

УДК 546.3-866.711

СИСТЕМА Y–Zn–Al ПРИ 670 К

О. Стельмахович, Я. Каличак, Б. Стельмахович*

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

Методами рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізів досліджено взаємодію компонентів у системі Y–Zn–Al при 670 К в області до 0,70 мол. част. Ітрію. Підтверджено існування тернарних сполук $Y_3Zn_{3,2}Al_{7,8}$ (СТ La_3Al_{11} ; ПГ $Immm$) й $YZnAl$ (СТ $CaIn_2$; ПГ $R\bar{6}_3/mmc$) та виявлено нову тернарну сполуку $Y_4Zn_{22,34}Al_{9,66}Zn_{0,22}$ (СТ $Yb_8Cu_{16}Al_{49}$, ПГ $I4/mmm$). Визначено граничні склади твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук систем Y–Zn та Y–Al: $Y(Zn_{0,90}Al_{0,10})_{12}$ (СТ $ThMn_{12}$; ПГ $I4/mmm$), $Y_2(Zn_{0,95}Al_{0,05})_{17}$ (СТ Th_2Zn_{17} ; ПГ $R\bar{3}m$), $YZn_{0,76}Al_{0,24}$ (СТ $CsCl$; ПГ $Pm\bar{3}m$), $Y(Al_{0,93}Zn_{0,07})_3$ (СТ $BaPb_3$; ПГ $R\bar{3}m$), $Y(Al_{0,88}Zn_{0,12})_2$ (СТ $MgCu_2$; ПГ $Fd\bar{3}m$). Інші бінарні сполуки помітних кількостей третього компонента не розчиняють. Тернарні сполуки зі структурами типів $CaIn_2$ й La_3Al_{11} мають помітні області гомогенності та їхні склади описують формули: $YZn_{0,90-1,05}Al_{1,10-0,95}$ ($a = 0,4472-0,4495$, $c = 0,7127-0,7138$ нм) та $Y_3Zn_{3,15-4,10}Al_{7,85-6,90}$ ($a = 0,4219-0,4231$, $b = 1,2423-1,2471$, $c = 0,9901-0,9989$ нм). Уточнено кристалічну структуру тернарних сполук: $YZn_{1,02}Al_{0,98}$ (СТ $CaIn_2$; ПГ $R\bar{6}_3/mmc$; СП $hP6$; $a = 0,44923(5)$, $c = 0,7136(1)$ нм; $R_I = 0,072$; $R_P = 0,126$), $Y_4Zn_{22,34}Al_{9,66}Zn_{0,22}$ (СТ $Yb_8Cu_{16}Al_{49}$; ПГ $I4/mmm$; СП $tI7,4$; $a = 0,86182(2)$, $c = 1,65054(3)$ нм; $R_I = 0,078$; $R_P = 0,127$).

Ключові слова: інтерметаліди, кристалічна структура, фазові рівноваги.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.021>

1. Вступ

Діаграму стану системи Y–Al побудовано в [1]. Відомо про існування п'яти бінарних інтерметалідів: YAl_3 , YAl_2 , YAl , Y_3Al_2 , Y_2Al . Сполуки YAl_2 та Y_3Al_2 плавляться конгруентно за 1 485 та 1 100 °С, відповідно. Сполуки YAl_3 , YAl , Y_2Al утворюються за перитектичними реакціями за 980, 1130 і 985 °С. Для сполуки YAl_3 характерний температурний поліморфізм з температурою переходу 639 °С. У роботі [2] наведено результати термодинамічних досліджень окремих сплавів системи Y–Al.

Діаграму стану системи Y–Zn наведено у [3, 4]. Сполуки YZn , YZn_2 і Y_2Zn_{17} утворюються конгруентно за 1 105, 1 080 та 890 °С, а YZn_3 , Y_3Zn_{11} , Y_6Zn_{23} , $Y_{13}Zn_{58}$, YZn_6 та YZn_{12} – за перитектичними реакціями за 905, 895, 890, 870, 860 та 685 °С, відповідно. Сполука YZn_2 зазнає поліморфного перетворення за 750 °С. У [5] є відомості про сполуку Y_2Zn_9 , яка не відображена на діаграмі стану.

