжність його області гомогенності. Модель твердого розчину заміщення добре узгоджується з елементним складом та зміною параметрів елементарної комірки, які поступово збільшуються внаслідок легування інтерметалічної сполуки $\alpha\text{-Tb}_2\text{Ni}_7$ літієм та магнієм ($a = 4,9498(3) \rightarrow 4,9588(4) \text{ \AA}$, $c = 24,126(3) \rightarrow 24,152(5) \text{ \AA}$, $V = 511,93(7) \rightarrow 514,34(10) \text{ \AA}^3$) [16]. Граничний склад твердого розчину $\alpha\text{-Tb}_2\text{Ni}_{7-2x}\text{Li}_x\text{Mg}_x$ є за $x = 0,5$.

Зміну параметрів елементарної комірки та об'єму в межах області гомогенності наведено на рис. 4. Нелінійний характер залежності пояснюють одночасним заміщенням нікелю на магній та літій. Невелика розчинність *s*-елементів у бінарному інтерметаліді з високим вмістом нікелю добре корелює з результатами досліджень твердих розчинів $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x}\text{M}_x$ [9, 10]. У випадку фаз $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x}\text{Co}_x$ простежувалось утворення неперервного ряду твердих розчинів [17].

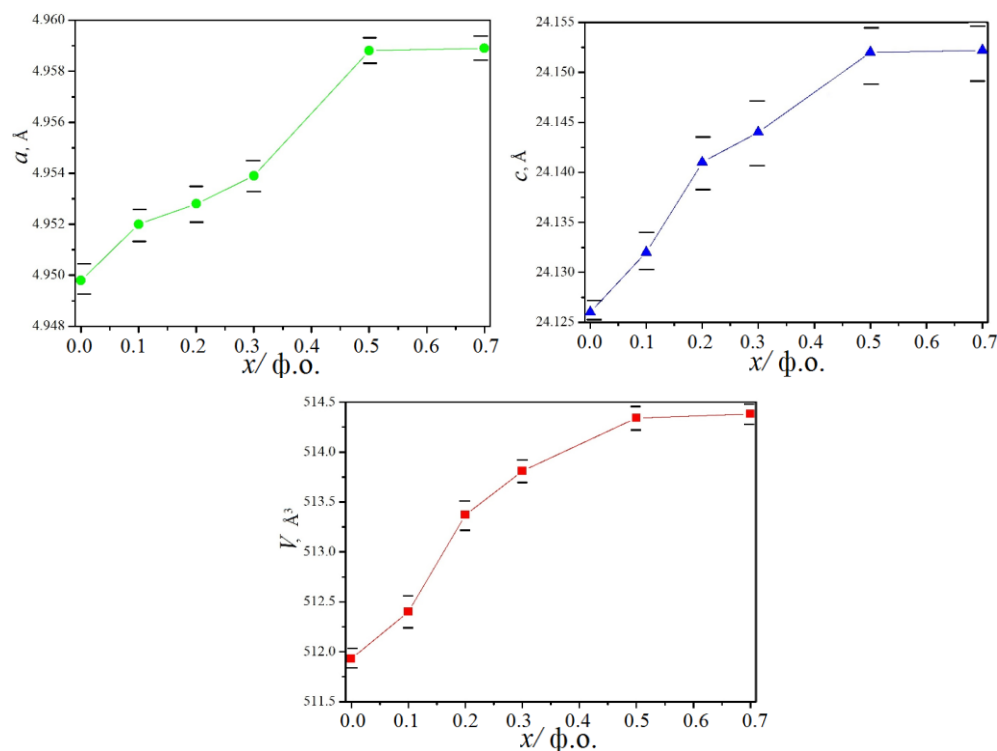


Рис. 4. Зміна параметрів комірки у межах існування твердого розчину $\alpha\text{-Tb}_2\text{Ni}_{7-2x}\text{Li}_x\text{Mg}_x$ ($x = 0-0,5$)

Fig. 4. Unit cell parameters change within the $\alpha\text{-Tb}_2\text{Ni}_{7-2x}\text{Li}_x\text{Mg}_x$ ($x = 0-0.5$) solid solution

