Львівський державний університет ім. І.Франка

На правах рукопису

ГУЛАЙ ЛЮБОМИР ДМИТРОВИЧ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТА ДЕЯКІ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК В СИСТЕМАХ Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In

Спеціальність 02.00.01 - неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів - 1997

546

ЛННБ України ім.В.Стефаника

00751835 (Т)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського державного університету ім. І.Франка

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доц. Каличак Я.М.

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук, зав. відділом Яртись В.А. (Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України, м. Львів).
2. Кандидат хімічних наук, докторант кафедри фізичної та колоїдної хімії Чихрій С.І. (Львівський державний університет ім. І.Франка, м. Львів).

Провідна установа: Державний університет "Львівська політехніка", м. Львів.

Захист відбудеться "25" березня 1997 р. о 13^{00} год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.04.04.03 з хімічних наук у Львівському державному університеті ім. І.Франка за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія №2.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. І.Франка (вул. Драгоманова, 5)

Автореферат розіслано "19" лютого 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат хімічних наук Мокра І.Р.

Вступ

Актуальність теми. Сучасний рівень розвитку науки і техніки ставить особливі вимоги до матеріалознавства. Існує потреба постійного пошуку матеріалів, які володіють цінними фізико-хімічними властивостями. Для цього потрібно проводити подальші теоретичні та експериментальні роботи.

Вивчення характеру взаємодії елементів, дослідження кристалічної структури і властивостей нових сполук веде до пошуку матеріалів з якісно новими характеристиками. Впровадження таких матеріалів у виробництво і успішна їх експлуатація можлива лише після досконалого вивчення їх фізико-хімічних властивостей, кристалічної структури, впливу на людину і оточуюче середовище, характеру взаємодії з іншими матеріалами.

Цирконій та його сплави володіють механічною та високою корозійною стійкістю при підвищеній температурі у воді, лугах та деяких кислотах. Сплави на основі кобальту та нікелю характеризуються високою магнітною проникливістю. Висока тепло- і електропровідність, ковкість, порівняно висока міцність на розрив і корозійна стійкість обумовлюють широке застосування міді в промисловості. Срібло використовують для сріблення, виготовлення електричних контактів, що не окислюються, ювелірних виробів. Індій та його сплави використовують для виготовлення електролітичних покрить для захисту інших металів від корозії, в напівпровідниковій техніці, для виготовлення легкоплавких сплавів та при виробництві високоякісних дзеркал.

Поєднання цих компонентів, які володіють цілим рядом цінних властивостей, може проявитися у багатокомпонентних системах на їх основі широким спектром різноманітних фізико-хімічних властивостей.

Предметом даної роботи є вивчення потрійних систем Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In з метою побудови ізотермічних перетинів

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

діаграм стану та вивчення кристалічної структури і властивостей можливих тернарних сполук.

Мета роботи: побудова ізотермічних перетинів діаграм стану систем Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In при 870 К, виявлення та встановлення кристалічної структури інтерметалічних сполук і дослідження деяких їх фізичних властивостей.

Наукова новизна роботи. Вперше вивчено фазові рівноваги в системах Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In при 870 К в повному концентраційному інтервалі. Досліджено зразки окремих складів в системах, що містять Гафній та Титан. Виявлено існування однієї бінарної та 22 тернарних сполук, для 19 з яких встановлено кристалічну структуру. Вони належать до 10 структурних типів, три з яких є новими. Підтверджено існування двох тернарних сполук і для однієї з них виявлено існування області гомогенності та встановлено її межі. Вивчена залежність електроопору та термо-ЕРС окремих сполук від температури.

Наукова і практична цінність роботи. Одержані експериментальні результати по діаграмах стану систем Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In розширюють уявлення про взаємодію елементів у багатокомпонентних системах, становлять необхідну основу для пошуку нових перспективних матеріалів і є кроком до розроблення теоретичних основ матеріалознавства. Дані про кристалічні структури досліджених сполук можуть бути використані для ідентифікації фаз при розробці нових матеріалів на основі двох перехідних металів та індію.

Апробація роботи. Результати роботи були представлені на VI нараді з кристалохімії неорганічних і координаційних сполук (Львів, 1992), науково-практичній конференції "Львівські хімічні читання" (Львів, 1995), VI міжнародній конференції по кристалохімії інтерметалічних сполук (Львів, 1995), спільних Україно-Австрійсько-

Швейцарських школах (Львів, 1994, 1995, 1996), наукових конференціях Львівського університету (Львів, 1994, 1995).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 3 статті і 3 тез.

Основні результати, представлені до захисту:

-ізотермічні перетини діаграм стану систем Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In при 870 K;

-кристалічні структури 19 сполук, які належать до 10 структурних типів;

-деякі фізичні властивості окремих сполук;

-кристалохімічні особливості тернарних сполук Індію.

Особистий внесок дисертанта. Постановка задачі досліджень виконувалась при безпосередній участі дисертанта. Аналіз літературних даних, експериментальні роботи по дослідженню взаємодії компонентів в потрійних системах Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In, дослідженню мікроструктури, визначення кристалічної структури сполук, поміри електричних властивостей та обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно згідно з вказівками наукового керівника. Зйомка масиву інтенсивностей монокристалів $Zr_9Co_7In_{14}$, $Zr_4Co_2In_5$, $ZrNi_2In$, $HfCu_2In$, Hf_2In_5 і $ZrTiIn_5$ та перевірка їх складу виконувалась к.х.н. Зарембою В.І. та д-ром Стемпень-Дамм Ю. в Інституті низьких температур та структурних досліджень ПАН (м. Вроцлав, Польща), обрахунки структури по одержаних масивах виконувались дисертантом; результати обговорювались спільно.

Об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних в роботі літературних джерел і додатків. Дисертація викладена на 131 сторінці, містить 46 таблиць,

45 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 116 назв.

