

УДК 544.344.3:015.35:546:(663'76'26):544.32+548.736.4

## СИСТЕМА ТЬ–СР–С ПРИ 800 °С: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТЕРНАРНИХ СПОЛУК

**В. Левицький, М. Гембара, В. Бабіжецький, Б. Котур**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: v.levyckyuy@gmail.com*

Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вивчено фазові рівноваги в системі ТЬ–СР–С при 800 °С і побудовано ізотермічний переріз діаграми стану в повному концентраційному інтервалі. Підтверджено існування дев'яти бінарних ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{TbC}_{1-x}$  ( $x \sim 0,67$  ( $\text{Tb}_3\text{C}$ )),  $\text{Tb}_2\text{C}$ ,  $\text{Tb}_4\text{C}_5$ ,  $\text{Tb}_3\text{C}_4$ ,  $\text{Tb}_2\text{C}_3$ ,  $\alpha\text{-TbC}_2$ ) сполук та тернарного карбіду  $\text{Tb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$ . Уперше синтезовано тернарну сполуку  $\text{Tb}_{12}\text{Cr}_5\text{C}_{15}$ . Методом порошку вперше вивчено кристалічні структури обох тернарних карбідів:  $\text{Tb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$  (структурний тип  $\text{Ho}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$ ) і  $\text{Tb}_{12}\text{Cr}_5\text{C}_{15}$  (структурний тип  $\text{La}_{12}\text{Re}_5\text{C}_{15}$ ). У структурі сполуки  $\text{Tb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$  наявні лише ізольовані атоми Карбону, у  $\text{Tb}_{12}\text{Cr}_5\text{C}_{15}$  – С і С<sub>2</sub>-групи. Міжатомні віддалі С–С (1,4(1) Å) близькі до довжини С=С-зв'язку в олефінах (1,34 Å). За кімнатної температури і тиску 101,3 кПа зразок сполуки  $\text{Tb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$  не поглинає водню. Аналіз міжатомних віддалей у структурах тернарних карбідів  $\text{Tb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$  і  $\text{Tb}_{12}\text{Cr}_5\text{C}_{15}$  засвідчив змішаний тип хімічних зв'язків з переважанням металевого.

*Ключові слова:* потрійна система, фазові рівноваги, карбіди рідкісноземельних та перехідних металів, кристалічна структура.

Дослідження характеру взаємодії компонентів у системі ТЬ–СР–С є частиною систематичного вивчення потрійних систем  $R\text{-}M\text{-}C$  ( $R$  = рідкісноземельний метал (РЗМ),  $M$  = 3d-метал) для пошуку нових інтерметалічних сполук, які в окремих випадках проявляють цікаві фізичні властивості.

Серед потрійних систем  $R\text{-}Cr\text{-}C$  та  $Tb\text{-}M\text{-}C$  діаграми фазових рівноваг побудовані лише для систем  $Gd\text{-}Cr\text{-}C$  при 900 °С [1],  $Tb\text{-}Mn\text{-}C$  при 600 °С [2] та  $Tb\text{-}\{Fe, Co, Ni\}\text{-}C$  при 800 °С [3]. У системі  $Gd\text{-}Cr\text{-}C$  при 900 °С знайдено одну тернарну сполуку  $Gd_2\text{Cr}_2\text{C}_3$  і синтезовано низку інших ізоструктурних сполук  $R_2\text{Cr}_2\text{C}_3$ , знайдених у споріднених системах  $R\text{-}M\text{-}C$ , у тому числі з  $R = Tb$ : структурний тип (СТ)  $\text{Ho}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$ , символ Пірсона (СП)  $mS14$ , просторова група (ПГ)  $C2/m$  [1]. Для сполуки  $\text{Tb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$  визначено лише параметри елементарної комірки:  $a = 10,452$ ,  $b = 3,4028$ ,  $c = 5,587$  Å,  $\beta = 105,92^\circ$ . Інформації про дослідження фазових рівноваг у потрійній системі ТЬ–СР–С у літературі нема.

Наша мета – побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи ТЬ–СР–С при 800 °С та дослідження фазових рівноваг, кристалічних структур і деяких властивостей тернарних сполук.

Для виготовлення зразків використовували: Тербій у вигляді компактного металу з вмістом основного елемента ~99,99 мас. %, порошок Хрому ~98,5 мас. %, Карбон у вигляді графітового стрижня ~99,9995 мас. % С. Графіт подрібнювали до

порошку за допомогою агатової ступки. Порошкоподібний Тербій одержували за допомогою напилка з берилієвої бронзи. Наважки РЗМ готували безпосередньо перед синтезом. Наважену з точністю до 0,001 г шихту (загальною масою 0,500 або 1,000 г) ретельно перемішували і засипали в сталеву прес-форму. Порошки пресували за кімнатної температури і тиску  $\sim 1,2$  ГПа за допомогою гідравлічного преса П-10 з електричним приводом. Втрати під час виготовлення таблеток не перевищували 1 мас. %. Усі роботи з підготовки шихти виконували на повітрі.

