

## Неорганічна хімія

УДК 544:(344.3+015.35):546:(663'27'26):548.734

### ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ Er–Zr–Ni ПРИ 800 °С В ОБЛАСТІ ErNi–Zr–Ni

В. Бабіжецький<sup>1</sup>, В. Левицький<sup>1</sup>, О. Мякуш<sup>2\*</sup>, Б. Котур<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Чупринки 105, 7900 Львів, Україна  
e-mail: [oksmyakush@gmail.com](mailto:oksmyakush@gmail.com)

За результатами дослідження відпалених при 800 °С зразків методами X-променевого фазового і структурного аналізів та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Zr–Ni в області ErNi–Zr–Ni. Виявлено існування твердих розчинів заміщення: Er<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>17</sub> (0 ≤ x ≤ 0,16; СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>); Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub> (0 ≤ x ≤ 0,63; СТ CaCu<sub>5</sub>); Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0,30; СТ PuNi<sub>4</sub>); a-Er<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>7</sub> (0 ≤ x ≤ 0,05; СТ Er<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>); Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0,18; СТ PuNi<sub>3</sub>); Er<sub>0,98-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0,34; СТ TmNi<sub>2</sub>); Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni (0 ≤ x ≤ 0,5; СТ β-FeB), Zr<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub> (0 ≤ x ≤ 0,30; СТ AuBe<sub>5</sub>); Zr<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ni<sub>7</sub> (0 ≤ x ≤ 0,14; СТ Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>); Zr<sub>7-x</sub>Er<sub>x</sub>Ni<sub>10</sub> (0 ≤ x ≤ 0,18; СТ Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>); Zr<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>Ni (0 ≤ x ≤ 0,32; СТ CrB); та Zr<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ni (0 ≤ x ≤ 0,30; СТ Al<sub>2</sub>Cu). Методом порошку уточнено кристалічну структуру сполуки Er<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>Ni<sub>2</sub> (0,12 ≤ x ≤ 0,24) для зразка складу Er<sub>0,17</sub>Zr<sub>0,83</sub>Ni<sub>2</sub>: структурний тип MgCu<sub>2</sub> просторова група *Fd-3m*, Z = 8, a = 6,987 (5) Å, R<sub>f</sub> = 0,0315 для восьми незалежних відбиттів, I<sub>o</sub> > 2σ(I<sub>o</sub>). На квазібінарному перетині “ZrNi<sub>2</sub>”–Er<sub>0,98</sub>Ni<sub>2</sub> визначено існування морфотропного ряду кубічних структур MgCu<sub>2</sub> → TmNi<sub>2</sub> – надструктура до структурного типу MgCu<sub>2</sub> з подвоєним періодом ґратки та з дефектним заповненням атомами Er кристалографічного положення 4(a).

*Ключові слова:* потрійна система, фазові рівноваги, інтерметалічні сполуки, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.005>

#### 1. Вступ

Дослідження фазових рівноваг системи Er–Zr–Ni є частиною систематичного вивчення взаємодії компонентів у потрійних системах R–T–M (R = рідкісноземельний метал, T = d-метал IV групи, M = метал родини феруму) з метою пошуку нових сплавів і сполук, які можна використовувати як перспективні магнітні матеріали та ефективні акумулятори водню [1, 2].

Серед потрійних систем R–{Ti, Zr, Hf}–{Fe, Co, Ni} діаграми фазових рівноваг побудовано у повному концентраційному інтервалі лише для систем La–Ti–Ni при 400 °С [3]; Y–Ti–Ni при 500 °С [4]; Y–Ti–Fe [5] та Y–Zr–Ni [6] при 600 °С; Er–Ti–{Fe, Co} при 700 °С [7]; {Y, Ho}–Hf–Fe [8, 9] та Gd–Zr–Fe [10] при 800 °С. В інших системах

досліджували лише структуру і фізичні властивості окремих сполук [11] та області існування, магнітні та воденьсорбційні властивості твердих розчинів на основі бінарних сполук  $RM_2$  [12–15],  $RM_3$  [16–18],  $R_2M_{17}$  [19].

Для подвійних систем, що обмежують досліджувану потрійну, побудовано діаграми стану у повному концентраційному інтервалі.

У системі Er–Zr бінарні сполуки не утворюються [20]. Розчинність Zr в Er становить 20 ат. % при 1 300 °С, за зменшення температури знижується до 12,5 ат. %. Розчинність Er в  $\alpha$ -Zr становить 2,8 ат. % при  $\sim 925$  °С, в  $\beta$ -Zr 43 ат. % при 1 300 °С і за зниження температури до 863 °С різко зменшується.

Діаграму стану системи Er–Ni вперше побудовано у праці [21], де виявлено існування одинадцяти бінарних сполук постійного складу, для семи з яких визначено кристалічну структуру, а для фаз  $Er_5Ni_3$ ,  $ErNi_4$ ,  $Er_4Ni_{17}$ ,  $Er_5Ni_{22}$  визначили лише періоди кристалічної ґратки. Пізніше автори праці [22] уточнили склад сполуки  $Er_5Ni_3$  до  $Er_3Ni_2$  і визначили її кристалічну структуру. Для фази  $ErNi_2$  виявили дещо відмінний від стехіометричного склад ( $Er_{0,98}Ni_2$ ) [23] та уточнили її структуру як надструктуру до кубічної типу  $MgCu_2$  з подвоєним періодом елементарної комірки та частковим заповненням атомами Er положення 4(a). Для сполуки  $Er_2Ni_7$  визначили наявність двох модифікацій: ромбоєдричної (СТ  $Gd_2Co_7$ ) та гексагональної (СТ  $Ce_2Ni_7$ ) [24]. Температуру фазового переходу визначали лише за зміною відносних кількостей цих двох модифікацій у сплавах, оскільки спроби отримати однофазні зразки, що містили б лише одну із двох модифікацій  $Er_2Ni_7$ , виявилися безуспішними [24, 25]. У літературі немає даних щодо кристалічної структури сполук  $Er_4Ni_{17}$  та  $Er_5Ni_{22}$ . Кристалографічні характеристики сполук у системі наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Граничні склади та параметри комірки твердих розчинів на основі бінарних сполук Er–Zr–Ni