Зміст роботи

У вступі обгрунтовано актуальність теми, поставлено мету та визначено завдання досліджень.

В першому розділі подано літературні дані по діаграмах стану подвійних систем Zr-In, {Co,Ni,Cu,Ag}-In, Zr-{Co,Ni,Cu,Ag} та споріднених з досліджуваними потрійних систем Zr-{Co,Ni,Cu}-{Al,Ga,Sn} (крім системи Zr-Cu-Sn). Проведено аналіз взаємодії Індію в подвійних системах та особливостей взаємодії компонентів у споріднених системах.

У другому розділі описано методику експерименту. Для виготовлення сплавів використовувались компактні метали наступної чистоти: цирконій йодидний- 0.9993 мас. част. Zr, гафній йодидний - 0.9993 мас. част. Hf, титан йодидний- 0.9993 мас. част. Ti, кобальт електролітичний - 0.9991 мас. част. Co, нікель електролітичний - 0.9992 мас. част. Ni, мідь електролітична - 0.9992 мас. част. Cu, срібло - 0.9995 мас. част. Ag, індій - 0.9999 мас. част. In.

Шихта масою 1.0 г сплавлялась в електродуговій печі з мідним водоохолоджуваним подом і невикористовуваним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону під тиском 0.5×10^5 Па. Сплави досліджувались в гомогенізованому стані, який полягав у відпалі у вакуумованих кварцових ампулах при 870 К на протязі 720 годин у муфельних печах.

Основним методом при побудові ізотермічних перетинів діаграм стану систем був рентгенівський фазовий аналіз. Проводився він по порошкограмах, знятих у камерах РКД-57.3 (CrK-випромінювання) на апаратах УРС-55, а також по дифрактограмах, одержаних з допомогою дифрактометра ДРОН-2.0

(FeK$_\alpha$-випромінювання, Si-внутрішній еталон). Вивчення структури сполук методом порошку проводилось по масивах, одержаних з допомогою дифрактометрів ДРОН-3М, ДРОН-4.07 та HZG-4a (CuK$_\alpha$-випромінювання, зйомка по точках).

Дослідження монокристалів проводилось методом Лауе, обертання (камера РКВ-86, MoK-випромінювання). Одержання розгортки шарових ліній проводилось рентгенгоніометричним еквінахиленим методом Вайсенберга (камера РГНС-2, CuK-випромінювання).

Дифрактометричне вивчення монокристалів виконано з допомогою автоматичних дифрактометрів ДАРЧ-1 та КМ-4 (MoK$_\alpha$-випромінювання, графітовий монохроматор, $\Theta 2\Theta$ сканування).

Всі розрахунки, пов'язані з розшифровкою і уточненням структур сполук по методу порошку проводились на ПК IBM PC AT/XT 386 з допомогою програм Rietveld Analisis Program DBWS-9006PC та Rietveld Analisis Program DBWS-9411PC. Розшифровка кристалічних структур по методу монокристалу проводилась методом Патерсона або прямими методами з використанням комплексу програм CSD та SHELXL-93.

Для підтвердження даних рентгенофазового аналізу з метою визначення кількості фаз проводились мікроструктурні дослідження (металмікроскоп "Neophot-30").

Питомий електроопір (ρ) вимірювався двохзондовим методом, а диференційна термо-ЕРС (α)- по відношенню до міді в інтервалі температур 78-370 К.

У третьому розділі подано результати дослідження потрійних систем Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In при 870 К, вивчення кристалічної структури більшості знайдених сполук, дослідження деяких фізичних властивостей окремих тернарних індидів.

Результати експерименту

Система Zr-Co-In (рис. 1) вивчена на 118 подвійних та потрійних сплавах. Існування сполуки $ZrCo_2In$ не підтверджено. Виявлено існування семи тернарних сполук (табл. 1) практично сталого складу, для чотирьох з яких встановлено кристалічну структуру. Для подвійної сполуки $ZrCo_2$ знайдено існування значної області гомогенності.

Система Zr-Ni-In (рис. 2) вивчена на 122 подвійних та потрійних зразках. Підтверджено існування сполуки $ZrNi_2In$ та виявлено ще три нових тернарних індиди практично сталого складу, для двох з яких вивчено кристалічну структуру (табл. 1). Підтверджено існування твердого розчину на основі подвійної сполуки $ZrNi_5$ вздовж ізоконцентрати 0.167 ат. част. Zr ($ZrNi_{5-x}In_x^*$, x=0-1), а також знайдено, що цей твердий розчин має значно ширші межі. В його границях проходить взаємне заміщення усіх трьох компонентів.

Система Zr-Cu-In (рис. 3) вивчена на 112 подвійних та потрійних зразках. Підтверджено існування сполуки $ZrCu_2In$ та виявлено для неї існування області гомогенності і встановлено її межі. Виявлено ще чотири нових тернарних індиди та вивчено для них кристалічну структуру (табл. 1). Сполуки Zr_2Cu_2In та Zr_5CuIn_3 мають практично постійний склад, а інші мають області гомогенності.

Система Zr-Ag-In (рис. 4) вивчена на 34 подвійних та потрійних зразках. Виявлено існування двох сполук практично постійного складу і встановлено для них кристалічну структуру (табл. 1).

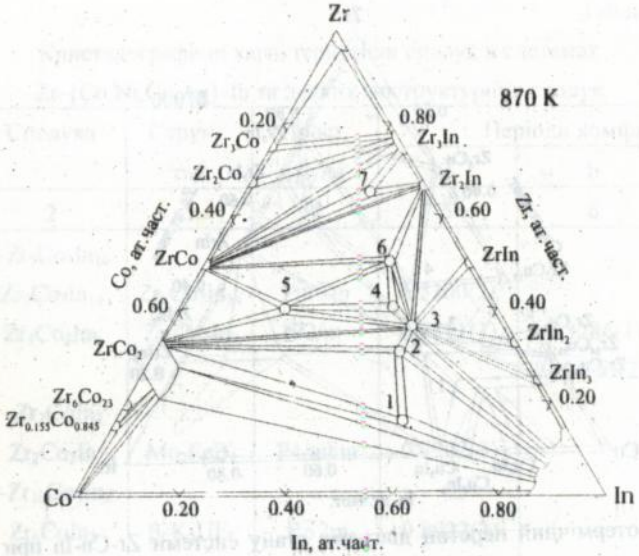


Рис. 1. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Zr-Co-In при 870 К.