Діаграма стану системи Zn–Al згідно з [6] є евтектичною з монотектоїдною реакцією й областю незмішуваності у твердому стані. Розчинність цинку в Al збільшується від 2,2 ат. % за 100 °С до 16,5 за 277 °С. Вище 277 °С розчинність зростає від 59 ат. % цинку до 67 ат. % цинку за евтектичної температури. Максимальна розчинність Al в Zn становить 2,8 ат. % за евтектичної температури, зменшується до 1,6 ат. % за 277 °С і 0,07 за 20 °С.

Діаграми фазових рівноваг систем Ln–Zn–Al (Ln – рідкісноземельний метал) побудовано для Ln – La [7], Ce [8], Pr [9], Eu [10], Nd [11], Ho [12] та, частково, Yb [13]. Попередні результати досліджень фазових рівноваг у системі Y–Zn–Al подано у працях [14, 15]. У досліджуваній системі відомо про утворення трьох тернарних інтерметалідів: $\text{YZn}_{5,62}\text{Al}_{2,38}$ (СТ HoZn_5Al_3 , ПГ $I4/mmm$, № 139, $t172$, $a = 0,86180$, $c = 1,65064$ нм) [16], $\text{Y}_3\text{Zn}_{3,2}\text{Al}_{7,8}$ (СТ $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, ПГ $Immm$, № 71, $o128$, $a = 0,42269$, $b = 1,24676$, $c = 0,99868$ нм [17] та YZnAl (СТ CaIn_2 , ПГ $P6_3/mmc$, № 194, $hP6$, $a = 0,4486$, $c = 0,7134$ нм) [18].

Метою нашої праці є побудова діаграми фазових рівноваг системи Y–Zn–Al при 670 К, пошук нових тернарних сполук, визначення граничних складів твердих розчинів на основі бінарних та визначення областей гомогенності тернарних фаз.

2. Методика експерименту

Для приготування зразків використовували ітрію, цинк та алюміній чистотою 0,995, 0,999 і 0,9999 мас. част. основного компонента, відповідно. Наважки порошків вихідних компонентів перемішували, пресували у таблетки масою 1,0 г, поміщали у корундові тигли та запаювали у попередньо вакуумовані кварцові ампули, заповнені очищеним аргоном. Ампули нагрівали зі швидкістю 10–20 град/хв до 800 К і витримували 24 год. Одержані спечені зразки після охолодження розтирали, пресували у таблетки й повторно відпалювали за 670 К протягом 250 год. Зразки з вмістом ітрію понад 30 ат. % гомогенізували третій раз протягом 300 год при 670 К. Запропонована методика синтезу забезпечувала кількісну взаємодію компонентів та їх повну гомогенізацію. Для дослідження синтезовано 56 потрібних зразків в області концентрацій до 0,70 мол. част. Ітрію.

Рентгенівський фазовий та структурний аналізи проводили за дифрактограмами, знятими на дифрактометрі ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання). Усі розрахунки виконували за комплексом програм WinCSD [19] з використанням методів багатофазного структурного аналізу.

3. Результати експерименту

У результаті проведених досліджень підтверджено існування бінарних фаз: YZn_{12} (СТ ThMn_{12}), Y_2Zn_{17} (СТ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$), YZn_5 (СТ ErZn_5), Y_3Zn_{11} (СТ $\text{La}_3\text{Al}_{11}$), $\text{Y}_{13}\text{Zn}_{58}$ (СТ $\text{Gd}_{13}\text{Zn}_{58}$), YZn_3 (власн. СТ), YZn_2 (СТ KHg_2) та YZn (СТ CsCl). Бінарних сполук Y_2Zn_9 та Y_6Zn_{23} ми не отримали. У системі Y–Al підтверджено існування бінарних сполук: YAl_3 (СТ BaPb_3), YAl_2 (СТ MgCu_2), YAl (СТ DyAl), Y_3Al_2 (СТ Zr_3Al_2), Y_2Al (СТ PbCl_2).