Спресовані таблетки сплавляли в електродуговій печі на мідному, охолоджуваному водою поді з використанням вольфрамового електрода в атмосфері аргону, додатково очищеного попереднім плавленням губчастого титану (Ті-гетер). Синтезовані сплави зважували і запаювали у вакуумовані кварцові ампули. Ампули зі сплавами відпалювали чотири тижні при 800 °С у муфельній печі МП-60 з автоматичним регулюванням температури. Для досягнення стану термодинамічної рівноваги окремі сплави відпалювали шість тижнів. Після відпалювання ампули зі сплавами гартували в холодній воді.

Склад синтезованих зразків для побудови діаграми фазових рівноваг узгоджували за вихідним складом шихти, результатами рентгенофазового аналізу (РФА), та, у деяких випадках, підтверджували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС). Фазовий склад синтезованих зразків визначали за РФА дифрактограм порошоків (дифрактометр Stoe STADI P (випромінювання  $\text{Mo K}\alpha_1$ , та  $\text{Cu K}\alpha_1$ ), використовуючи програму Stoe WinXPOW [4]. Для визначення кристалічної структури сполук застосовували рентгеноструктурний аналіз (РСА) рентгенограм порошоків, використовуючи пакет програм WinCSD [5]. Для підтвердження фазового складу окремих концентраційних областей виготовлено мікрошліфи відповідних зразків та виконано їхній аналіз методом ЕДРС (установка РЕММА-102-02). У цьому разі визначали лише кількісний вміст елементів-металів у кожній з виявлених фаз.

Дрібнокристалічні зразки гідрували на спеціальній установці у лабораторії Фізико-механічного інституту імені Г. В. Карпенка НАН України за кімнатної температури і тиску водню 101,3 кПа після попередньої активації зразка за температури 800 °С. Кількість поглинутого водню визначали волюметричним методом за зміною тиску в каліброваному об'ємі.

Синтезовано 31 сплав, з них 9 подвійних та 22 потрійні. Хімічний і фазовий склад відпалених зразків та відповідні фазові рівноваги системи при 800 °С, побудовані за результатами РФА цих зразків, показані на рис. 1. При 800 °С взаємної розчинності компонентів у твердому стані практично нема. Про це свідчить незмінність параметрів комірок бінарних сполук у потрійних та подвійних сплавах. Уточнені значення параметрів елементарних комірок бінарних сполук систем Tb–C і Cr–C добре корелюють з літературними даними (див. табл. 1). Зокрема, у системі Tb–C підтверджено існування при 800 °С сполуки  $\text{Tb}_3\text{C}_4$ , виявленої недавно при 600 °С [2]. Фазовий аналіз литих і відпалених при 800 °С зразків засвідчив наявність лише вихідних компонентів. Бінарних сполук у системі Tb–Cr не знайдено. У потрійній системі виявлено існування двох тернарних сполук постійного складу  $\text{Tb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$  і  $\text{Tb}_{12}\text{Cr}_5\text{C}_{15}$ , для яких вивчено кристалічні структури методом порошку (див. табл. 2). Для їхнього обговорення застосовано концепцію координаційного оточення атомів найменшого розміру [6].

РФА дифрактограми зразка складу  $Tb_{28,5}Cr_{28,5}C_{43,0}$  підтвердив існування раніше відомої тернарної сполуки  $Tb_2Cr_2C_3$  (СТ  $Ho_2Cr_2C_3$ ). Уперше виконано її повне рентгеноструктурне дослідження. На рис. 2 показано експериментальний та уточнений за допомогою методу Рітвельда профілі порошкової зразка. Деталі уточнення наведено у табл. 2, координати атомів у кристалічній структурі сполуки та параметри їхнього ізотропного зміщення – у табл. 3.

