

УДК [662+711+26]:546:548.734:544.015.35

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ СИСТЕМИ Gd–Mn–C ПРИ 600 °C

В. Левицький, А. Магунь, В. Бабіжецький, О. Мякуш, Б. Котур

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: v.levycky@gmail.com*

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгеновської спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Mn–C при 600 °C. Підтверджено існування трьох тернарних ($Gd_2Mn_{17}C_{3-x}$, $Gd_{12}Mn_5C_{15}$, $Gd_3Mn_2C_6$) та одинадцяти бінарних ($GdMn_2$, Gd_6Mn_{23} , $GdMn_{12}$, β - GdC_{1-x} , α - Gd_2C , Gd_4C_5 , Gd_2C_3 , α - GdC_2 , Mn_3C_6 , Mn_5C_2 , Mn_7C_3) сполук. Синтезованих раніше за високої температури (>800 °C) тернарних карбідів $Gd_{10,34}Mn_{12,66}C_{18}$ та $Gd_2Mn_2C_5$ при 600 °C не знайдено. Визначено області гомогенності сполук β - GdC_{1-x} ($0,67 \geq x \geq 0,60$, структурний тип NaCl, просторова група $Fm\bar{3}m$, $a = 5,0261(7)–5,0667(7)$ Å) та α - Gd_2C_{1-x} ($0,13 \geq x \geq 0$, структурний тип анти- $CdCl_2$, просторова група $R\bar{3}m$, $a = 3,628(2)–3,6484(4)$ Å, $c = 18,18(2)–18,206(4)$ Å).

Ключові слова: потрійна система, фазові рівноваги, бінарні й тернарні карбіди рідкісноземельних та перехідних металів.

Дослідження фазових рівноваг системи Gd–Mn–C є частиною систематичного вивчення взаємодії компонентів у потрійних системах з участю рідкісноземельних металів (РЗМ), *3d*-елементів та Карбону. Для систем R – M – C (R = РЗМ, M = *3d*-елемент) характерне утворення стійких тернарних сполук, які мають цінні фізичні властивості: тугоплавкість, намагнічуваність, металевий чи напівпровідний типи електропровідності з переходами у надпровідний стан, і можуть слугувати основою для створення нових матеріалів [1]. Щодо систем R – Mn – C , то сьогодні немає відомостей про побудову фазових рівноваг для систем жодного з рідкісноземельних елементів, хоча відомі ряди ізоструктурних тернарних сполук з різними R . Зокрема, у системі Gd–Mn–C знайдено сполуки $Gd_3Mn_2C_6$ [2], $Gd_{12}Mn_5C_{15}$ [3], $Gd_{10,34}Mn_{12,66}C_{18}$ [4], $Gd_2Mn_{17}C_{3-x}$ [5]. У літературі [6] повідомляля про синтез ряду ізоморфних сполук $R_2Mn_2C_5$ ($R = Y, Gd-Er$) зі структурою $U_2Cr_2C_5$, проте, окрім параметрів елементарних комірок, не наведено жодних структурних даних щодо сполук цього структурного типу. Наша мета – вивчити фазові рівноваги в системі Gd–Mn–C при 600 °C.

Для аналізу фазових рівноваг синтезовано 35 сплавів, з них 10 подвійних та 25 потрійних. Зразки готували сплавлянням шихти з вихідних компонентів високої чистоти ($\geq 99,9$ мас. % основного компонента) в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Особливістю синтезу зразків цієї системи було те, що більшу частину наважок шихти робили з певним надлишком Мангану, щоб компенсувати втрати елемента в разі випаровування під час електродугового плавлення. Для гомогенізації сплавів їх відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 600 °C протягом 720 год з подальшим гартуванням ампул у холодній воді.