Для визначення розчинності цинку в бінарних сполуках системи Y–Al та алюмінію в сполуках системи Y–Zn синтезовано потрібні зразки із близькими (до 0,10 мол. част. третього компонента) до бінарних сполук складами та розраховано кристалічні структури граничних складів твердих розчинів на основі бінарних сполук з уточненням коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій, зайнятих атомами

меншого розміру (Zn та Al). У результаті проведених досліджень визначено, що бінарні сполуки YAl_3 (СТ BaPb₃) та YAl_2 (СТ MgCu₂) розчиняють 5,3 та 8,0 ат. % Цинку, відповідно. Бінарні фази YZn_{12} (СТ ThMn₁₂), Y_2Zn_{17} (СТ Th₂Zn₁₇) та YZn (СТ CsCl) розчиняють 9,5, 4,5 та 12 ат. % Алюмінію, відповідно (табл. 1). Граничні склади твердих розчинів та відповідні їм параметри комірки наведено у табл. 1. Решта бінарних сполук помітних кількостей третього компонента не розчиняють.

Таблиця 1

Граничні склади та параметри комірки твердих розчинів на основі бінарних сполук

Table 1

Limit composition and cell parameters of the solid solutions based on binary compounds

Граничний склад	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм		R _i ; R _p (%)
			<i>a</i>	<i>c</i>	
$Y(Al_{0,93}Zn_{0,07})_3$	BaPb ₃	<i>R-3m</i>	0,61929(2)	2,1115(1)	8,5; 12,3
$Y(Al_{0,88}Zn_{0,12})_2$	MgCu ₂	<i>Fd-3m</i>	0,78486(2)	–	6,1; 10,3
$Y(Zn_{0,90}Al_{0,10})_{12}$	ThMn ₁₂	<i>I4/mmm</i>	0,88789(2)	0,52381(2)	4,8; 10,1
$Y_2(Zn_{0,95}Al_{0,05})_{17}$	Th ₂ Zn ₁₇	<i>R-3m</i>	0,90006(4)	1,31388(6)	7,5; 16,2
$YZn_{0,76}Al_{0,24}$	CsCl	<i>Pm-3m</i>	0,35645(2)	–	5,6; 13,7

Під час дослідження фазових рівноваг підтверджено існування у системі Y–Zn–Al відомих тернарних сполук, $Y_3Zn_{3,2}Al_{7,8}$ (СТ La₃Al₁₁) [17] та $YZnAl$ (СТ CaIn₂) [18]. Сполуки зі структурами La₃Al₁₁ та CaIn₂ мають незначні області гомогенності, визначені за результатами досліджень двофазних зразків, які як основну фазу містили граничні склади цих фаз (табл. 6).

Уточнено кристалічну структуру сполуки $YZn_{1,02}Al_{0,98}$ (СТ CaIn₂) (умови досліджень та їх результати наведено у табл. 2). Міжатомні віддалі добре корелюють з атомними радіусами компонентів ($r_Y = 0,181$ нм; $r_{Zn} = 0,1332$ нм; $r_{Al} = 0,1431$ нм [20]) (табл. 3).

Таблиця 2

Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури сполуки $YZn_{1,02}Al_{0,98}$

Table 2

Measurement conditions and crystal data of $YZn_{1,02}Al_{0,98}$ compound

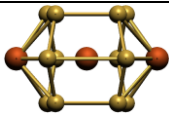
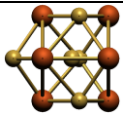
Просторова група, символ Пірсона	<i>P6₃/mmc, hP6</i>				
Параметри комірки, нм	<i>a</i> = 0,44923(5), <i>c</i> = 0,7136(1)				
Об'єм комірки, нм ³	0,12472(5)				
Кількість атомів у комірці	6,0				
Густина, г/см ³	4,843(2)				
Спосіб уточнення	Повнопрофільний метод Рітфелда				
Випромінювання, нм	Cu-K α , 0,154185				
$2\theta_{\text{макс.}}$, $\sin\theta_{\text{макс.}}/\lambda$	135,0; 5,95				
Скалярний фактор	0,793(3)				
R _i ; R _p	0,072; 0,126				
Параметри атомів у структурі сполуки $YZn_{1,02}Al_{0,98}$					
Атоми	ПСТ	Координати атомів			$V_{\text{зб}} \times 10^2$, нм ²
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Y	<i>2b</i>	0	0	1/4	0,61(7)
X(2,04(6)Zn+1,96(6)Al)	<i>4f</i>	1/3	2/3	0,4719(13)	1,43(8)

