

Работа выхода электрона интерметаллических соединений состава $YNi_{3-x}T_x$ ($T - Cu, Fe, Mn; x = 0; 0.5$)

© И.И. Коробов, Г.В. Калинин, А.В. Иванов, С.П. Шилкин

Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: kgv@icp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 4 июля 2013 г.)

Методом контактной разницы потенциалов в аргоне при 293 К определены значения величин работы выхода электрона литых образцов и прессованных в цилиндрические образцы порошков интерметаллических соединений $YNi_{3-x}T_x$ ($T - Cu, Fe, Mn; x = 0; 0.5$). Установлена корреляция между величиной работы выхода электрона и электроотрицательностью элементов, замещающих никель в структуре YNi_3 .

Введение

Работа выхода электрона (РВЭ) ϕ является одной из важнейших эмиссионных характеристик поверхности твердого тела, знание величины которой необходимо для понимания механизма реакций, протекающих на поверхности металлических фаз при их контакте с газовой или жидкой средами.

В связи с отсутствием на сегодняшний день законченной теории РВЭ ее значения в основном определяют экспериментально.

В настоящее время метод контактной разности потенциалов (КРП) является наиболее универсальным из всех методов экспериментального определения РВЭ металлических фаз различного химического состава, структуры и природы, не требующий непосредственного воздействия на исследуемый образец тепловых, электромагнитных или иных полей, с помощью которого можно определить общую характеристику эмиссионных свойств поверхности металлической фазы в вакууме или в контролируемой газовой среде [1].

Для большинства индивидуальных металлов величины РВЭ надежно определены [1–4], а для металлических сплавов, содержащих редкоземельные металлы, изучение их эмиссионных свойств находится лишь на начальном этапе.

Интерметаллические соединения (ИМС), содержащие редкоземельные металлы, в силу особенностей электронного строения их $4f$ -орбиталей обладают уникальными магнитными характеристиками, высокими электрохимическими свойствами, каталитической и эмиссионной активностью, значительной емкостью по водороду и т.д., которые выгодно отличают их от других сплавов [5–7].

Ранее методом КРП проведено определение РВЭ на образцах оксигирида титана, гидридных фаз системы титан–хром, систем церий–кобальт и $LaNi_{5-x}T_x$ ($T - Al, Cu, Fe; x = 0; 1$) [8–11].

В настоящей работе методом КРП в аргоне при 293 К определены значения величин РВЭ ИМС $YNi_{3-x}T_x$ ($T - Cu, Fe, Mn; x = 0; 0.5$).

Экспериментальная часть

Исходные сплавы

Для приготовления ИМС $YNi_{3-x}T_x$ ($T - Cu, Fe, Mn; x = 0; 0.5$) применяли Y чистотой — 99.76, Ni — 99.98, Fe — 99.96, Cu — 99.99, Mn — 99.8 wt.%. Сплавление металлов проводили в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом под давлением аргона высокой чистоты ~ 0.2 МПа.

Для получения равновесной структуры изучаемых ИМС их подвергали отжигу в вакуумированных до остаточного давления $5.0 \cdot 10^{-2}$ Па кварцевых ампулах при 873 К в течение 400 h с последующей закалкой в воде при 273 К. Для предотвращения взаимодействия сплавов с кварцем их заворачивали в молибденовую фольгу. В качестве геттера остаточного кислорода в ампулах использовали стружку иодидного титана. Содержание кислорода в сплавах не превышало $5.0 \cdot 10^{-3}$ wt.%. Состав сплавов принимали по расчетной шихте и контролировали химическим анализом на содержание Y, Ni, Cu, Fe, Mn, а также рентгенофазовым анализом (см. таблицу).

Определение РВЭ полученных интерметаллидов $YNi_{3-x}T_x$ было проведено на литых сплавах и на порошках, прессованных в цилиндрические образцы. Для приготовления порошков ИМС указанного состава сплавы подвергали процессу активации, а затем гидридному диспергированию в лабораторной установке высокого давления по методикам [12,13]. Реактор, содержащий навеску интерметаллида, вакуумировали до остаточного давления $5.0 \cdot 10^{-2}$ Па при температуре 673 К 3 h для удаления с поверхности образцов адсорбированных газов (кислорода, углекислого газа, азота и т.д.), затем сплавы 5 h насыщали водородом под давлением $5.0 \cdot 10^6$ Па при 293 К с последующей десорбцией водорода в вакууме $5.0 \cdot 10^{-2}$ Па при 473 К. При этих процессах сплав диспергировался и превращался в порошок. Эти операции повторяли несколько раз, пока величины удельной поверхности порошков и размер кристаллитов не становились постоянными. Полученные

Результаты аттестации интерметаллических соединений $YNi_{3-x}T_x$, где $T = Cu, Fe, Mn$; $x = 0; 0.5$

