

Uniwersytet Lwowski im. Iwana Franki
Katedra Chemii Nieorganicznej
Kierownik: prof. dr Eugeniusz Hładyszewskij

Olga CHARCZENKO, Oksana BODAK,
Eugeniusz HŁADYSZEWSKYJ,
Ludmiła BONDARENKO

Równowagi fazowe w układzie La—Fe—Ni

Фазовые равновесия в системе La—Fe—Ni

The Phase Equilibria of the System La—Fe—Ni

Równowagi fazowe w trójskładnikowym układzie La—Fe—Ni dotychczas nie były badane. Są natomiast prace dotyczące dwuskładnikowych układów La—Fe, La—Ni i Fe—Ni [1—6]. Z przedstawionych wykresów wynika, że w układzie La—Fe związki intermetaliczne nie powstają [2].

Układ La—Ni zawiera 7 związków [4—6], z których LaNi_5 , LaNi i La_3Ni topią się kongruentnie, a La_2Ni_7 , LaNi_3 , LaNi_2 , $\text{LaNi}_{1,4}$ — niekongruentnie. Struktury krystaliczne wszystkich związków, z wyjątkiem $\text{LaNi}_{1,4}$, zostały oznaczone.

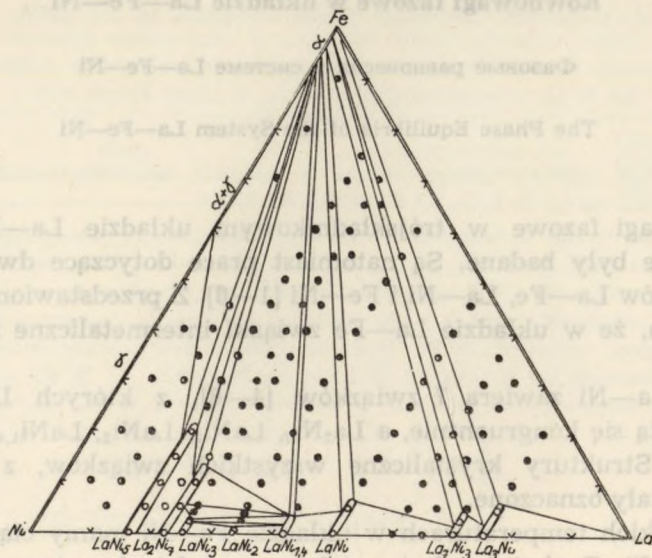
W wysokich temperaturach w układzie Fe—Ni mamy ciągle roztwory stałe (Fe, Ni). Reakcja w fazie stałej prowadzi do utworzenia FeNi_3 o uporządkowanej strukturze [1, 3].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Na podstawie badań rentgenograficznych i metalograficznych 118 stopów określono równowagi fazowe w układzie La—Fe—Ni. Stopy syntezowano z metali La (98,48% La), Ni (99,99% Ni) i Fe (99,99% Fe) w piecu łukowym w atmosferze argonu. Homogenizację próbek przeprowadzono przez 330-godzinne ogrzewanie w temp. 400°C w zatopionych w próżni ampułkach kwarcowych. Następnie próbki hartowano w zimnej wodzie.

Do stopów z lantanem (w zakresie 0—33,3% atom. La) była stosowana stopniowa homogenizacja od 800° albo od 600° do 400°C. Do rentgenograficznej analizy fazowej zastosowaliśmy metodę proszkową. Debeyogramy otrzymywaliśmy metodą asymetryczną w kamerach o średnicy 57,3 mm, stosując promieniowanie CrK. Zakresy występowania roztworów stałych były oznaczane na podstawie zmian wartości stałych sieciowych oraz metodą metalograficzną polegającą na trawieniu szlifów próbek wodnymi roztworami kwasu azotowego, alkoholu etylowego i gliceryny w różnych proporcjach w zależności od składu stopów.

Wyniki analizy fazowej układu La—Fe—Ni podane są na ryc. 1. Przy identyfikacji stopów układu La—Ni stwierdzono występowanie nieznanego dotychczas związku La_7Ni_3 i oznaczono jego strukturę. Przeprowadzono wskaźnikowanie debeyogramu związku La_7Ni_3 w układzie heksagonalnym i obliczono jego stałe sieciowe: $a=10,138 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c=6,455 \pm 0,003 \text{ \AA}$.