Фазовий аналіз сплавів виконували за масивом даних дифракції рентгенівського випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометрів ДРОН-2,0М (FeK_α -випромінювання) та STOE STADI P ($\text{MoK}_{\alpha 1}$ -випромінювання). Кристалічну структуру сполук уточнювали методом полікристала з використанням пакетів програм WinCSD [7] чи FullProf [8]. Для підтвердження меж областей гомогенності твердих розчинів разом з результатами рентгенівської дифракції враховували дані енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС), у цьому разі кількісно визначали лише вміст важких від Карбону елементів. Точність вимірювань ЕДРС становить 2 ат. % визначуваного компонента.

За результатами фазового аналізу зразків побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd-Mn-C при 600°C , зображений на рис. 1. У табл. 1 наведено уточнені параметри елементарних комірок бінарних і тернарних сполук точкового складу, а також зміни цих параметрів для сполук змінного складу чи твердих розчинів у досліджуваній трикомпонентній системі. Для порівняння наведено відповідні літературні дані [2, 3, 5, 9–15].

Згідно з літературними відомостями про діаграму стану і кристалографічні параметри сполук системи Gd-Mn , для фази GdMn_2 передбачали незначну область гомогенності [16]. У випадку нашого дослідження системи Gd-Mn-C при 600°C для сполуки GdMn_2 не виявлено зміни параметра елементарної комірки, яка б свідчила про її можливу область гомогенності. Тому ми стверджуємо точковий склад GdMn_2 .

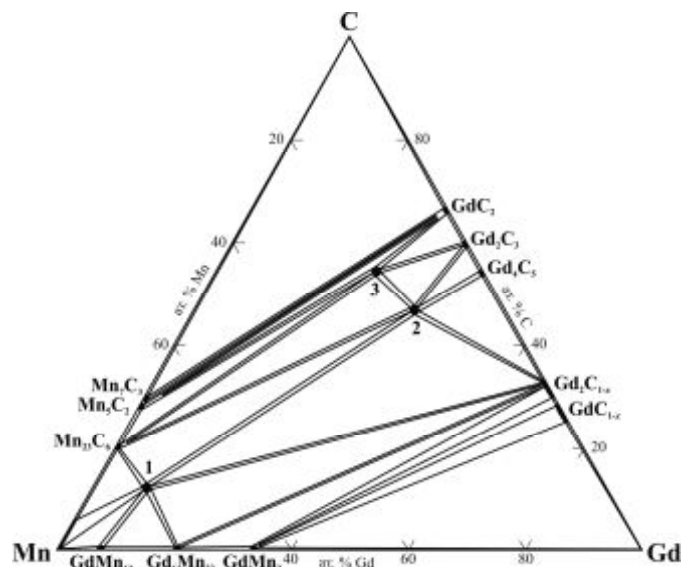


Рис. 1. Фазові рівноваги в системі Gd-Mn-C при 600°C . Тернарні сполуки: 1 – $\text{Gd}_2\text{Mn}_{17}\text{C}_{3-x}$; 2 – $\text{Gd}_{12}\text{Mn}_5\text{C}_{15}$; 3 – $\text{Gd}_3\text{Mn}_2\text{C}_6$.

Діаграму стану системи Gd-C сьогодні не побудовано. У літературі [10–13] є відомості про утворення окремих бінарних карбідів, існування яких ми підтвердили та уточнили їхні області гомогенності за умов дослідження (див. табл. 1). У системі Gd-C в області високого вмісту Гадолінію утворюються сполуки $\text{Gd}_2\text{C}_{1-x}$ та GdC_{1-x} з невеликими областями гомогенності, про що свідчить зміна параметрів їхніх елементарних комірок за граничних вмістів Карбону (див. табл. 1).