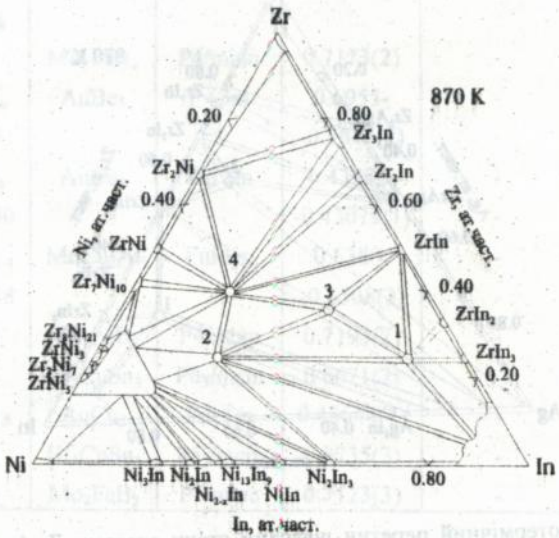


Рис. 2. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Zr-Ni-In при 870 К.

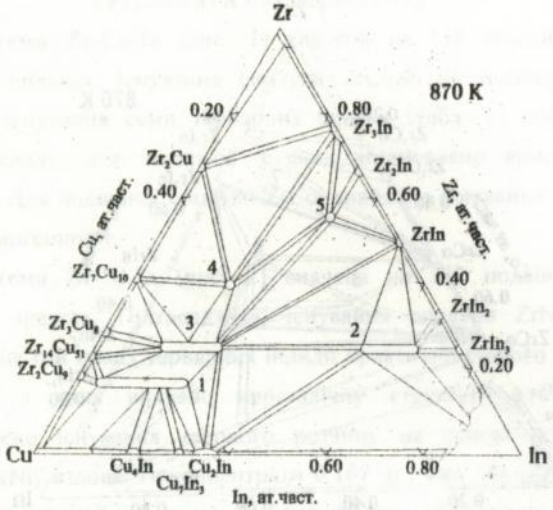


Рис. 3. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Zr-Cu-In при 870 К.

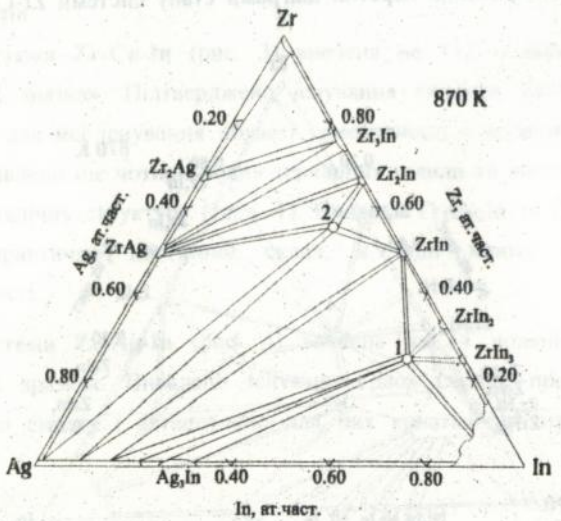


Рис. 4. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Zr-Ag-In при 870 К.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук в системах Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In та деяких ізоструктурних сполук

№	Сполука	Структ. тип	Прост. група	Періоди комірки, нм		
				a	b	c
1	2	3	4	5	6	7
1	~$Zr_3Co_7In_{10}$	...	...	...	...	...
2	$Zr_9Co_7In_{14}$	$Zr_9Co_7In_{14}$	$Fm\bar{3}m$	1.3300(2)	-	-
3	$Zr_4Co_2In_5$	$Zr_4Co_2In_5$	P2/m	0.7451(1)	0.3286(1) β=94.53(2)°	0.9046(2)
4	~Zr_2CoIn_2	...	...	...	...	...
5	Zr_2Co_2In	Mo_2FeB_2	P4/mbm	0.7202(3)	-	0.3309(2)
6	~$Zr_{10}Co_3In_7$	...	...	...	...	...
7	Zr_6CoIn_2	β-K_2UF_6	$P\bar{6}2m$	0.8022(3)	-	0.3408(1)
1	Zr_2NiIn_5	Zr_2NiIn_5	$P4_2/mnm$	1.0051(4)	-	0.6710(3)
2	$ZrNi_2In$	$MnCu_2Al$	$Fm\bar{3}m$	0.6288(1)	-	-
3	~$Zr_7Ni_5In_8$	...	...	...	...	...
4	Zr_2Ni_2In	Mo_2FeB_2	P4/mbm	0.7173(2)	-	0.3338(1)
1	$ZrCu_{5-x}In_x$	$AuBe_5$	$F\bar{4}3m$	0.6955-	-	-
	x=0.3-1.3			-0.7042(2)	-	-
2	$ZrCu_xIn_{3-x}$	$AuCu_3$	$Pm\bar{3}m$	0.43281-	-	-
	x=0.35-0.80			-0.43079(1)	-	-
3	$ZrCu_{2+x}In_{1-x}$	$MnCu_2Al$	$Fm\bar{3}m$	0.6380-	-	-
	x=0.00-0.48			-0.6308(2)	-	-
4	Zr_2Cu_2In	Mo_2FeB_2	P4/mbm	0.7194(2)	-	0.3410(4)
5	Zr_5CuIn_3	Hf_5CuSn_3	$P6_3/mcm$	0.8671(2)	-	0.5917(1)
1	$ZrAg_{0.4}In_{2.6}$	$AuCu_3$	$Pm\bar{3}m$	0.43644(4)	-	-
2	Zr_5AgIn_3	Hf_5CuSn_3	$P6_3/mcm$	0.8735(3)	-	0.5948(2)
	Hf_2Ni_2In	Mo_2FeB_2	P4/mbm	0.7123(3)	-	0.3287(2)

