

УДК 546:548.736.4

## СИСТЕМА Y–Cr–Ge ПРИ 1 070 К

М. Коник<sup>1\*</sup>, Л. Ромака<sup>1</sup>, Л. Оговчик<sup>2</sup>, В. В. Ромака<sup>3</sup>,  
Ю. Стадник<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Institute of Materials and Machine Mechanics Slovak Academy of Sciences,  
Dubravská cesta, 9, 84513 Bratislava, Slovak Republic;

<sup>3</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна  
e-mail: mariya.konyk@lnu.edu.ua

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Y–Cr–Ge при 1 070 К у повному концентраційному інтервалі. У системі Y–Cr–Ge за температури відпаалу утворюються дві тернарні сполуки: YCr<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub> (структурний тип MgFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>; просторова група *P6/mmm*; символ Пірсона *hP13*;  $a = 5,1692(2)$ ,  $c = 8,2649(9)$  Å) та YCr<sub>0,23</sub>Ge<sub>2</sub>, для якої рентгеновським дифракційним методом порошку проведено уточнення кристалічної структури (структурний тип CeNiSi<sub>2</sub>; просторова група *Cmcm*; символ Пірсона *oS16*;  $a = 4,12792(6)$ ,  $b = 15,8899(2)$ ,  $c = 4,00530(5)$  Å;  $R_{\text{Bragg}} = 0,0770$ ;  $R_p = 0,0671$ ). Бінарний германід Cr<sub>3</sub>Ge (структурний тип Cr<sub>3</sub>Si) розчиняє до 3 ат. % Y, що підтверджується зміною періодів ґратки:  $a = 4,6303(1)$  для Cr<sub>3</sub>Ge,  $a = 4,6313(2)$  Å для зразка складу Y<sub>3</sub>Cr<sub>75</sub>Ge<sub>22</sub>. Результати вимірювання мікротвердості германідів Y<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>, Cr<sub>3</sub>Ge та YCr<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub> засвідчили її залежність від складу і кристалічної структури сполуки.

*Ключові слова:* рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи, енергодисперсійна рентгеновська спектроскопія, ізотермічний переріз, кристалічна структура, мікротвердість.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.038>

### 1. Вступ

Дослідження фазових рівноваг системи Y–Cr–Ge є частиною систематичного вивчення взаємодії компонентів у потрійних системах на основі рідкісноземельних металів за участю 3*d*-елементів і германію з метою пошуку нових інтерметалевих сполук і вивчення їхніх фізичних властивостей.

Ізотермічні перерізи діаграм стану у повному концентраційному інтервалі побудовано для систем Y–Ni–Ge (1 070 К в області 0–33 ат. % Y і 670 К в області 33–100 ат. % Y) [1], Y–Mn–Ge (870 К) [2], Y–{V, Fe}–Ge (870 К) [3]. Системи Y–{Co, Cu}–Ge досліджували лише на предмет утворення ізоструктурних сполук. У літературі наведено кристалографічні характеристики семи германідів ітрію і кобальту та п'яти германідів ітрію і купруму [1]. Про дослідження системи Y–Cr–Ge

при 870 К уперше повідомлено у праці [4]. За температури відпалювання тернарних сполук у системі не виявлено. У наступних працях наведено результати дослідження магнітних властивостей двох серій ізоструктурних германідів:  $RCr_6Ge_6$  ( $R = Y, Tb-Er$ ) з СТ  $MgFe_6Ge_6$  [5, 6] та  $RCr_3Ge_2$  ( $R = Sm, Y, Gd-Er$ ), які належать до СТ  $CeNiSi_2$  [7, 8]. Зразки відповідних складів для обох типів структур відпалювали за температури 1 073 К.

Ураховуючи літературні відомості, наша мета – дослідити взаємодію компонентів у системі  $Y-Cr-Ge$  при 1 070 К і побудувати ізотермічний переріз діаграми стану за цієї температури.

