

PACS: 64.60.Mu, 81.30.Hd

А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец

СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ПОЛИТИПОВ ЛЕГКИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Днепродзержинский государственный технический университет
ул. Днепростроевская, 2, г. Днепродзержинск, 51918, Украина

Статья поступила в редакцию 17 января 2005 года

Исследована кристаллическая структура легких лантаноидов La, Ce, Pr, полученных закалкой из жидкого состояния со скоростями охлаждения $6 \cdot 10^4$ – $3 \cdot 10^6$ К/с. Установлено, что при достижении некоторой критической скорости закалки в структуре металлов наряду с ГЦК-модификациями фиксируется новая метастабильная структурная форма, имеющая семислойную гексагональную решетку с чередованием плотноупакованных атомных слоев ABCABAC.... Формирование метастабильного политипа исследуемых редкоземельных элементов объяснено накоплением периодически расположенных дефектов упаковки внедрения в решетке ГЦК-фазы, кристаллизующейся в сильнопереохлажденном расплаве.

1. Введение

Интенсивные внешние воздействия, такие как высокие давления [1] и сверхбыстрое охлаждение расплавов [2], приводят к изменениям структуры и, следовательно, свойств металлов и сплавов. При этом, как было показано в ряде работ (напр., [3,4]), в некоторых системах при закалке из жидкого состояния формируются метастабильные состояния, изоструктурные фазам высокого давления. Однако имеющиеся в настоящее время в литературе данные весьма ограничены и не позволяют идентифицировать кинетические и термодинамические факторы, определяющие формирование одних и тех же неравновесных фаз в существенно различных экспериментальных условиях.

Для анализа закономерностей образования метастабильных состояний наиболее удобными объектами исследования являются чистые металлы, обладающие полиморфизмом, поскольку позволяют провести сравнительную оценку конкурентной способности относительно простых кристаллических структур. В частности, как было недавно установлено на примере Mn и La [5], в условиях сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы максимальными скоростями кристаллизации обладают наиболее плотноупакованные модификации этих элементов. Кроме того, в быстроохлажденных пленках ланта-

на зафиксирована новая метастабильная фаза, структура которой не была идентифицирована.

Для более подробного анализа особенностей структурообразования при закалке из расплава металлов, имеющих несколько полиморфных модификаций, в настоящей работе были проведены исследования структуры редкоземельных металлов (РЗМ) цериевой группы La, Ce и Pr, закаленных из жидкого состояния с различными скоростями охлаждения.

Все три изученных металла в условиях, близких к равновесным, кристаллизуются в фазы с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой. Через сравнительно небольшие температурные интервалы (59, 72 и 140 К для La, Ce и Pr соответственно) эти фазы превращаются в фазы с плотнейшей атомной упаковкой: в La и Ce с гранецентрированной кубической (ГЦК), а в Pr – с двойной гексагональной компактной (ДГК) структурами [4,6]. В церии и празеодиме продукты превращения ОЦК-фазы устойчивы до комнатной температуры, а в лантане при температурах ниже 583 К равновесной является модификация с ДГК-структурой. Аналогичный переход (ГЦК → ДГК) происходит и в церии, но при более низкой (250 К) температуре. Согласно [7] все рассматриваемые элементы при повышенных давлениях и комнатной температуре приобретают ГЦК-структуры, а в празеодиме эта решетка фиксируется также закалкой из жидкого состояния [4].

Анализ структуры плотноупакованных модификаций легких РЗМ показал, что они являются политипами [8], т.е. их кристаллические решетки имеют одинаковые параметры в двух направлениях и различные – в третьем направлении. Элементарные ячейки политипных структур отличаются друг от друга лишь количеством и порядком чередования плотнейших атомных слоев, в частности ГЦК-ячейка характеризуется трехслойной (ABC), а ДГК – четырехслойной (ABAC) упаковкой [8]. Соответственно политипные структуры имеют одинаковую плотность упаковки и очень близкие уровни свободной энергии, чем объясняются низкая скорость протекания политипных превращений и возможность сосуществования разных политипов в структуре металлов.

Отмеченные особенности плотноупакованных фаз послужили дополнительным стимулом для анализа структурных изменений La, Ce и Pr в условиях закалки из жидкого состояния.