Table 1

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

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, Å			Л-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
$Er_2Ni_{17}$	$Th_2Ni_{17}$	$P6_3/mmc$	8,287–	–	8,017–	21,2
* $Er_{2-x}Zr_xNi_{17}$ ( $x=0,16$ )			8,267(2)		8,016(3)	6
$ErNi_5$	$CaCu_5$	$P6_3/mmm$	4,854–	–	3,964–	21,
* $Er_{1-x}Zr_xNi_5$ ( $x=0,63$ )			4,802(4)		4,001(6)	27
$ErNi_4$	$PuNi_4$	$C2/m$	4,855	8,444	10,231	21,
** $Er_{1-x}Zr_xNi_4$ ( $x=0,30$ )				$\beta=99,54^\circ$		28
$Er_4Ni_{17}$	–	–	4,869	–	8,407	21
$Er_5Ni_{22}$	–	–	4,862	–	7,177	21
$\alpha$ - $Er_2Ni_7$	$Er_2Co_7$	$R\bar{3}m$	4,909–	–	36,067–	24,
* $\alpha$ - $Er_{2-x}Zr_xNi_7$ ( $x=0,05$ )			4,9546(4)		36,022(6)	25
$\beta$ - $Er_2Ni_7$	$Ce_2Ni_7$	$P6_3/mmc$	4,928		24,11	25
$ErNi_3$	$PuNi_3$	$R\bar{3}m$	4,948 –	–	24,270–	21,
* $Er_{1-x}Zr_xNi_3$ ( $x=0,18$ )			4,946(1)		24,266(4)	24
$Er_{0,98-x}Ni_2$	$TmNi_2$	$F\bar{4}3m$	14,350 –	–	–	23
* $Er_{0,98-x}Zr_xNi_2$ ( $x=0,34$ )			14,0603(5)			
$ErNi$	$FeB$	$Pnma$	6,99–	4,12–	5,41–	21,
* $Er_{1-x}Zr_xNi$ ( $x=0,5$ )			6,4866(3)	4,2387(2)	5,1912(2)	29
$Er_3Ni_2$	$Er_3Ni_2$	$R\bar{3}$	8,472	–	15,680	22

Закінчення табл.1

1	2	3	4	5	6	7
Er <sub>3</sub> Ni	Fe <sub>3</sub> C	<i>Pnma</i>	6,804	9,430	6,245	30
ZrNi <sub>5</sub>	AuBe <sub>5</sub>	$\bar{F}4\ 3m$	6,687–	–	–	6,
*Zr <sub>1-x</sub> Er <sub>x</sub> Ni <sub>5</sub> (x=0,30)			6,966(3)			36
Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	Zr <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	<i>C2/m</i>	4,698	8,235	12,193	32
*Zr <sub>2-x</sub> Er <sub>x</sub> Ni <sub>7</sub> (x=0,14)				$\beta=95,83$		
ZrNi <sub>3</sub>	SnNi <sub>3</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	5,309	–	4,303	33
Zr <sub>8</sub> Ni <sub>21</sub>	Hf <sub>8</sub> Ni <sub>21</sub>	<i>P\bar{1}</i>	6,4721	8,0645	8,5878	33
			$\alpha = 85,19$	$\beta = 68,04$	$\gamma = 72,26$	
Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub>	Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub>	<i>Pbca</i>	12,497–	9,210–	9,325–	34
*Zr <sub>7-x</sub> Er <sub>x</sub> Ni <sub>10</sub> (x=0,18)			12,401(2)	9,188(1)	9,202(2)	
Zr <sub>9</sub> Ni <sub>11</sub>	Zr <sub>9</sub> Pt <sub>11</sub>	<i>I4/m</i>	9,88	–	6,61	33
ZrNi	CrB	<i>Cmcm</i>	3,268–	9,937–	4,101–	35
*Zr <sub>1-x</sub> Er <sub>x</sub> Ni (x=0,32)			3,351(1)	9,903(2)	4,189(1)	
Zr <sub>2</sub> Ni	Al <sub>2</sub> Cu	<i>I4/mcm</i>	6,4875–	–	5,2656–	35
*Zr <sub>2-x</sub> Er <sub>x</sub> Ni (x=0,30)			6,491(1)		5,279(1)	

\*Результати цього дослідження.

\*\*Область гомогенності, визначена за результатами ЕДХ аналізу.

Фазові рівноваги та кристалічні структури сполук системи Zr–Ni детально вивчали у працях [31–35], результати цих досліджень узагальнено у [36]. У системі Zr–Ni утворюється вісім бінарних інтерметалідів, кристалографічні характеристики яких подано у табл. 1. Кристалічну структуру сполуки ZrNi<sub>5</sub>, яку раніше досліджували методом порошку [31], уточнено методом монокристала у нашій попередній праці [6]. Фази ZrNi<sub>5</sub> та Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> мають невеликі області гомогенності 15–18 та 41,1–43,5 ат. % Zr, відповідно.