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (δ , нм) та координаційні многогранники атомів
у структурі сполуки $YZn_{1,02}Al_{0,98}$

Table 3

Interatomic distances (δ , nm) and coordination polyhedra
of the atoms in $YZn_{1,02}Al_{0,98}$

Атом	δ , нм	КМ	Атом	δ , нм	КМ
Y – 6X	0,3039(5)		X – 3X	0,2624(2)	
– 6X	0,3266(6)		– 3Y	0,3039(5)	
– 2Y	0,3568(1)		– 1X	0,3167(13)	
		[YX ₁₂ Y ₂]	– 3Y	0,3266(6)	[XX ₄ Y ₆]

Рентгенограму зразка складу $Y_{11}Zn_{62}Al_{27}$ проіндексували в тетрагональній сингонії з параметрами комірки, наведеними у табл. 4, які задовільно корегують з параметрами комірки сполуки $YZn_{5,62}Al_{2,38}$ (СТ $HoZn_5Al_3$, ПГ $I4/mmm$) [16]. Під час уточнення кристалічної структури виявлено незначний максимум електронної густини в кристалографічній позиції $2b$ (0 1/2 0). Уточнення коефіцієнта заповнення позиції свідчить про її часткове заповнення атомами цинку. Інші кристалографічні позиції частково заповнені статистичними сумішами атомами цинку та алюмінію.

Таблиця 4

Умови зйомки та результати уточнення
кристалічної структури сполуки $Y_4Zn_{22,34}Al_{9,66}Zn_{0,22}$

Table 4

Measurement conditions and crystal data
of $Y_4Zn_{22,34}Al_{9,66}Zn_{0,22}$ compound

Просторова група, символ Пірсона	$I4/mmm$, $tI72,4$				
Параметри комірки, нм	$a = 0,86182(2)$, $c = 1,65054(3)$				
Об'єм комірки, нм ³	1,22590(6)				
Кількість атомів у комірці	72,4				
Густина, г/см ³	5,6638(3)				
Спосіб уточнення	Повнопрофільний метод Рітвельда				
Випромінювання, нм	Cu-K α , 0,154185				
$2\theta_{\text{макс}}$; $\sin\theta_{\text{макс}}/\lambda$	130,0; 5,88				
Скалярний фактор	0,5274(1)				
Текстурний параметр	[0 0 1], 0,708(6)				
R_1 , R_p	0,078, 0,127				
Параметри атомів у структурі сполуки $Y_4Zn_{22,34}Al_{9,66}Zn_{0,22}$					
Атоми	ПСТ	Координати атомів			$V_{30} \times 10^2$, нм ²
		x	y	z	
Y1	4c	0	1/2	0	0,72(2)
Y2	4e	0	0	0,7193(2)	0,54(2)
X1(3,69(6)Zn+4,31(6)Al)	8f	1/4	1/4	1/4	0,95(4)
X2(8Zn)	8h	0,1509(2)	x	0	1,03(4)
X3(3,49(9)Zn+12,51(9)Al)	16n	0	0,2289(5)	0,1405(2)	1,06(4)
X4(16Zn)	16n	0	0,3503(2)	0,3243(1)	0,53(4)
X5(13,5(1)Zn+2,5(1)Al)	16m	0,1679(2)	x	0,0,4185(1)	1,14(4)
X6(0,43(2)Zn)	2b	0	1/2	0	1,04(5)

Склад сполуки відповідає формулі $Y_4Zn_{22,34}Al_{9,66}Zn_{0,22}$, що добре узгоджується зі складом вихідного зразка. Отже, кристалічна структура нової сполуки належить до структурного типу $Yb_8Cu_{17}Al_{49}$, який є близькоспоріднений до СТ $HoZn_5Al_3$.