2. Методика экспериментов

Исследуемые образцы готовили методом эжектирования сжатым аргоном небольших (~ 50–100 мг) порций чистых ($\geq 99.5\%$) жидких металлов, перегретых на 100 К выше температур плавления, на внутреннюю поверхность быстровращающегося (3000–8000 rpm) бронзового цилиндра. Варьируя параметры работы закалочной установки (скорость цилиндра и давление эжекции), получали быстроохлажденные фольги толщиной l от 100 до 20 μm , а также отдельные чешуйки, толщина которых не превышала 10 μm .

Скорость охлаждения v продуктов быстрой закалки определяли по их толщине с помощью методики [9], основанной на согласовании результатов численного решения задачи о передаче тепла между тонким слоем расплава и металлическим теплоприемником с массивом соответствующих экспериментальных данных. Согласно выполненным оценкам для приведенных выше значений толщины быстрозакаленных образцов скорости охлаждения лежали в пределах от $6 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^6$ K/s.

Структурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3 в монокроматизированном $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении с длиной волны $\lambda = 0.154178$ nm. Фазовый состав исследуемых образцов определяли сравнением результатов дифрактометрического анализа с данными картотеки ASTM, а также с теоретически рассчитанными рентгенограммами равновесных и предполагаемых метастабильных фаз.

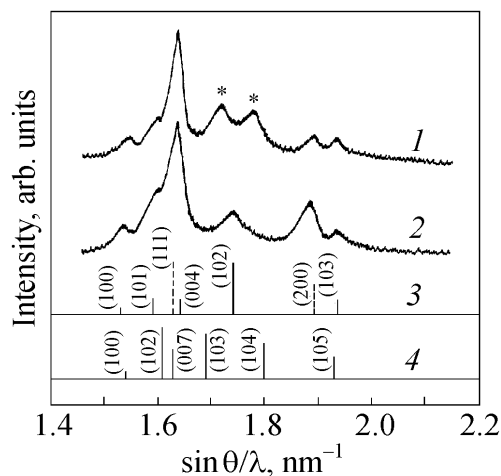
3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1, *а, б, в* (кривые 1) показаны дифрактограммы образцов соответственно La, Ce и Pr, полученных при скоростях охлаждения $\geq 10^6$ K/s (фольги и чешуйки толщиной ≤ 35 μm). Видно, что, несмотря на различия температурных диапазонов существования различных структурных модификаций исследуемых редкоземельных элементов, дифракционные спектры быстроохлажденных фольг всех трех металлов качественно подобны. Анализ представленных картин рассеяния показывает, что, кроме отражений от ГЦК-модификаций РЗМ, они содержат интерференционные линии, которые не принадлежат ни одной из равновесных структурных форм металлов.

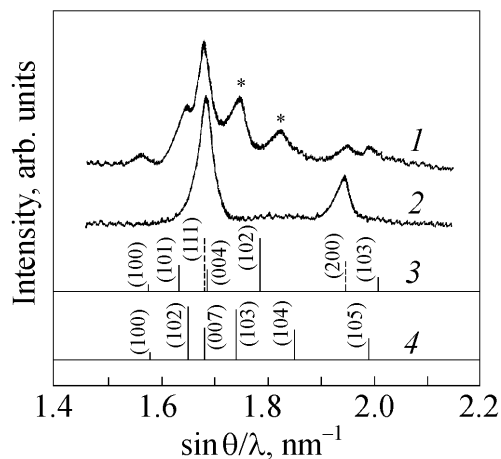
Характерно, что угловые положения (θ – угол отражения) и относительные интенсивности большинства линий, не принадлежащих фазам с ГЦК-решетками, удовлетворительно коррелируют со штрихрентгенограммами ДГК-модификаций исследуемых металлов, показанных на рис. 1 (штрихдиаграммы 3). Однако вместо ключевой линии (102) ДГК-структуры на дифрактограммах появляется пара линий средней интенсивности (на рис. 1 они отмечены звездочками), которые не могут быть отнесены к известным модификациям исследуемых РЗМ.

