

УДК 546.882

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Zr–Cr–Sb ПРИ 870 К

Л. Ромака^{1*}, Ю. Стадник¹, В. Ромака^{2,3}, А. Горинь¹

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

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна;

³Інститут досліджень твердого тіла, IFW-Dresden,
Гельмгольц штрассе, 20, 01069 Дрезден, Німеччина
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua

Методами рентгенівського фазового і мікроструктурного аналізів досліджено взаємодію компонентів у потрійній системі Zr–Cr–Sb при 870 К у повному концентраційному інтервалі. За температури дослідження в системі утворюється одна тернарна сполука $Zr_5Cr_{0,5}Sb_{2,5}$ зі структурою типу W_5Si_3 (просторова група $I4/mcm$; $a = 1,1097(1)$, $c = 0,5566(2)$ нм). На основі бінарної сполуки Zr_5Sb_4 (структурний тип Ti_5Ga_4) визначено утворення твердого розчину заміщення $Zr_5Sb_{4-x}Cr_x$ до вмісту 5 ат. % Cr. Розчинність стибію в бінарній сполуці $ZrCr_2$ (структурний тип $MgZn_2$) сягає 6 ат. %.

Ключові слова: інтерметаліди, потрійна система, фазові рівноваги.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.048>

1. Вступ

Сучасні наука і техніка, високі технології та виробництво значною мірою ґрунтуються на використанні існуючих та розробці нових сплавів і матеріалів. Велику увагу дослідників привертають багатокомпонентні системи на основі цирконію, сплави якого використовують як матеріали атомної енергетики і термоелектричні матеріали. Зокрема, сполуки ZrNiSn, ZrCoSb, ZrPtSn зі структурою типу MgAgAs та тверді розчини на їхній основі проявляють напівпровідникові властивості [1–3]. Широке застосування інтерметалідів потребує вивчення їхньої температурної та концентраційної стабільності, термодинамічних характеристик [4]. Побудова діаграм фазових рівноваг металічних систем на основі фізико-хімічного аналізу, вивчення структурних та фізичних характеристик проміжних фаз створює необхідну основу для пошуку нових матеріалів.

Потрійні системи Zr–M–Sb (M–d-метал) досліджено для ряду перехідних металів від Mn, Fe, Co, Ni до Cu [5–9]. Аналіз літературних даних свідчить про значну відмінність у взаємодії компонентів у вивчених системах, що відображається в кількості утворених проміжних фаз (дві сполуки в системі Zr–Mn–Sb, чотири – в

системах Zr–{Fe, Co}–Sb, вісім – в системі Zr–Ni–Sb та 3 сполуки в системі Zr–Cu–Sb), їхній стехіометрії та структурі. Сполуки складу $Zr_5M_{1-x}Sb_{2+x}$ зі структурою типу W_5Si_3 утворюються у всіх системах, а сполуки структурних типів Zr_2CuSb_3 і Zr_3NiSb_7 реалізуються тільки в системах Zr–Cu–Sb і Zr–Ni–Sb [8, 9].

У цій праці ми подаємо результати вивчення взаємодії компонентів у системі Zr–Cr–Sb при 870 К.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону (як гетер, використовували губчастий титан). Гомогенізацію сплавів проводили у вакуумованих кварцових ампулах за температури 870 К протягом 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді. Надлишок 3–5 ваг. % Sb використано для компенсації втрат під час електродугового плавлення. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2.0М (FeK α -випромінювання). Склад фаз контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючі електронні мікроскопи Carl Zeiss DSM 962 і REMMA-102-02). Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекс програм WinCSD [10].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для побудови діаграми фазових рівноваг системи Zr–Cr–Sb виготовлено 26 потрійних і 12 подвійних сплавів. Контроль сплавів після відпалювання проводили методом рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів. З метою перевірки літературних даних про сполуки подвійних систем Zr–Sb, Zr–Cr і Cr–Sb виготовлено сплави, склади яких відповідають описаним у літературі бінарним сполукам [11–14]. Утворення бінарних сполук у системі Zr–Sb при 870 К досліджено раніше під час вивчення фазових діаграм систем Zr–Mn–Sb і Zr–Co–Sb [5, 7]. З'ясовано, що за умов дослідження в системі Zr–Sb реалізуються сполуки Zr_3Sb (структурний тип (CT) Ni_3P), Zr_2Sb (CT La_2Sb), Zr_5Sb_3 (CT Mn_5Si_3), Zr_5Sb_4 (CT Ti_5Ga_4), $ZrSb$ (CT $ZrSb$) і $ZrSb_2$ (CT $TiAs_2$). Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Zr–Cr і Cr–Sb, підтверджені під час дослідження за температури 870 К, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем
Cr–Sb і Zr–Cr при 870 К