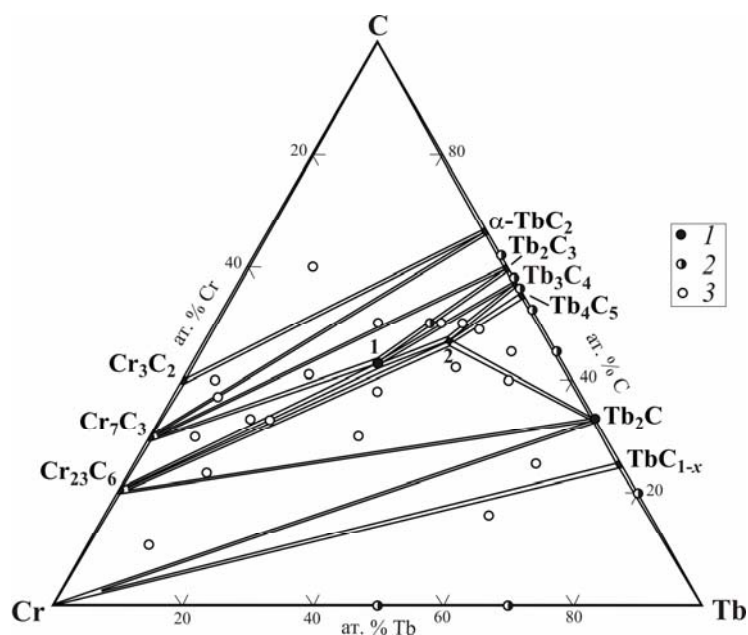


Рис. 1. Хімічний і фазовий склад зразків системи Tb–Cr–C (1 – одно-, 2 – дво- та 3 – трифазові зразки); фазові рівноваги при 800 °С. Тернарні сполуки: 1 –  $Tb_2Cr_2C_3$ , 2 –  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$ .

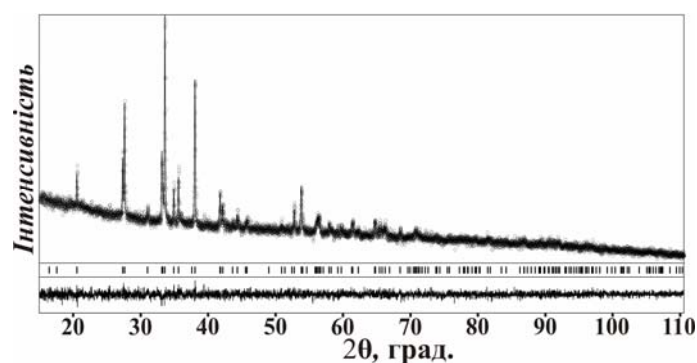


Рис. 2. Експериментальна (кружечки), теоретична (суцільна лінія) та різницєва (внизу) дифрактограми однофазового зразка складу  $Tb_{28,5}Cr_{28,5}C_{43,0}$ . Уточнені положення піків позначено вертикальними лініями.

Таблиця 1

Кристаліграфічні характеристики бінарних сполук систем Tb–C і Cr–C

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	C <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	<i>cF116</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	10,6607(7)	–	–	*
				10,6595	–	–	[7]
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	<i>oP40</i>	<i>Pnma</i>	4,5299(7)	7,014(2)	12,152(4)	*
				4,526	7,01	12,142	[8]
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	5,529(2)	2,8309(9)	11,490(5)	*
				5,5399	2,8327	11,494	[9]
TbC <sub>1-x</sub> , <i>x</i> ~ 0,67 (Tb <sub>3</sub> C)	NaCl / Fe <sub>4</sub> N	<i>cF8</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	5,108(1)	–	–	*
				5,107	–	–	[10]
Tb <sub>2</sub> C	анти-CdCl <sub>2</sub>	<i>hR9</i>	<i>R</i> $\bar{3}m$	3,6001(8)	–	18,018(7)	*
				3,595	–	18,19	[11]
Tb <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Y <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	<i>oP18</i>	<i>Pbam</i>	6,6172(3)	11,985(1)	3,6946(2)	*
				6,608	11,973	3,6871	[12]
Tb <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	Sc <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	<i>tP70</i>	<i>P4/mnc</i>	8,1555(5)	–	15,964(2)	*
				8,1624	–	15,913	[2]
Tb <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	<i>cI40</i>	<i>I</i> $\bar{4}3d$	8,259(2)	–	–	*
				8,2526	–	–	[13]
$\alpha$ -TbC <sub>2</sub>	CaC <sub>2</sub>	<i>tI6</i>	<i>I4/mmm</i>	3,6866(3)	–	6,2034(8)	*
				3,678	–	6,206	[14]

Примітки. Літ. – літературні дані; \* – результати нашого дослідження.

Таблиця 2

Деталі уточнення дифрактограм зразків складів Tb<sub>28,5</sub>Cr<sub>28,5</sub>C<sub>43,0</sub> та Tb<sub>12,0</sub>Cr<sub>64,5</sub>C<sub>23,5</sub>