Ryc. 1. Układ trójskładnikowy La—Fe—Ni w temp. 400°C (procenty atomowe)

Na podstawie podobieństwa zdjęć proszkowych związków La_7Ni_3 i Ce_7Ni_3 wysnuliśmy przypuszczenie, że oba związki są izostrukuralne. Dla potwierdzenia tej hipotezy obliczyliśmy natężenie interferencji z założeniem, że parametry atomów są takie same, jak dla związku Ce_7Ni_3 (typ struktury Th_7Fe_3 , grupa przestrzenna $P6_3mc$) [7]: 2 Ce w 2 (b) 1/3, 2/3, z ($z=0,789$); 2,6 Ce w 6 (c) x, \bar{x} , z ($x_1=0,125, z_1=0; x_2=0,539, z_2=0,801$), 6 Ni w 6 (c); ($x=0,812, z=0,150$). Przy obliczaniu intensywności uwzględnialiśmy czynniki odnoszące się do struktury oraz krotności

plaszczyn sieciowych i Thomsona-Lorentza. Uzyskaliśmy zadowalającą zgodność obliczonych intensywności z wynikami eksperymentalnymi (tab. 1).

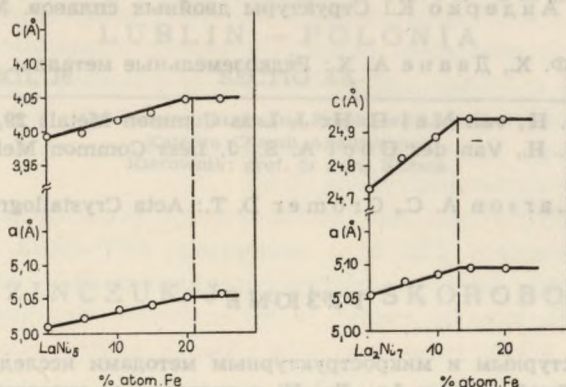
Tab. 1. Debeyogram związku La_7Ni_3
Promieniowanie: CrK. Średnica kamery: 57,3 mm

hkl	$\sin^2 \Theta$		Natężenie	
	obl.	obs.	obl.	obs.
1	2	3	4	5
100	0,0170		0,2	
101	0,0484		0,1	
110	0,0510		0,6	
200	0,0680		0,1	
201	0,0994		0,7	
210	0,1190	0,1187	4,6	5
002	0,1258	0,1247	2,9	5
102	0,1428	0,1427	35,6	40
211	0,1504	0,1514	93,1	100
300	0,1530		6,9	
112	0,1768		11,0	
301	0,1844	0,1843	0,01	30
202	0,1938	0,1942	35,0	40
220	0,2040	0,2054	13,2	30
310	0,2210		0,007	
212	0,2448	0,2452	5,9	10
311	0,2524	0,2531	1,5	10
400	0,2720		0,7	
302	0,2788	0,2792	2,5	5
103	0,2996		0,5	
401	0,3034	0,3051	5,7	5
320	0,3230		0,02	
222	0,3298		4,2	
312	0,3468		0,2	
203	0,3506		7,7	
321	0,3544	0,3552	6,8	20
410	0,3570		0,2	
411	0,3884		0,004	
402	0,3978		2,2	
213	0,4016		4,2	
500	0,4250		1,2	
303	0,4356	0,4361	16,8	35
322	0,4488	0,4502	17,2	35
501	0,4564		22,4	
330	0,4590	0,4590	12,4	40
420	0,4760		0,011	
412	0,4828		2,6	
004	0,5024		22,0	
313	0,5036	0,5031	2,0	20
421	0,5074		0,001	
104	0,5194		0,2	
510	0,5270		0,02	
502	0,5508		3,7	
114	0,5534	0,5525	0,004	10
403	0,5546		1,5	
511	0,5584			0,01
204	0,5704			0,07
332	0,5848			1,3

Ciąg dalszy tab. 1

1	2	3	4	5
422	0,6018		1,8	
323	0,6056		3,3	
600	0,6120		0,007	
214	0,6214		3,1	
430	0,6290		0,04	
413	0,6396	0,6424	5,7	5,7
601	0,6434		0,01	
512	0,6528		5,1	
304	0,6554		2,4	
431	0,6604	0,6627	8,6	9,3
520	0,6630		0,7	
521	0,6944		0,02	
224	0,7064	0,7086	12,1	14,5
503	0,7076		2,4	
314	0,7234		0,03	
602	0,7378		0,1	
610	0,7480		0,3	
432	0,7548	0,7557	9,3	9,4
423	0,7586		0,09	
404	0,7744		0,9	
611	0,7794		0,9	
522	0,7888		2,6	
105	0,8020		5,7	
513	0,8096	0,8095	10,7	10
440	0,8160		0,09	
324	0,8254	0,8257	2,0	10
530	0,8330		0,2	
700	0,8330		0,04	
205	0,8530		2,9	
414	0,8594		1,3	
531	0,8644	0,8654	1,8	6,4
701	0,8644		4,6	
612	0,8738		0,9	
620	0,8840		2,6	
603	0,8946		1,8	
215	0,9040	0,9036	31,5	20
433	0,9116		3,7	
621	0,9154	0,9168	63,1	50
504	0,9274		7,5	
305	0,9380		0,3	
442	0,9418		0,2	
523	0,9456	0,9461	41,8	40
532	0,9588	0,9588	17,2	70,4
702	0,9588		1,5	
334	0,9614		51,7	
710	0,9690	0,9675	27,1	25
424	0,9784		0,1	