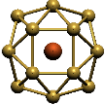
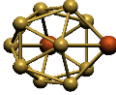
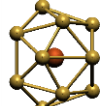
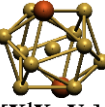
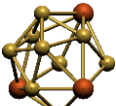
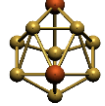
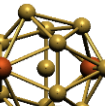

Умови та результати рентгеноструктурного дослідження наведено у табл. 4, міжатомні віддалі та координаційні многогранники атомів – у табл. 5. Простежується незначне скорочення віддалей між атомами ($\delta_{X_6-X_5} = 0,2449(2)$ нм), яке становить ~8 % стосовно сум атомних радіусів компонентів. Сполука не утворює помітної області гомогенності, незважаючи на статистичний розподіл атомів меншого розміру та наявність частково заповненої атомами цинку кристалографічної позиції.

Таблиця 5

Міжатомні віддалі (δ , нм) та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $Y_4Zn_{22,34}Al_{9,66}Zn_{0,22}$

Table 5

Interatomic distances (δ , nm) and coordination polyhedra of the atoms in $Y_4Zn_{22,34}Al_{9,66}Zn_{0,22}$

Атом	δ , нм	КМ	Атом	δ , нм	КМ
Y1 – 4X4 – 4X2 – 4X3 – 8X5	0,3174(2) 0,3278(2) 0,3292(4) 0,3478(2)	 [Y ¹ X ₂₀]	X4 – 1X4 – 2X1 – 2X5 – 2X3	0,2581(3) 0,2626(1) 0,2642(2) 0,2731(4)	 [X ⁴ X ₁₁ Y ₂]
Y2 – 4X3 – 4X5 – 4X1 – 4X4	0,3041(4) 0,3059(3) 0,30889(5) 0,3103(2)	 [Y ² X ₁₆]	– 2X4 – 1Y2 – 1Y1 – 1X3	0,3058(2) 0,3103(2) 0,3174(2) 0,3209(4)	
X1 – 4X4 – 4X3 – 2X5 – 2Y2	0,2626(1) 0,2818(2) 0,2955(2) 0,30889(5)	 [X ¹ X ₁₀ Y ₂]	X5 – 1X6 – 1X2 – 2X4 – 1X5	0,2449(2) 0,2586(2) 0,2642(2) 0,2692(3)	 [X ⁵ X ₁₀ Y ₄]
X2 – 2X5 – 2X2 – 4X3 – 2Y1	0,2586(2) 0,2601(3) 0,2743(3) 0,3278(2)	 [X ² X ₈ Y ₂]	– 2X5 – 1X1 – 1Y2 – 2X3 – 2Y1	0,2894(2) 0,2955(2) 0,3059(3) 0,3151(2) 0,3478(2)	
X3 – 2X4 – 2X2 – 2X3 – 2X1 – 1Y2 – 2X5 – 1X4 – 1Y1	0,2731(4) 0,2743(3) 0,2790(4) 0,2818(2) 0,3041(4) 0,3151(2) 0,3209(4) 0,3292(4)	 [X ³ X ₁₁ Y ₂]	X6 – 8X5	0,2449(2)	 [X ⁶ X ₈]

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Zn–Al при 670 К (рис. 1). Кристалохімічні характеристики тернарних фаз системи Y–Zn–Al наведено у табл. 6.