Склад зразка	Tb <sub>28,5</sub> Cr <sub>28,5</sub> C <sub>43,0</sub>	Tb <sub>12,0</sub> Cr <sub>64,5</sub> C <sub>23,5</sub>
Формула	Tb <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Tb <sub>12</sub> Cr <sub>5</sub> C <sub>15</sub>
Вміст фази у зразку	100 %	28 %
Дані ЕДРС (Tb : Cr)	1,0(1) : 1,0(1)	12,0(1) : 5,0(1)
Символ Пірсона; <i>Z</i>	<i>mS14</i> , 2	<i>hP32</i> ; 1
Просторова група	<i>C2/m</i> (№ 12)	<i>P</i> $\bar{6}2m$ (№ 189)
Структурний тип	Ho <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	La <sub>12</sub> Re <sub>5</sub> C <sub>15</sub>
Параметри елементарної комірки:		
<i>a</i> , Å	10,4638(6)	10,606(1)
<i>b</i> , Å	3,4008(2)	–
<i>c</i> , Å	5,5864(3)	5,0221(8)
$\beta$ , град.	105,926(3)	–
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	191,16(3)	489,2(2)
Обчислена густина, г/см <sup>3</sup>	7,954(2)	7,967(3)
Випромінювання і довжина хвилі, Å	Cu <i>K</i> $\alpha_1$ , 1,54056	Mo <i>K</i> $\alpha_1$ , 0,70930
$2\theta_{\max}$ ; <i>sin</i> $\theta/\lambda_{\max}$	110,6; 0,534	42,0; 0,505
Крок детектора $2\theta$ (град.) та час знімання (с)	0,48; 250	0,50; 90
Уточнювані параметри: усього; вільні	32; 3	64; 6
Фактори розбіжності, %: <i>R</i> <sub>b(I)</sub> ; <i>R</i> <sub>p</sub> ; <i>R</i> <sub>pw</sub>	7,1; 3,6; 5,1	7,9; 9,2; 14,6

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів ( $B_{\text{ізо}}$ ) у структурі сполуки  $\text{Tb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Tb	4i	0,6062(6)	0	0,3163(9)	1,1(1)
Cr	4i	0,8407(11)	0	0,114(2)	1,4(3)
C1	4i	0,298(6)	0	0,230(10)	1,0*
C2	2a	0	0	0	1,0*

Примітки. ПСТ – правильна система точок; \* – параметр не уточнювали.

Елементарна комірка та координаційні багатогранники всіх атомів структури сполуки  $\text{Tb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$  зображені на рис. 3, а міжатомні віддалі в межах багатогранників – у табл. 4. Атоми C2 у структурі містяться всередині октаєдрів, утворених 4 Tb і 2 Cr. Деякі міжатомні зв'язки C–Tb (2,46; 2,484 Å) і C–Cr (1,92; 1,94 Å) суттєво скорочені. Ефективні радіуси атомів C та Cr у структурі ( $r_{\text{еф}}$ :  $r_{\text{C}} = 0,77 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{Cr}} = 1,15 - 1,17 \text{ Å}$ ) сумірні з їхніми ковалентними радіусами ( $r_{\text{ков}}$ :  $r_{\text{C}} = 0,77 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{Cr}} = 1,18 \text{ Å}$ ).

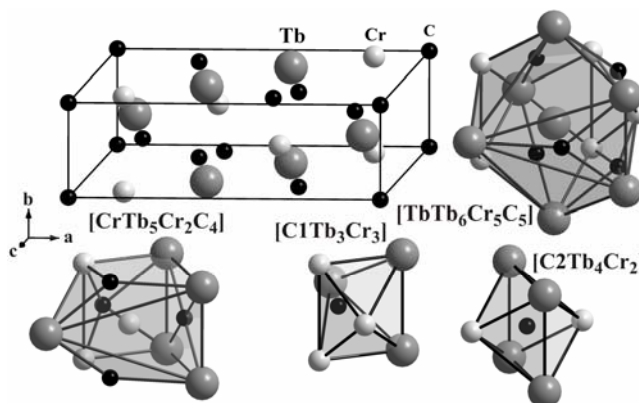


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні багатогранники атомів у структурі сполуки  $\text{Tb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$ .

Таблиця 4

Міжатомні віддалі ( $\delta$ ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки  $\text{Tb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$

Атоми	$\delta, \text{Å}$	КЧ	Атоми	$\delta, \text{Å}$	КЧ	Атоми	$\delta, \text{Å}$	КЧ	
Tb – C1	2,46(5)	16	Cr – 2 C1 C2 C1 C1 2 Cr Tb 2 Tb 2 Tb	1,92(3) 1,94(1) 2,07(5) 2,606(11) 2,970(15) 3,116(11) 3,188(11)	11	C1 – 2 Cr	1,92(3)	6	
2 C2	2,484(4)					Cr	2,07(5)		
2 C1	2,77(5)					Tb	2,46(5)		
Cr	2,970(15)					2 Tb	2,77(5)		
2 Cr	3,116(11)					C2 – 2 Cr	1,94(1)		6
2 Cr	3,188(11)					4 Tb	2,484(4)		
2 Tb	3,401(1)								
Tb	3,414(1)								
2 Tb	3,574(8)								
Tb	3,622(9)								

У структурі сполуки наявні лише ізольовані атоми Карбону, які заповнюють октаедричні порожнини, утворені атомами елементів-металів. Частина таких порожнин вільна. Їхнє заповнення призводить до зміни стехіометричного складу до  $RM_2C_2$ :  $R_2M_2C_3 + C \rightarrow R_2M_2C_4 \equiv RMC_2$ , та симетрії кристалічної структури з моноклінної на ромбічну, що реалізується у структурному типі  $UMoC_2$  [1]. Структури з подібними октаедричними порожнинами перспективні для розробки на їхній основі воднесорбційних матеріалів. Тому вивчено воднесорбційні властивості зразка  $Tb_2Cr_2C_3$ . На рис. 4 виділено порожнини у структурі  $Tb_2Cr_2C_3$  з центром у позиції  $2c$  ( $0\ 0\ \frac{1}{2}$ ) які, імовірно, можуть заповнювати атоми Гідрогену. Однак результати гідрування виявились негативними. Сполука практично не поглинула водню за температури 293 К і тиску 101,3 кПа, що засвідчено як волюметричним методом, так і незмінністю параметрів елементарної комірки кристалічної структури  $Tb_2Cr_2C_3$  до і після циклу гідрування. Можливо, ця сполука поглинатиме водень за вищого тиску, що потребує додаткового дослідження.