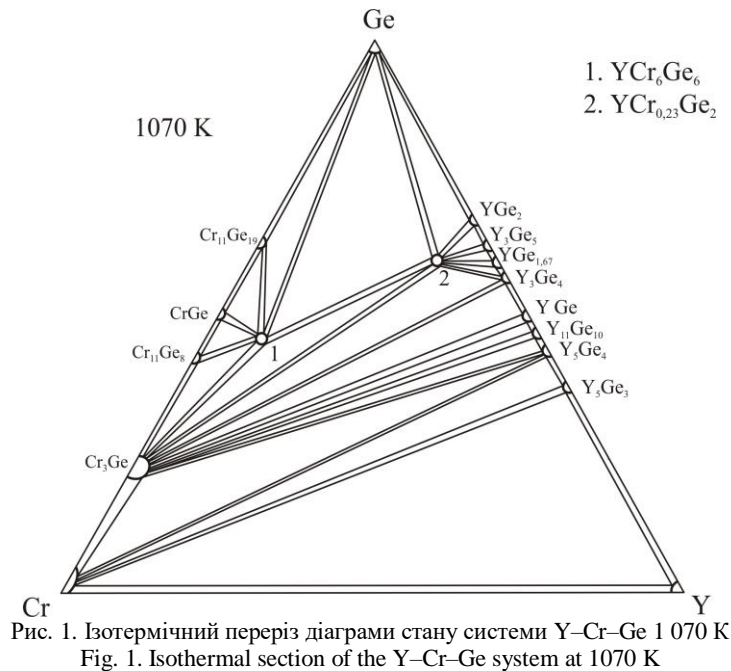
## 2. Матеріали та методика експерименту

Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів. Втрати шихти під час плавлення контролювали повторним зважуванням і, якщо маса зразка не відхилялась від маси шихти більш ніж на 1–2 %, склад сплаву вважали однаковим щодо складу шихти. Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання при 1 070 К протягом 720 год з гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий аналіз виконували за дифрактограмами зразків, одержаних на дифрактометрі ДРОН-2,0 ( $FeK_{\alpha}$ -випромінювання). Мікроструктуру окремих сплавів досліджували за допомогою електронних мікроскопів PEMMA-102-02 і JEOL JSM-7600F, які оснащені рентгенівським аналізатором з енергодисперсійною спектроскопією (ЕДРС). Мікротвердість фаз визначали на тестері FM-100 вдавлуванням чотиригранної алмазної піраміди ( $\alpha = 136^\circ$ ) у шліфовану та поліровану поверхню, що підлягала випробуванню. Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм виконували з використанням пакета програм WinCSD [9] (уточнення періодів ґратки). Визначення кристалічної структури сполук проводили методом порошку за експериментальними масивами даних, отриманих у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P ( $Cu K\alpha$ -випромінювання). Уточнювали координати атомів, коефіцієнти заповнення правильних систем точок, ізотропні температурні поправки та розраховували теоретичні інтенсивності за допомогою комплексу програми FullProf [10], використовуючи алгоритм розрахунку Рітвельда [11].

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

Подвійні системи  $Y-Ge$ ,  $Cr-Ge$ ,  $Y-Cr$  достатньо добре вивчено, для них побудовано діаграми стану в повному концентраційному інтервалі [12, 13]. У системі  $Y-Cr$  проміжних фаз не виявлено. У системах  $Y-Ge$  і  $Cr-Ge$  утворюються, відповідно, 8 і 5 бінарних сполук, для яких встановлено області існування і визначено кристалічні структури [14].

Для уточнення і перевірки літературних відомостей та вивчення фазових рівноваг системи  $Y-Cr-Ge$  синтезовано 13 подвійних і 25 потрійних сплавів. За результатами рентгенофазового, рентгеноструктурного та ЕДРС аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $Y-Cr-Ge$  при 1 070 К у повному концентраційному інтервалі (рис. 1). За температури відпалювання у подвійних системах  $Y-Ge$  і  $Cr-Ge$  підтверджено існування таких бінарних сполук:  $YGe_2$  (СТ  $TbGe_2$ ),  $Y_3Ge_5$  (СТ  $Y_3Ge_5$ ),  $YGe_{1,67}$  (СТ  $YGe_{1,67}$ ),  $Y_3Ge_4$  (СТ  $Er_3Ge_4$ ),  $YGe$  (СТ  $TiH$ ),  $Y_{11}Ge_{10}$  (СТ  $Ho_{11}Ge_{10}$ ),  $Y_5Ge_4$  (СТ  $Sm_5Ge_4$ ),  $Y_5Ge_3$  (СТ  $Mn_5Si_3$ ),  $Cr_3Ge$  (СТ  $Cr_3Si$ ),  $Cr_{11}Ge_8$  (СТ  $Cr_{11}Ge_8$ ),  $CrGe$  (СТ  $FeSi$ ),  $Cr_{11}Ge_{19}$  (СТ  $Mn_{11}Si_{19}$ ). Германід  $Cr_5Ge_3$  (СТ  $W_5Si_3$ ) за температури дослідження ідентифікувати не вдалося. Згідно з рентгенофазовим аналізом зразок відповідного складу містив дві бінарні фази у рівновазі:  $Cr_3Ge$  і  $Cr_{11}Ge_8$ . Відповідно до літературних відомостей [15], сполука  $Cr_5Ge_3$  існує в інтервалі температур 1 535 К–1 269 К.