4. Висновки

За допомогою диференційного термічного аналізу визначено температуру фазового переходу між двома модифікаціями бінарної сполуки Tb_2Ni_7 :

низькотемпературною α -фазою (структурний тип Ce_2Ni_7 , ПГ $P6_3/mmc$) та високотемпературною β -фазою (структурний тип Gd_2Co_7 , ПГ $R-3m$), які співіснують у широкому температурному інтервалі. Поліморфне перетворення відбувається за температури 931 °С. В обох модифікаціях бінарного інтерметаліду виявлено розчинність літію та магнію, причому більшу кількість s-елементів розчиняє α -фаза. За результатами рентгенофазового та спектральних методів аналізу з'ясовано, що внаслідок легування літієм і магнієм бінарної фази $\alpha\text{-Tb}_2\text{Ni}_7$ утворюється обмежений твердий розчин заміщення $\alpha\text{-Tb}_2\text{Ni}_{7-2x}\text{Li}_x\text{Mg}_x$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Його невелику протяжність зумовлює значна відмінність в атомних радіусах елементів. Заміщення нікелю на статистичну суміш Li та Mg приводить до нелінійного зростання параметрів елементарної комірки.

Роботу виконано в рамках теми ХН-13Нр (номер державної реєстрації 0121U107937).

1. Virkar A. V., Raman A. Crystal structures of AB_3 and A_2B_7 rare earth-nickel phases // J. Less-Common Met. 1969. Vol. 18. P. 59–66. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90120-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90120-9)
2. Lemaire R., Paccard D., Pauthenet R. Propriétés magnétiques des alliages de formule $T_2\text{Ni}_7$, dans laquelle T désigne un métal de terre rare ou l'yttrium // C. R. Seances Acad. Sci. (Ser. B). 1967. P. 1280–1282.
3. Buschow K. H. J., Van Der Goot A. S. The crystal structure of rare-earth nickel compounds of the type $R_2\text{Ni}_7$ // J. Less-Common Met. 1970. Vol. 22. P. 419–428. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(70\)90129-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(70)90129-3)
4. Qingrong Y., Yanchun W., Huaiying Z. Phase diagram of the Tb–Ni binary system // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 395. P. 98–100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.043>
5. Solokha P., Pavlyuk V., Tedenac J.-C. Constitutional properties of Tb–Ni–Zn and Tb–Fe–Mg ternary systems at 400 °C // XXXIII JEEP, Villeurbanne, March 28–30, 2007. France, 2007. P. 31.
6. Romaka V. V., Rogl P., Romaka L., Melnychenko N. Interaction of the components in Dy–Ni–Sn ternary system and crystal structure of new compounds // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 485. P. 275–279. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.077>
7. Stetskiv A., Rozdzynska-Kielbik B., Kowalczyk G., Prochwicz W., Siemion P., Pavlyuk V. The structural and thermal stability, electrochemical hydrogenation and corrosion behavior of $\text{LaT}_{5-x}\text{M}_x$ ($T = \text{Co, Ni}$ and $M = \text{Al, Ge, Li}$) phases // Solid State Sci. 2014. Vol. 38. P. 35–41. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.09.016>
8. Kordan V., Zelinska O., Pavlyuk V., Nytko V., Serkiz R. Electrochemical hydrogenation of $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Mg, Sn}$) phases // Chem. Met. Alloys. 2016. Vol. 9(3/4). P. 153–157. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma9.0346>
9. Kordan V., Nytko V., Kovalczyk G., Balinska A., Zelinska O., Serkiz R., Pavlyuk V. Influence of doping elements on the electrochemical hydrogenation efficiency of $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$ -based phases // Chem. Met. Alloys. 2017. Vol. 10(1/2). P. 61–68. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma10.0355>
10. Kordan V. M., Nytko V. V., Tarasiuk I. I., Pavlyuk V. V. Electrochemical hydrogenation of the $\text{Tb}_2\text{Ni}_{15}\text{LiMg}$ phase // Abstr. “XIV Ukr. Scient. Conf. Stud. Young Scient. Int. Part.”. March 23–25, 2021. Vinnytsia, 2021. P. 56.
11. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.