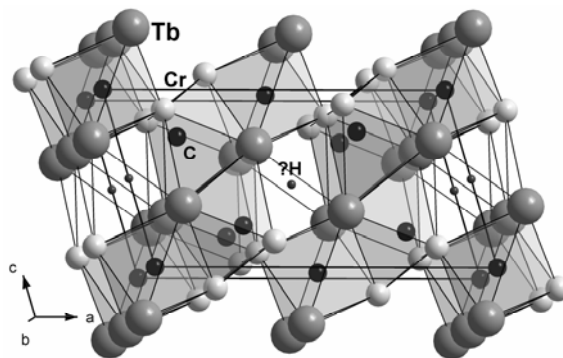


Рис. 4. Елементарна комірка структури сполуки  $Tb_2Cr_2C_3$ . Позначено октаедри, заповнені атомами Карбону, та октаедричні порожнини навколо позиції  $2c$  ( $0\ 0\ \frac{1}{2}$ ), які теоретично могли б бути заповнені атомами Гідрогену.

Однофазовий зразок тернарної сполуки  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$  синтезувати не вдалося. У литих зразках цієї фази не виявлено. Лише в деяких зразках системи після шести тижнів відпалювання при 800 °С РФА виявлено, крім дифракційних відбиттів відомих фаз, додаткові дифракційні піки нової тернарної сполуки. Зокрема, фазовий аналіз зразка складу  $Tb_{12,0}Cr_{64,5}C_{23,5}$  засвідчив наявність трьох фаз: двох бінарних карбідів  $Cr_{23}C_6$  (вміст у зразку ~64 мас. %) і  $Tb_2C$  (8 мас. %) та нової тернарної сполуки  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$  (28 мас. %). Склади фаз визначено за даними ЕДРС та РФА. На рис. 5 показано уточнену повнопрофільним методом (Рітвельда) дифрактограму зразка  $Tb_{12,0}Cr_{64,5}C_{23,5}$ , а на рис. 6 – його мікроструктуру. Одержані результати свідчать про те, що сполука  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$ , імовірно, утворюється внаслідок складних чотирифазових нонваріантних перетворень другого або третього класу. Для їхнього з'ясування потрібні додаткові дослідження. За результатами повнопрофільного рентгеноструктурного уточнення дифрактограми зразка (див. табл. 2) виявлено, що кристалічна структура сполуки  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$  належить до типу  $La_{12}Re_5C_{15}$ . У табл. 5 наведено координати та ізотропні параметри зміщення атомів, а на рис. 7 зображено елементарну комірку та координаційні багатогранники. Відповідні міжатомні віддалі у структурі наведено в табл. 6.

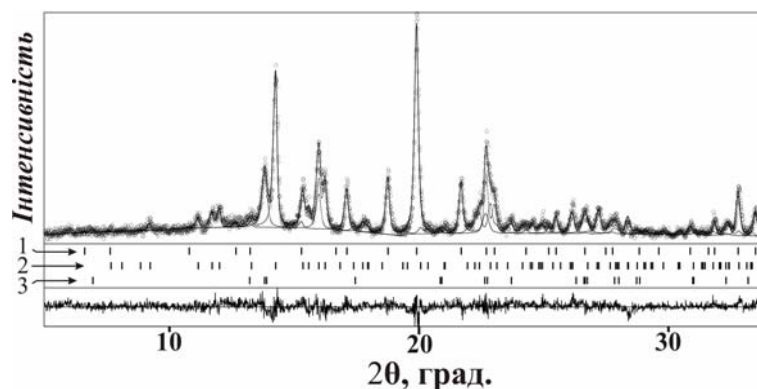


Рис. 5. Експериментальна (кружечки), теоретична (суцільна лінія) та різницєва (внизу) дифрактограми трифазового зразка складу  $Tb_{12,0}Cr_{64,5}C_{23,5}$ . Уточнені положення піків позначено вертикальними лініями (1 –  $Cr_{23}C_6$ , 2 –  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$ , 3 –  $Tb_2C$ ).