Рентгенографические исследования тонких фольг, подвергнутых вакуумному отжигу в температурных диапазонах существования равновесных при комнатной температуре фаз, показали, что линии, отмеченные звездочками, исчезают (рис. 1, кривые 2). Как видно из результатов расшифровки дифрактограмм отожженных фольг (рис. 1, штрихдиаграммы 3), образцы La и Pr имеют двухфазную (ДГК + ГЦК)-структуру, т.е. $(\alpha + \beta)$ -La и $(\alpha + \gamma)$ -Pr соответственно, в то время как Ce имеет равновесную структуру ГЦК γ -модификации.

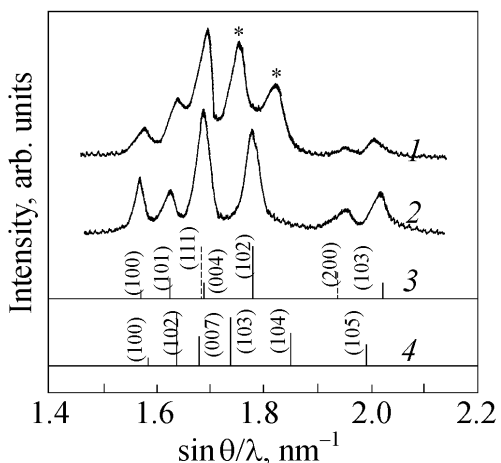
Дополнительными исследованиями также установлено, что снижение скорости охлаждения при закалке приводит к уменьшению относительной интенсивности линий, отмеченных звездочками на рис. 1, и фазовый состав фольг La, Ce и Pr толщиной более 65, 50 и 45 μm соответственно практически совпадает с фазовым составом отожженных образцов.



a



б



в

Рис. 1. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3, 4) дифрактограммы лантана (а), церия (б) и празеодима (в):

a – фольги, закаленные из жидкого состояния со скоростью $\sim 2 \cdot 10^6$ K/s, до (1) и после отжига 1 h при 673 K (2); 3 – ДГК α -La (сплошные линии), ГЦК β -La (штриховые линии); 4 – $7R \mu'$ -La, $a = 0.3751$ nm, $c = 2.1441$ nm;

б – фольги, закаленные из жидкого состояния со скоростью $\sim 10^6$ K/s, до (1) и после отжига 1 h при 573 K (2); 3 – ДГК β -Ce (сплошные линии), ГЦК γ -Ce (штриховые линии); 4 – $7R \mu'$ -Ce, $a = 0.3650$ nm, $c = 2.0860$ nm;

в – фольги, закаленные из жидкого состояния со скоростью $\sim 3 \cdot 10^6$ K/s, до (1) и после отжига 1 h при 823 K (2); 3 – ДГК α -Pr (сплошные линии), ГЦК γ -Pr, $a = 0.5151$ nm (штриховые линии); 4 – $7R \mu'$ -Pr, $a = 0.3642$ nm, $c = 2.0811$ nm

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют, что при закалке из жидкого состояния со скоростями охлаждения, превышающими некоторые критические значения v_{cr} (таблица), в структуре лантана, церия и празеодима наряду с ГЦК-модификациями формируются новые неравновесные фазы, обозначенные в настоящей работе как μ' -фазы. Подобие структуры быстроохлажденных фольг всех исследуемых металлов наводит на мысль, что образование метастабильной структурной разновидности обусловлено действием единого механизма, который проявляется в условиях быстрого охлаждения расплавов. С нашей точки зрения, сущность подобного механизма может состоять в следующем.

Таблица

Условия получения и фазовый состав быстрозакаленных РЗМ

Металл	Критические параметры		Исследуемые образцы		Фазовый состав
	$l_{cr}, \mu\text{m}$	$v_{cr}, 10^{-5} \text{ K/s}$	$l, \mu\text{m}$	$v, 10^{-5} \text{ K/s}$	
La	65	2	30	20	$\beta(\text{ГЦК}) + \mu'(7R)$
			80	0.9	$\beta(\text{ГЦК}) + \alpha(\text{ДГК})$
Ce	50	4	35	10	$\gamma(\text{ГЦК}) + \mu'(7R)$
			77	1	$\gamma(\text{ГЦК})$
Pr	45	5	25	30	$\gamma(\text{ГЦК}) + \mu'(7R)$
			90	0.6	$\gamma(\text{ГЦК}) + \alpha(\text{ДГК})$