Мета цієї праці – визначити особливості взаємодії компонентів у потрійній системі Er–Zr–Ni при 800 °C і дослідити кристалічну структуру сполук та твердих розчинів, що утворюються у цій системі.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для уточнення і перевірки літературних відомостей і проведення фазового аналізу синтезовано 22 подвійні та 37 потрійних сплавів. Зразки готували сплавленням шихти з вихідних компонентів високої чистоти ( $\geq 99,9$  мас. % основного компонента) в електродуговій печі на мідному охолоджуваному водою поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Втрати під час сплавлення не перевищували 1 % від маси вихідної шихти. Для гомогенізації сплавів їх відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 800 °C протягом 30 днів з подальшим гартуванням ампул у холодній воді.

Фазовий аналіз сплавів виконували за масивом даних дифракції X- випромінювання, одержаних за допомогою порошкових дифрактометрів ДРОН-2,0М (FeK $\alpha$ -випромінювання) та STOE STADI P (CuK $\alpha$ 1-випромінювання). Кристалічну структуру сполук уточнювали методом порошку з використанням пакета програм WinCSD [37].

Для підтвердження атомного співвідношення елементів у кожній фазі використовували метод енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU, обладнаним детектором Oxford Si-detector X-Max N 60 LTE. Точність вимірювань ЕДРС аналізу становить 1 ат. % визначуваного елемента.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами дослідження відпалених зразків методами X-променевого фазового, структурного та ЕДРС аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Zr–Ni при 800 °С, який наведено на рис. 1. Оскільки сплави з області концентрацій Er–Zr–ErNi під час відпалювання оплавилися, то цю область відокремлено на рис. 1 хвилястою лінією, літерою “L” позначено область розплавів, виявлених при 800 °С. Результати дослідження характеру взаємодії компонентів в області Er–Zr–ErNi за нижчих температур будуть опубліковані у наших наступних працях.

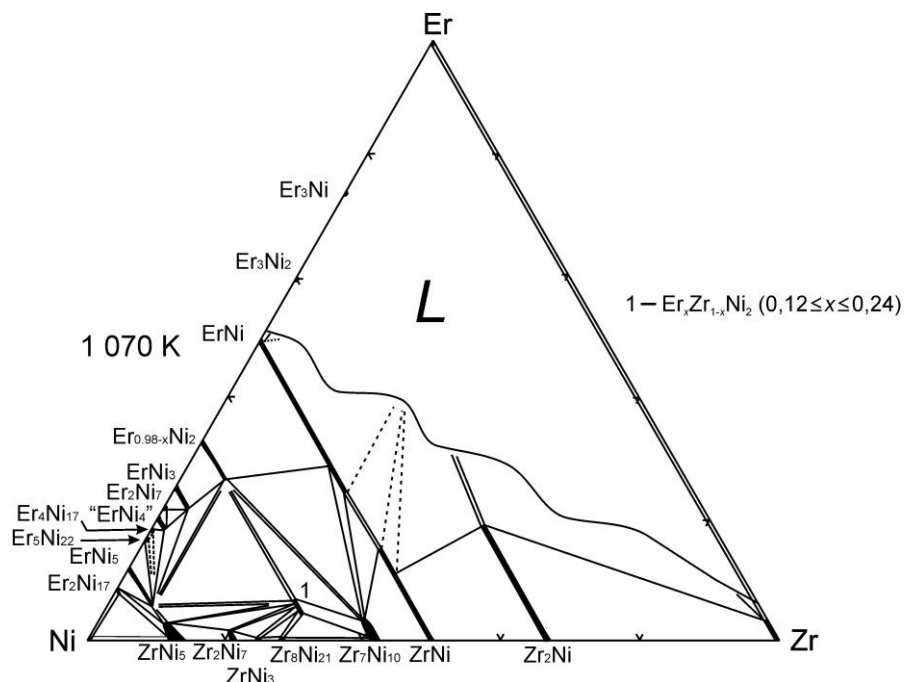


Рис. 1. Частина фазових рівноваг системи Er–Zr–Ni при 800 °С. Тернарна сполука: 1 –  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  ( $0,12 \leq x \leq 0,24$ )

Fig. 1. Part of the phase equilibria of Er–Zr–Ni phase diagram at 800 °С.  
1 –  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  ( $0,12 \leq x \leq 0,24$ ) ternary compound

Взаємна розчинність компонентів Er, Zr та Ni за температури 800 °С є незначною: Zr розчиняє до 3 ат. % Er і практично не розчиняє Ni; Ni практично не розчиняє Er та Zr; Er розчиняє до 13 ат. % Zr та практично не розчиняє Ni.

У системі Er–Ni у досліджуваній області підтверджено утворення бінарних сполук  $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$  (СТ  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ),  $\text{ErNi}_5$  (СТ  $\text{CaCu}_5$ ),  $\text{ErNi}_4$  (СТ  $\text{PuNi}_4$ ),  $\alpha\text{-Er}_2\text{Ni}_7$  (СТ  $\text{Er}_2\text{Co}_7$ ),  $\text{ErNi}_3$  (СТ  $\text{PuNi}_3$ ),  $\text{Er}_{0,98}\text{Ni}_2$  (СТ  $\text{TmNi}_2$ ),  $\text{ErNi}$  (СТ  $\text{FeB}$ ). Методами ЕДРС аналізу виявлено фазу складу  $\text{Er}_{18,6}\text{Ni}_{81,4}$  – (рис. 2, а), яка може належати до структур  $\text{Er}_5\text{Ni}_{22}$  або  $\text{Er}_4\text{Ni}_{17}$ , для яких у праці [21] наведено лише періоди кристалічної ґратки.