Продовження таблиці 1

	$HfCu_{5-x}In_x$	$AuBe_5$	$F\bar{4}3m$	0.6922-	-	-
	x=0.3-1.3			-0.7063(2)	-	-
	$HfCu_{2+x}In_{1-x}$	$MnCu_2Al$	$Fm\bar{3}m$	0.6354-	-	-
	x=0.00-0.44			-0.6282(2)	-	-
	Hf_2Cu_2In	Mo_2FeB_2	P4/mbm	0.71081(9)	-	0.33868(5)
	Hf_5CuIn_3	Hf_5CuSn_3	$P6_3/mcm$	0.8604(6)	-	0.5872(4)
	Hf_2In_5	Mn_2Hg_5	P4/mbm	1.0234(1)	-	0.3050(1)
	$TiZrIn_5$	Mn_2Hg_5	P4/mbm	1.0116(2)	-	0.30372(6)

Кристалічні структури сполук

В дослідженних системах Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In та споріднених, що містять Гафній і Титан виявлено існування однієї бінарної та 22 тернарних сполук, для 19 з яких встановлено кристалічну структуру. Вони належать до 10 структурних типів, три з яких є новими. Підтверджено існування двох тернарних сполук і для однієї з них виявлено існування області гомогенності та встановлено її межі.

Структурний тип $Zr_9Co_7In_{14}$. (досліджено методом монокристалу). Прост. група $Fm\bar{3}m$, a=1.3300(2) нм. Параметри атомів (R=0.0412): Zr1, 32(f), x x x (x=0.3780(2)), B=0.9(1); Zr2, 4(a), 0 0 0, B=1.4(1); Co1, 4(b), 1/2 1/2 1/2, B=1.0(1); Co2, 24(e), x 0 0 (x=0.2755(1)), B= 0.9(1); In1, 48(h), 0 x x (x=0.1711(1)), B=1.1(1); In2, 8(c), 1/4 1/4 1/4, B=1.6(1). Проекція елементарної комірки структури $Zr_9Co_7In_{14}$ на площину XY та координаційні многогранники атомів наведені на рис. 5.

Структурний тип $Zr_4Co_2In_5$ (досліджено методом монокристалу). Прост. група P2/m, a=0.7451(1), b=0.3286(1), c=0.9046(2) нм, β=94.53(2)°. Параметри атомів (R=0.0248): Zr1, 2(n), x 1/2 z (x=0.18458(7), z=0.84586(6)), B=0.601(9); Zr2, 2(n), x 1/2 z (x=0.20499(7), z=0.43808(6)), B=0.550(9); Co, 2(m), x 0 z (x=0.92343(9), z=0.36538(8)), B=0.59(1); In1, 1(d), 1/2 0 0, B=1.02(1); In2, 2(m), x 0 z (x=0.15700(5), z=0.14222(4)), B=0.668(7); In3, 2(m),

x 0 z (x=0.54239(5), z=0.33243(4)), B=0.672(7). На рис. 6 подано проекцію елементарної комірки структури на площину XZ та координаційні многогранники атомів.

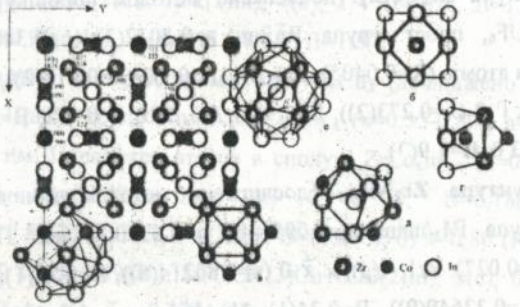


Рис. 5. Проекція елементарної комірки структури $Zr_9Co_7In_{14}$ на площину XY та координаційні многогранники атомів (а,б-для атомів Zr, в,г-для атомів Co, д,е-для атомів In).

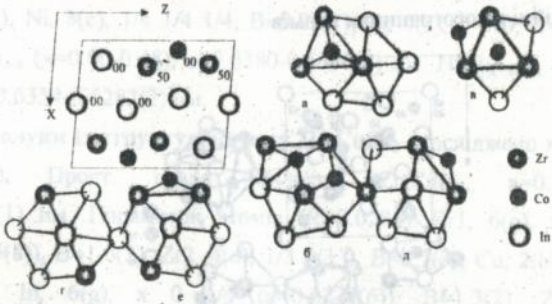


Рис. 6. Проекція елементарної комірки структури $Zr_4Co_2In_5$ на площину XZ та координаційні многогранники атомів (а,б-для атомів Zr, в-для атомів Co, г,д,е-для атомів In).

Представники структурного типу Mo_2FeB_2 (досліджено методом порошку і монокристалу). Знайдено існування ізоструктурних між собою тернарних сполук складу Zr_2M_2In (M=Co,Ni,Cu) та Hf_2M_2In (M=Ni,Cu) (табл. 1). Кристалічна структура досліджена методом монокристалу на прикладі сполуки з Ніколом (прост. група P4/mbm, a=0.7173(2), c=0.3338(1) нм). Параметри

атомів в сполуці Zr_2Ni_2In (R=0.0269): Zr, 4(h), x x-1/2 1/2 (x=0.6681(1)), B=0.61(1); Ni, 4(g), x 1/2-x 0 (x=0.3745(2)), B=0.95(2); In, 2(a), 0 0 0, B=0.46(1).