Таблиця 1

Кристалічна структура сполук Gd–Mn–C

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			V, Å ³	Література
				a	b	c		
GdMn ₂	MgCu ₂	cF24	Fd $\bar{3}m$	7,750	–	–	465,5	[9]
				7,7575(6)	–	–	466,8(1)	*
Gd ₆ Mn ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃	cF116	Fm $\bar{3}m$	12,519	–	–	1962,1	[9]
				12,516(1)	–	–	1960,6(4)	*
GdMn ₁₂	ThMn ₁₂	tI26	I4/mmm	8,624	–	4,782	355,7	[9]
				8,632(1)	–	4,8042(7)	358,0(2)	*
β -“Gd ₃ C”				5,126	–	–	134,7	[10]
β -GdC _{1-x} (0,67 \geq x \geq 0,6)	NaCl	cF8	Fm $\bar{3}m$	5,0261(7)-	–	–	126,97(5)-	*
				5,0667(7)	–	–	130,07(5)	
α -Gd ₂ C	анти- CdCl ₂	hR9	R $\bar{3}m$	3,6465	–	17,782	204,77	[11]
				3,628(2)-	–	18,18(2)-	207,2(5)-	*
Gd ₄ C ₅	Y ₄ C ₅	oP18	Pbam	3,6484(4)	–	18,206(4)	209,87(9)	*
				6,667	12,084	3,7259	300,17	[12]
Gd ₂ C ₃	Pu ₂ C ₃	cI40	I $\bar{4}3d$	6,669(2)	12,071(3)	3,7262(9)	300,0(3)	*
				8,332	–	–	578,43	[13]
α -GdC ₂	CaC ₂ I	tI6	I4/mmm	8,3365(2)	–	–	579,36(3)	*
				3,712	–	6,275	86,46	[13]
α -Mn	α -Mn	cI58	I $\bar{4}3m$	3,7190(3)	–	6,2742(7)	86,78(2)	*
				8,911	–	–	707,6	[14]
α -MnC _x (0 \leq x \leq 0,07)	α -Mn	cI58	I $\bar{4}3m$	8,8959(6)-	–	–	704,0(2)-	*
				8,9736(4)	–	–	722,6(1)	
Mn ₂₃ C ₆	Cr ₂₃ C ₆	cF116	Fm $\bar{3}m$	10,595	–	–	1189,3	[15]
				10,5741(8)	–	–	1182,3(3)	*
Mn ₅ C ₂	Pd ₅ B ₂	mS28	C2/c	11,6724	4,5864	5,0969	270,39	[15]
					$\beta = 97,719^\circ$			
Mn ₇ C ₃	Mn ₇ C ₃	oP40	Pnma	11,655(1)	4,5828(4)	5,0969(5)	269,7(1)	*
					$\beta = 97,80(1)^\circ$			
Gd ₂ Mn ₁₇ C _{3-x}	Tb ₂ Mn ₁₇ C _{3-x}	hP44	P6 ₃ /mmc	4,546	6,959	11,976	378,9	[15]
				4,534(2)	6,945(4)	11,992(8)	377,7(6)	*
Gd ₁₂ Mn ₅ C ₁₅	La ₁₂ Re ₅ C ₁₅	hP32	P $\bar{6}2m$	8,760	–	8,504	565,2	[5]
				8,7733(6)	–	8,541(2)	569,3(2)	*
Gd ₃ Mn ₂ C ₆	Gd ₃ Mn ₂ C ₆	hP22	P6 ₃ /m	10,583	–	5,117	496,3	[3]
				10,567(2)	–	5,114(1)	494,5(3)	*
Gd ₃ Mn ₂ C ₆	Gd ₃ Mn ₂ C ₆	hP22	P6 ₃ /m	8,150	–	5,0493	290,5	[2]
				8,155(3)	–	5,042(3)	290,4(3)	*

* Наші дані.

За даними [11] сполука Gd₂C_{1-x} має область гомогенності в межах 30,0–33,3 ат. % C (див. рис. 1), яка зумовлена змінами коефіцієнта заповнення кристалографічної позиції 3a атомами Карбону в структурі типу анти-CdCl₂. З літератури [1] відомо, що в бінарних карбідних системах важких РЗМ за високих температур у широкому концентраційному інтервалі існує сполука змінного складу β -GdC_{1-x} (структурний тип (СТ) NaCl). У разі охолодження таких сплавів з мінімальним вмістом Карбону (β -“Gd₃C”) утворюється сполука α -Gd₂C, а з максимальним (β -GdC₂) – α -GdC₂. У відпалених при 600 °C зразках виявлено, що α -Gd та α -Gd₂C перебувають у рівновазі зі сполукою β -GdC_{1-x} (0,67 \geq x \geq 0,60),

