

УДК 539.1

## ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Pd_4Tb_3$ В СИСТЕМЕ Pd–Tb

А. С. Илюшин, Н. А. Хатанова, Е. В. Силонова, Г. С. Бурханов\*),  
Н. Б. Кольчугина\*), О. Д. Чистяков\*)

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: asi@phys.msu.su

**Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в литом сплаве Pd–44.6 ат.% Tb наряду с равновесным интерметаллидом  $Pd_4Tb_3$  образуется бертоллидная фаза с гексагональной решеткой и параметрами  $a = 13.405 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.154 \text{ \AA}$ . После отжига в течение 100 ч при  $500^\circ\text{C}$  бертоллиды испытывают фазовое превращение и переходят в равновесные интерметаллиды  $Pd_4Tb_3 + PdTb$ .**

Сплавы палладия с редкоземельными металлами (R), такими, как Sm, Gd, Ho, Dy, Er, Lu и Tb, а также Y, имеют однотипные диаграммы равновесных состояний с изоморфными интерметаллидами [1, 2]. Все подобные диаграммы показывают, что в интервале концентраций 25–50 ат.% R в сплавах образуются пять изоморфных интерметаллидов:  $Pd_3R$ ,  $Pd_{21}R_{10}$ ,  $Pd_3R_2$ ,  $Pd_4R_3$ ,  $PdR$ . Структуры интерметаллидов приведены в табл. 1.

В работе [8] нами было показано, что в литых сплавах палладия с лутецием в области концентраций лутеция 30–50 ат.% образуется метастабильная фаза с гексагональной решеткой и переменными параметрами, а следовательно, с переменным составом, что позволило отнести эту фазу к интерметаллическим соединениям, называемым, по Н.С. Курнакову, бертоллидами [9].

Цель данной работы — выяснить, является ли образование бертоллидов в литых сплавах характерной особенностью для всех сплавов палладия с редкоземельными металлами или они образуются

только в сплавах Pd–Lu. Для исследования выбран сплав палладия с содержанием тербия 44.6 ат.%, близкого к составу  $Pd_4Tb_3$  (42.9 ат.% Tb).

Сплав был приготовлен из палладия чистотой 99.95 мас.% и тербия после двойной вакуумной дистилляции с предельным содержанием примесей не более  $3 \cdot 10^{-3}$  ат.%. Сплав был изготовлен в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном поду в атмосфере очищенного аргона. Для обеспечения равномерности состава использовалась многократная переплавка. Отжиг проводился в откачанной и отпаянной стеклянной ампуле. Рентгеновский анализ проводился на автоматизированном дифрактометре типа ДРОН, сопряженном с компьютером на монохроматизированном  $Co-K\alpha$  излучении.

На рис. 1 приведена диаграмма равновесных состояний сплавов Pd–Tb. Согласно этой диаграмме, исследуемый сплав в равновесном состоянии должен был содержать две стабильные фазы:

Т а б л и ц а 1

Структуры интерметаллидов

Интерметаллиды	Состав сплава, ат.%	Пр. гр.	Кристаллическая структура и тип	$a$ , $\text{\AA}$	$b$ , $\text{\AA}$	$c$ , $\text{\AA}$	$\beta$ , град.	Примечания
$(Pd_3R)$ $Pd_3Tb$	25	Fm $\bar{3}m$	Кубическая $AuCu_3$	4.074	—	—	—	[3]
$(Pd_{21}Sm_{10})$ $Pd_{21}Tb_{10}$	32.3	C2/m	Моноклинная —	24.85	5.76	16.51	90.88	[4]
$(Pd_3Lu_2)$ $Pd_3Tb_2$	40	C2/m	Моноклинная —	7.78	8.70	12.21	117	[5]
$(Pd_4R_3)$ $Pd_4Tb_3$	42.9	$R\bar{3}$	Ромбоэдрическая в гексагональной установке $Pd_4Pu_3$	13.17	—	5.70	—	[6]
$(PdR)$ $PdTb$	50	Pm $\bar{3}m$	Кубическая $CsCl$	3.54	—	—	—	[7]

