

Неорганічна хімія

УДК 546.3-19'654'72'46

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Ca–Ti–Ga ПРИ 500 °С

А. Зелінський, А. Савка, Р. Гладішевський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Ca–Ti–Ga при 500 °С. На підставі рентгенівських дифракційних даних уточнено параметри елементарних комірок підтверджених бінарних сполук. Тернарних сполук у системі Ca–Ti–Ga не виявлено.

Ключові слова: кальцій, титан, галій, рентгенівська дифракція порошку, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, діаграма стану.

Кожен з елементів, що входить до системи Ca–Ti–Ga, має особливі властивості: сполуки Ti – конструкційні, Ga – напівпровідникові матеріали, а домішки Ca та рідкісноземельних металів поліпшують властивості майже всіх сплавів. Різноманітність цінних фізико-хімічних характеристик окремих компонентів дає підстави припустити, що сплави системи Ca–Ti–Ga можуть мати широкий спектр фізико-хімічних властивостей. Тому наша мета – дослідити потрібну систему Ca–Ti–Ga в повному концентраційному інтервалі при 500 °С, щоб вивчити фазові рівноваги, області гомогенності та побудувати ізотермічний переріз діаграми стану цієї системи.

Зразки для дослідження масою 1 г виготовляли сплавленням шихти, яка складалась із металів високої чистоти (кальцій – 0,99, титан – 0,998, галій – 0,999 мас. частки), в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону під тиском $1,0 \cdot 10^5$ Па. Аргон додатково очищали попередньою плавкою гетера – губчастого титану. Для гомогенізації сплави відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 500 °С протягом 1 500 год, після цього гартували в холодній воді. Контроль гомогенності та рівноважності зразків виконували рентгенографічно. Кристалічну структуру сполук уточнювали методом порошку на підставі масивів експериментальних інтенсивностей рефлексів, одержаних за допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-2.0М (Fe K_α -випромінювання, внутрішній еталон Si) в інтервалі кутів $15^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, з кроком сканування 0,02, використовуючи програму DBWS-9807 [1].

Для дослідження системи Ca–Ti–Ga виготовили 21 трикомпонентний сплав. Методом рентгенівської дифракції порошку визначено кількість фаз у зразках, їхній склад та уточнено параметри елементарних комірок для усіх виявлених фаз.

Як приклад, показано результат повнопрофільного уточнення методом порошку двофазового зразка складу $Ca_{16,6}Ti_{16,6}Ga_{66,8}$, що підтверджує термодинамічну рівновагу між сполуками $Ca_{0,96}Ga_{2,26}$ та $TiGa_2$ (рис. 1).

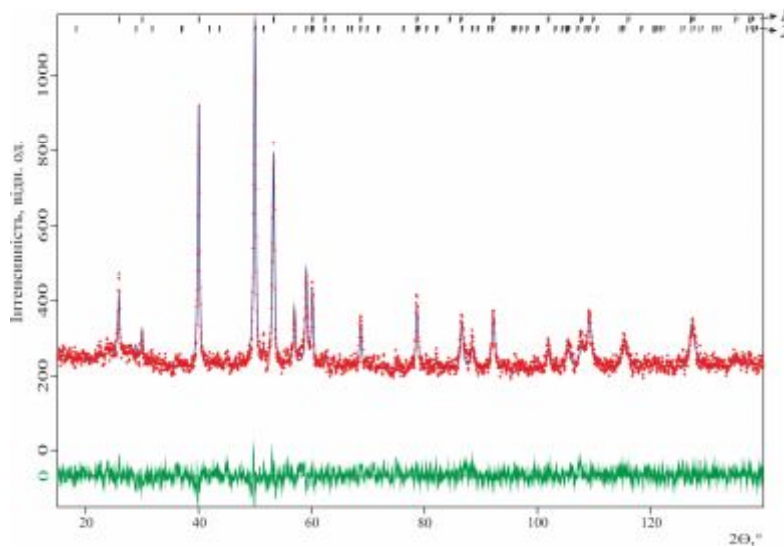
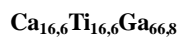
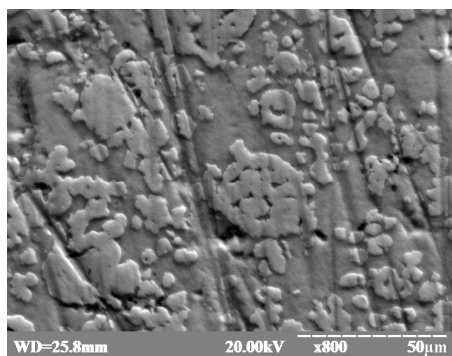