Как известно, в условиях быстрого охлаждения процессы кристаллизации металлических расплавов начинаются при переохлаждениях, достигающих нескольких сотен градусов [2]. Учитывая это обстоятельство, а также незначительную протяженность интервалов устойчивости высокотемпературных ОЦК-модификаций исследованных РЗМ, можно предположить, что первыми в переохлажденном расплаве образуются кристаллы плотноупакованных ГЦК-модификаций. Высокая скорость зарождения кристаллов с ГЦК-упаковкой обусловлена не только термодинамическими, но и кинетическими факторами [5], поскольку эта модификация является наиболее симметричной. В условиях, далеких от равновесия, зародившиеся кристаллы растут с высокой скоростью, что приводит к появлению в их структуре дефектов упаковки (ДУ). Дополнительным фактором, способствующим образованию неравновесных дефектных структур, является наличие температурного градиента по сечению затвердевающей пленки [9]. О высокой вероятности осуществления этих процессов при кристаллизации легких лантаноидов свидетельствуют наиболее низкие значения энергии ДУ по сравнению с другими ГЦК-металлами [10].

По мере роста кристаллитов количество ДУ в них возрастает, и происходит их упорядочение, вызывающее снижение свободной энергии кристаллической фазы. При достижении некоторого критического уровня концентрации ДУ происходит качественное изменение атомной упаковки кристаллитов, т.е. возникает новый тип кристаллической решетки.

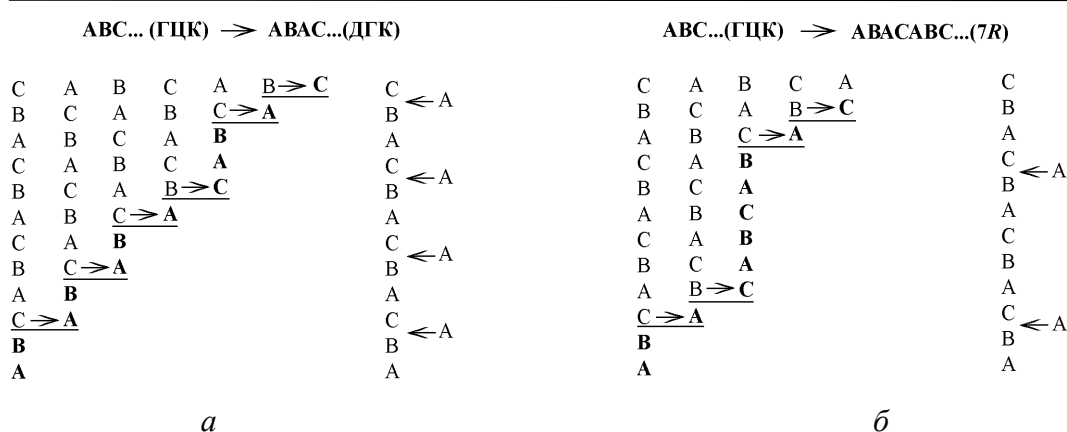


Рис. 2. Схемы перестройки кристаллической решетки в процессе превращений ГЦК-модификаций РЗМ (β -La, γ -Ce, γ -Pr) в многослойные политипы со структурой: *a* – ДГК (α -La, β -Ce, α -Pr); *б* – 7R (μ' -La, Ce, Pr)

В рамках описанного механизма из ГЦК-фазы можно получить различные типы плотноупакованных структур. К примеру, на рис. 2,*a* приведена кристаллогеометрическая схема перестройки трехслойной ГЦК-решетки в четырехслойную решетку ДГК, которая характерна для низкотемпературных равновесных модификаций α -La, β -Ce и α -Pr.

В левом столбце схемы показана исходная последовательность укладки плоскостей (111) в ГЦК-решетке, а горизонтальными отрезками отмечены места их относительных сдвигов. Стрелки связывают координаты атомов смещающегося слоя до и после сдвига. Жирным шрифтом выделена конечная конфигурация плотноупакованных слоев.