\*) Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

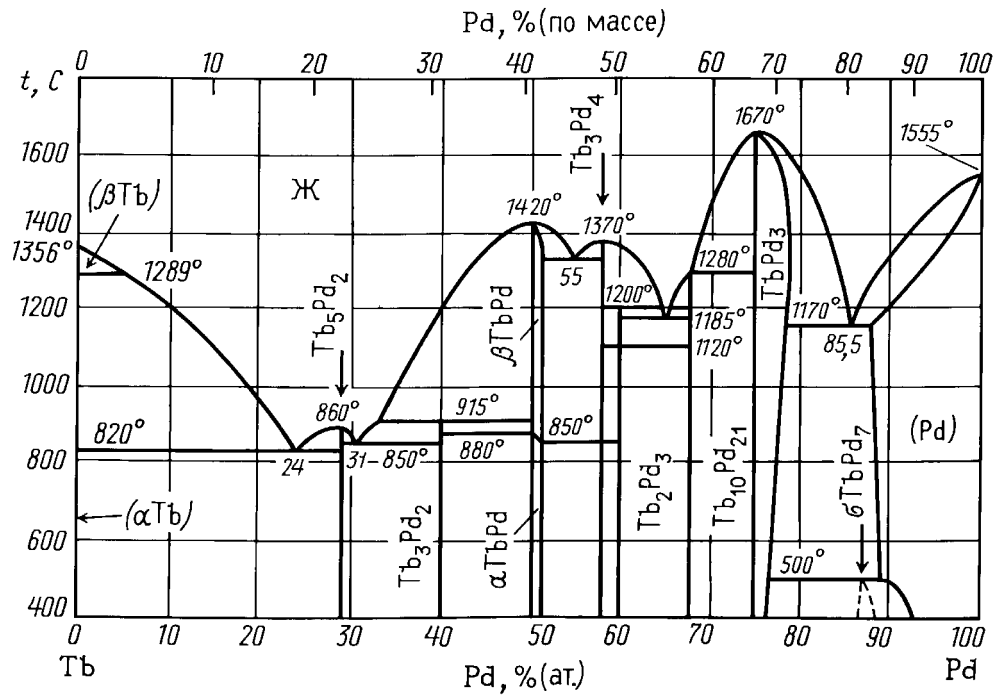


Рис. 1. Диаграмма равновесных состояний системы Pd-Tb

Таблица 2

Значения углов  $\theta$  и межплоскостных расстояний  $d$   
для сплава Pd-44.6 ат.% Tb в литом состоянии (длина волны 1.789 Å)

Номер пика	Эксперимент			Расчет			
				Pd <sub>4</sub> Tb <sub>3</sub>		Бертоллидная фаза $a = 13.405 \text{ \AA}$ , $c = 6.154 \text{ \AA}$	
	$\theta$ , °	$I$ , усл. ед.	$d$ , Å	$hkl$	$d$ , Å	$hkl$	$d$ , Å
1	16.10	180	3.22	—	—	130	3.217
2	16.90	69	3.07	—	—	002	3.076
3	17.50	110	2.97	—	—	102	2.973
4	17.95	300	2.90	—	—	400	2.900
5	18.85	207	2.76	311	2.768	—	—
6	19.95	80	2.62	—	—	401	2.623
7	21.20	93	2.47*	—	—	—	—
8	22.45	87	2.34	—	—	141	2.341
9	23.50	111	2.24	—	—	330	2.234
10	24.95	73	2.12	312	2.120	—	—
11	25.10	74	2.11	—	—	402	2.111
12	25.60	104	2.07	—	—	241	2.065
13	26.15	81	2.03	—	—	103	2.020
14	26.55	85	2.00*	—	—	—	—
15	26.80	83	1.98	—	—	151	1.975
16	27.55	69	1.93	322	1.929	—	—
17	28.40	72	1.88*	—	—	—	—
18	28.90	74	1.85	—	—	502	1.853
19	29.30	89	1.82	520	1.827	—	—
20	29.50	80	1.81	—	—	303	1.810
21	30.25	78	1.78	431	1.782	242	1.786
22	30.70	77	1.75	—	—	223	1.750
23	31.95	82	1.69	303	1.702	—	—
24	32.35	103	1.67	512	1.665	403	1.674
25	33.00	152	1.64	223	1.648	—	—

$Pd_4Tb_3 + PdTb$ . Дифрактограмма литого сплава  $Pd-44.6$  ат.%  $Tb$ , полученная на  $Co-K\alpha$  излучении, показана на рис. 2. Расшифровка дифрактограммы дана в табл. 2, где  $\theta$  — угол отражения,  $I$  — интенсивность пика,  $hkl$  — индексы отражающих плоскостей. Для анализа дифрактограммы нами были предварительно рассчитаны значения межплоскостных расстояний  $d$  для  $Pd_4Tb_3$  и  $PdTb$ , приведенные в табл. 3, 4.