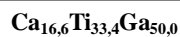
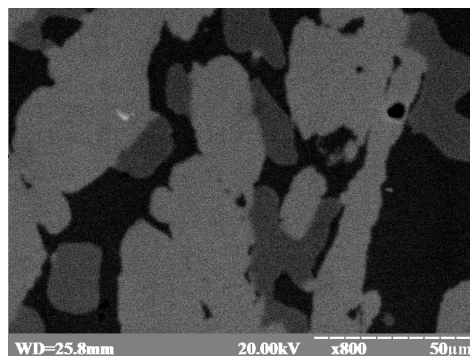
Рис. 1. Експериментальна (крапки), розрахована (лінія) та різницева (лінія внизу рисунка) дифрактограма сплаву складу $\text{Ca}_{16.6}\text{Ti}_{16.6}\text{Ga}_{66.8}$ (дифрактометр ДРОН-2.0М, FeK_α -випромінювання): 1 – відбиття від $\text{Ca}_{0.96}\text{Ga}_{2.26}$; 2 – відбиття від TiGa_2 .

Кристалографічні характеристики для дослідженого зразка уточнювали за допомогою програми DBWS-9807. Перша фаза (53,7 мас. %) – $\text{Ca}_{0.96}\text{Ga}_{2.26}$ (структурний тип (СТ) $\text{Ca}_{0.96}\text{Ga}_{2.26}$, символ Пірсона (СП) $hP9$, просторова група (ПГ) $P6/mmm$), параметри елементарної комірки: $a = 0,43220(4)$, $c = 0,4325(1)$ нм, $V = 0,06997(2)$ нм³. Друга фаза (46,3 мас. %) – TiGa_2 (СТ HfGa_2 , СП $tI24$, ПГ $I4_1/amd$), параметри комірки: $a = 0,39301(4)$, $c = 2,4378(4)$ нм, $V = 0,3765(2)$ нм³. Фактори розбіжності отриманих результатів для зразка такі: $R_p = 0,0448$, $R_{wp} = 0,0561$.

Для підтвердження окремих фазових полів проведено ЕДРС-аналіз, результати якого відображені на рис. 2.



темно-сіра фаза – $\text{Ca}_{0.96}\text{Ga}_{2.26}$
світло-сіра фаза – TiGa_2



темно-сіра фаза – CaGa_2
темна фаза – Ca_3Ga_5
світло-сіра фаза – Ti_5Ga_4

Рис. 2. Фотографії мікрошліфів сплавів системи Ca–Ti–Ga.

За результатами дослідження сплавів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Ca–Ti–Ga при 500 °С (рис. 3).

Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу, у системі Ca–Ti–Ga за досліджуваної температури тернарні сполуки не утворюються. Незмішуваність, яка існує в подвійній системі Ca–Ti, простягається в потрійній системі Ca–Ti–Ga до 30 ат. % Ga з максимумом, зміщеним у бік системи Ti–Ga. Бінарні сполуки у системах Ti–Ga та Ca–Ga третього компонента не розчиняють.

Характер взаємодії компонентів у системі Ca–Ti–Ga та фазові рівноваги на ізотермічному перерізі (500 °С) діаграми стану зумовлені відмінностями у фізико-хімічних властивостях компонентів, які формують цю систему. Зокрема, різниця в розмірах атомів, електронній будові й значеннях електронегативності Кальцію, Титану і Галію не сприяє утворенню твердих розчинів на основі бінарних сполук і не приводить до утворення тернарних сполук.

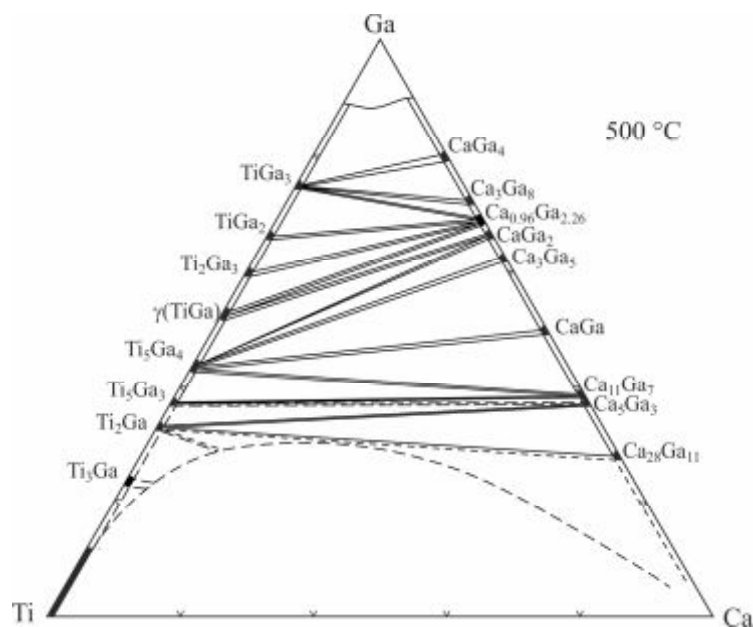


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ca–Ti–Ga при 500 °С.