межі області гомогенності якої визначено за результатами рентгеноструктурного аналізу з урахуванням кількісного вмісту фаз та наважки шихти. Зазначимо, що наведене для порівняння літературне значення параметра $a = 5,126 \text{ \AA}$ [10] є суттєво більшим, ніж обчислені значення в цій праці ($a = 5,026\text{--}5,067 \text{ \AA}$). Імовірними причинами цього може бути те, що досліджена у [10] сполука зафіксована за вищої температури, коли розчинність Карбону є іншою. Дифракційні картини сполук $\alpha\text{-Gd}_2\text{C}_{1-x}$ та $\beta\text{-GdC}_{1-x}$ важко розрізнити фотометодом, який використали автори [10], унаслідок лише незначної деформації підґратки Гадолінію та близької спорідненості обох структурних типів. Отже, з урахуванням змін параметрів елементарних комірок у межах областей гомогенності обох сполук дані, наведені у праці [10], можуть належати невідомій на той час сполуці $\alpha\text{-Gd}_2\text{C}_{1-x}$, а не $\beta\text{-GdC}_{1-x}$.

Існування сполуки $\beta\text{-GdC}_{1-x}$ за високих температур у рівновазі з карбідами із високим вмістом Карбону ми підтвердили експериментально на прикладі зразка складу $\text{Gd}_{36}\text{C}_{64}$. Після 15 діб відпалювання зразок ще був нерівноважним, про що свідчить його дифрактограма, зображена на рис. 2. Поряд з рівноважними сполуками Gd_2C_3 та GdC_2 виявлено домішки третьої фази – $\beta\text{-GdC}_{1-x}$, значення параметра a для якої було меншим ($a = 5,017(2) \text{ \AA}$), ніж у рівноважній $\beta\text{-GdC}_{1-x}$ за високого вмісту Гадолінію (див. табл. 1). Лише після довготривалого відпалювання тривалістю 30 діб за результатами рентгенофазового аналізу зразок доведено до рівноважного стану (рис. 3). У цьому разі елементарних комірок сполук Gd_2C_3 та GdC_2 у процесі відпалювання практично не змінювалися, що підтверджує їхні точкові склади (табл. 2).

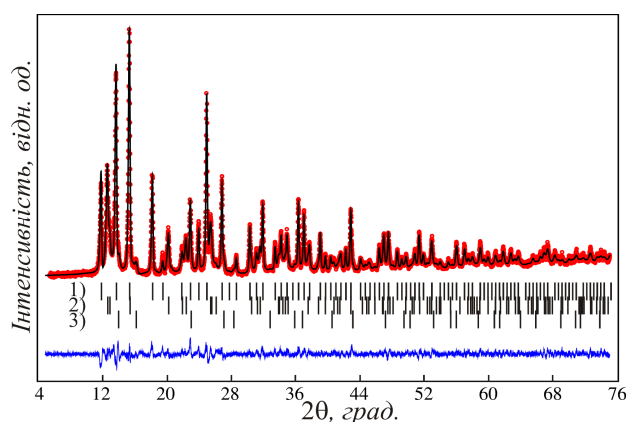


Рис. 2. Експериментальна (краски), теоретична (суцільна лінія) та різницєва (внизу) дифрактограми ($\text{MoK}_{\alpha 1}$ -випромінювання) зразка складу $\text{Gd}_{36}\text{C}_{64}$ ($R_p = 12,9\%$), відпаленого тривалістю 15 діб за температури $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Вертикальними штрихами позначено уточнені положення дифракційних піків: 1 – Gd_2C_3 , 2 – $\alpha\text{-GdC}_2$, 3 – $\beta\text{-GdC}_{1-x}$.