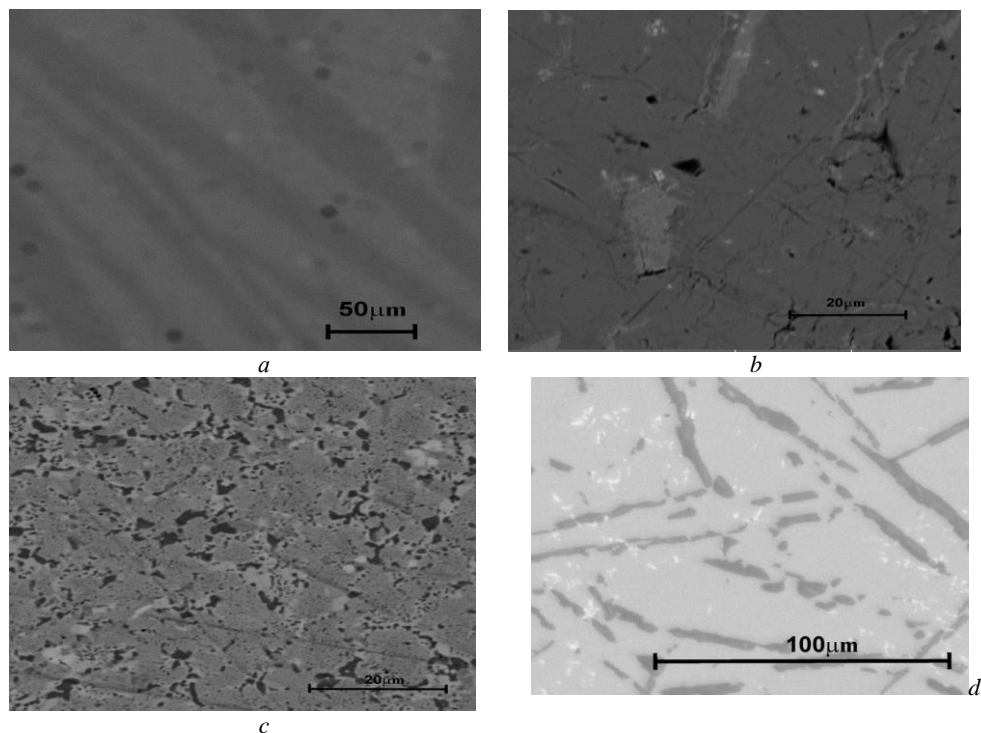


Рис 2. Фотографії мікрошліфів та морфологія поверхні сплавів:

Er<sub>18</sub>Ni<sub>82</sub> (a) (сіра фаза Er<sub>18,6</sub>Ni<sub>81,4</sub> – Er<sub>5</sub>Ni<sub>22</sub>; темна фаза Er<sub>16,7</sub>Ni<sub>83,3</sub> – ErNi<sub>5</sub>);  
 Er<sub>15</sub>Zr<sub>5</sub>Ni<sub>80</sub> (b) (світла фаза Er<sub>19,3</sub>Zr<sub>4,7</sub>Ni<sub>76</sub> – Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub>; темна фаза Er<sub>14,0</sub>Zr<sub>6,0</sub>Ni<sub>80,0</sub> – Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub>);  
 Er<sub>30</sub>Zr<sub>20</sub>Ni<sub>50</sub> (c) (сіра фаза Er<sub>28,6</sub>Zr<sub>20</sub>Ni<sub>51,4</sub> – Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni; чорна фаза Er<sub>7,3</sub>Zr<sub>34,5</sub>Ni<sub>58,2</sub> – Er<sub>7-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>10</sub>),  
 Er<sub>16</sub>Zr<sub>12</sub>Ni<sub>72</sub> (d) (сіра фаза Er<sub>23,4</sub>Zr<sub>11,2</sub>Ni<sub>65,4</sub> – Er<sub>0,98-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>; темна фаза Er<sub>7,3</sub>Zr<sub>10,5</sub>Ni<sub>82,2</sub> – Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub>)

Fig. 2. SEM-images of the alloys:

Er<sub>18</sub>Ni<sub>82</sub> (a) (gray phase Er<sub>18,6</sub>Ni<sub>81,4</sub> – Er<sub>5</sub>Ni<sub>22</sub>; dark phase Er<sub>16,7</sub>Ni<sub>83,3</sub> – ErNi<sub>5</sub>); Er<sub>15</sub>Zr<sub>5</sub>Ni<sub>80</sub> (b) (light phase Er<sub>19,3</sub>Zr<sub>4,7</sub>Ni<sub>76</sub> – Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub>; dark phase Er<sub>14,0</sub>Zr<sub>6,0</sub>Ni<sub>80,0</sub> – Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub>); Er<sub>30</sub>Zr<sub>20</sub>Ni<sub>50</sub> (c) (gray phase Er<sub>28,6</sub>Zr<sub>20</sub>Ni<sub>51,4</sub> – Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni; black phase Er<sub>7,3</sub>Zr<sub>34,5</sub>Ni<sub>58,2</sub> – Er<sub>7-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>10</sub>); Er<sub>16</sub>Zr<sub>12</sub>Ni<sub>72</sub> (d) (gray phase Er<sub>23,4</sub>Zr<sub>11,2</sub>Ni<sub>65,4</sub> – Er<sub>0,98-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>; dark phase Er<sub>7,3</sub>Zr<sub>10,5</sub>Ni<sub>82,2</sub> – Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub>)

Утворення твердих розчинів заміщення на основі ербієвих сполук добре узгоджується зі взаємною розчинністю Er і Zr у двокомпонентній системі Er–Zr. Довжина твердого розчину цирконію в ербії становить до 13 ат. % при 800 °С, у той час як ербію у цирконії – не перевищує 3 ат. %.