Таблица 3

Расчетные значения индексов отражающих плоскостей  $hkl$  и межплоскостных расстояний  $d$  для интерметаллида  $Pd_4Tb_3$

Номер пика	$hkl$	$d, \text{Å}$	Номер пика	$hkl$	$d, \text{Å}$
1	211	3.441	13	520	1.827
2	102	2.769	14	502	1.763
3	311	2.768	15	431	1.782
4	202	2.553	16	422	1.721
5	401	2.552	17	303	1.702
6	410	2.490	18	512	1.665
7	212	2.380	19	223	1.648
8	321	2.380	20	432	1.568
9	312	2.120	21	701	1.566
10	402	2.018	22	413	1.512
11	322	1.929	23	612	1.486
12	511	1.929	24	630	1.438

Таблица 4

Расчетные значения индексов отражающих плоскостей  $hkl$  и межплоскостных расстояний  $d$  для интерметаллида  $PdTb$

Номер пика	$hkl$	$d, \text{Å}$
1	001	3.540
2	011	2.503
3	111	2.046
4	002	1.770
5	012	1.583
6	112	1.445
7	022	1.251
8	122	1.180
9	130	1.020

Анализ данных табл. 2 показал, что литой сплав состоит из двух фаз, одна из которых является равновесным интерметаллидом  $Pd_4Tb_3$ , а вторая — метастабильной бертоллидной фазой. Тип решетки и индексы отражающих плоскостей бертоллидной фазы определялись по кривым Хелла для гексагональной решетки, после чего были определены значения параметров  $a$  и  $c$ , которые рассчитывались по отражениям (400) и (002) соответственно и оказались равными  $a = 13.405 \text{ Å}$ ,  $c = 6.154 \text{ Å}$ .

Н.С. Курнаков указывал, что бертоллиды обладают «генетической» связью с определенными дальтонидами. Близость параметров бертоллида и интерметаллида  $Pd_4Tb_3$  (ромбоэдрическая решетка в гексагональной установке с параметрами

$a = 13.178 \text{ Å}$ ,  $c = 5.708 \text{ Å}$ ) позволяет предположить, что бертоллиды имеют разупорядоченную структуру интерметаллида  $Pd_4Tb_3$ . Для каждой системы, в которой образуются бертоллиды, существует такая критическая температура, ниже которой бертоллиды испытывают фазовое превращение и переходят в дальтониды. Поэтому сплав  $Pd-44.6$  ат.%  $Tb$  был отожжен при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 100 ч.

В табл. 2 звездочками отмечены пики, которые пока не удалось идентифицировать.

Так как литой сплав обладал большой хрупкостью, то вначале он был раздроблен на мелкие кусочки, часть из которых была растерта в порошок в агатовой ступке, а другая часть представляла собой деформированные монокристаллы. Обе партии образцов были отожжены в течение 100 ч при температуре  $500^\circ\text{C}$ . На рис. 3 показана дифрактограмма отожженного порошка сплава.

Расчет дифрактограммы представлен в табл. 5. После отжига все пики от бертоллидов исчезли и на дифрактограмме наблюдались пики, принадлежащие только интерметаллиду  $Pd_4Tb_3$ . После отжига, так же как и после литья, пики от  $PdTb$  на дифрактограмме не выявлялись. Однако применение более тонкого физического метода исследования на монокристалле показало, что на лауэграмме

Таблица 5

Значения углов  $\theta$  и межплоскостных расстояний  $d$  для сплава  $Pd-44.6$  ат.%  $Tb$  после отжига в течение 100 ч при  $500^\circ\text{C}$  (длина волны  $1.789 \text{ Å}$ )