Составы $YNi_{3-x}T_x$		Сингония	Структурный тип	Периоды кристаллической решетки, nm		Удельная поверхность S , m^2/g	Размер кристаллитов, nm
химический, at.%	фазовый			a	c		
$Y_{0.99}Ni_{3.01}$ сплав	YNi_3	Ромбоэдрическая	$PuNi_3$	0.4973	2.440	~ 0.14	36
$Y_{0.99}Ni_{3.02}$ порошок	YNi_3			0.4979	2.447	0.50	
$YNi_{2.49}Cu_{0.50}$ сплав	$YNi_{2.5}Cu_{0.5}$	Ромбоэдрическая	$PuNi_3$	0.5001	2.449	~ 0.14	49
$Y_{0.99}Ni_{2.49}Cu_{0.51}$ порошок	$YNi_{2.5}Cu_{0.5}$			0.5005	2.450	0.43	
$Y_{0.98}Ni_{2.51}Fe_{0.49}$ сплав	$YNi_{2.5}Fe_{0.5}$	Ромбоэдрическая	$PuNi_3$	0.5005	2.446	~ 0.14	44
$Y_{0.99}Ni_{2.49}Fe_{0.52}$ порошок	$YNi_{2.5}Fe_{0.5}$			0.5014	2.448	0.57	
$Y_{0.99}Ni_{2.52}Mn_{0.51}$ сплав	$YNi_{2.5}Mn_{0.5}$	Ромбоэдрическая	$PuNi_3$	0.5002	2.451	~ 0.14	47
$Y_{0.98}Ni_{2.51}Mn_{0.50}$ порошок	$YNi_{2.5}Mn_{0.5}$			0.5008	2.453	0.48	

порошки разгружали из реактора в атмосфере аргона высокой чистоты и прессовали в цилиндрические образцы. Давление прессования $5.0 \cdot 10^7$ Pa/cm². Остаточное содержание водорода в порошках не превышало $1.0 \cdot 10^{-3}$ wt.%, а кислорода — $5.0 \cdot 10^{-3}$ wt.%. Давление в системе измеряли образцовыми манометрами класса точности 0.4. В дальнейшей работе использовали порошки $YNi_{3-x}T_x$, подвергнутые 10 циклам „гидрирование–дегидрирование“.

Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе интерметаллидов TiFe и LaNi₅, принцип действия которого подробно описан в [14,15].

Все последующие работы с полученными металллическими фазами проводили в атмосфере аргона высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94).

Методы анализа

Определение РВЭ ИМС состава $YNi_{3-x}T_x$ осуществляли методом КРП при 293 К в среде аргона высокой чистоты на порошках, прессованных в цилиндрические образцы, и литых образцах диаметром 5 mm и высотой 7 mm, торцевые поверхности которых полировали непосредственно перед измерениями. Установка для определения РВЭ подробно описана в [16]. Литые и прессованные образцы каждого состава $YNi_{3-x}T_x$ загру-

жали в измерительную ячейку попарно. Погрешность измерений РВЭ не превышала ± 0.02 eV.

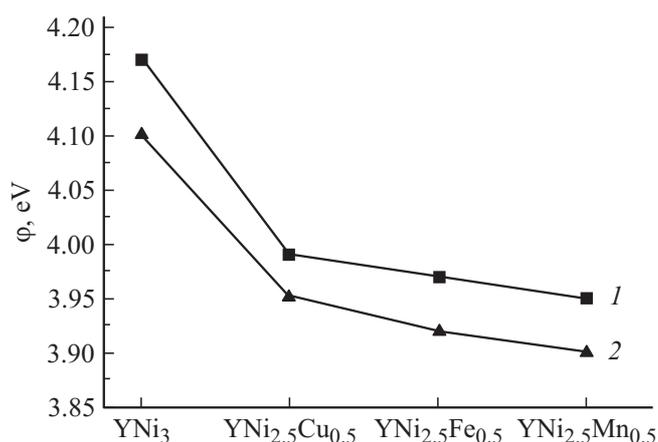
Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре АДП-2 (монохроматическое $CuK\alpha$ -излучение). Погрешность определения периодов кристаллических решеток $YNi_{3-x}T_x$ не превышала ± 0.0003 nm. Из порошковых дифрактограмм проведена оценка области когерентного рассеяния D_{hkl} по формуле Шерера (в направлении перпендикулярном плоскости hkl):

$$D_{hkl} = k\lambda / \beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}, \quad (2)$$

где k — коэффициент анизотропии, который в нашем случае был принят равным 0.9, λ — длина волны рентгеновского излучения, для $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54178$ Å, θ — дифракционный угол и β — полуширина дифракционного пика (в радианах).

Удельную поверхность образцов (S) находили по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa при температуре 573 К и рассчитывали по методу БЭТ [17]. Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной $19.5 \cdot 10^{-20}$ m². Относительная погрешность определения не превышала $\pm 10\%$.