Сполука Zr_6CoIn_2 (досліджено методом порошку). Структ. тип β-K_2UF_6, прост. група $P\bar{6}2m$, a=0.8022(3), c=0.3408(1) нм. Параметри атомів (R=0.0405): Zr1, 3(g), x 0 1/2 (x=0.618(2)), B=1.9(2); Zr2, 3(f), x 0 0 (x=0.273(2)), B=1.9(2); Co, 1(b), 0 0 1/2, B=1.9(2); In, 2(c), 1/3 2/3 0, B=1.9(?).

Структура Zr_2NiIn_5 (досліджено методом монокристалу). Прост. група $P4_2/mnm$, a=1.0051(4), c=0.6710(3) нм. Параметри атомів (R=0.027): Zr1, 4(g), x $\bar{x}$ 0 (x=0.80214(8)), B=0.31(1); Zr2, 4(f), x x 1/2 (x=0.33649(9)), B=0.34(1); Ni, 4(g), x $\bar{x}$ 1/2 (x=0.6136(1)), B=0.44(2); In1, 4(e), 0 0 z (z=0.2024(1)), B=0.43(1); In2, 16(k) x y z (x=0.55794(4), y=0.20041(4), z=0.27757(7)), B=0.510(7). На рис. 7 подано проекцію елементарної комірки структури на площину XY та координаційні многогранники атомів.

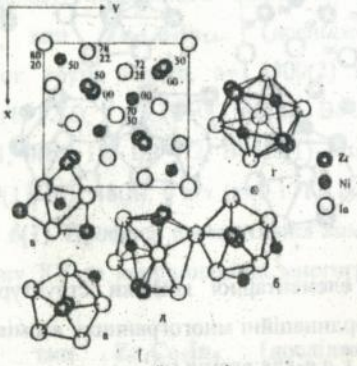


Рис. 7 Проекція елементарної комірки структури Zr_2NiIn_5 на площину XY та координаційні многогранники атомів (а,б-для атомів Zr, в-для атомів Ni, г,д-для атомів In).

Сполуки із структурою типу $AuBe_5$ (досліджено методом порошку). Прост. група $F\bar{4}3m$. $ZrCu_{5-x}In_x$ (x=0.3-1.3), a=0.6955-0.7042(2) нм; $HfCu_{5-x}In_x$ (x=0.3-1.3), a=0.6922-0.7063(2) нм.

Параметри атомів в сполуці $ZrCu_{5-x}In_x$ (x=0.3-1.3) (для складу $Zr_{0.167}Cu_{0.753}In_{0.08}$) (R=0.0325, a=0.69584(4) нм): Zr, 4(a), 0 0 0, B=0.5(1); M* (0.68(2)Cu+0.32(2)In), 4(c), 1/4 1/4 1/4, B=1.5(2); M** (0.95(1)Cu+0.05(1)In), 16(e), 5/8 5/8 5/8, B=1.3(1).

Сполуки із структурою типу $AuCu_3$ (досліджено методом порошку). Прост. група $Fm\bar{3}m$. $ZrCu_xIn_{3-x}$ (x=0.35-0.80), a=0.43281-0.43079(1) нм. Параметри атомів в сполуці $ZrCu_xIn_{3-x}$ (x=0.35-0.80): а) x=0.35 (R=0.0304) Zr, 1(a) 0 0 0, B=0.18(22); M (0.12(2)Cu+0.88(2)In); 3(c), 0 1/2 1/2, B=0.06(6); б) x=0.80 (R=0.0232) Zr, 1(a) 0 0 0, B=0.49(21); M (0.27(2)Cu+0.73(2)In); 3(c), 0 1/2 1/2, B=0.15(6). $ZrAg_{0.4}In_{2.6}$, a=0.43644(4) нм.

Сполуки із структурою типу $MnCu_2Al$ (досліджено методом порошку і монокристалу). Прост. група $Fm\bar{3}m$. $ZrNi_2In$, a=0.6288(1) нм. Параметри атомів (R=0.0155): Zr, 4(b), 1/2 1/2 1/2, B=0.47(1); Ni, 8(c), 1/4 1/4 1/4, B=0.90(1); In, 4(a), 0 0 0, B=0.50(1). $ZrCu_{2+x}In_{1-x}$ (x=0.00-0.48), a=0.6380-0.6308(2) нм. $HfCu_{2+x}In_x$ (x=0.00-0.44), a=0.6354-0.6282(2) нм.

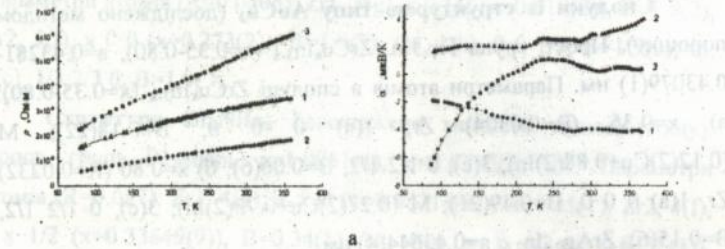
Сполуки із структурою типу Hf_5CuSn_3 (досліджено методом порошку). Прост. група $P6_3/mcm$. Zr_5CuIn_3, a=0.8671(2), c=0.5917(1) нм. Параметри атомів (R=0.0285): Zr1, 6(g), x 0 1/4 (x=0.2755(8)), B=1.6(2); Zr2, 4(d), 1/3 2/3 0, B=0.7(3); Cu, 2(b), 0 0 0, B=2.2(6); In, 6(g), x 0 1/4 (x=0.6229(6)), B=1.3(2). Zr_5AgIn_3, a=0.8735(3), c=0.5948(2) нм. Hf_5CuIn_3, a=0.8604(6), c=0.5872(4) нм.