Table 1

Crystallographic characteristics of binary compounds in the Cr–Sb
and Zr–Cr systems at 870 K

Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
CrSb	<i>P6₃/mmc</i>	NiAs	0,4128(1)	–	0,5478(2)	*
			0,4129	–	0,5470	[15]
CrSb ₂	<i>Pnmm</i>	FeAs ₂	0,6027(3)	0,6872(3)	0,3271(2)	*
			0,6028	0,6874	0,3273	[16]
ZrCr ₂	<i>P6₃/mmc</i>	MgZn ₂	0,5113(2)	–	0,8289(7)	*
			0,5102	–	0,8288	[17]

* Дані авторів.

Розраховані періоди ґратки для бінарних сполук систем Zr–Cr і Cr–Sb узгоджуються з літературними даними.

У системі Zr–Cr за умов дослідження для сполуки $ZrCr_2$ реалізується високотемпературна модифікація з гексагональною структурою типу $MgZn_2$. Область гомогенності сполуки $ZrCr_2$, визначена на основі рентгеноспектрального аналізу, обмежена складами $Zr_{33,05}Cr_{66,95}$ і $Zr_{37,59}Cr_{62,41}$ ($a = 0,5113(2)–0,5110(1)$, $c = 0,8289(7)–0,8292(7)$ нм). Розчинність стибію в бінарній сполуці $ZrCr_2$ сягає 6 ат. %, зміна періодів ґратки вздовж ізоконцентрати 33 ат. % Zr становить $a = 0,5113(2)–0,5127(1)$, $c = 0,8289(7)–0,8354(9)$ нм. За результатами фазового і рентгеноспектрального аналізів на основі бінарної сполуки Zr_5Sb_4 (СТ Ti_5Ga_4) виявлено утворення твердого розчину заміщення вздовж ізоконцентрати 55 ат. % Zr до вмісту 5 ат. % Cr ($a = 0,8532(4)–0,8482(2)$, $c = 0,5858(4)–0,5820(1)$ нм). Бінарна сполука ZrSb (СТ ZrSb) за результатами рентгеноспектрального аналізу розчиняє до 1,5 ат. % Cr, розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках не перевищує 0,5 ат. %.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Cr–Sb подано на рис. 1, фотографії мікроструктур, елементний і фазовий склад окремих зразків – на рис. 2 і в табл. 2, відповідно.