У системі Y–Cr–Ge при 1 070 K утворюються дві тернарні сполуки. Германід  $\text{YCr}_6\text{Ge}_6$  належить до СТ  $\text{MgFe}_6\text{Ge}_6$  (ПГ  $P6/mmm$ , СП  $hP13$ ,  $a = 5,1692(2)$ ,  $c = 8,2649(9)$  Å). Рентгенофазовий аналіз проведено як для невідпаленого зразка складу  $\text{Y}_8\text{Cr}_{46}\text{Ge}_{46}$ , що відповідає стехіометрії сполуки  $\text{YCr}_6\text{Ge}_6$ , так і гомогенізованих сплавів аналогічного складу за температур 870 і 1 070 K. У всіх випадках підтверджено існування сполуки зі структурою типу  $\text{MgFe}_6\text{Ge}_6$ . Результати РФА узгоджуються з даними локального рентгеноспектрального аналізу, наведеними у табл. 1. Фотографії мікроструктур сплавів, для яких визначено хімічний склад, наведено на рис. 3. Результати диференціального термічного аналізу сполуки  $\text{YCr}_6\text{Ge}_6$  (синхронний термоаналізатор LINSEIS STA RT 1600) засвідчили її існування до температури 1 120 K (рис. 2).

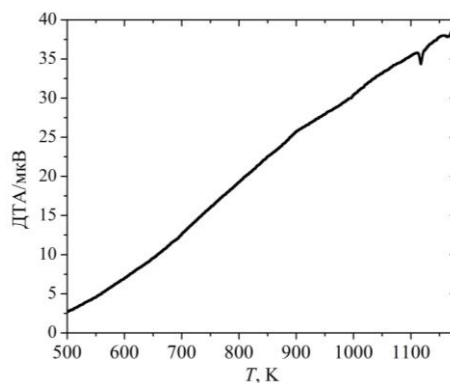


Рис. 2. Крива ДТА сполуки  $\text{YCr}_6\text{Ge}_6$   
Fig. 2. DTA curve for the  $\text{YCr}_6\text{Ge}_6$  compound

Таблиця 1

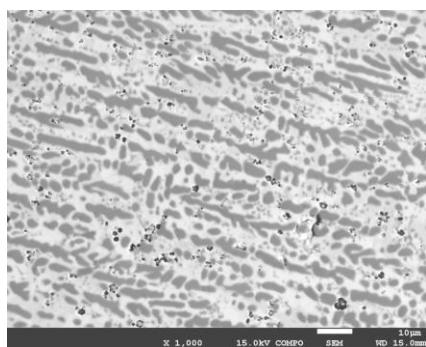
Результати ЕДРС аналізу сплавів системи Y–Cr–Ge\* (JEOL JSM-7600F)

Table 1

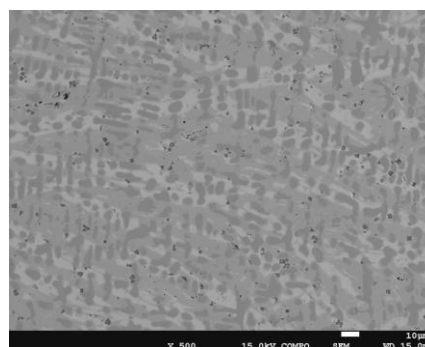
The results of EDX analysis for samples in the Y–Cr–Ge system\* (JEOL JSM-7600F)

Вихідний склад сплаву	Дані ЕДРС аналізу, ат. %			Склади фаз
	Y	Cr	Ge	
Y <sub>20</sub> Cr <sub>40</sub> Ge <sub>40</sub>	23,13(5)	34,64(0)	42,23(0)	темна – Cr <sub>3</sub> Ge (Cr <sub>73,04</sub> Ge <sub>26,96</sub> ); світла – Y <sub>3</sub> Ge <sub>4</sub> (Y <sub>43,82</sub> Ge <sub>56,18</sub> )
Y <sub>10</sub> Cr <sub>50</sub> Ge <sub>40</sub>	11,03(0)	45,55(5)	43,42(5)	сіра – YCr <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub> (Y <sub>8,84</sub> Cr <sub>43,35</sub> Ge <sub>47,21</sub> ); світла – YCr <sub>1-x</sub> Ge <sub>2</sub> (Y <sub>31,86</sub> Cr <sub>9,07</sub> Ge <sub>59,07</sub> )
Y <sub>8</sub> Cr <sub>46</sub> Ge <sub>46</sub>	9,06(1)	43,77(2)	47,02(1)	темно-сіра – Cr <sub>3</sub> Ge (Cr <sub>72,93</sub> Ge <sub>27,07</sub> ); сіра – YCr <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub> (Y <sub>8,81</sub> Cr <sub>43,88</sub> Ge <sub>43,31</sub> ); світла – YCr <sub>1-x</sub> Ge <sub>2</sub> (Y <sub>32,49</sub> Cr <sub>8,24</sub> Ge <sub>59,27</sub> ); темна – Ge