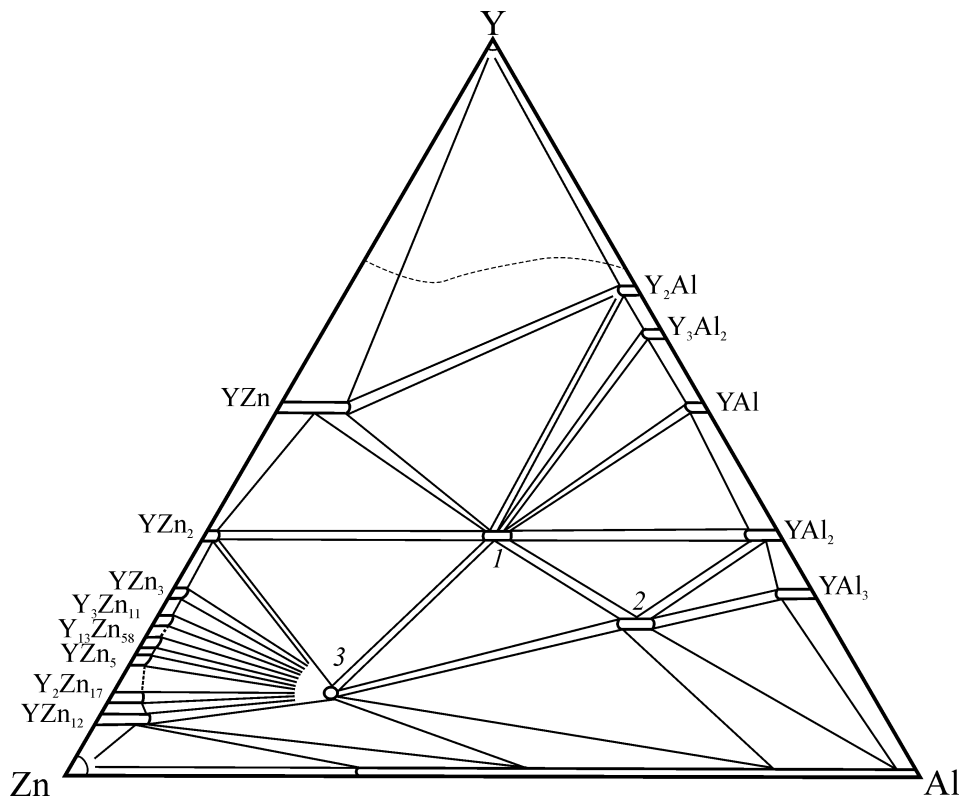


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Zn–Al при 670 K
Fig. 1. The isothermal section of the Y–Zn–Al at 670 K

Кристалохімічні характеристики тернарних фаз системи Y–Zn–Al

Таблиця 6

Table 6

Crystallographic data of the ternary phases of Y–Zn–Al system

№*	Склад фази	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	YZn _{0,90-1,05} X	CaIn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	0,4472(1)–	–	0,7127(1)–
	Al _{1,10-0,95}			0,4495(1)		0,7138(1)
2	Y ₃ Zn _{3,15-4,10} X	La ₃ Al ₁₁	<i>Immm</i>	0,4219(1)–	1,2423(1)–	0,9901(2)–
	Al _{7,85-6,90}			0,4231(1)	1,2471(2)	0,9989(2)
3	Y ₄ Zn _{22,34} X	Yb ₈ Cu ₁₇ Al ₄₉	<i>I4/mmm</i>	0,86182(2)	–	1,65054(3)
	Al _{9,66} Zn _{0,22}					

*Номер сполуки в таблиці відповідає номеру на рисунку.

4. Обговорення

Система Y–Zn–Al подібна до раніше дослідженої Ho–Zn–Al [12] й відрізняється відсутністю тернарних сполук зі структурами AuCu₃ і Th₂Ni₁₇. Цей факт пояснюють, можливо, різною температурою відпалу (670 К для системи Y–Zn–Al та 770 К для Ho–Zn–Al). Сполуки із похідною від структурного типу структурою Th₂Ni₁₇ утворюються і в системах з Er [21], Tb [22] та Gd [15], які також досліджували за температури 770 К. Порівняно зі системами церієвої групи досліджена система характеризується більш складною взаємодією і наявністю більшої кількості тернарних сполук. Суттєво вирізняється взаємодія компонентів і в системі з Ітербієм [13], що пояснено як розмірним чинником, так і можливим змінним ступенем окиснення атомів Ітербію.

Кристалічні структури тернарних сполук, згідно з класифікацією П. І. Крип'якевича [23], належать до структур з гексаедричною (СТ Yb₈Cu₁₇Al₄₉), тетрагонально-антипризматичною (СТ La₃Al₁₁) та тригонально-призматичною (СТ CaIn₂) координацією атомів меншого розміру. Структури характеризуються статистичним розподілом атомів Цинку та Алюмінію, що, своєю чергою, обумовлює наявність твердих розчинів заміщення на основі бінарних та областей гомогенності тернарних сполук.