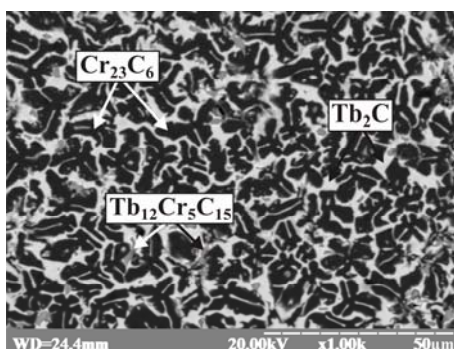


Рис. 6. Фотографія мікрошліфа зразка  $Tb_{12,0}Cr_{64,5}C_{23,5}$ . Фазовий склад узгоджено за результатами РФА й ЕДРС.

Таблиця 5

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів ( $B_{i30}$ ) у структурі сполуки  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{i30}, \text{Å}^2$
С1	6k	0,270(9)	0,462(10)	1/2	1,0*
Tb1	6j	0,2719(6)	0,4626(6)	0	0,7(1)
Tb2	3g	0,4209(7)	0	1/2	0,7(1)
Tb3	3g	0,8095(7)	0	1/2	0,7(1)
Cr1	3f	0,1580(9)	0	0	0,7(1)
С2	3f	0,332(11)	0	0	1,0*
С3	3f	0,460(10)	0	0	1,0*
С4	3f	0,810(11)	0	0	1,0*
Cr2	2d	1/3	2/3	1/2	0,7(1)

Примітка. \* – параметр не уточнювали.

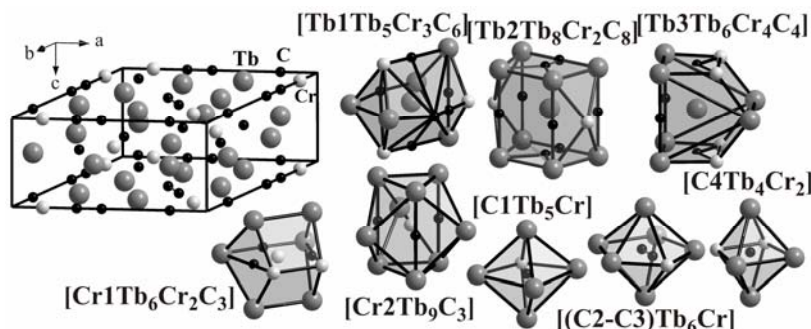


Рис. 7. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі сполуки Tb<sub>12</sub>Cr<sub>5</sub>C<sub>15</sub>.

Таблиця 6

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки Tb<sub>12</sub>Cr<sub>5</sub>C<sub>15</sub>

Атоми	$\delta, \text{Å}$	КЧ	Атоми	$\delta, \text{Å}$	КЧ	Атоми	$\delta, \text{Å}$	КЧ
Tb1 – C2	2,50(1)	14	Tb3 – 2 C4	2,51(1)	14	C1 – Cr2	1,93(8)	6
2 C1	2,51(1)		2 C1	2,56(7)		2 Tb1	2,51(1)	
C3	2,54(8)		4 Cr1	3,132(3)		Tb3	2,56(7)	
C4	2,57(8)		2 Tb3	3,500(9)		Tb2	2,70(7)	
C3	2,87(5)		4 Tb1	3,590(5)	Tb2	2,87(8)		
Cr1	3,072(7)					(C2–C3): 7		
2 Cr2	3,163(3)		Cr1 – C2	1,85(8)	C2 – C3	1,4(1)	6	
2 Tb1	3,331(9)		2 C4	1,87(7)	Cr1	1,85(8)		
Tb1	3,500(9)		2 Cr1	2,90(1)	2 Tb1	2,50(1)		
2 Tb3	3,590(5)		2 Tb1	3,072(7)	2 Tb2	2,68(4)	7	
			4 Tb3	3,132(3)	C3 – C2	1,4(1)		
						2 Tb1		2,54(8)
Tb2 – 2 C3	2,55(2)	18	2 Tb1	3,072(7)	12	2 Tb2	2,55(2)	6
2 C2	2,68(4)		4 Tb3	3,132(3)		2 Tb1	2,87(5)	
2 C1	2,70(7)					C4 – 2 Cr1	1,87(7)	
2 C1	2,87(8)		Cr2 – 3 C1	1,93(8)	2 Tb3	2,51(1)		
2 Cr2	3,175(2)		6 Tb1	3,163(3)	2 Tb1	2,57(8)		
4 Tb1	3,680(5)		3 Tb2	3,175(2)				
4 Tb1	3,798(6)							

У структурі сполуки Tb<sub>12</sub>Cr<sub>5</sub>C<sub>15</sub> наявні два типи структурних фрагментів атомів Карбону – ізольовані атоми Карбону C1 і C4, що містяться всередині октаєдрів з атомів Тербію і Хрому, та димери C<sub>2</sub>, утворені атомами C2 і C3, зв'язані між собою кратним зв'язком ( $\delta_{C-C} = 1,4 \text{ Å}$ ), близьким до подвійного ( $\delta_{C=C} = 1,34 \text{ Å}$ ). Димери C<sub>2</sub> розміщені всередині пентагональних біпірамід, утворених атомами металів: 6 Tb та 1 Cr (див. рис. 7). Досліджуваний зразок сплаву Tb<sub>12,0</sub>Cr<sub>64,5</sub>C<sub>23,5</sub> був нестійким на повітрі. Тому його рентгеноструктурне дослідження, як і інших подібних сплавів, проводили з використанням запаяного скляного капіляра, наповненого зразком в інертній атмосфері аргону.