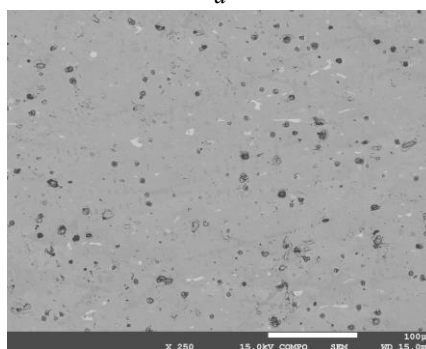
\* За результатами усереднення двох значень.



a



b



c

Рис. 3. Фотографії мікрошліфів сплавів:

a – Y<sub>20</sub>Cr<sub>40</sub>Ge<sub>40</sub>;

b – Y<sub>10</sub>Cr<sub>50</sub>Ge<sub>40</sub>;

c – Y<sub>8</sub>Cr<sub>46</sub>Ge<sub>46</sub>

Fig. 3. Electron microphotographs of the alloys:

a – Y<sub>20</sub>Cr<sub>40</sub>Ge<sub>40</sub>;

b – Y<sub>10</sub>Cr<sub>50</sub>Ge<sub>40</sub>;

c – Y<sub>8</sub>Cr<sub>46</sub>Ge<sub>46</sub>

Про сполуку YCr<sub>0,3</sub>Ge<sub>2</sub> зі структурою типу CeNiSi<sub>2</sub>, яку використовували як реперну у дослідженні магнітних властивостей ізоструктурної серії RCr<sub>0,30</sub>Ge<sub>2</sub>, повідомлено у праці [8]. Оскільки автори не наводять результатів уточнення кристалічної структури і параметрів елементарної ґратки для YCr<sub>0,3</sub>Ge<sub>2</sub>, то ми провели розрахунок кристалічної структури за масивом порошкових дифракційних даних зразка складу Y<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Ge<sub>60</sub> (рис. 4). Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати розрахунку структури наведено в табл. 3, координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри коливання атомів – в табл. 4.

Варто зауважити, що РФА зразка  $Y_{30}Cr_{10}Ge_{60}$ , відпаленого за температури 870 К, засвідчив існування германіду СТ  $CeNiSi_2$  й за цієї температури. Одержані результати з уточнення кристалічної структури  $YCr_{0,23}Ge_2$  підтверджують її належність до структурного типу  $CeNiSi_2$  [16] та дефектність по перехідному металу, яка характерна як для ізоструктурних германідів ітрію, вивчених раніше  $YMn_{0,3}Ge_2$  [17],  $YV_{0,16}Ge_{1,54}$  [18],  $YFe_{0,34}Ge_2$  [3], так і для представників цього структурного типу з іншими рідкісноземельними і перехідними металами  $RM_{1-x}Ge_2$  [19, 20].

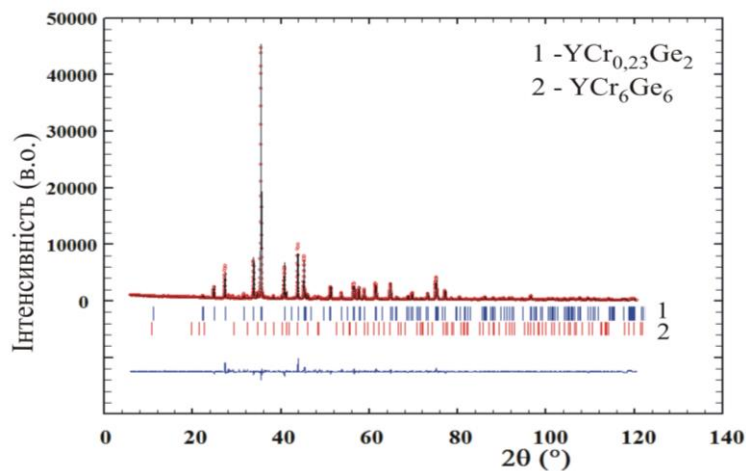


Рис. 4. Спостережувана (кружки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми сплаву  $Y_{30}Cr_{10}Ge_{60}$  (проміння  $Cu K\alpha_1$ )

Fig. 4. The observed (circles), calculated (solid line through the circles), and difference (bottom solid line) X-ray patterns for the  $Y_{30}Cr_{10}Ge_{60}$  alloy

У системі  $Y-Cr-Ge$  помітна розчинність третього компонента простежується лише для бінарного германіду  $Cr_3Ge$  (СТ  $Cr_3Si$ ), який розчиняє до 3 ат. %  $Y$ , що підтверджується результатами ЕДРС аналізу (рис. 5, табл. 2) та зміною періодів ґратки:  $a = 4,6303(1) \text{ \AA}$  для  $Cr_3Ge$ ,  $a = 4,6313(2) \text{ \AA}$  для зразка складу  $Y_3Cr_{75}Ge_{22}$ .