На підставі порівняння значень параметрів елементарних комірок, відомих з літератури та отриманих нами з експериментальних даних, можна стверджувати, що значного розчинення третього компонента в бінарних фазах нема (табл. 1, 2).

Простежується певна закономірність у будові потрійних систем від перехідного металу, що може бути пов'язано зі зміною концентрації електронів у разі переходу від одного перехідного металу до іншого. Зокрема, у подвійних системах {Ti, Fe}–Ca [12, 13] існує значна незмішуваність компонентів, яка значно простягається і в потрійну область [14]. У разі переходу до Кобальту області незмішуваності в подвійній і потрійній системах закономірно зменшуються. У системі Ca–Ni області незмішуваності нема і на основі бінарних сполук утворюються тверді розчини [14].

Таблиця 1

Порівняння параметрів елементарних комірок для сполук системи Ti–Ga

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки		Літера-тура
				<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	
Ti ₂ Ga	Ni ₂ In	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	0,451	0,550	[2]
				0,4518(1)	0,5516(1)	*
Ti ₅ Ga ₄	Ti ₅ Ga ₄	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	0,7861	0,5452	[3]
				0,7947(3)	0,5537(2)	*
TiGa	CuAu	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>	0,2806	0,3970	[3]
				0,2806(3)	0,3967(4)	*
Ti ₂ Ga ₃	Ti ₂ Ga ₃	<i>tP10</i>	<i>P4/m</i>	0,6284	0,4010	[3]
				0,6281(2)	0,4015(3)	*
TiGa ₂	HfGa ₂	<i>tI24</i>	<i>I4₁/amd</i>	0,3929	2,4366	[4]
				0,39301(4)	2,4378(4)	*
TiGa ₃	TiAl ₃	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	0,3789	0,8734	[3]
				0,3792(4)	0,8739(5)	*

* Результати нашого дослідження.

Таблиця 2

Порівняння параметрів елементарних комірок для сполук системи Ca–Ga

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки			Літе-ратура
				<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
Ca _{0,96} Ga _{2,26}	Ca _{0,96} Ga _{2,24}	<i>hP9</i>	<i>P6/mmm</i>	0,4319	–	0,4329	[5]
				0,4322(1)	–	0,4325(1)	*
CaGa ₂	CaIn ₂	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	0,44627	–	0,7364	[6]
				0,4470(1)	–	0,7386(2)	*
Ca ₃ Ga ₅	Ca ₃ Ga ₅	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	0,4463	1,0799	1,5025	[7]
				0,4457(3)	1,0798(6)	1,4997(8)	*
CaGa	CrB	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	0,41925	1,1452	0,4384	[8]
				0,4192(3)	1,1470(8)	0,4395(3)	*
Ca ₁₁ Ga ₇	Ca ₁₁ Ga ₇	<i>cF144</i>	<i>Fm $\bar{3} m$</i>	1,6109	–	–	[9]
				1,6120(3)	–	–	*
Ca ₅ Ga ₃	Cr ₅ B ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	0,7954	–	1,5084	[10]
				0,7932(3)	–	1,508(1)	*
Ca ₂₈ Ga ₁₁	Ca ₂₈ Ga ₁₁	<i>oI78</i>	<i>Imm2</i>	0,5324	6,1445	0,7488	[11]
				0,5328(1)	6,138(1)	0,7501(2)	*

* Результати нашого дослідження.

Вплив фактора електронної концентрації можна простежити, замінивши Ca з порівняно простою електронною структурою атома рідкісноземельним металом зі складною будовою електронних рівнів атома. У цьому випадку простежується певне ускладнення взаємодії, що виявляється в утворенні сполуки складу *RTi₂Ga₄* з структурою типу *YbMo₂Al₄* [15].