1. *Gschneidner Jr., Calderwood F. W.* Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. Vol. 10. No. 1. P. 44–46.
2. *Liu S., Du Y., Chen H.* A thermodynamic reassessment of the Al–Y system // Calphad. 2006. Vol. 30. P. 334–340.
3. *Shao G., Varsani V., Fan Z.* Thermodynamic Modeling of the Y–Zn and Mg–Zn–Y Systems // Calphad. 2006. Vol. 30(3). P. 286–296.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.03.005>
4. *Mason J. T., Chiotti P.* Phase-diagram and thermodynamic properties of Yttrium–Zinc system // Metall. Trans. A. 1976. Vol. 7(2). P. 287–291.
DOI: <https://doi.org/10.1007/bf02644469>
5. *Cromer D. T., Larson A. C.* Structures of Y₂Zn₉, Gd₂Zn₉, and related compounds // Acta Cryst. B. 1972. Vol. 28. P. 1016–1022.
6. *Okamoto H.* Al–Zn (Aluminum–Zinc) // J. Phase Equilib. 1995. Vol. 16(3). P. 281–282.
7. *Ikrimov A. Z., Ganiyev I. N., Kindzhybalov V. V.* Phase equilibria in Al–Zn–La system at 573 K // Doklady Akad. Nauk Tadzh. RSR 1990. No. 33. P. 173–176 (in Russian).
8. *Ikrimov A. Z., Ganiyev I. N., Vohobov A. V., Kindzhybalov V. V.* Phase equilibria in Al–Zn–Ce system at 593 K // Izvestiya RAN. Metaly 1991. No. 2. P. 217–218 (in Russian).
9. *Ikrimov A. Z., Ganiyev I. N., Kindzhybalov V. V., Vohobov A. V., Kotur B. Ya.* Al–Zn–Pr system at 593 K // Izvestiya AN SUSR. Metaly. 1990. No. 3. P. 219–221 (in Russian).
10. *Verbovytsky Yu., Alves L. C., Goncalves A. P.* Phase relations of the Eu–Zn–Al at 400 C to 33.3 at. % Eu // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 495. P. 39–44.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.108>
11. *Ikrimov A. Z., Ganiyev I. N., Muhitdinov H. M., Kindzhybalov V. V.* Izothermal section Al–Zn–Nd system at 573 K // Izvestiya Vysshyyh Uchebnykh Zavedeniy, Cvetnaya Metallurgiya. 1990. No. 5. P. 114–115 (in Russian).

12. *Stelmakhovych O., Krachan T., Stelmakhovych B.* The Ho–Zn–Al system at 500°C // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58, Pt.1. P. 188–197.
13. *Mazzone D., Manfrinetti P., Fornazini M.* Phases in the Al–Yb–Zn system between 25 and 50 at % ytterbium // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 2344–2349.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.06.012>
14. *Stelmakhovych O., Stelmakhovych B., Kalychak Ya.* New intermetallic phases in the {Y, Yb}–Zn–Al systems // *Coll. Abstr. of X Intern. Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds.* Lviv. 2007. P. 55.
15. *Stelmakhovych O.* Interaction of the components in {Y,Gd,Yb}–Zn–Al systems // *Coll. Abstr. of XII scient. conf. “Lviv chemical readings – 2009”.* Lviv, 2009. H61.
16. *Stel'makhovych O., Kuz'ma Yu.* New compounds RE(Zn,Al)₈ and Yb₄Zn_{20.3}Al_{12.7} and their crystal structures // *Z. Naturforsch.* 2006. Bd. 61b. S. 779–784.
DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2006-0702>
17. *Stel'makhovych B., Stel'makhovych O., Kuz'ma Yu.* New intermetallic compounds in RE–Zn–Al systems and their crystal structure // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 397. P. 115–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.033>
18. *Iandelli A.* Crystallographic studies of some pseudobinary intermetallic systems with rare earths // *J. Less-Common Met.* 1991. Vol. 169. P. 187–196.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90067-e](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90067-e)
19. *Akselrud L., Grin. Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
20. *Emsley J.* *Die Elemente.* Berlin–New-York, 1994. 247 p.
21. *Stelmakhovych B., Dmyschko O.* Limit compositions of solid solutions of aluminum in binary compounds of Er–Zn system // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Iss. 54, Pt. 1. P. 64–69.
22. *Myronenko P., Stelmakhovych B.* Tb–Zn–Al system // *Coll. Abstr. of XII scient. conf. “Lviv chemical readings – 2009”.* Lviv, 2009. H44.
23. *Krypyakevych P. I.* *Structure types of intermetallic compounds.* Moscow: Nauka, 1977. 288 p.