Структура сполук Hf_2In_5 та $TiZrIn_5$ (досліджено методом монокристалу). Структ. тип Mn_2Hg_5, прост. група P4/mbm. Hf_2In_5, a=1.0234(1), c=0.3050(1) нм. Параметри атомів (R=0.0283): Hf, 4(h), x 1/2+x 1/2 (x=0.31970(3)), B=0.47(1); In1, 2(d), 0 1/2 0, B=0.79(2); In2, 8(i), x y 0 (x=0.29243(6), y=0.56119(6)), B=0.83(1). $TiZrIn_5$, a=1.0116(2), c=0.30372(6) нм.

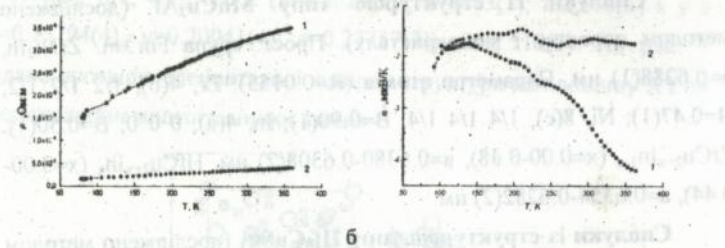
Дослідження фізичних властивостей

Для сполук Zr_2M_2In (M=Co,Ni,Cu), ZrM_2In (M=Ni,Cu) та для

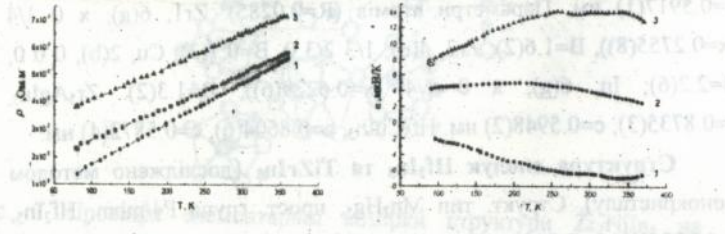
трьох зразків з твердого розчину заміщення на основі сполуки $ZrNi_5$, які знаходяться на ізоконцентраті 0.167 ат. част. Zr були проведені поміри залежності питомого електроопору (ρ) та термо-ЕРС (α) від температури в інтервалі 78-370 К (рис.8).



а



б



в

Рис. 8. Залежність питомого електроопору та термо-ЕРС від температури для сполук: а) Zr_2Co_2In (1), Zr_2Ni_2In (2), Zr_2Cu_2In) (3); б) $ZrNi_2In$ (1), $ZrCu_2In$ (2); в) $ZrNi_{5-x}In_x$ (1 - x=0.0; 2 - x=0.3; 3 - x=0.6).

У четвертому розділі проведено порівняння вивчених систем між собою та із спорідненими, розглянуто кристалохімічні

особливості тернарних сполук Індію, інтерпретовано одержані результати поміру фізичних властивостей окремих зразків.

В таблиці 2 наведено структурні типи, присутні в системах Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In. Найбільш близькими по наявності сполук з однаковою структурою є системи з Ніколом і Купрумом (структ. типи Mo_2FeB_2, $MnCu_2Al$, $AuBe_5$) та Купрумом і Аргентумом (структ. типи Hf_5CuSn_3, $AuCu_3$). В системах з Кобальтом, Ніколом та Купрумом лише один структурний тип (Mo_2FeB_2) наявний в кожній. Для системи з Купрумом характерні структурні типи, наявні в системах з Аргентумом (структ. типи $AuCu_3$, Hf_5CuSn_3) та Ніколом (структ. типи Mo_2FeB_2, $MnCu_2Al$, $AuBe_5$)

Таблиця 2

Структурні типи в системах Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In

Система / Стр. тип	Zr-Co-In	Zr-Ni-In	Zr-Cu-In	Zr-Ag-In
Mo_2FeB_2	+	+	+	-
Hf_5CuSn_3	-	-	+	+
$MnCu_2Al$	-	+	+	-
$AuBe_5$	-	+	+	-
$AuCu_3$	-	-	+	+
$Zr_9Co_7In_{14}$	+	-	-	-
$Zr_4Co_2In_5$	+	-	-	-
Zr_2NiIn_5	-	+	-	-
β-K_2UF_6	+	-	-	-

Досліджений нами структурний тип $Zr_9Co_7In_{14}$ є подібним до структур $Cr_{23}C_6$ (чи надструктури до нього $W_2Cr_{21}C_6$), $Sc_{11}Ir_4$, Th_6Mn_{23} та $Mg_6Cu_{16}Si_7$. Найбільш близьким даний структурний тип є до структури $Cr_{23}C_6$, в якій положення 4(b) є незайняте, а у випадку $Zr_9Co_7In_{14}$ воно зайняте атомами Co. Ця структура може бути розглянута як укладка колон кубів [Co^18Zr^1], тетрагональних антипризм [$Co^24Zr^14In^1$] та кубооктаедрів [Zr^212In^1] вздовж

координатних осей (рис. 9.1), проміжки між якими заповнені Франк-Касперівськими поліедрами [$In^2 4Zr^1 12In^1$] (рис. 9.2).

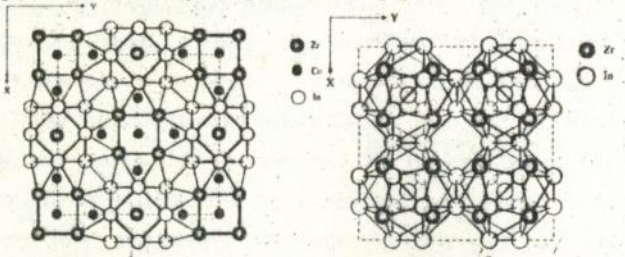


Рис. 9. Укладка колон кубів [$Co^1 8Zr^1$], тетрагональних антипризм [$Co^2 4Zr^1 4In^1$], кубооктаедрів [$Zr^2 12In^1$] (1) та Франк-Касперівських поліедрів [$In^2 4Zr^1 12In^1$] (2) в структурі $Zr_9Co_7In_{14}$.