12. King G., Schwarzenbach D. Latcon in Xtal 3.7 System. (Eds.: Hall S. R., Boulay du D. J., Olthof-Hazekamp R.). University of Western Australia. Perth, 2000.
13. Levytskyy V., Babizhetskyy V., Kotur B., Smetana V. Didysprosium heptanickel // Acta Cryst. E. 2012. Vol. 68. P. i20. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600536812007611>
14. Levytskyy V., Babizhetskyy V., Kotur B., Smetana V. Diterbium heptanickel: a crystal structure redetermination // Acta Cryst. E. 2014. Vol. 70. P. i42. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600536814015384>
15. Babizhetskyy V., Myakush O., Levytskyi V., Kotur B., Duppel V., Kienle L. On the binary phases $\sim\text{YNi}_4$ and Y_2Ni_7 // Chem. Met. Alloys. 2018. Vol. 11(3/4). P. 92–99. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma11.0375>
16. Nytko V., Kordan V., Tarasiuk I., Pavlyuk V. Synthesis and phase composition of $\text{Tb}_2\text{Ni}_{7-x-y}\text{Li}_x\text{Mg}_y$ alloys // Coll. Abstr. XVIII Ukrainian Scientific Conference “Lviv Chemical Reading – 2021”. Lviv, 2021. P. No.18 (in Ukrainian).
17. Kordan V., Nytko V., Tarasiuk I., Zelinska O., Serkiz R., Pavlyuk V. Continuous series of solid solutions $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17-x}\text{Co}_x$, $0 \leq x \leq 17$. Structural and electrochemical characteristics of alloys // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2020. Vol. 61 (1). P. 80–92 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.080>

POLYMORPHISM OF THE Tb_2Ni_7 BINARY COMPOUND. SOLUBILITY OF LITHIUM AND MAGNESIUM IN α -PHASE

V. Nytko*, V. Kordan, I. Tarasiuk, O. Zelinska, V. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vitalii.nytko@lnu.edu.ua*

The solubility of lithium and magnesium in the binary intermetallic compound Tb_2Ni_7 and its polymorphism were investigated by X-ray powder diffraction, X-ray fluorescent spectroscopy, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The alloys for investigation were synthesized by arc melting of pure components taken in stoichiometric composition with the exception of Li and Mg which were taken in excess of 5 wt. % under purified argon atmosphere and further annealing at 400 °C for two months in sealed evacuated silica tubes. Morphology of the alloys surfaces was studied using scanning electron microscope TESCAN Vega3 LMU. Quantitative compositions of the powders were established using Oxford Instruments energy-dispersive X-ray analyser (Aztec ONE system). X-ray fluorescent spectroscopy (spectrometer ElvaX Pro) was used for investigation of the integral composition of the alloys. X-ray phase analysis was carried out on powder data obtained on diffractometer DRON-2.0M (FeK_α -radiation).

We confirmed that the Tb_2Ni_7 binary compound exists in two polymorphic modifications: low-temperature α - Tb_2Ni_7 (structure type Ce_2Ni_7 , space group $P6_3/mmc$) and high-temperature β - Tb_2Ni_7 (structure type Gd_2Co_7 , space group $R-3m$). The phase transition α - $\text{Tb}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons \beta$ - Tb_2Ni_7 according to the results of differential thermal analysis occurs at 931 °C. The solubility of lithium and magnesium is observed in both modifications however it is larger in α -phase. Substitution of Ni-atoms by the statistical mixture of Li and Mg in α - Tb_2Ni_7 and formation of the solid solution α - $\text{Tb}_2\text{Ni}_{7-2x}\text{Li}_x\text{Mg}_x$ ($x = 0-0.5$) causes an increase of the unit cell parameters. This solid solution is in equilibrium with the CaCu_5 -type (space group $P6/mmm$) and PuNi_3 -type (space group $R-3m$) phases.

Keywords: polymorphism, solid solution, X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.21

Прийнята до друку 10.06.22