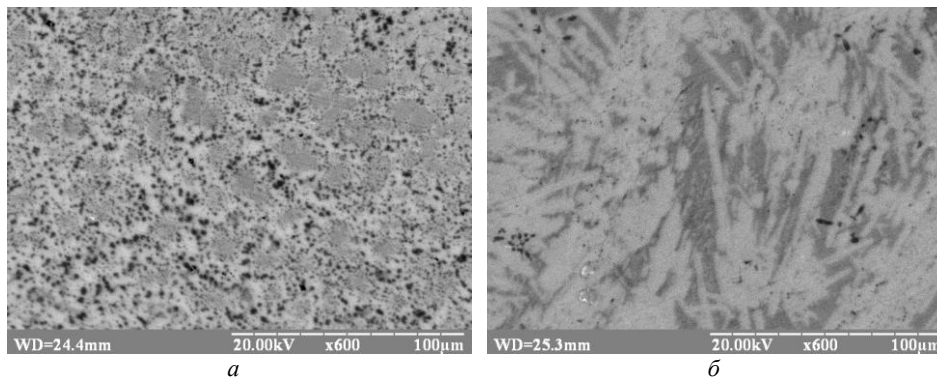


Рис. 5. Фотографії мікрошліфів сплавів:  $a - Y_{33,3}Cr_{33,3}Ge_{33,3}$ ;  $b - Y_{45}Cr_{10}Ge_{45}$   
Fig. 5. Electron microphotographs of the alloys:  $a - Y_{33,3}Cr_{33,3}Ge_{33,3}$ ;  $b - Y_{45}Cr_{10}Ge_{45}$

Таблиця 2

Результати ЕДРС аналізу сплавів системи Y–Cr–Ge (PEMMA-102-02)

Table 2

The results of EDX analysis for samples in the Y–Cr–Ge system

Вихідний склад сплаву	Дані ЕДРС аналізу, ат. %			Склади фаз
	Y	Cr	Ge	
Y <sub>33,3</sub> Cr <sub>33,3</sub> Ge <sub>33,3</sub>	33,45	29,13	37,42	сіра – YGe (Y <sub>48,16</sub> Ge <sub>51,84</sub> ); світла – Y <sub>11</sub> Cr <sub>10</sub> (Y <sub>52</sub> Ge <sub>48</sub> ); темна – Y <sub>x</sub> Cr <sub>3-x</sub> Ge (Y <sub>2,72</sub> Cr <sub>75,40</sub> Ge <sub>21,88</sub> )
Y <sub>45</sub> Cr <sub>10</sub> Ge <sub>45</sub>	45	9,5	45,5	сіра – YGe (Y <sub>48,64</sub> Ge <sub>51,36</sub> ); світла – Y <sub>11</sub> Ge <sub>10</sub> (Y <sub>52,38</sub> Ge <sub>47,62</sub> ); темна – Y <sub>x</sub> Cr <sub>3-x</sub> Ge (Y <sub>2,67</sub> Cr <sub>74,29</sub> Ge <sub>23,04</sub> )

На основі результатів мікроструктурного дослідження проведено вимірювання мікротвердості окремих фаз сплавів, які відповідають бінарній чи тернарній сполуці. Метод визначення мікротвердості аналогічний вимірюванню твердості за Вікерсом. Ураховуючи діапазон зміни значень мікротвердості фаз у досліджуваних зразках, вибрано оптимальне навантаження на індентор 10 фунтів (44,5 Н) протягом 10 с часу. На кожному шліфі проведено 8–10 pomірів для отримання усередненого значення мікротвердості (табл. 5). Число твердості за Вікерсом може виражатись у кГ/мм<sup>2</sup>, а записують його без розмірності так: HV 960.