Содержание водорода и кислорода в сплавах и порошках определяли на CHNS/O-элементном анализаторе „Vario Micro cube“. Анализ сплавов на содержание Ni, Cu, Fe, Mn проводили атомно-абсорбционным методом на резонансных линиях 232.0, 324.8, 248.3, 279.5 nm,



РВЭ $YNi_{3-x}T_x$ ($T — Cu, Fe, Mn; x = 0; 0.5$): 1 — прессованный образец, 2 — литой образец.

соответственно, с использованием дейтериевого корректора фона. Иттрий определяли прямым комплексометрическим титрованием трилоном Б в присутствии индикатора-ксиленолового оранжевого при $pH = 5-6$.

Результаты и обсуждение

В таблице представлены результаты аттестации полученных соединений (литых и порошкообразных) $YNi_{3-x}T_x$. Результаты химического и рентгенофазового анализов свидетельствуют об однофазности этих соединений. Периоды кристаллических решеток изучаемых ИМС в пределах ошибки определения не отличаются от литературных значений [18]. Размер кристаллитов, оцененный по формуле (2), находится в пределах 35–50 nm. В то же время эффективные диаметры частиц порошков $YNi_{3-x}T_x$, рассчитанные из величин их удельной поверхности и плотности, равной $\sim 7.5 \text{ g/cm}^3$, в приближении сферической формы частиц, соответствуют 1.6–1.9 μm . Исходя из представленных данных можно оценить количество кристаллитов в частицах порошков интерметаллических соединений $YNi_{3-x}T_x$ как равное $\sim 4.5 \cdot 10^4$ кристаллитов в одной сферической частице.

Частичное замещение никеля в структуре YNi_3 на металлы с меньшей электроотрицательностью — Cu, Fe, Mn, [19] приводит к снижению РВЭ (см. рисунок). РВЭ прессованных порошков $YNi_{3-x}T_x$ (1) выше, чем у литых образцов (2), что может быть связано с большей поверхностью прессованных порошков $YNi_{3-x}T_x$ по сравнению с литыми образцами.

Аналогичная зависимость для РВЭ при замещении никеля на металлы с меньшей электроотрицательностью наблюдалась нами для ИМС структурного типа $CaCu_5$ состава $LaNi_{5-x}T_x$ ($T — Al, Cu, Fe; x = 0; 1$) [11].

Заключение

Методом контактной разницы потенциалов в атмосфере аргона высокой чистоты при 293 К определены значения величин РВЭ литых образцов и прессованных в цилиндрические образцы порошков интерметаллических соединений $YNi_{3-x}T_x$ ($T — Cu, Fe, Mn; x = 0; 0.5$). Установлена корреляция величин РВЭ с электроотрицательностью металлов, замещающих никель в интерметаллиде YNi_3 .

Список литературы

- [1] Савицкий Е.М., Буров И.В., Пирогова С.В., Литвак Л.Н. Электрические и эмиссионные свойства сплавов. М.: Наука, 1978. 292 с.
- [2] Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [3] Ибрагимов Х.И., Корольков В.А. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях. М.: Интермет Инжиниринг, 2002. 526 с.
- [4] Малов Ю.И., Онищенко А.В., Миронкова Л.И. // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 47. № 4. С. 889–890.
- [5] Kijpers F.A. // Philips Res. Rep. Suppl. 1973. Vol. 28. N 2. P. 1–102.
- [6] Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.: Мир, 1974. 154 с.
- [7] Андриевский Р.А., Тарасов Б.П., Коробов И.И., Шилкин С.П. // ЖНХ. 1996. Т. 41. № 8. С. 1285–1289.
- [8] Малов Ю.И., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Троицкая С.Л., Шилкин С.П. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 15–17.
- [9] Малов Ю.И., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Троицкая С.Л., Шилкин С.П. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 3. С. 514–516.
- [10] Бурлакова А.Г., Иванов А.В., Шилкин С.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 8. С. 156–158.
- [11] Коробов И.И., Калинин Г.В., Иванов А.В., Шилкин С.П. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 9. С. 83–86.
- [12] Фокин В.Н., Шилкин С.П., Фокина Э.Э., Мозгина Н.Г. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 705–708.
- [13] Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Коробов И.И., Волкова Л.С., Говоркова Л.В. // ЖОХ. 1983. Т. 53. Вып. 5. С. 961–966.
- [14] Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249–1251.
- [15] Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P., Shilkin S.P. // Int. J. Hydrogen Energ. 1999. Vol. 24. N 2–3. P. 111–114.
- [16] Онищенко А.В., Малов Ю.И., Корольков В.А. // Метрология. 1979. № 5. С. 49–53.
- [17] Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. М.: Изд. МГУ, 1973. 447 с.
- [18] Бурнашова В.В., Тарасов Б.П. // Журн. неорган. химии. 1984. Вып. 5. С. 1136–1141.
- [19] Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М.: Изд-во МГУ, 1986. 264 с.