Номер пика	Эксперимент			Расчет	
	$\theta, ^\circ$	$I, \text{ усл. ед.}$	$d, \text{ Å}$	$Pd_4Tb_3$	
				$hkl$	$d, \text{ Å}$
1	18.90	372	2.76	311	2.768
2	20.45	173	2.55	202	2.553
3	21.10	1013	2.48	410	2.490
4	22.10	1043	2.38	212	2.380
5	24.95	156	2.12	312	2.120
6	26.35	121	2.01	402	2.018
7	27.65	137	1.93	322	1.929
8	29.30	62	1.82	220	1.827
9	30.20	159	1.78	502	1.783
10	31.35	182	1.72	422	1.721
11	31.75	60	1.70	303	1.702
12	32.55	124	1.66	512	1.665
13	32.90	68	1.64	223	1.648
14	34.80	100	1.56	432	1.568
15	36.35	73	1.51	413	1.512
16	37.00	61	1.48	612	1.486
17	38.55	198	1.43	630	1.438
18	39.25	275	1.41	104	1.416
19	40.30	137	1.38	204	1.384
20	41.40	60	1.35	214	1.355
21	41.70	65	1.34	603	1.345
22	42.75	81	1.32	523	1.318
23	43.50	193	1.30	314	1.301
24	44.55	206	1.27	404	1.274

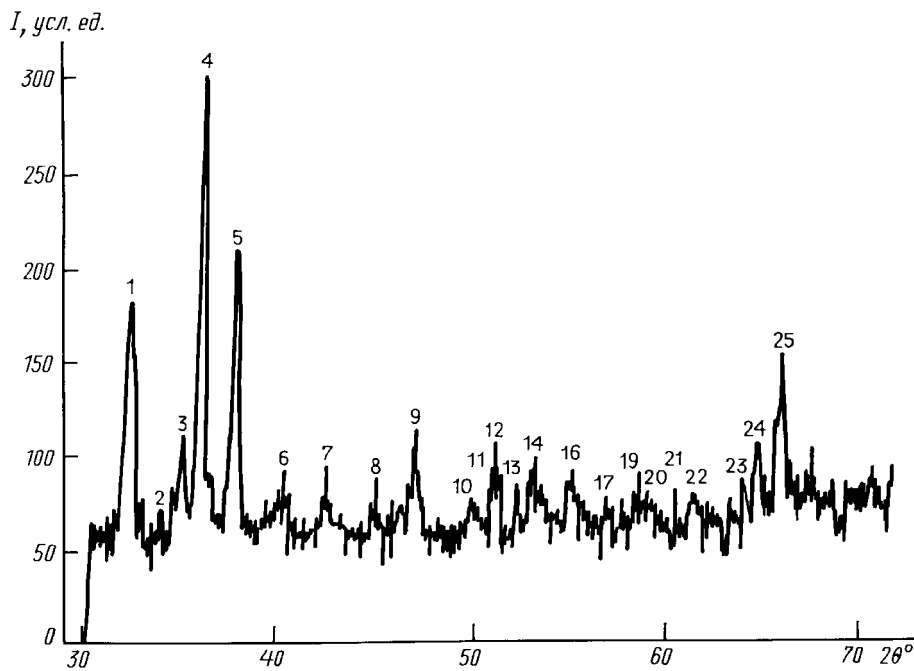


Рис. 2. Дифрактограмма литого сплава Pd-44.6 ат.% Tb (длина волны 1.789 Å)

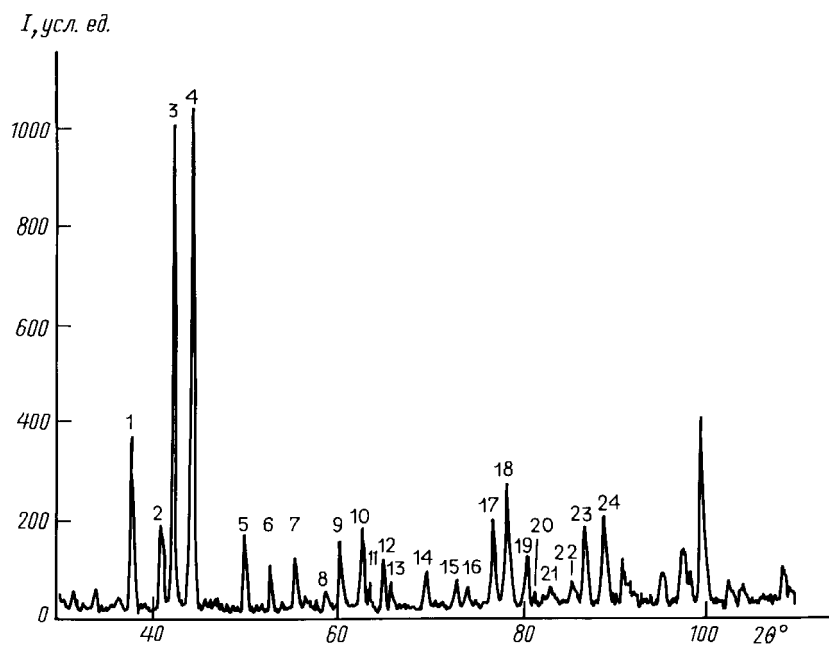


Рис. 3. Дифрактограмма порошка сплава Pd-44.6 ат.% Tb после отжига в течение 100 ч при 500°C (длина волны 1.789 Å)