1. *Young R. A., Sakthivel A., Moss T. S., Paiva-Santos C. O.* DBWS-9411 – an upgrade of the DBWS* programs for Rietveld refinement with PC and mineframe computers // *J. Appl. Crystallogr.* 1995. Vol. 28. P. 366–367.
2. *Lobova T. A., Syrvacheva T. A.* Reaction of titanium with gallium // *Sov. powder metall. met. ceram.* (Engl. transl.). 1983. Vol. 22. P. 321–323.
3. *Pötzschke M., Schunbert K.* Zum Aufbau einiger zu T4-B3 homologer und quasihomologer Systeme. 1. Die Systeme Titan–Gallium, Zirkonium–Gallium und Hafnium–Gallium // *Z. Metallkd.* 1962. Bd. 53. N. 7. S. 474–488.
4. *Schubert K., Meissner H.G., Pötzschke M.* et. al. Einige Strukturdaten metallischer Phasen (VII) // *Naturwiss.* 1962. Bd. 49. S. 57.
5. *Bruzzone G.* MX₄ compounds of alkaline earth metals with IIIB group elements // *Acta Crystallogr.* 1965. Vol. 18. P. 1081–1082.
6. *Bruzzone G.* I sistemi binari Ca–Ga, Sr–Ga, Ba–Ga // *Bollettino scientifico della facolta di chimica industriale di Bologna* 1966. Vol. 24. N 4. P. 113–132.
7. *Cordier G., Schafer H., Stelter M.* Elektronenmangelverbindungen des Galliums. Zur Kenntnis von Ca₃Ga₅ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1986. Bd. 539. S. 33–38.
8. *Merlo F., Fornasini M. L.* The pseudobinary systems SrAg_{1-x}Zn_x, CaCu_{1-x}Ga_x and CaCu_{1-x}Ge_x and their use for testing structural maps // *J. Less-Common Met.* 1986. Vol. 119. P. 45–61.
9. *Fornasini M. L., Merlo F.* The crystal structure of Ca₁₁Ga₇ // *Z. Kristallogr.* 1989. Vol. 187. P. 111–115.
10. *Bruzzone G., Franceschi E., Merlo F.* M₅X₃ Intermediate phases formed by Ca, Sr and Ba // *J. Less-Common Met.* 1978. Vol. 60. P. 59–63.
11. *Fornasini M. L., Pani M.* Ca₂₈Ga₁₁, a Structure with Three Types of Coordination Polyhedra around the Gallium Atoms // *Acta Crystallogr. C.* 1986. Vol. 42. P. 394–396.
12. *Obinata I., Takeuchi Y., Saikawa S.* The system Titanium–Calcium // *Trans. Am. Soc. Met.* 1960. Vol. 52. P. 1072–1083.
13. *Kahan D. J., Swartzendruber L. J.,* Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.V. Massalski (1990).
14. *Ким Сун Ге* Фазовые равновесия и кристаллические структуры соединений в системах Ca–{Fe, Co, Ni, Cu}–Ga и {Sr, Ba}–Cu–Ga: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1985. 23 с.
15. *Марків В. Я.* Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ер–{Ti, V}–Ga при 800 °C // *Доп. АН УРСР. Сер. А.* 1981. № 4. С. 86–89.

PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM Ca–Ti–Ga AT 500 °C**A. Zelinskiy, A. Savka, R. Gladyshevskii***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The isothermal section of the Ca–Ti–Ga phase diagram at 500 °C was investigated by means of X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The unit cells of the compounds were refined using X-ray diffraction data : Ti_2Ga , $P6_3/mmc$, $a = 0,4518(1)$, $c = 0,5516(1)$ nm; Ti_5Ga_4 , $P6_3/mcm$, $a = 0,7947(3)$, $c = 0,5537(2)$ nm; TiGa , $P4/mmm$, $a = 0,2806(3)$, $c = 0,3967(4)$ nm; Ti_2Ga_3 , $P4/m$, $a = 0,6281(2)$, $c = 0,4015(3)$ nm; TiGa_2 , $I4_1/amd$, $a = 0,39301(4)$, $c = 2,4378(4)$ nm; TiGa_3 , $I4/mmm$, $a = 0,3792(4)$, $c = 0,8739(5)$ nm; $\text{Ca}_{0,96}\text{Ga}_{2,26}$, $P6/mmm$, $a = 0,4322(1)$, $c = 0,4325(1)$ nm; CaGa_2 , $P6_3/mmc$, $a = 0,4470(1)$, $c = 0,7386(2)$ nm; Ca_3Ga_5 , $Cmcm$, $a = 0,4457(3)$, $b = 1,0798(6)$, $c = 1,4997(8)$ nm; CaGa , $Cmcm$, $a = 0,4192(3)$, $b = 1,1470(8)$, $c = 0,4395(3)$ nm; $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$, $Fm\bar{3}m$, $a = 1,6120(3)$ nm; Ca_5Ga_3 , $I4/mcm$, $a = 0,7932(3)$, $c = 1,508(1)$ nm; $\text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$, $Imm2$, $a = 0,5328(1)$, $b = 6,138(1)$, $c = 0,7501(2)$ nm. There are no ternary compounds in the Ca–Ti–Ga system.

A comparison of the interaction of the components in the investigated system and related systems, was carried out.

Key words: calcium, rare-earth elements, titanium, gallium, X-ray powder diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, phase diagram.

Стаття надійшла до редколегії 27.10.2014
Прийнята до друку 30.12.2014