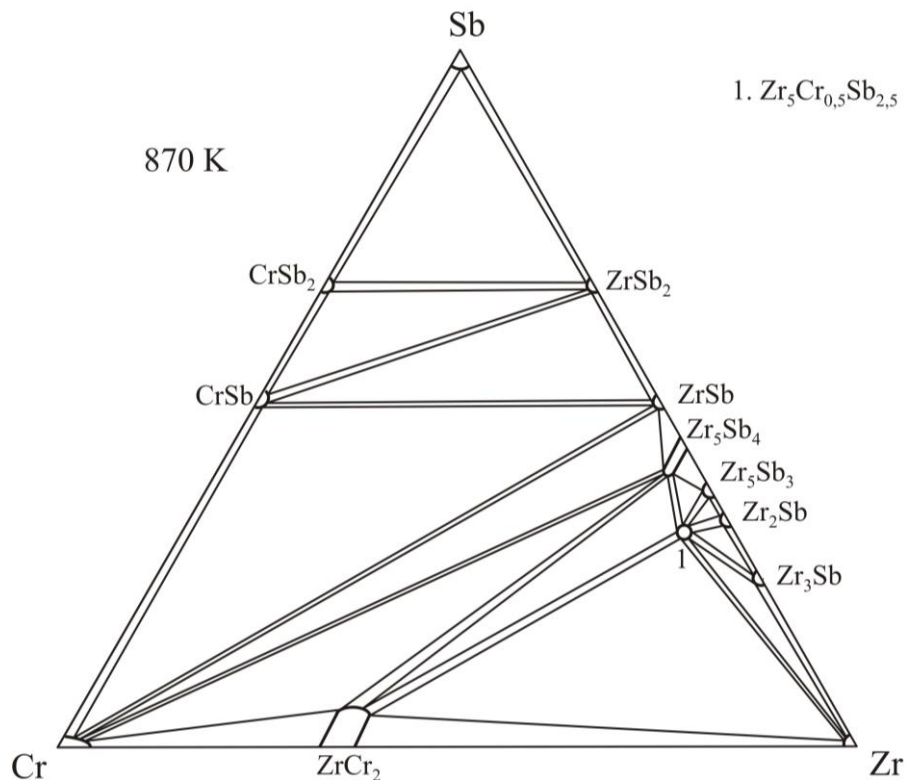


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Cr–Sb при 870 K

Fig. 1. Isothermal section of the Zr–Cr–Sb system at 870 K

Згідно з результатами рентгенофазового і рентгеноспектрального аналізів у системі Zr–Cr–Sb за температури 870 К підтверджено існування тернарної сполуки $Zr_5Cr_{0,5}Sb_{2,5}$, яка належить до структурного типу W_5Si_3 (просторова група $I4/mcm$; $a = 1,1097(1)$, $c = 0,5566(2)$ нм). Розраховані періоди ґратки узгоджуються з літературними даними ($a = 1,11027$, $c = 0,55600$ нм) [18].