У структурі сполуки Tb<sub>12</sub>Cr<sub>5</sub>C<sub>15</sub>, подібно як і в Tb<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, простежуються суттєво скорочені міжатомні віддалі Cr–C (1,85, 1,87 і 1,93 Å). Атоми Cr1 і Cr2 розміщені всередині трикутників з атомів Карбону і зв'язані з ними ковалентними зв'язками. Скорочені також окремі віддалі Tb–C, однак менше мірі (2,50–2,57 Å). Натомість окремі міжатомні віддалі між атомами металів Tb–Tb, Tb–Cr близькі або більші від сум відповідних металічних радіусів ( $r_{\text{мет}}: r_{\text{Tb}} = 1,77 \text{ Å}; r_{\text{Cr}} = 1,27 \text{ Å}$ ) (див. табл. 6).



Аналіз міжатомних віддалей у структурах тернарних карбідів  $Tb_2Cr_2C_3$  та  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$  засвідчує змішаний тип хімічних зв'язків у цих сполуках. Окремі атоми зв'язані ковалентними зв'язками (Cr–C, C–C), однак загалом у структурах переважає, імовірно, металевий тип зв'язку.

Отже, за температури 800 °C у системі Tb–Cr–C існують дві тернарні та дев'ять бінарних сполук. Сполуку  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$  синтезовано вперше внаслідок довготривалого процесу відпалювання. Для обох тернарних карбідів уперше повністю вивчено кристалічні структури. У структурі сполуки  $Tb_2Cr_2C_3$  наявні ізольовані атоми Карбону, які впорядковано заповнюють частину октаедричних порожнин, утворених атомами елементів-металів. Для структури  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$  характерна одночасна наявність ізольованих атомів Карбону і груп  $C_2$ . Незважаючи на велику кількість вільних порожнин, сполука  $Tb_2Cr_2C_3$  не поглинає водню за кімнатних температури і тиску. Міжатомні віддалі у структурах тернарних карбідів  $Tb_2Cr_2C_3$  та  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$  свідчать про змішаний тип хімічних зв'язків з переважанням металевого у цих сполуках.

Автори висловлюють щире подяку ст. наук. співроб. П. Ю. Демченку (Міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ імені Івана Франка) за отримання дифракційних даних, інженеру В. В. Штендеру (лабораторія Фізико-механічного інституту імені Г. В. Карпенка НАН України) за гідрування зразків та інженеру Р. Я. Серкізу (Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень ЛНУ імені Івана Франка) за дослідження мікроструктур методом ЕДРС.

1. *Jeitschko W., Behrens R. K.* Ternary carbides with  $Ho_2Cr_2C_3$  and  $UMoC_2$  type structure // *Z. Metallk.* 1986. Bd. 77. S. 788–793.
2. *Левицький В. О., Магунь А. Я., Бабіжецький В. С., Котур Б. Я.* Системи R–Mn–C (R = Gd, Tb, Dy) при 600 °C: фазові рівноваги та кристалічні структури сполук // 36. тез доп. XIX Укр. конф. з неорган. хімії за участю закордон. учених. Одеса, 2014. С. 219.
3. *Левицький В. О., Малієнко Р. К., Кобрин Р. А.* та ін. Трикомпонентні системи Tb–{Co, Ni}–C та {Tb, Dy}–Fe–C при 800 °C: фазові рівноваги та кристалічні структури сполук // *Матеріали III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів.* Луцьк, 2014. С. 62–63.
4. *Stoe WinXPOW (Version 2.1).* Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2004.
5. *Akselrud L., Grin Y.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
6. *Крисякевич П. И.* Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977. 288 с.
7. *Yakel H. L.* Atom distributions in tau-carbide phases: Fe and Cr distributions in  $(Cr_{23-x}Fe_x)C_6$  with  $x = 0, 0.7_4, 1.7_0, 4.1_3$  and  $7.3_6$  // *Acta Crystallogr.* 1987. Vol. B43. P. 230–238.
8. *Westgren A.* The structure and composition of the chromium- and manganese-carbides // *Jernk. Ann.* 1935. P. 231–240.
9. *Glaser J., Schmitt R., Meyer H.-J.* Neue Strukturverfeinerung und Eigenschaften von  $Cr_3C_2$  // *Z. Naturforsch.* 2003. Bd. 58b. S. 929–933.