отожженного монокристалла  $\text{Pd}_4\text{Tb}_3$ , ориентированного осью  $c$  по лучу, видны дуги от неориентированных кристаллитов, показанные на рис. 4 стрелками. В табл. 6 приведены экспериментальные значения  $d$ , полученные по лауэграмме для соответствующих дуг.

Сравнение этих значений  $d$  с аналогичными в табл. 4 показывает хорошее совпадение и означает, что эти дуги получены от интерметаллида  $\text{PdTb}$ .

Таблица 6  
Экспериментальные значения межплоскостных расстояний  $d$  и соответствующих им индексов  $hkl$  для дуг на лауэграмме, находящихся на расстоянии  $R$  от первичного пучка

Номер дуги	$d$ , Å	$hkl$	$R$ , мм
1	1.57	012	19.5
2	1.43	112	21.9
3	1.25	022	26.0
4	1.03	130	34.0

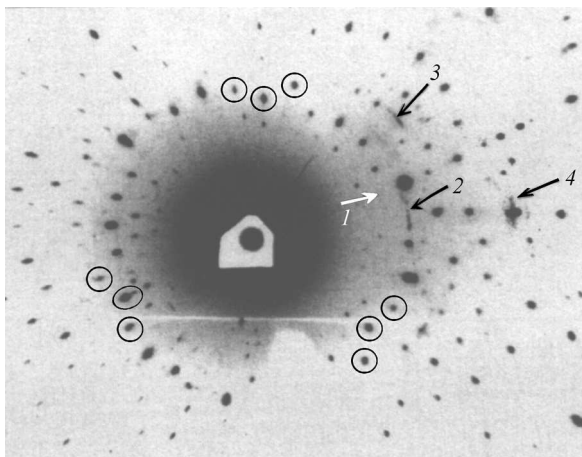


Рис. 4. Лауэграмма монокристалла  $Pd_4Tb_3$  (длина волны 0.709 Å). Первичный пучок направлен по оси  $c$ . Стрелками показаны дуги

Таким образом, литой сплав Pd–44.6 ат.% Tb находится в метастабильном состоянии и состоит из двух фаз: равновесного интерметаллида  $Pd_4Tb_3$  и метастабильной бертоллидной фазы. И только после отжига в течение 100 ч при температуре 500 °С его фазовый состав соответствует равновесной диаграмме состояний и сплав состоит из двух равновесных фаз:  $Pd_4Tb_3 + PdTb$ . Переход в равновесное состояние происходит через образование метастабильной фазы бертоллидного типа.

## Литература

1. *Loebich O.J.R., Raub E.* // J. Less-Common Met. 1973. **30**. P. 47.
2. Диаграммы состояний двойных металлических систем: Справочник. Т. 3. Кн. 1. М.: Машиностроение, 2000.
3. *Гладышевский Е.И., Бодак О.И.* Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Высш. школа, 1982.
4. *Fornasini M.L., Mignoli A., Palenzona A.* // Acta Cryst. 1979. **B35**. P. 1950.
5. *Илюшин А.С., Хатанова Н.А., Рыкова Е.А., Силюнова Е.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2001. №2. С. 47. (Moscow University Phys. Bull. 2001. No. 2. P. 43).
6. *Palenzona A., Landelli A.* // J. Less-Common Met. 1974. **34**. P. 121.
7. *Князев Ю.В., Галошина Э.В., Кириллова М.М.* и др. // ФММ. 2000. **89**. С. 52.
8. *Илюшин А.С., Хатанова Н.А., Рыкова Е.А.* и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1999. №4. С. 37 (Moscow University Phys. Bull. 1999. No. 4. P. 43).
9. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ. ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ, 1936.
10. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.

Поступила в редакцию  
27.05.02