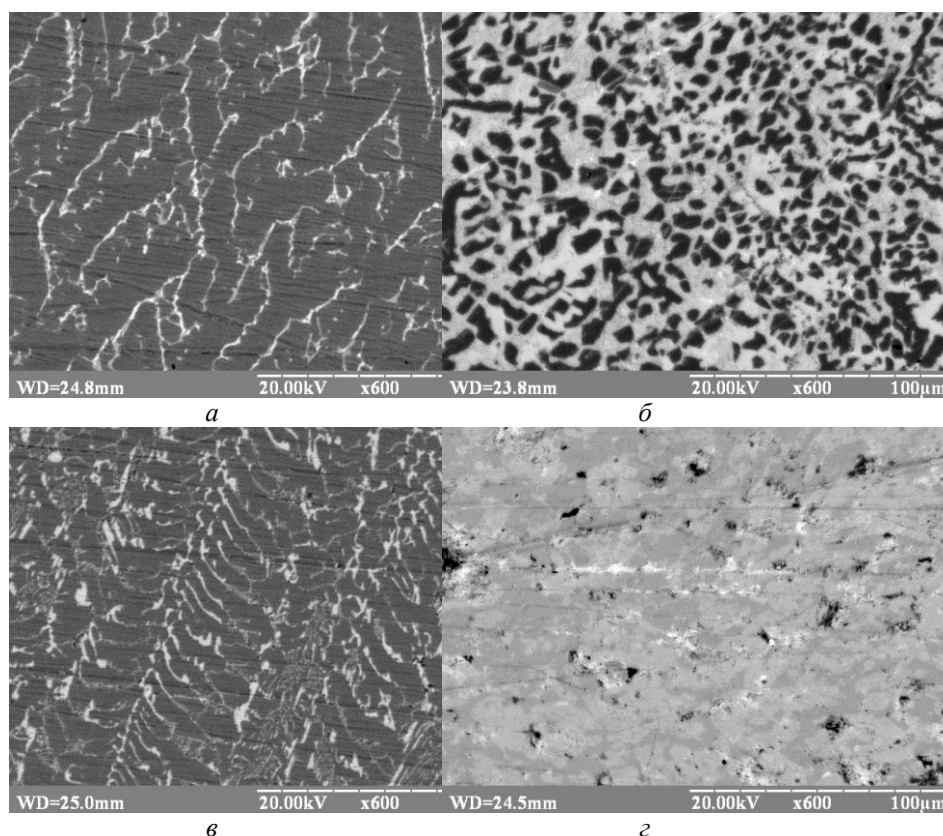


Рис. 2. Фотографії мікроструктур сплавів: *a* – 1. $Zr_{37}Cr_{58}Sb_7$ ($ZrCr_{2-x}Sb_x$ – сіра фаза; $Zr_5Cr_{0,5}Sb_{2,5}$ – світла фаза); *б* – 3. $Zr_{17}Cr_{65}Sb_{18}$ ($Zr_5Cr_xSb_{4-x}$ – світла фаза; CrSb – сіра фаза; Cr – темна фаза); *в* – 4. $Zr_{40}Cr_{30}Sb_{20}$ ($ZrCr_{2-x}Sb_x$ – сіра фаза; $Zr_5Cr_{0,5}Sb_{2,5}$ – світла фаза); *г* – 10. $Zr_{17}Cr_{20}Sb_{63}$ (ZrSb – світло-сіра фаза; CrSb₂ – сіра фаза; CrSb – світла фаза)

Fig. 2. Electron microphotographs of the alloys: *a* – 1. $Zr_{40}Cr_{55}Sb_5$ ($ZrCr_{2-x}Sb_x$ – grey phase; $Zr_5Cr_{0,5}Sb_{2,5}$ – light grey phase); *б* – 3. $Zr_{17}Cr_{65}Sb_{18}$ ($Zr_5Cr_xSb_{4-x}$ – light phase; CrSb – grey phase; Cr – dark phase); *в* – 4. $Zr_{25}Cr_{58}Sb_{18}$ ($ZrCr_{2-x}Sb_x$ – grey phase; $Zr_5Cr_{0,5}Sb_{2,5}$ – light phase); *г* – 10. $Zr_{17}Cr_{20}Sb_{63}$ (ZrSb – light grey phase; CrSb₂ – grey phase; CrSb – light phase)

Таблиця 2
Фазовий склад і результати ЕДРС аналізу окремих зразків системи Zr–Cr–Sb

Table 2

Phase composition and EPMA data of selected alloys in the Zr–Cr–Sb system

Фаза/Вміст компонента	Zr, ат. %	Cr, ат. %	Sb, ат. %
1. $Zr_{37}Cr_{58}Sb_7$			
ZrCr _{2-x} Sb _x	37,59	57,03	5,38
Zr ₅ Cr _{0,5} Sb _{2,5}	62,43	7,00	30,56
2. $Zr_{25}Cr_{65}Sb_{10}$			
Zr ₅ Cr _{0,5} Sb _{2,5}	62,20	7,87	29,93
ZrCr _{2-x} Sb _x	37,68	56,90	5,42
Zr	99,99		
3. $Zr_{17}Cr_{65}Sb_{18}$			
CrSb		50,48	49,52
Cr		99,98	
ZrSb	49,53		50,47
4. $Zr_{50}Cr_{30}Sb_{20}$			
Zr ₅ Cr _{0,5} Sb _{2,5}	62,47	7,55	29,68
ZrCr _{2-x} Sb _x	34,53	60,08	5,39
5. $Zr_{35}Cr_{35}Sb_{30}$			
Zr ₅ Sb ₄	55,76		45,24
ZrSb	49,51		50,49
Cr		99,98	
6. $Zr_{45}Cr_{5}Sb_{35}$			
Zr ₅ Cr _{0,5} Sb _{2,5}	62,62	7,71	29,67
Zr ₅ Cr _x Sb _{4-x}	54,86	5,13	40,01
7. $Zr_{30}Cr_{20}Sb_{50}$			
ZrSb	49,67		50,33
CrSb		50,35	49,65
8. $Zr_{25}Cr_{35}Sb_{40}$			
CrSb		50,49	49,51
ZrSb	49,78		50,22
Cr		99,99	
9. $Zr_{30}Cr_{10}Sb_{60}$			
ZrSb ₂	37,00		63,00
ZrSb	51,03		48,97
CrSb		50,04	49,96
10. $Zr_{17}Cr_{20}Sb_{63}$			
CrSb ₂		33,52	66,48
CrSb		49,85	50,15
ZrSb ₂	33,67		66,33