Таблиця 3

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки YCr<sub>0,23</sub>Ge<sub>2</sub> (СТ CeNiSi<sub>2</sub>; ПГ Cmcm; Z = 4)

Table 3

Experimental details and crystallographic data for YCr<sub>0,23</sub>Ge<sub>2</sub> (ST CeNiSi<sub>2</sub>; SG Cmcm; Z=4)

Склад зразка		Y <sub>30</sub> Cr <sub>10</sub> Ge <sub>60</sub>
Уточнений склад сполуки		YCr <sub>0,23(0)</sub> Ge <sub>2</sub>
Символ Пірсона		oS16
Параметр комірки:	<i>a</i> , Å	4,12792(6)
	<i>b</i> , Å	15,8899(2)
	<i>c</i> , Å	4,00530(5)
Об'єм комірки	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	262,717(6)
Кількість атомів у комірці		12,92
Густина <i>D<sub>x</sub></i> , г·см <sup>-3</sup>		6,225
Дифрактометр порошковий		STOE STADI P
Випромінювання, λ		Cu Kα, 1,54056
Метод сканування		θ2θ
Інтервал 2θ, °		6–120
Крок сканування, °		0,015
Час сканування в точці, с		650
Спосіб уточнення		Повнопрофільний
Параметр змішування, η		0,684(9)
Параметри профілю:	<i>U</i>	0,457(5)
	<i>V</i>	0,009(49)
	<i>W</i>	0,012(1)
Фактори достовірності:	<i>R</i> <sub>Bragg</sub>	0,0770
	<i>R</i> <sub>F</sub>	0,0671
Вміст фаз YCr <sub>0,23</sub> Ge <sub>2</sub> / YCr <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub> (мас. %)		93,93 / 6,07

Таблиця 4  
Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки  $YCr_{0,23}Ge_2$ 

Table 4

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for  $YCr_{0,23}Ge_2$ 

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	$B_{iso}, \text{\AA}^2$
Y	4c	0	0,1048(1)	1/4	1	0,50(4)
Cr	4c	0	0,2975(7)	1/4	0,23(0)	0,66(1)
Ge1	4c	0	0,4492(1)	1/4	1	0,60(1)
Ge2	4c	0	0,7477(1)	1/4	1	0,89(1)

Таблиця 5

Експериментальні дані вимірювання мікротвердості окремих фаз системи Y–Cr–Ge

Table 5

Experimental data of microhardness measurement of selected phases in the Y–Cr–Ge system

Склад сплаву/фаза	Мікротвердість (HV)
$Y_{20}Cr_{40}Ge_{40}/Y_3Ge_4$	960,36
$Y_{10}Cr_{50}Ge_{40}/Cr_3Ge$	964,71
$Y_8Cr_{46}Ge_{46}/YCr_6Ge_6$	1022,66

Твердість – важлива характеристика металу, яка швидко визначається і дає найперше уявлення про конструкційні та технологічні властивості металу. Твердість інтерметалевих сполук на основі РЗМ зазвичай має значно вищі значення, ніж твердість окремих компонентів. Це пояснюють такими кристалохімічними чинниками, як ускладнення кристалічної структури, зміна міжатомних віддалей і тип зв'язку між атомами. Рідкісноземельні метали належать до м'яких металів, причому найменшою твердістю володіють європій, ітербій, церій (10–15, 20, 28  $\text{кГ/мм}^2$  (або HV), відповідно). Мікротвердість перехідних металів дещо вища. Так, наприклад, для феруму, нікелю, купруму, хрому отримані значення 50, 60, 35, 66-70  $\text{кГ/мм}^2$ , відповідно [21]. Найтвердішим компонентом у сплавах систем  $R-M-Ge$  є германій, який має структуру алмазу, що й зумовлює значне підвищення мікротвердості як бінарних (для  $Se_4Ge_3$   $H_u$  становить 273  $\text{кГ/мм}^2$ ), так і тернарних германідів (наприклад, для ізоструктурних сполук  $SeFeGe_3$  і  $SeCoGe_3$  значення  $H_u$ , відповідно, дорівнюють 488, 645  $\text{кГ/мм}^2$ , що свідчить про вплив перехідного металу  $M$ ) [22]. Найбільш високі значення мікротвердості серед рідкісноземельних металів мають скандій, ітрій, ербій та лютецій (75–100, 90–100, 90, 120  $\text{кГ/мм}^2$ , відповідно) [23]. Одержані результати вимірювання мікротвердості сполук  $Y_3Ge_4$ ,  $Cr_3Ge$ ,  $YCr_6Ge_6$  свідчать про її залежність від складу і кристалічної структури сполуки.

#### 4. Висновки

Експериментальне дослідження фазових рівноваг системи Y–Cr–Ge за температури 1 070 К засвідчило утворення двох тернарних германідів:  $YCr_6Ge_6$  і  $YCr_{0,23}Ge_2$ , на відміну від попередніх результатів вивчення взаємодії компонентів у цій системі при 870 К [4]. Аналіз досліджених систем Y–M–Ge засвідчує вплив M-компонента, як на кількість утворених тернарних сполук, яка зростає за переходу від ванадію до нікелю (від 1 до 10), так і на тип їхньої кристалічної структури. Спільним для усіх систем є утворення дефектних германідів  $YM_{1-x}Ge_2$  зі структурою типу  $SeNiSi_2$ . Сполуки стехіометрії  $YM_6Ge_6$  утворюються тільки з Cr, Mn, Fe і Co, але кристалізуються у трьох типах структур:  $MgFe_6Ge_6$ ,  $TbFe_6Sn_6$ ,  $YCo_6Ge_6$ .