У системі Mn-C підтверджено існування всіх бінарних сполук, які, згідно з діаграмою стану [16], існують за температури відпалювання. Граничне значення розчинності Карбону в $\alpha\text{-Mn}$ (MnC_x) показано на рис. 1 відповідно до цієї діаграми стану (при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ – $x = 0,07$), що підтверджено в нашому дослідженні за зміною параметра елементарної комірки (див. табл. 1).

Результатами рентгенофазового аналізу підтверджено існування в системі за умов дослідження трьох відомих тернарних карбідів $Gd_2Mn_{17}C_{3-x}$, $Gd_{12}Mn_5C_{15}$ та $Gd_3Mn_2C_6$ (див. табл. 1). Синтезована авторами [4] сполука $Gd_{10,34}Mn_{12,66}C_{18}$, монокристал якої одержано з літєвого флюсу повільним охолодженням від 850 до 600 °С, за наших експериментальних умов нестійка. Дифракційні відбиття цієї фази були зафіксовані лише в литих сплавах. Також у відпалених при 600 °С зразках ми не виявили сполуки $Gd_2Mn_2C_5$, синтезованої раніше за температури 900 °С [6]. Сполука $Gd_2Mn_{17}C_{3-x}$ в усіх рівноважних зразках мала однакові значення параметрів елементарної комірки, тому можна вважати, що при 600 °С вона має точковий склад. Згідно зі складом наважок, за яких спостерігали максимальний вміст цієї фази, значення $x \sim 0,5$.

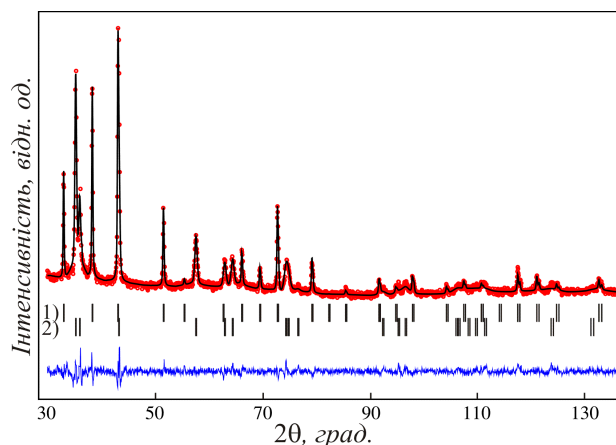


Рис. 3. Експериментальна (краски), теоретична (суцільна лінія) та різниця (внизу) дифрактограми (FeK α -випромінювання) зразка складу $Gd_{36}C_{64}$ ($R_p = 13,4\%$), відпаленого тривалістю 30 діб за температури 600 °С. Вертикальними штрихами позначено уточнені положення дифракційних піків: 1 – Gd_2C_3 , 2 – α - GdC_2 .

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики фаз системи Gd–C					
Фаза	ω , мас. %	СТ	a , Å	c , Å	V , Å ³
<i>Зразок, відпалений тривалістю 15 діб</i>					
Gd_2C_3	56	Pu_2C_3	8,3459(2)	–	581,32(4)
α - GdC_2	42	CaC_2 I	3,7205(4)	6,272(1)	86,82(4)
β - GdC_{1-x}	2	NaCl	5,017(2)	–	126,3(2)
<i>Зразок, відпалений тривалістю 30 діб</i>					
Gd_2C_3	43	Pu_2C_3	8,3473(3)	–	581,62(5)
α - GdC_2	57	CaC_2 I	3,7190(3)	6,2742(7)	86,78(2)

Стехіометричні склади виявлених при 600 °С тернарних сполук знаходяться у потрійній системі на перерізах бінарних сполук системи Gd–C та Мангану Gd_xC_y –Mn: $Gd_3Mn_2C_6$ (GdC_2), $Gd_{12}Mn_5C_{15}$ (Gd_4C_5) або Gd–Mn і Карбону Gd_xMn_y –C: $Gd_2Mn_{17}C_{3-x}$ (“ Gd_2Mn_{17} ”), тому їхні структури є близькоспорідненими до структур відповідних бінарних сполук. Наприклад, у структурі сполуки $Gd_3Mn_2C_6$ (власний СТ) наявні лише групи з двох атомів Карбону, зв’язані подвійним зв’язком ($\delta_{C-C} = 1,357$ Å [2]),