Найбільшу протяжність серед виявлених твердих розчинів на основі бінарних сполук системи Er–Ni має Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni (0 ≤ x ≤ 0,5; СТ β–FeB; a = 6,99–6,4866(3), b = 4,12–4,2387, c = 5,41–5,1912(2) Å). Граничну розчинність цирконію підтверджено методами ЕДРС (рис. 2, б) та порошку. Результати уточнення кристалічної структури фази Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni для граничного складу x = 0,5 за дифрактограмою зразка складу Er<sub>28</sub>Zr<sub>25</sub>Ni<sub>47</sub> (рис. 3) наведено у табл. 2. У цьому зразку також виявлено домішкову фазу (↓) з недослідженої області концентрацій. Її структуру додатково вивчатимемо. У межах області гомогенності Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni простежується закономірне зменшення об'єму елементарної комірки зі збільшенням вмісту Zr (рис. 4.). Стиснення елементарної комірки пояснюють заміщенням атомів Er (r<sub>Er</sub> = 1,78 Å) на менші атоми Zr (r<sub>Zr</sub> = 1,60 Å).

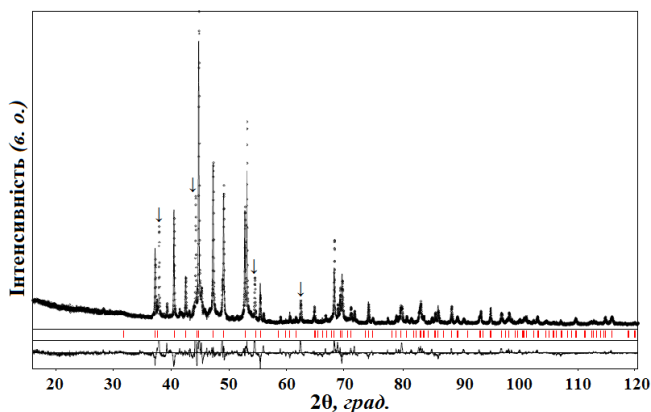


Рис. 3. Експериментальний (•), розрахунковий (–) та різницевий (внизу) рентгенівські дифракційні профілі у зразку складу  $\text{Er}_{28}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{47}$

Fig. 3. Experimental (•), calculated (–) and differential (bottom line) XRD profiles for  $\text{Er}_{28}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{47}$

Таблиця 2

Результати ХФА фази  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$  у зразку складу  $\text{Er}_{28}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{47}$

Table 2

The results of XRD analysis of  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$  phase for  $\text{Er}_{28}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{47}$  composition

Параметри комірки:	
$a$ , Å	6,4866(3)
$b$ , Å	4,2387 (2)
$c$ , Å	5,1912(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	142,73(2)
Обчислена густина, г/см <sup>3</sup>	8,746(1)
Коефіцієнт абсорбції, 1/см	949,81
Випромінювання і довжина хвилі, Å	$\text{CuK}\alpha_1$ , 1,54056 Å
Межі $hkl$	$0 \leq h \leq 7; 0 \leq k \leq 5; 0 \leq l \leq 6$
Фактори розбіжності (%): $R_I; R_P$	6,75; 14,93

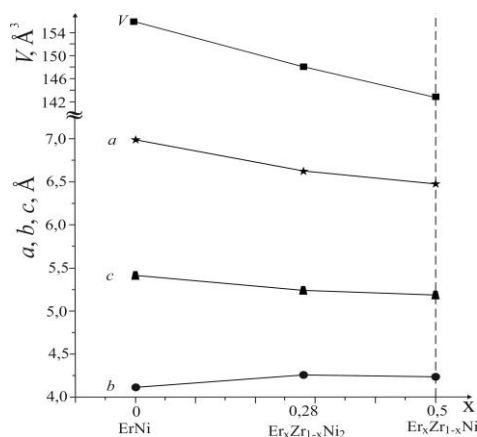


Рис. 4. Зміна параметрів елементарної комірки у межах області гомогенності твердого розчину  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$  ( $\beta$ -FeB)

Fig. 4. Variation of the lattice parameters within the homogeneity range of  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$  ( $\beta$ -FeB) solid solution

Бінарні сполуки  $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$ ,  $\text{ErNi}_5$ ,  $\text{ErNi}_4$ ,  $\text{ErNi}_3$  та  $\text{Er}_{0,97}\text{Ni}_2$  у потрійній системі розчиняють 1,7; 10,5; 6,0; 1,1; 4,7 та 11,2 ат. % Zr, відповідно, (рис. 2), утворюючи тверді розчини заміщення:  $\text{Er}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_{17}$  ( $0 \leq x \leq 0,16$ ; СТ  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ );  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_5$  ( $0 \leq x \leq 0,63$ ; СТ  $\text{CaCu}_5$ );  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ; СТ  $\text{PuNi}_4$ );  $\alpha\text{-Er}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ; СТ  $\text{Er}_2\text{Co}_7$ );  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,18$ ; СТ  $\text{PuNi}_3$ );  $\text{Er}_{0,97-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,34$ ; СТ  $\text{TmNi}_2$ ). Зміну періодів кристалічної ґратки у межах області гомогенності твердих розчинів наведено у табл. 1.