1. *Salamakha P. S., Sologub O. L., Bodak O. I.* Ternary rare-earth germanium systems // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths // Eds. Gschneidner K. A., Jr. L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 1999. Vol. 27. P. 1–223.
2. *Konyk M., Romaka L., Horyn A., German N., Serkiz R.* Y–Mn–Ge System at 870 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2015. Iss. 56. P. 25–31 (in Ukrainian).
3. *Konyk M., Romaka L., Stadnyk Yu., Romaka V. V., Serkiz R.* Interaction of the component in the Y–{V, Fe}–Ge at 870 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Iss. 59 (1). P. 11–20 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10/30970/vch.5901.011>
4. *Bodak O. I., Gladyshevsky E. I.* Ternary systems containing rare earth metals. Lvov: Vyshcha shkola, 1985. 328 p. (in Russian).
5. *Brabers J. H. V. J., Buschow K. H. J., de Boer F. R.* Magnetic properties of RCr<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub> compounds // J. Alloys Compd. 1994. Vol. 205. P. 77–80. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90769-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90769-2)
6. *Schobinger-Papamantellisa P., Rodriguez-Carvajal J., Buschow K. H. J.* Ferrimagnetism and disorder in the RCr<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub> compounds (R=Dy, Ho, Er, Y): A neutron study // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 256. P. 92–96. DOI: [https://doi.org/S0925-8388\(96\)03109-X](https://doi.org/S0925-8388(96)03109-X)
7. *Bie H., Tkachuk A., Mar A.* Structure and magnetic properties of rare-earth chromium germanides RECr<sub>x</sub>Ge<sub>2</sub> (RE=Sm, Gd–Er) // J. Solid State Chemistry. 2009. Vol. 182. Iss. 1. P. 122–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.10.013>
8. *Gil A., Kaczorowski D., Penc B., Hoser A., Szytula A.* Magnetic and transport properties of RCr<sub>0.3</sub>Ge<sub>2</sub> (R=Tb, Dy, Ho and Er) compounds // J. Solid State Chem. 2011. Vol. 184. Iss. 2. P. 227–235. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.026>
9. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
10. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FullProf. Commission on Powder Diffraction // IUCr Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
11. *Rietveld H. M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. Vol. 2. P. 65–71. DOI: <https://doi.org/10.1107/S002188986900656X>
12. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys // Materials Park (OH): American Society for Metals, 2000. 828 p.
13. *Massalski T. B.* Binary Alloys Diagrams: 2<sup>nd</sup> Edition – Ohio: ASM International, Metals Park, 1992. Vol. 1–2. 223 p.
14. *Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C. et al.* Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition – Materials Park (OH): ASM International, 2002.
15. *Jandl I., Richter K. W.* A revision of the central part of the Cr–Ge phase diagram // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 500. P. L6–L8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.200>
16. *Bodak O. I., Gladyshevskii E. I.* Crystal structure of CeNiSi<sub>2</sub> compound and related compounds // Crystallography. 1969. Vol. 14. No. 6. P. 990–994 (in Russian).
17. *Duraj R., Konyk M., Przewoznik J., Romaka L., Szytula A.* Magnetic properties of RE<sub>2</sub>MnGe<sub>6</sub> (R=La, Ce) and YMn<sub>0.3</sub>Ge<sub>2</sub> germanides // Solid State Sci. 2013. Vol. 25. P. 11–14. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.07.019>



18. *Konyk M., Romaka L., Polyanko V., Horyn A., Romaka V. V.* Crystal structure and electrical properties of the  $YM_{1-x}Ge_2$  ( $M = V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu$ ) compounds // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58. Pt. 1. P. 131–138 (in Ukrainian).
19. *Pecharsky V. K., Mruz O. Ya., Konyk M. B.* et al. Crystal chemistry of ternary germanides  $RM_{1-x}Ge_2$  ( $1 > x > 0$ ) // *J. Struct. Chem.* 1989. Vol. 30. No. 5. P. 96–101 (in Russian).
20. *Francois M., Venturini G., Malaman B., Rogues B.* Nouveaux isotopes de  $CeNiSi_2$  dans les systemes  $R-M-X$  ( $R = La-Lu, M =$  metaux des groupes 7 a 11 et  $X = Ge, Sn$ ). I. Compositions et parameters cristallins // *J. Less-Common Met.* 1990. Vol. 160. P. 197–213. DOI: [https://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90381-S](https://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(90)90381-S)
21. *Steinberg S. S.* Metal science. Sverdlovsk: Metallurgizdat, 1961. 594 c. (in Russian).
22. *Konyk M. B.* Phase equilibria, crystal structure and physical properties of compounds in the  $Ce-\{Mn, Fe, Co, Ni, Cu\}-Ge$  systems // *Abstr. Cand. Sci. Thesis (Inorg. Chem.) Ivan Franko State Uni. Lvov*, 1989. 17 p. (in Russian).
23. *Savitskiy Ye. M., Terekhova V. F.* Metal science of rare earth metals. Moskow: Nauka, 1975. 272 p. (in Russian).