подібно як і в структурі сполуки α -GdC₂ (СТ CaC₂ I). Структура сполуки Gd₁₂Mn₅C₁₅ (СТ La₁₂Re₅C₁₅) має як ізольовані атоми Карбону, так і групи C₂, що характерно для бінарного карбиду Gd₄C₅ (СТ Y₄C₅). Сполуку Gd₂Mn₁₇C_{3-x} (СТ Tb₂Mn₁₇C_{3-x}) можна розглядати як стабілізовану Карбоном бінарну сполуку Gd₂Mn₁₇, яку в системі Gd–Mn не знайдено, хоча сполуки такого складу існують у споріднених системах Gd–{Fe, Co, Ni} [17, 18]. Для R підгрупи Ітрію характерні тернарні сполуки R₂Mn₁₇C_{3-x}, що кристалізуються в гексагональній сингонії СТ Tb₂Mn₁₇C_{3-x}, що є похідним від структури типу Th₂Ni₁₇, у якій ізольовані атоми Карбону заповнюють октаедричні порожнини [5].

1. Adachi G.-Y., Imanaka N., Fuzhong Zh. Rare earth carbides, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring // Elsevier Sci. Publ. B. V. 1991. Vol. 15. Ch. 99. P. 61–190.
2. Kahnert G. E., Jeitschko W. The carbides Gd₃Mn₂C₆ and Tb₃Mn₂C₆ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. Bd. 619. S. 93–97.
3. Böcker U. A., Jeitschko W., Block G. Preparation and crystal structure of the ternary carbides Ln₁₂Mn₅C₁₅ with Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Gd–Tm, Lu // J. Alloys Compd. 1996. Vol. 236. P. 58–62.
4. Böcker U. A., Jeitschko W. Preparation and crystal structure of the carbide Gd_{10.34}Mn_{12.66}C₁₈ // J. Alloys Compd. 1996. Vol. 243. P. L8–L10.
5. Block G., Jeitschko W. Tb₂Mn₁₇C_{3-x} with filled Th₂Ni₁₇-type structure and some structural and magnetic properties of related compounds // J. Solid State Chem. 1987. Vol. 70. P. 271–280.
6. Pohlkamp M., Böcker U. A., Kahnert G. E., Jeitschko W. Seltenerdmetall-Mangan-Carbide mit U₂Cr₂C₅ und Er₂FeC₄-Struktur // Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem. 1998. Bd. Supp15. S. 51.
7. Aksehrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805.
8. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FullProf // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
9. Kirchmayr H. R. Strukturen Seltener Erdmetall-Mangan-Verbindungen // Z. Kristallogr. 1967. Bd. 124. S. 152–160.
10. Spedding F. H., Gschneidner Jr. K. A., Daane A. H. The crystal structures of some of the rare earth carbides // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 4499–4503.
11. Gschneidner Jr. K. A., Pecharsky A., Dennis K. W. Some observations on the Gd-rich side of the Gd–C system // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 260. P. 107–110.
12. Czekalla R., Hüfken T., Jeitschko W. et al. The rare earth carbides R₄C₅ with R = Y, Gd, Tb, Dy, and Ho // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 132. P. 294–299.
13. Bolgar A. S., Muratov V. B., Blinder A. V. et al. Thermodynamic properties of the rare earth borides and carbides in a wide temperature range // J. Alloys Compd. 1993. Vol. 201. P. 127–128.
14. Oberteuffer J. A., Ibers J. A. A refinement of the atomic and thermal parameters of α -manganese from a single crystal // Acta Crystallogr. 1970. Vol. B26. P. 1499–1504.
15. Karen P., Fjellvåg H., Kjekshus A., Andresen A. F. On the phase relations and structural and magnetic properties of the stable manganese carbides Mn₂₃C₆, Mn₅C₂ and Mn₇C₃ // Acta Chem. Scand. 1991. Vol. 45. P. 549–557.