4. Висновки

Порівняльний аналіз дослідженої системи Zr–Cr–Sb з раніше вивченими Zr–M–Sb (M – Mn, Fe, Co, Ni, Cu) показав, що найбільш поширеними є сполуки $Zr_5M_{1-x}Sb_{2+x}$ зі структурою типу W_5Si_3 , які утворюються у всіх вивчених системах. За характером взаємодії компонентів та кількістю проміжних фаз досліджена система Zr–Cr–Sb найбільш подібна до системи Zr–Mn–Sb [5], за винятком сполуки Zr_5MnSb_3 .

В обох системах утворюються тернарні сполуки зі структурою типу W_5Si_3 . Порівняння системи Zr–Cr–Sb з іншими спорідненими системами Zr–M–Sb (M – Fe, Co, Ni, Cu) [6–9], в яких утворюється від трьох (Zr–Cu–Sb) до восьми (Zr–Ni–Sb) тернарних сполук, свідчить про значний вплив *d*-елемента на характер фазових рівноваг, кількість та структуру проміжних фаз.

1. Romaka V. A., Romaka V. V., Stadnyk Yu. V. Intermetallic Semiconductors: Properties and Applications. Lviv: Lvivska Politehnika, 2011. 488 p. (in Ukrainian).
2. Romaka V. A., Frushart D., Stadnyk Yu. V. et al. Conditions for attaining the maximum values of thermoelectric power in intermetallic semiconductors of the MgAgAs structural type // Semiconductors. 2006. Vol. 40, No. 11. P. 1275–1281. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782606110054>
3. Grykalowska A., Novak B. Nuclear spin-lattice relaxation in narrow gap semiconductors TiPtSn and ZrPtSn // Intermetallics. 2007. Vol. 15. P. 1479–1482. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.05.009>
4. Berche A., Tedenac J. C. Phase stability of nickel and zirconium stannides // J. Physics Chem. Solids. 2017. Vol. 103. P. 40–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.11.029>
5. Romaka L., Tkachuk A., Stadnyk Yu., Romaka V. V. et al. Peculiarity of component interaction in Zr–Mn–{Sn,Sb} ternary systems // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 611. P. 401–409. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.078>
6. Melnyk G., Leithe-Jasper A., Rogl P., Skolozdra R. The antimony-iron-zirconium (Sb–Fe–Zr) system // J. Phase Equilib. 1999. Vol. 5. P. 497–507.
7. Romaka V. V., Romaka L., Rogl P. et al. Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Zr–Co–Sb ternary system // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 585. P. 448–454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.097>
8. Romaka L., Tkachuk A., Stadnyk Yu., Romaka V. A. Phase equilibria in Zr–Ni–Sb ternary system at 870 K // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 470. P. 233–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.030>
9. Melnychenko N., Romaka L., Stadnyk Yu. et al. Zr–Cu–Sb ternary system and the crystal structure of new ternary compounds // J. Alloys Compd. 2003. Vol. 352. P. 89–91. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01091-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01091-5)
10. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 803. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
11. Massalski T. B. Binary Alloy Diagrams. American Society for Metals. Metals Park OH 44073. 1986. Vol. 1, 2.
12. Villars P., Calvert J. D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Metals Park OH 44073. 1997.
13. Zeng K., Härmäläinen M., Luoma R. A thermodynamic assessment of the Cr–Zr system // Z. Metallknd. 1993. Vol. 84. P. 23–28.
14. Garcia E., Corbett J. D. A synthetic and structural study of the zirconium-antimony system // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 73. P. 440–451. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90130-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90130-2)