Związki podwójne układu La—Ni rozpuszczają żelazo w różnych ilościach: LaNi_5 tworzy roztwór stały w zakresie do 21% atom. Fe, a La_2Ni_7 — do 13% atom. Fe. Zmiany stałych sieciowych roztworów stałych Fe w LaNi_5 i w La_2Ni_7 przedstawiono na ryc. 2. Na debeyogramach stopów w zakresie 33,3% atom. La nie wyodrębniliśmy interferencji należących do LaNi_2 , co świadczy o bardzo małej rozpuszczalności Fe w tym związ-



Ryc. 2. Zmiana wartości stałych sieciowych roztworów stałych związków LaNi₅ i La₂Ni₇.

ku. Zakresy roztworów stałych LaNi i LaNi₃ wynoszą ok. 5% atom. Fe, a w pozostałych związkach układu La—Ni są jeszcze mniejsze.

W układzie La—Fe—Ni występuje faza α -Fe jako najbardziej trwała termodynamicznie i tworzy równowagi fazowe ze związkami układu La—Ni (z wyjątkiem LaNi₃ i LaNi₂). Celem sprawdzenia równowag, otrzymanych w wyniku analizy fazowej, zostały obliczone stałe sieciowe α -Fe dla wszystkich trójskładnikowych stopów zawierających ten roztwór stały. Oznaczone wartości stałych sieciowych wykazują dobrą zgodność z cytowanymi w literaturze dla układu dwuskładnikowego Fe—Ni.

W wyniku analizy fazowej układu La—Fe—Ni nie stwierdzono istnienia związków potrójnych. Ważną cechą tego układu jest podobieństwo krystalochemicznych właściwości składników Ni i Fe, które tworzą między sobą roztwory stałe. Wielką rozpuszczalność Fe w LaNi₅ możemy tłumaczyć kongruentnym sposobem topnienia i nieskomplikowaną strukturą w porównaniu z pozostałymi związkami układu La—Ni. Związki La₂Ni₇ i LaNi₃, które topią się niekongruentnie i mają struktury podobne, rozpuszczają w sobie różne ilości żelaza (odpowiednio 13% atom. i 3% atom. Fe). Tak więc sposób topnienia związku intermetalicznego i typ jego struktury nie mają głównego znaczenia w istnieniu różnych zakresów występowania stałych roztworów związków podwójnych. Decyduje w tym względzie jeszcze inny czynnik, mianowicie zawartość La w związkach.

PIŚMIENNICTWO

1. Pearson W. B.: Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. London 1958, vol. 1.
2. Эллиот Р. П.: Структуры двойных сплавов. „Металлургия”, 1970.

3. Хансен М., Андерко К.: Структуры двойных сплавов. Металлургиздат. 1962.
4. Спеддинг Ф. Х., Даане А. Х.: Редкоземельные металлы. „Металлургия”, 1965.
5. Buschow K. H., van Mal H. H.: J. Less Common Metals **29**, 203—210 (1972).
6. Buschow K. H., Van der Goot A. S.: J. Less Common Metals **22**, 419—428 (1970).
7. Roof R. B., Larson A. C., Cromer D. T.: Acta Crystallogr. **14**, 1084 (1961).

РЕЗЮМЕ

Рентгеноструктурным и микроструктурным методами исследованы фазовые равновесия в тройной системе La—Fe—Ni и построен ее изотермический разрез при 400°C. В двойной системе La—Ni обнаружено ранее неизвестное бинарное соединение состава La_7Ni_3 и определена его кристаллическая структура. Соединение La_7Ni_3 изоструктурно с Ce_7Ni_3 и принадлежат к структурному типу Th_7Fe_3 (пр. гр. $\text{P6}_3\text{mc}$, $a=10,138 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c=6,455 \pm 0,003 \text{ \AA}$). Определена растворимость железа в соединении LaNi_5 (21 ат. % Fe) и в La_2Ni_7 (13 ат. % Fe).

SUMMARY

The phase equilibria in the La—Fe—Ni system have been built by means of X-ray and microscopical analyses. The binary La_7Ni_3 compound has been discovered. The crystal structure of La_7Ni_3 as well as Ce_7Ni_3 belongs to the Th_7Fe_3 type (space group $\text{P6}_3\text{mc}$, $a=10.138 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c=6.455 \pm 0.003 \text{ \AA}$). The solubility of iron in LaNi_5 (21 at. % Fe) and in La_2Ni_7 (13 at. % Fe) has also been determined.