16. Binary alloy phase diagrams. Second edition plus updates (CD version 1.0)/ Ed. T. B. Massalski // ASM International, 1990.
17. Buschow K. H. J. The crystal structures of the rare-earth compounds of the form R_2Ni_{17} , R_2Co_{17} and R_2Fe_{17} // J. Less-Common Met. 1966. Vol. 11. P. 204–208.
18. Khan Y. The crystal structures of R_2Co_{17} intermetallic compounds // Acta Crystallogr. 1973. Vol. B29. P. 2502–2507.

PHASE EQUILIBRIA OF Gd–Mn–C SYSTEM AT 600 °C

V. Levytskyy, A. Magun, V. Babizhetskyy, O. Myakush, B. Kotur

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine
e-mail: v.levycky@gmail.com

The isothermal section at 600 °C of the Gd–Mn–C phase diagram has been investigated by means of X-ray phase and structural analyses, and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The existence of all reported earlier binary compounds in Gd–Mn and Mn–C systems at the boundaries of the ternary Gd–Mn–C system has been confirmed.

Five binaries α -GdC₂, Gd₂C₃, Gd₄C₅, α -Gd₂C_{1-x}, and β -GdC_{1-x} were found to exist at 600 °C in the Gd–C system. The homogeneity range for α -Gd₂C_{1-x} ($0.13 \geq x \geq 0$, anti-CdCl₂ structure type, sp. gr. $R\bar{3}m$, $a = 3.628(2)$ – $3.6484(4)$ Å, $c = 18.18(2)$ – $18.206(4)$ Å) was confirmed. The homogeneity range for β -GdC_{1-x} ($0.67 \geq x \geq 0.60$, NaCl structure type, sp. gr. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.0261(7)$ – $5.0667(7)$ Å) was considered from X-ray structural analysis and the initial sample compositions.

Three ternary carbides earlier synthesized at higher temperatures Gd₂Mn₁₇C_{3-x}, Gd₁₂Mn₅C₁₅ and Gd₃Mn₂C₆ were found at 600 °C. The relationships between crystal structures of ternary compounds and their corresponding binary phases has been established. No any significant changes in unit cell volumes of ternary compounds were found. Gd₂Mn₁₇C_{3-x} ($x \sim 0.5$, structure type Tb₂Mn₁₇C_{3-x}, sp. gr. $P6_3/mmc$, $a = 8.7733(6)$ Å, $c = 8.541(2)$ Å), Gd₁₂Mn₅C₁₅ (structure type La₁₂Re₅C₁₅, sp. gr. $P\bar{6}2m$, $a = 10.567(2)$ Å, $c = 5.114(1)$ Å) and Gd₃Mn₂C₆ (structure type Gd₃Mn₂C₆, sp. gr. $P6_3/m$, $a = 8.155(3)$ Å, $c = 5.042(3)$ Å) have the point stoichiometric compositions, which lies on cross-sections of binary Gd–C system compounds and manganese Gd_xC_y–Mn: Gd₃Mn₂C₆ (GdC₂), Gd₁₂Mn₅C₁₅ (Gd₄C₅) or Gd–Mn system compound and carbon Gd_xMn_y–C: Gd₂Mn₁₇C_{3-x} (“Gd₂Mn₁₇”). The last one may be viewed as carbon-stabilized binary phase which does not exist in Gd–Mn system at investigated conditions. The isolated carbon atoms fill octahedral voids in metal sublattice. Like GdC₂, the crystal structure of Gd₃Mn₂C₆ ternary carbide has only double bonded carbon atoms forming C₂-groups. And the crystal structure of Gd₁₂Mn₅C₁₅ compound contains both isolated carbon atoms and C₂-groups like the binary carbide Gd₄C₅. Other two earlier known compounds Gd_{10,34}Mn_{12,66}C₁₈ and Gd₂Mn₂C₅ were not found at investigated conditions meaning their thermodynamic stability at higher temperature.

Key words: ternary system, phase equilibria, binary and ternary rare earth and transition metals carbides.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014