15. Suzuki N., Kanomata T., Kaneko T. et al. Magnetic phase diagram of $\text{CrTe}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 290. P. 25–29.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00244-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00244-3)
16. Narada T., Kanomata Y., Takahashi Y. K. et al. Structural and electrical properties of $\text{Cr}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sb}_2$ // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 383. P. 200–204.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.058>
17. Kuranaka S., Gamo T., Morita Y. Powder X-ray diffraction under a high-pressure hydrogen atmosphere for Zr–Cr based Laves phase alloys // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 253–254. P. 268–271. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03030-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03030-7)
18. Tkachuk A. V., Mar A. Structure and physical properties of ternary W_5Si_3 -antimonides and bismuthides $\text{Zr}_5\text{M}_{1-x}\text{Pn}_{2+x}$ (M=Cr, Mn; Pn=Sb, Bi) // J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. P. 4136–4141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.08.012>

COMPONENT INTERACTION IN THE Zr–Cr–Sb SYSTEM AT 870 K

L. Romaka^{1*}, Yu. Stadnyk¹, V. Romaka^{2,3}, A. Horyn¹

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;

²Lviv Polytechnic National University,
Ustyianovycha Str., 5, 79013 Lviv, Ukraine;

³Institute for Solid State Research, IFW-Dresden,
Helmholtzstr. 20, 01069 Dresden, Germany
e-mail:romakal@franko.lviv.ua

The component interaction in the Zr–Cr–Sb ternary system was studied at 870 K over the whole concentration range using methods of X-ray diffraction and metallographic analysis. The alloys for investigation were prepared by direct arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements under high purity Ti-gettered argon atmosphere on a water-cooled copper hearth. The arc-melted ingots were then annealed at 870 K in evacuated quartz glass tubes for 720 hours and subsequently cold water quenched. The 3–5 wt. % excess of Sb was required to compensate the evaporative losses during arc-melting. The synthesized and annealed samples are stable in atmospheric conditions. For the characterization of the annealed samples X-ray powder diffraction on DRON-2.0m diffractometer with Fe $K\alpha$ radiation was performed. The chemical and phase compositions of the obtained samples were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using Carl Zeiss DSM 962 and REMMA-102-02 electron microscopes. In the Cr–Sb and Zr–Sb systems a formation of the all binaries reported in the literature was confirmed. In the Zr–Cr system at 870 K ZrCr_2 binary was realized in high-temperature hexagonal modification with MgZn_2 structure type. According to EPMA data the homogeneity range of the ZrCr_2 binary is limited by the $\text{Zr}_{33.05}\text{Cr}_{66.95}$ and $\text{Zr}_{37.59}\text{Cr}_{62.41}$ compositions ($a = 0.5113(2)$ – $0.5110(1)$, $c = 0.8289(7)$ – $0.8292(7)$ nm). At the temperature of investigation phase relations in Zr–Cr–Sb system are characterized by existence of one ternary compound $\text{Zr}_5\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}_{2.5}$ with W_5Si_3 structure type (space group $I4/mcm$; $a = 1.1097(1)$,

$c = 0.5566(2)$ nm). The substitutional solid solution $Zr_5Sb_{4-x}Cr_x$ up to 5 at. % Cr based on the binary antimonide Zr_5Sb_4 with Ti_5Ga_4 structure type ($a=0.8532(4)$ – $0.8482(2)$, $c=0.5858(4)$ – $0.5820(1)$ nm) was observed. Solubility of Sb in $ZrCr_2$ compound (MgZn₂-type) is up to 6 at. % ($a = 0.5113(2)$ – $0.5127(1)$, $c = 0.8289(7)$ – $0.8354(9)$ nm) along isoconcentrate of 33 at. % Zr. Solubility of the third component in other binary compounds is less than 1–2 at. %. Analysis of the Zr–Cr–Sb system and studied early Zr–M–Sb (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) showed that the ternary compounds with W_5Si_3 structure type appear in all these systems. The reduced number of the ternary phases in the Zr–Cr–Sb system comparing with related Zr–M–Sb systems shows an important influence of *d*-metal on the formation and structure of intermediate ternary phases.

Keywords: intermetallics, ternary system, phase equilibria.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019