У системі Zr–Ni підтверджено існування бінарних сполук:  $\text{ZrNi}_5$  (СТ  $\text{AuBe}_5$ ),  $\text{Zr}_2\text{Ni}_7$  (СТ  $\text{Zr}_2\text{Ni}_7$ ),  $\text{ZrNi}_3$  (СТ  $\text{SnNi}_3$ ),  $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$  (СТ  $\text{Hf}_8\text{Ni}_{21}$ ),  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  (СТ  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ ),  $\text{ZrNi}$  (СТ  $\text{CrB}$ ) і  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  (СТ  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ). Сполуку  $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$  (СТ  $\text{Zr}_9\text{Pt}_{11}$ ), яка згідно з [36] існує у вузькому температурному інтервалі (978–170°C), за температури відпалу у досліджених зразках не виявлено. Бінарні сполуки  $\text{ZrNi}_5$ ,  $\text{Zr}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ ,  $\text{ZrNi}$  та  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  розчиняють 5,0; 3,0; 7,3; 16,0 та 20,0 ат. % Er, відповідно, (рис. 5), утворюючи тверді розчини заміщення:  $\text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}_5$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ; СТ  $\text{AuBe}_5$ );  $\text{Zr}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ni}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,14$ ; СТ  $\text{Zr}_2\text{Ni}_7$ );  $\text{Zr}_{7-x}\text{Er}_x\text{Ni}_{10}$  ( $0 \leq x \leq 0,18$ ; СТ  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ );  $\text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}$  ( $0 \leq x \leq 0,32$ ; СТ  $\text{CrB}$ ) та  $\text{Zr}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ni}$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ; СТ  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ). Зміну періодів кристалічної ґратки у межах області гомогенності твердих розчинів подано у табл. 1.

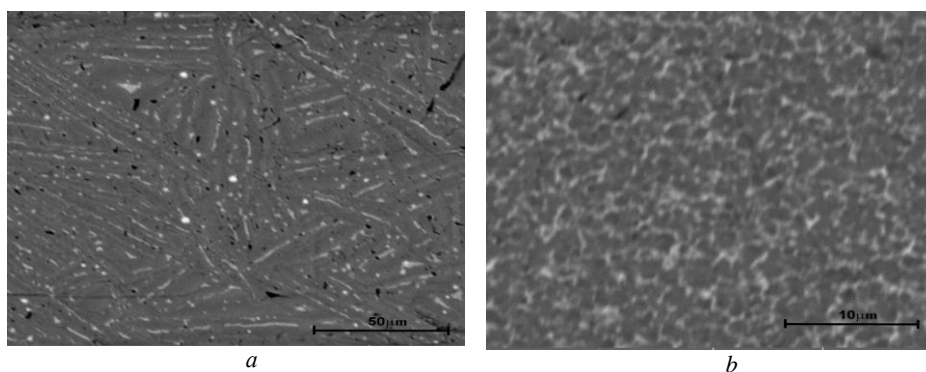


Рис. 5. Фотографії мікрошліфів та морфологія поверхні сплавів:

$\text{Er}_5\text{Zr}_{18}\text{Ni}_{77}$  (a) (сіра фаза  $\text{Er}_{4,9}\text{Zr}_{12,4}\text{Ni}_{82,7} - \text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}_5$ ; біла фаза  $\text{Er}_{7,4}\text{Zr}_{25,3}\text{Ni}_{67,3} - \text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  ( $0,12 \leq x \leq 0,24$ ); чорна фаза  $\text{Er}_{5,2}\text{Zr}_{18,6}\text{Ni}_{76,2} - \text{Zr}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ni}_7$ ;  $\text{Er}_{10}\text{Zr}_{50}\text{Ni}_{40}$  (b) (сіра фаза  $\text{ErZrNi} - \text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}$ ; біла фаза  $\text{Er}_{19,6}\text{Zr}_{47,7}\text{Ni}_{32,7} - \text{Zr}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ni}$ )

Fig. 5. SEM-images of the alloys:  $\text{Er}_5\text{Zr}_{18}\text{Ni}_{77}$  (a) (gray phase  $\text{Er}_{4,9}\text{Zr}_{12,4}\text{Ni}_{82,7} - \text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}_5$ ; white phase  $\text{Er}_{7,4}\text{Zr}_{25,3}\text{Ni}_{67,3} - \text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  ( $0,12 \leq x \leq 0,24$ ); black phase  $\text{Er}_{5,2}\text{Zr}_{18,6}\text{Ni}_{76,2} - \text{Zr}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ni}_7$ ;  $\text{Er}_{10}\text{Zr}_{50}\text{Ni}_{40}$  (b) (gray phase  $\text{ErZrNi} - \text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}$ ; white phase  $\text{Er}_{19,6}\text{Zr}_{47,7}\text{Ni}_{32,7} - \text{Zr}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ni}$ )

У потрійній системі Er–Zr–Ni виявлено одну тернарну сполуку  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  ( $0,12 \leq x \leq 0,24$ ), що є у двофазній рівновазі з твердим розчином  $\text{Er}_{0,98-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_2$  ( $0 \leq x \leq 9,5$ ) (СТ  $\text{TmNi}_2$ ).