10. *Spedding F. H., Gschneidner Jr. K., Daane A. H.* The crystal structures of some of the rare earth carbides // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. P. 4499–4503.
11. *Atoji M.* Magnetic and crystal structures of the trigonal  $Tb_2C$  // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51. P. 3872–3876.
12. *Czekalla R., Hüfken T., Jeitschko W.* et al. The rare earth carbides  $R_4C_5$  with  $R = Y, Gd, Tb, Dy,$  and  $Ho$  // *J. Solid State Chem.* 1997. Vol. 132. P. 294–299.
13. *Atoji M., Williams D.E.* Neutron-diffraction studies of  $La_2C_3, Ce_2C_3, Pr_2C_3,$  and  $Tb_2C_3$  // *J. Chem. Phys.* 1961. Vol. 35. P. 1960–1966.
14. *Atoji M.* Magnetic and crystal structures of  $CeC_2, PrC_2, NdC_2, TbC_2,$  and  $HoC_2$  at low temperatures // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46. P. 1891–1901.

## SYSTEM Tb–Cr–C AT 800 °C: THE PHASE EQUILIBRIA AND CRYSTAL STRUCTURES OF TERNARY COMPOUNDS

V. Levytskyy, M. Hembara, V. Babizhetskyy, B. Kotur

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla and Mefodiya Str., 6, UA-79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: v.levycky@gmail.com*

Phase equilibria in the Tb–Cr–C system at 800 °C in full concentration range have been determined using X-ray powder diffraction analysis and energy dispersive spectroscopy. The alloys were annealed in evacuated quartz glass ampoules for 4 weeks, but for some of them (containing >40 at. % Tb) the annealing procedure was prolonged for 2 weeks more. Nine binary compounds  $Cr_{23}C_6, Cr_7C_3, Cr_3C_2, TbC_{1-x}$  ( $x \sim 0.67$  ( $Tb_3C$ )),  $Tb_2C, Tb_4C_5, Tb_3C_4, Tb_2C_3, \alpha-TbC_2$  have been confirmed in the Cr–C and Tb–C systems. They practically do not dissolve a third component – Tb or Cr, respectively. Two ternary compounds of constant compositions have been synthesized:  $Tb_2Cr_2C_3$  and  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$ . The whole crystal structure investigation of these compounds has been conducted using the Rietveld refinement of the X-ray powder diffraction data for the first time.

The crystal structure of  $Tb_2Cr_2C_3$  adopts  $Ho_2Cr_2C_3$  structure type (space group  $C2/m$ , Pearson symbol  $mS14$ ). The monoclinic unit cell with the lattice parameters  $a = 10.4638(6)$  Å,  $b = 3.4008(2)$  Å,  $c = 5.5864(3)$  Å and  $\beta = 105.926(3)^\circ$  contains two formula units. Convergence of the refinement by WinCSD program package was reached with the residuals  $R_{b(l)} = 7.1$  %;  $R_p = 3.6$  % and  $R_{pw} = 5.1$  %. Atomic coordinates for all atoms and isotropic displacement parameters for Tb and Cr have been determined. Observed interatomic distances are close to sum of covalent radii of appropriate elements. The crystal structure of  $Tb_2Cr_2C_3$  is related to  $UMoC_2$  structure type. Both structures contain only isolated carbon atoms, which orderly fill part ( $Tb_2Cr_2C_3$ ) or all ( $UMoC_2$ ) theoretically suitable octahedral voids formed by metal atoms. However, having free voids in its crystal structure the compound of  $Tb_2Cr_2C_3$  does not absorb hydrogen at ambient temperature and 101.3 kPa hydrogen pressure.

The crystal structure of new ternary carbide  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$  was refined from three-phases sample annealed for 6 weeks. It adopts  $La_{12}Re_5C_{15}$  structure type (space group  $P\bar{6}2m$ , Pearson symbol  $hP32$ ). The unit cell parameters  $a = 10.606(1)$  Å,  $c = 5.0221(8)$  Å, atomic coordinates for all atoms and overall displacement parameters for Tb and Cr have been refined. The residuals of the powder pattern refinement are:  $R_{b(l)} = 7.9$  %;  $R_p = 9.2$  %;  $R_{pw} = 14.6$  %. Both the isolated carbon atoms as well as  $C_2$  dimers are in the structure. Interatomic C–C distances 1.4(1) Å in the  $C_2$  groups are close to the double C=C bond (1.34 Å) in olefins.

According to the interatomic distances data analysis the covalent bonds Cr–C occur in both ternary compounds investigated. Some Tb–C interatomic distances are contracted as well. Tb–Tb and Tb–Cr distances are nearly equal or larger than the sums of radii of metal atoms. The chemical bonding in  $Tb_2Cr_2C_3$  and  $Tb_{12}Cr_5C_{15}$  ternary carbides is mixed – covalent and metallic. The latter one, probably, prevails.

*Key words:* ternary system, phase equilibria, binary and ternary rare earth and transition metal carbides, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015  
Прийнята до друку 12.01.2016