Структурний тип $Zr_4Co_2In_5$ може бути розглянутий як укладка пентагональних призм [$Zr^1 2Co2In^1 4In^2 2In^3$], [$Zr^2 4Co2In^2 4In^3$] та незаповнених тригональних призм [$2In^1 2In^2 2In^3$] вздовж осі Y (рис. 10.1). З іншого боку структура $Zr_4Co_2In_5$ (рис. 10.2.а) може бути розглянута як укладка деформованих фрагментів структурних типів: CsCl (ZrIn (рис. 10.2.б)), AlB_2 ($ZrCo_2$ (рис. 10.2.в)), $CaCu_5$ ($ZrIn_{5-2}$=$ZrIn_3$ (рис. 10.2.г) ($ZrCo_2$+2ZrIn+$ZrIn_3$= $Zr_4Co_2In_5$).

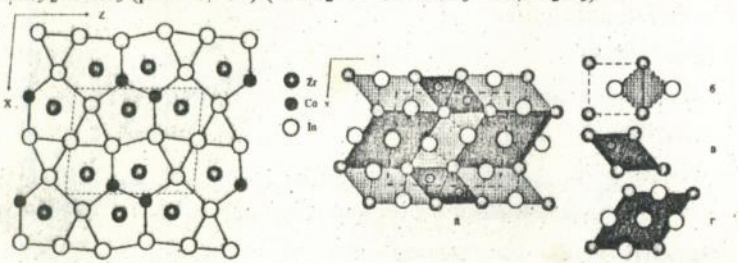
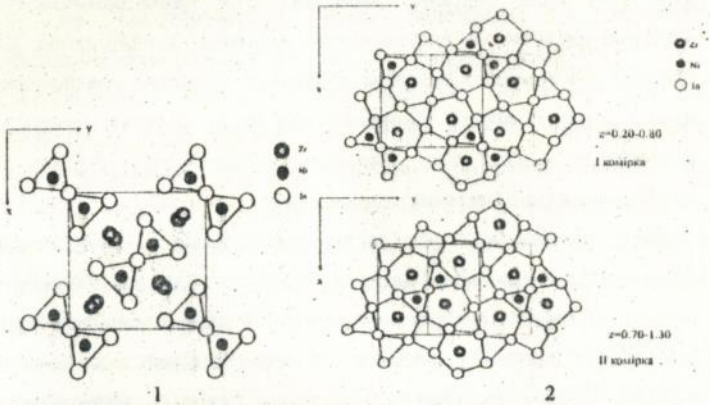


Рис. 10. Укладка пентагональних [$Zr^1 2Co2In^1 4In^2 2In^3$], [$Zr^2 4Co2In^2 4In^3$], незаповнених тригональних призм [$2In^1 2In^2 2In^3$] (1) та деформованих фрагментів структурних типів: CsCl (ZrIn (2.б)), AlB_2 ($ZrCo_2$ (2.в)), $CaCu_5$ ($ZrIn_{5-2}$=$ZrIn_3$ (2.г)) в структурі $Zr_4Co_2In_5$.

В структурі Zr_2NiIn_5 можна виділити колони здвоєних тригональних призм вздовж осі Z (рис. 11.1). Цю структуру можна розглянути як побудовану з двох умовних комірок сполуки Hf_2In_5, в яких половина тригональних призм заповнена атомами Ni (рис. 11.2). Ці обидві комірки зсунуті вздовж осі Y на 1/2 періоду b і вздовж осі Z на ~ 1/4 періоду c. Це можна зобразити такою схемою:

$$4R_2XM_5\ (Zr_2NiIn_5)=4R_2M_5\ (Hf_2In_5)+4X\ (Ni).$$



1 2

Рис. 11. Колони здвоєних тригональних призм в структурі Zr_2NiIn_5(1) та її взаємозв'язок із сполукою Hf_2In_5 (штриховою лінією ви ілено умовну комірку Hf_2In_5) (2).

Висновки

1. Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і частково мікроструктурного аналізів вперше встановлено характер взаємодії компонентів в системах Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In і побудовано ізотермічні перетини діаграм стану при 870 К в повному концентраційному інтервалі.
2. Дослідженим системам притаманний складний характер взаємодії, що виявляється у наявності відносно великої кількості тернарних сполук, областей гомогенності на їх основі, твердих розчинів на основі бінарних сполук і певною мірою обумовлений фізико-хімічною природою компонентів, які входять до їх складу.

Найбільша кількість сполук утворюється в системі з Кобальтом (7), менша-з Купрумом (5), ще менша-з Ніколом (4), а найменша-з Аргентумом (2). Найбільш подібні між собою системи з Ніколом і Купрумом та Купрумом і Аргентумом.

3. Для систем з Кобальтом та Ніколом виявлено існування твердих розчинів відповідно на основі бінарних сполук $ZrCo_2$ та $ZrNi_5$, в яких має місце взаємне заміщення усіх трьох компонентів. Тернарні сполуки цих систем мають практично сталий склад. Для системи з Купрумом виявлено існування областей гомогенності вздовж ізоконцентрати Цирконію для трьох із п'яти сполук. У системи з Аргентумом помітних областей гомогенності в потрійній частині діаграми не знайдено.
4. Вивчено взаємозв'язок між дослідженими нами та спорідненими системами з Алюмінієм, Галієм та Станумом. Системи з Індієм за складом та структурою окремих тернарних сполук дещо подібні до відповідних систем з Алюмінієм, Галієм та Станумом, хоча по кількості сполук поступаються системам Галію і є ближчими до систем Алюмінію; з іншого боку, вони достатньо своєрідні, що є відображенням складного характеру взаємодії компонентів у них.
5. Методами монокристалу та порошку встановлена кристалічна структура однієї бінарної (Hf_2In_5) та 18 тернарних сполук. Їх структура належить до 10 структурних типів, три з яких є новими і не мають аналогів у інших системах: $Zr_9Co_7In_{14}$ - прост. група $Fm\bar{3}m$, a=1.3300(2) нм; $Zr_4Co_2In_5$ - прост. група P2/m, a=0.7451(1), b=0.3286(1), c=0.9046(2) нм, β=94.53(2)°; Zr_2NiIn_5 - прост. група $P4_2/mnm$, a=1.0051(4), c=0.6710(3) нм. Решта сполук відноситься до семи раніше відомих структурних типів: Mo_2FeB_2, β-K_2UF_6, $MnCu_2Al$, $AuBe_5$, $AuCu_3$, Hf_5CuSn_3, Mn_2Hg_5.
6. Виявлено види спорідненості між дослідженими нами структурами та іншими структурними типами. Складні структурні типи виводяться з простіших шляхом впорядкованого заміщення,