Кристалічну структуру сполуки  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  ( $0,12 \leq x \leq 0,24$ ) уточнено методом порошку для зразка складу  $\text{Er}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{Ni}_2$ : структурний тип  $\text{MgCu}_2$  просторова група  $Fd-3m$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 6,987$  (5) Å,  $R_f = 0,0915$  для восьми незалежних відбиттів,  $I_o > 2\sigma(I_o)$ . Дифрактограму зразка складу  $\text{Er}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{Ni}_2$  показано на рис. 6, експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення кристалічної структури подано у таблиці 3, координати атомів та їхні ізотропні параметри зміщення наведено у табл. 4.

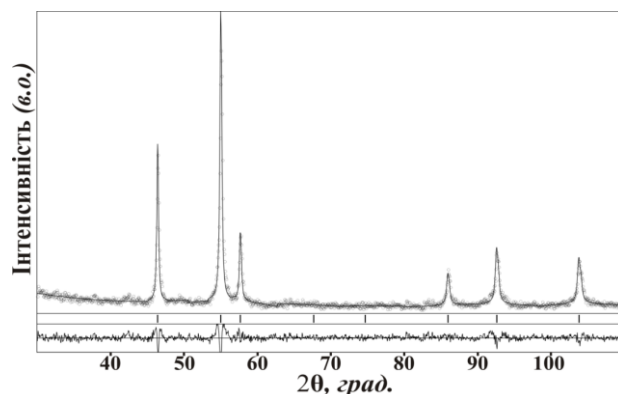


Рис. 6. Експериментальний (•), розрахунковий (–) та різницевий (внизу) рентгенівські дифракційні профілі сполуки  $\text{Er}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{Ni}_2$

Fig. 6. Experimental (•), calculated (–) and differential (bottom line) XRD profiles for  $\text{Er}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{Ni}_2$

Таблиця 3

Результати уточнення кристалічної структури  $\text{Er}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{Ni}_2$ 

Table 3

Crystal structure data and structure refinement for  $\text{Er}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{Ni}_2$ 

Уточнений склад	$\text{Er}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{Ni}_2$
Символ Пірсона, Z	cF24, 8
Просторова група	$Fd\bar{3}m$
Структурний тип	$\text{MgCu}_2$
Параметри комірки:	
$a$ , Å	6,971(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	338,7(3)
Обчислена густина, г/см <sup>3</sup>	8,547(4)
Коефіцієнт абсорбції, 1/см	29,225
Випромінювання і довжина хвилі, Å	$\text{FeK}\alpha$ , 1,93736
Межі $hkl$	$2 \leq h \leq 5; 0 \leq k \leq 4; 0 \leq l \leq 3$
Фактори розбіжності (%): $R_i; R_p$	0,031; 0,042

Таблиця 4

Координати атомів та їхні ізотропні параметри зміщення ( $B_{\text{ізо}}$ , Å<sup>2</sup>) для  $\text{Er}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{Ni}_2$ 

Table 4

Positional and isotropic displacement parameters ( $B_{\text{ізо}}$ , Å<sup>2</sup>) for  $\text{Er}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{Ni}_2$ 

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{ізо}}$
M	$8a$	0	0	0	0,98(4)
Ni	$16d$	5/8	5/8	5/8	1,2(1)

M = 0,17Er + 0,83Zr.

Сполука  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  характеризується невеликою областю гомогенності ( $0,12 \leq x \leq 0,24$ ;  $a = 6,959(6) - 6,983(1)$  Å). Фаза  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  є у рівновазі з твердим розчином  $\text{Er}_{0,98-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_2$  (структурний тип  $\text{TmNi}_2$ , просторова група  $F\bar{4}3m$  – надструктура до структурного типу  $\text{MgCu}_2$  з подвоєним періодом елементарної комірки та частковим заповненням атомами Er положення  $4(a)$  [23]). Кристалічні структури згаданого твердого розчину та тернарної сполуки належать до кубічних фаз Лавеса  $\text{TmNi}_2$  та  $\text{MgCu}_2$ , відповідно. Дифрактограму зразка складу  $\text{Er}_{0,39}\text{Zr}_{0,61}\text{Ni}_2$ , яка підтверджує існування двофазної області між  $\text{Er}_{0,98-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_2$  та  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$ , наведено на рис. 7.



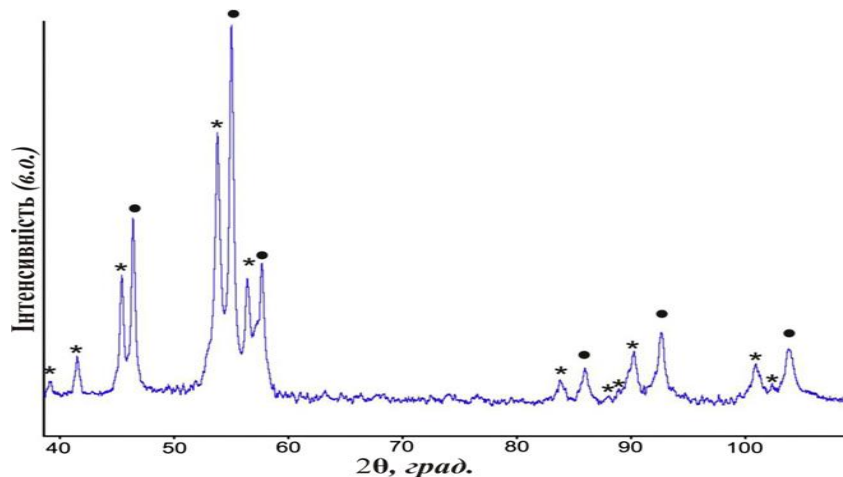


Рис. 7. Дифрактограма  $\text{Er}_{0,39}\text{Zr}_{0,61}\text{Ni}_2$ . Рефлекси від  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  ( $0,12 \leq x \leq 0,24$ ) (структура типу  $\text{MgCu}_2$ ) (●) і  $\text{Er}_{0,98-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_2$  (\*) (структура типу  $\text{TmNi}_2$ )  
 Fig. 7. XRD profile of  $\text{Er}_{0,39}\text{Zr}_{0,61}\text{Ni}_2$ . Reflections of  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  ( $0,12 \leq x \leq 0,24$ ) ( $\text{MgCu}_2$  structure type) (●) and  $\text{Er}_{0,98-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_2$  (\*) ( $\text{TmNi}_2$  structure type)