Как видно, превращение ГЦК \rightarrow ДГК осуществляется путем последовательных смещений частей кристалла в двух смежных атомных плоскостях ГЦК-решетки. Результатом подобных смещений на расстояния, не превышающие межатомные, является возникновение дефектов упаковки внедрения (DU^+). Образование этих дефектов равносильно внедрению в базовую решетку дополнительных атомных слоев, как показано в правой части схемы. Из рис. 2,*a* также следует, что для полного преобразования структуры дефекты упаковки внедрения должны располагаться строго упорядоченно через каждые три атомных слоя ГЦК-решетки. Такой характер периодичности соответствует плотности дефектов упаковки $C_{DU^+} = 1/4$.

Аналогичным способом, т.е. путем введения в ГЦК-решетку периодически расположенных дефектов упаковки, могут быть построены также другие разновидности многослойных плотноупакованных структур, к числу которых предположительно относится и структура метастабильных μ' -фаз, обнаруженных в тонких быстроохлажденных фольгах La, Ce и Pr.

Поиск вероятной структурной модели μ' -модификации осуществляли путем сравнения экспериментальных дифрактограмм, приведенных на рис. 1 (кривые 1), с дифракционными картинками, рассчитанными для решеток, состоящих из разных количеств различным образом чередующихся плотней-

ших атомных слоев. Рассматривали модели с числом слоев N от 5 до 12, которым присваивали условные обозначения NR . Периоды элементарных ячеек a^{NR} и c^{NR} многослойных структур определяли, исходя из предположения, что в процессе превращения ГЦК $\rightarrow NR$ плотность упаковки атомов и кратчайшие межатомные расстояния не изменяются [8]. В этом случае справедливы соотношения:

$$c^{NR} = Na^{\text{ГЦК}}/\sqrt{3} = Nd_{(111)\text{ГЦК}}, \quad (1)$$

$$a^{NR} = 2a^{\text{ГЦК}}/\sqrt{8} = 2d_{(220)\text{ГЦК}}. \quad (2)$$

Расчеты по специально разработанной программе показали, что индексы плоскостей с отличными от нуля структурными факторами, угловое положение и относительные интенсивности рефлексов на дифрактограммах определяются количеством слоев решетки и существенно зависят от N . Проведенный таким образом анализ позволил установить, что наилучшее согласие расчетных и экспериментальных дифрактограмм достигается в предположении, что элементарная ячейка метастабильной μ' -модификации легких РЗМ состоит из семи плотноупакованных слоев ($7R$), чередующихся в последовательности $ABCABAC\dots$. Расчетные дифракционные картины семислойных структур La, Ce и Pr показаны на рис. 1 (штрихдиаграммы 4) соответственно, а значения постоянных решетки приведены в подрисуночных подписях.

Как показано на рис. 2,б, семислойная кристаллическая структура может быть получена из трехслойной ГЦК путем насыщения последней дефектами упаковки внедрения, которые закономерно повторяются через каждые шесть атомных слоев. Отметим, что плотность ДУ внедрения, необходимая для превращения всего объема материнской ГЦК-фазы в решетку $7R$, составляет $1/7$, т.е. существенно меньше аналогичной величины ($C_{\text{ДУ}^+} = 1/4$), вызывающей превращение ГЦК \rightarrow ДГК. Это обстоятельство, по-видимому, является основной причиной, облегчающей образование μ' -фазы взамен равновесных ДГК-модификаций в условиях быстрой закалки.

Если в реальных условиях закалки из расплава не достигается критическая плотность дефектов упаковки внедрения $C_{\text{ДУ}^+} = 1/7$ или же они располагаются не строго периодически, то превращение ГЦК $\rightarrow 7R$ испытывает лишь некоторая часть объема базовой фазы. В результате в структуре быстрозакаленных фольг фиксируется двухфазное (ГЦК + $7R$) состояние.

Следует отметить, что семислойные структуры встречаются в равновесных металлических сплавах (например, $\text{Ti}(\text{Pt}_{0.89}\text{Ni}_{0.11})_3$ [8]), однако в чистых РЗМ, для которых характерны только четырех- и девятислойные упаковки [4,6], структура $7R$ получена впервые. Этот экспериментально установленный факт, природа которого, по-видимому, связана со сложным электронным строением элементов группы лантаноидов, расширяет спектр возможных структурных состояний РЗМ.