### Y–Cr–Ge TERNARY SYSTEM AT 1070 K

**M. Konyk<sup>1\*</sup>, L. Romaka<sup>1</sup>, L. Orovčik<sup>2</sup>, V. V. Romaka<sup>3</sup>, Yu. Stadnyk<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

<sup>2</sup>*Institute of Materials and Machine Mechanics Slovak Academy of Sciences,  
Dubravská cesta, 9, 84513 Bratislava, Slovak Republic;*

<sup>3</sup>*Lviv Polytechnic National University,  
Ustyianovycha Str., 5, 79013, Lviv, Ukraine  
e-mail: mariya.konyk@lnu.edu.ua*

This paper is part of a systematic study of the interaction of rare earth metals with transition metals and germanium.

Polycrystalline samples were prepared by arc melting of the stoichiometric amounts of the constituent elements (nominal purities: Y – 99.9 wt. %, Cr – 99.99 wt. %, Ge – 99.999 wt. %) on a water-cooled copper hearth under a protective Ti-gettered argon atmosphere. Subsequently the buttons were annealed at 1070 K for 720 h in evacuated silica tubes, followed by quenching in cold water. Quality of the prepared samples was tested by X-ray powder diffraction (diffractometer DRON-2.0, Fe  $K_{\alpha}$  radiation) and Scanning Electron Microscopy (JEOL JSM-7600F electron microscope equipped with an energy-dispersive spectroscopy (EDS) X-ray analyser). XRPD data were collected in the transmission mode on a STOE STADI P diffractometer. Calculations of the crystallographic parameters were performed using the Full Prof Suite program packages. The microhardness was measured using a Microhardness Tester FM-100. The square-based pyramidal diamond was pressed using a force of 10 pound for a loading time of 10 s; at least eight areas across each joint were tested in our measurements to obtain an average value.

In the Y–Cr–Ge system at 1070 K two ternary compounds were found. The existence of  $\text{YCr}_6\text{Ge}_6$  (structure type  $\text{MgFe}_6\text{Ge}_6$ ; space group  $P6/mmm$ ; Pearson symbol  $hP13$ ;  $a = 5.1692(2)$ ,  $c = 8.2649(9)$  Å) was confirmed. The crystal structure refinements of  $\text{YCr}_{0.23}\text{Ge}_2$  was performed using X-ray powder diffraction method ( $\text{CeNiSi}_2$  structure type; space group  $Cmcm$ ; Pearson symbol  $oS16$ ;  $a = 4.12792(6)$ ,  $b = 15.8899(2)$ ,  $c = 4.00530(5)$  Å). The atomic parameters are: Y in (4c):  $0\ y\ \frac{1}{4}$ ,  $y = 0.1048(1)$ ,  $B_{\text{iso}} = 0.50(4)$  (hereafter Å<sup>2</sup>); Cr in (4c)  $y = 0.2975(7)$ ; site occupations  $G = 0.23(0)$ ,  $B_{\text{iso}} = 0.66(1)$ ; Ge1 in (4c),  $y = 0.4492(1)$ ,  $B_{\text{iso}} = 0.50(4)$ ; Ge2 in (4c),  $y = 0.7477(1)$ ;  $B_{\text{iso}} = 0.89(1)$ ;  $R_{\text{Bragg}} = 0.0770$ ,  $R_{\text{F}} = 0.0671$ ).

Binary germanide  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  (structure type  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ) dissolves up to 3 at. % Y, as evidenced by changes in the lattice parameter  $a = 4.6303(1)$  for  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ ,  $a = 4.6313(2)$  Å for  $\text{Y}_3\text{Cr}_{75}\text{Ge}_{22}$  sample.

The results of the measurement of microhardness of  $\text{Y}_3\text{Ge}_4$ ,  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ ,  $\text{YCr}_6\text{Ge}_6$  compounds indicated its dependence on the composition and crystalline structure of the compound.

*Keywords:* X-ray diffraction, EDX, phase equilibria, crystal structure, microhardness.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019