Y–Zn–Al SYSTEM AT 670 K

O. Stelmakhovych, Ya. Kalychak, B. Stelmakhovych*

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bstelmakhovych@gmail.com*

Interaction of the components in the ternary Y–Zn–Al system at the temperature 670 K has been studied by means of the X-ray phase and structure analyses. Samples for investigation have been prepared by double sintering of previously pressed into pellets mixtures of powders of pure components. Pellets were sealed into evacuated quartz tubes and then heat-treated in the muffle furnace.

Existence of the earlier known ternary aluminides, namely $Y_3Zn_{3.25}Al_{7.75}$ (space group $Immm$, La_3Al_{11} -type of structure), and $YZnAl$ (space group $P6_3/mmc$, $CaIn_2$ -type of structure) has been confirmed and new ternary compound $Y_4Zn_{22.34}Al_{9.66}Zn_{0.22}$ ($Yb_8Cu_{16}Al_{49}$ -type of structure, space group $I4/mmm$) has been studied.

Limit compositions of the solid solutions on the base of several Y–Al and Y–Zn binary compounds have been established: $Y(Zn_{0.90}Al_{0.10})_{12}$ ($ThMn_{12}$ -type of structure, space group $I4/mmm$, $a = 0.88789(2)$, $c = 0.52381(2)$ nm), $Y_2(Zn_{0.95}Al_{0.05})_{17}$ (Th_2Zn_{17} -type of structure, space group $R-3m$, $a = 0.90006(4)$, $c = 1.31388(6)$ nm), $YZn_{0.76}Al_{0.24}$ ($CsCl$ -type of structure, space group $Pm-3m$, $a = 0.35645(2)$ nm), $Y(Al_{0.93}Zn_{0.07})_3$ ($BaPb_3$ -type of structure, space group $R-3m$, $a = 0.61929(2)$, $c = 2.1115(1)$ nm), and $Y(Al_{0.88}Zn_{0.12})_2$ ($MgCu_2$ -type of structure, space group $Fd-3m$, $a = 0.78486(2)$ nm). All solid solutions are formed due to the substitution of zinc and aluminum atoms in the crystallographic positions of the respective space groups. Other binary compounds don't dissolve any significant amount of the third component.

Ternary compounds with the structures of $CaIn_2$ and La_3Al_{11} -types have large homogeneity ranges, and their compositions can be described by formulas: $YZn_{0.90-1.05}Al_{1.10-0.95}$ ($a = 0.4472(1)$ – $0.4495(1)$, $c = 0.7127(1)$ – $0.7138(1)$ nm) and $Y_3Zn_{3.15-4.10}Al_{7.85-6.90}$ ($a = 0.4219(1)$ – $0.4231(1)$, $b = 1.2423(1)$ – $1.2471(2)$, $c = 0.9901(2)$ – $0.9989(2)$ nm). However, the ternary compound $Y_4Zn_{22.7}Al_{9.5}Zn_{0.2}$, despite the statistical distribution of zinc and aluminum atoms in the structure, does not form noticeable homogeneity range.

Crystal structure of the compounds $YZn_{1.02}Al_{0.98}$ ($CaIn_2$ -type of structure, space group $P6_3/mmc$, Pearson's symbol $hP6$, refined lattice parameters $a = 0.44923(5)$, $c = 0.7136(1)$ nm, $R_1 = 0.072$, $R_P = 0.126$) and $Y_4Zn_{22.34}Al_{9.66}Zn_{0.22}$ ($Yb_8Cu_{16}Al_{49}$ -type of structure, space group $I4/mmm$, Pearson's symbol $tI72,4$, $a = 0.86182(2)$, $c = 1.65054(3)$ nm, $R_1 = 0.078$, $R_P = 0.127$) has been studied from powder X-ray diffraction data.

Isothermal section of the ternary Y–Zn–Al system has been constructed at 670 K and concentration range up to 70 at. % of yttrium.

Keywords: intermetallic compound, crystal structure, phase equilibria.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019