4. Выводы

1. Закалкой из жидкого состояния со скоростями охлаждения, превышающими критическую величину $\sim (2-5) \cdot 10^5$ K/s, получена новая метастабильная структурная форма лантана, церия и празеодима, которая фиксируется в быстроохлажденных фольгах совместно с ГЦК-модификациями металлов.

2. Структура политипных μ' -модификаций РЗМ удовлетворительно описывается моделью семислойной гексагональной решетки, сложенной из плотноупакованных атомных слоев с последовательностью укладки ABCABAC....

3. Вероятный механизм возникновения метастабильной модификации заключается в накоплении и упорядочении дефектов упаковки в решетке ГЦК-фаз, ведущих кристаллизацию в условиях интенсивного охлаждения расплава.

1. *Е.Ю. Тонков*, Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении, Наука, Москва (1979).
2. *И.С. Мирошниченко*, Закалка из жидкого состояния, Metallurgia, Москва (1982).
3. *В.Ф. Башев*, ФТВД **8**, № 1, 93 (1998).
4. *C.J. Altstetter*, Met. Trans. **4**, 2723 (1973).
5. *А.А. Якунин, А.Б. Лысенко, Е.А. Якунин*, Вестник Днепропетровского университета: Физика. Радиоэлектроника вып. 8, 119 (2002).
6. *Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова*, Metallovedenie redkozemelnykh metallorv, Наука, Москва (1975).
7. *G.J. Piermarini, C.E. Weir*, Science **144**, 3, 69 (1964).
8. *Б.И. Николин*, Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах, Наукова думка, Киев (1984).
9. *А.Б. Лысенко Г.В. Борисова, О.Л. Кравец*, ФТВД **14**, № 1, 44 (2004).
10. *Я.Д. Вишняков*, Дефекты упаковки в кристаллической структуре, Metallurgia, Москва (1970).

A.B. Lysenko, G.V. Borisova, O.L. Kravets

STRUCTURE AND FORMATION MECHANISM OF METASTABLE POLYTYPES IN EARLY RARE EARTH ELEMENTS

The crystal structure of early lanthanides La, Ce, Pr obtained by quenching from the liquid state with cooling rates of $6 \cdot 10^4$ – $3 \cdot 10^6$ K/s has been investigated. It has been established that along with FCC-modification the new metastable structure form which has heptalayer hexagonal lattice with alternation of atomic layers ABCABAC... is formed upon achievement of the certain critical cooling rate. Formation of the metastable polytypes in the rare earth metals investigated is explained by accumulation of the periodically located interstitial packing defects in FCC-phase which crystallizes in strongly undercooled melts.

Fig. 1. Experimental (1, 2) and calculated (3, 4) XRD patterns of lanthanum (*a*), cerium (*b*) and praseodymium (*с*):

a – the foils quenched from liquid state with cooling rate $\sim 2 \cdot 10^6$ K/s before (1) and after annealing for 1 h at 673 K (2); 3 – DHC α -La (solid lines), FCC β -La (dashed lines); 4 – 7R μ' -La, $a = 0.3751$ nm, $c = 2.1441$ nm

b – the foils quenched from liquid state with cooling rate $\sim 10^6$ K/s before (1) and after annealing for 1 h at 573 K (2); 3 – DHC β -Ce (solid lines), FCC γ -Ce (dashed lines); 4 – 7R μ' -Ce, $a = 0.3650$ nm, $c = 2.0860$ nm

с – the foils quenched from liquid state with cooling rate $\sim 3 \cdot 10^6$ K/s before (1) and after annealing for 1 h at 823 K (2); 3 – DHC α -Pr (solid lines), FCC γ -Pr, $a = 0.5151$ nm (dashed lines); 4 – 7R μ' -Pr, $a = 0.3642$ nm, $c = 2.0811$ nm

Fig. 2. Scheme of the crystal lattice rearrangements during transformation of the FCC-modification of the rare earth metals (β -La, γ -Ce, γ -Pr) to the multilayer polytypes with DHC (α -La, β -Ce, α -Pr) (*a*) and 7R (μ' -La, Ce, Pr) (*b*) structure