перерозподілу атомів чи комбінуванням фрагментів більш простих структур. Вивчені структурні типи відносяться до 5 класів інтерметалічних сполук по класифікації, заснованій на координації менших за розміром атомів (Co,Ni,Cu,Ag). Найбільш характерна для них тригонально-призматична координація. Збільшення вмісту Zr в сполуках приводить до зменшення координаційного числа для атомів М-компонента від 14 до 8 та In від 16 до 9; в той же час для Zr не спостерігається чіткої залежності у значеннях координаційних чисел атомів від його вмісту у сполуках.

7. Температурні залежності ρ(T) вказують на металічний тип провідності. Для сполук Zr_2Co_2In та $ZrNi_2In$ залежність ρ(T) характеризується наявністю невеликої негативної кривизни, що свідчить про незаповненість до кінця 3d-зони М-компонента у них, тоді як для Zr_2Ni_2In та $ZrCu_2In$ ця залежність практично прямолінійна. В сплавах твердого розчину $ZrNi_{5-x}In_x$ із збільшенням вмісту In ρ зростає, що зумовлене порушенням періодичності кристалічної гратки. Заміна Ni на In приводить до зміни знаку термо-ЕРС і її зростання по абсолютній величині. Екстремуми на кривих ρ(T) і α(T) сполуки Zr_2Cu_2In вказують на можливі структурні або електронні фазові переходи при 240 К.

Роботи, опубліковані по темі дисертації

1. Заремба В.И., Гулай Л.Д., Калычак Я.М., Аксельруд Л.Г. Кристаллическая структура соединений со структурой типа Mo_2FeB_2 в системах {Zr,Hf}-{Co,Ni,Cu}-In // Кристаллография. 1995. Т.40. С.369.
2. Zaremba V.I., Gulay L.D., Kalychak Ya.M., Bodak O.I., Stepien-Damm J. Crystal structure of $Zr_9Co_7In_{14}$ // J.Alloys Comp. 1996. V.240. P.253-255.
3. Gulay L.D., Zaremba V.I., Kalychak Ya.M., Stepien-Damm J., Bodak O.I. Crystal structure of a new ternary indide $Zr_4Co_2In_5$ // J.Alloys Comp. 1996. V.244. P.190-193.

4. Заремба В.И., Калычак Я.М., Бараняк В.М., Гулай Л.Д. Кристаллическая структура соединения Zr_2NiIn_5 // Тезисы докладов. VI совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Львов, 1992. С.183.
5. Заремба В.І., Гулай Л.Д., Каличак Я.М. Нові потрійні індиди в системі Zr-Co-In // Тези доповідей. Науково-практична конференція "Львівські хімічні читання". Львів. ЛДУ, 1995. С.91.
6. Gulay L.D., Zaremba V.I., Kobluk N.O., Kerchiv A.I. The crystal structure of compound Hf_2Cu_2In // Abstracts. Sixth International Conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. L'viv, 1995. P.76.

Аннотация

Гулай Л.Д. Фазовые равновесия, кристаллические структуры и некоторые физические свойства соединений в системах Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия, Львовский государственный университет, Львов, 1997.

Защищается 6 научных работ, которые содержат результаты исследования взаимодействия компонентов в тройных системах Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In в полном концентрационном интервале и некоторых соединений в системах, что содержат Hf и Ti, при 870 К. Найдено существование одного двойного и 22 тройных соединений. Для 19 из них определены кристаллические структуры. Они принадлежат к 10 структурным типам, три из которых новые. Подтверждено существование двух тернарных соединений и для одного из них установлено существование области гомогенности. Изучена зависимость электросопротивления и термо-ЭДС отдельных соединений от температуры.

Summary

Gulay L.D. The phase equilibria, crystal structures and some phisical properties of the compounds in Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In systems.

Dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of chemical sciences on a speciality 02.00.01 - inorganic chemistry, L'viv state university, L'viv, 1997.

6 scientific works, which contain the results of the investigation of interaction between the components in the ternary Zr-{Co,Ni,Cu,Ag}-In systems in whole concentracion range and some compounds in systems with Hf and Ti at 870 K, are defended. The existence of one binary and 22 ternary compounds has been found. The crystal structures of 19 of them are determined. They belong to 10 structure types, among them three ones are news. The existence of two ternary compounds are has been confirmed and homogenety range for one of them is determined. The dependence of electricalresistivity and thermo motive force of some compounds on temperature are studied.

Ключові слова: діаграма стану, ізотермічний перетин, кристалічна структура, структурний тип.

Гулай

Ав 37.027

Підписано до друку 10.02.97. Формат 60x84/16. Папір друк.№1.
Друк.офсети. Умовн.друк.арк.1,5. Умовн.фарб.відб.1,5.
Обл.вид.арк.1,7. Тираж 100. Замовлення 34.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
ім. І.Франка. 290602 Львів, вул.Університетська, 1.