Сполука  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  ( $0,12 \leq x \leq 0,24$ ) є ізоструктурною до раніше дослідженої сполуки  $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  ( $0,12 \leq x \leq 0,20$ ) [6]. Аналогічно до фази  $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  вивчена тернарна сполука є у рівновазі з бінарною  $\text{Er}_{0,98}\text{Ni}_2$ . Цей факт засвідчує існування морфотропного ряду кубічних структур  $\text{MgCu}_2 \rightarrow \text{TmNi}_2$  – надструктура до структурного типу  $\text{MgCu}_2$  [23], виявленого раніше у працях [6, 11, 38, 39].

Дослідження властивостей сплаву  $\text{Er}_{0,12}\text{Zr}_{0,88}\text{Ni}_2$  [11] з області гомогенності сполуки  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  ( $0,12 \leq x \leq 0,24$ ) показали, що цей інтерметалід виявляє магнітні та електричні властивості, подібні до бінарної сполуки  $\text{Er}_{0,98}\text{Ni}_2$  [40, 41] та досліджених раніше фаз на основі  $\text{Er}_{0,98}\text{Ni}_2$ , легованих третім компонентом Y чи Fe [42]. Усі заміщені інтерметаліди аналогічно до  $\text{Er}_{0,98}\text{Ni}_2$  мають металічний тип провідності. Заміщення ербію цирконієм так само, як і заміщення Er/Y, практично не впливає на температуру феромагнітного впорядкування, тоді як заміщення Ni/Fe (5 ат. % Fe) суттєво підвищує температуру Кюрі  $T_C$  з 14 до 118 K [42].

#### 4. Висновки

1. Досліджено взаємодію компонентів у системі Er–Zr–Ni при 800 °C та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану в області Zr–Ni–ErNi.

2. Визначено існування твердих розчинів заміщення:  $\text{Er}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_{17}$  ( $0 \leq x \leq 0,16$  СТ  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ );  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_5$  ( $0 \leq x \leq 0,63$ ; СТ  $\text{CaCu}_5$ );  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ; СТ  $\text{PuNi}_4$ );  $\alpha\text{-Er}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ; СТ  $\text{Er}_2\text{Co}_7$ );  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,18$ ; СТ  $\text{PuNi}_3$ );  $\text{Er}_{0,98-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,34$ ; СТ  $\text{TmNi}_2$ );  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ; СТ  $\beta\text{-FeB}$ ),  $\text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}_5$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ; СТ  $\text{AuBe}_5$ );  $\text{Zr}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ni}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,14$ ; СТ  $\text{Zr}_2\text{Ni}_7$ );  $\text{Zr}_{7-x}\text{Er}_x\text{Ni}_{10}$  ( $0 \leq x \leq 0,18$ ; СТ  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ );  $\text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}$  ( $0 \leq x \leq 0,32$ ; СТ  $\text{CrB}$ ) та  $\text{Zr}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ni}$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ; СТ  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ).

3. Виявлено тернарну сполуку  $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  та методами X-променевого структурного аналізу вивчено її область гомогенності та кристалічну структуру:  $0,12 \leq x \leq 0,24$ , структурний тип  $\text{MgCu}_2$ , просторова група  $Fd\text{-}3m$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 6,971(5)$  Å, ( $R_f = 0,031$  для восьми незалежних відбиттів,  $I_o > 2\sigma(I_o)$ ) для  $\text{Er}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{Ni}_2$ ). Доведено, що ця сполука

є у рівновазі із твердим розчином  $\text{Er}_{0,98-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_2$  (структурний тип  $\text{TmNi}_2$ , просторова група  $F-43m$  – надструктура до структурного типу  $\text{MgCu}_2$  з подвоєним періодом кубічної елементарної комірки та частковим заповненням атомами Er положення  $4(a)$  [23]).

4. З'ясовано існування у потрібній системі на квазібінарному перетині “ $\text{ZrNi}_2$ ”– $\text{Er}_{0,98}\text{Ni}_2$  морфотропного ряду кубічних структур  $\text{MgCu}_2 \rightarrow \text{TmNi}_2$ , виявленого раніше у працях [52, 54, 55].

Автори вдячні молодшим науковим співробітникам О. В. Мацелко та В. М. Кордану (Центр колективного користування науковим обладнанням “Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук”) за проведені елементарний аналіз зразків.

1. *Wiesinger G., Hilscher G.* Magnetism of Hydrides, in: K-H-J Buschow (Ed.), Handbook on Magnetic Materials Vol. 17. Elsevier B. V., 2007. Ch 5. P. 293–456.
2. *Yvon K., Fischer P.* Crystal and Magnetic Structures of Ternary Metal Hydrides: A Comprehensive Review, in: Topics in Applied Physics, Vol. 63. Hydrogen in Intermetallic Compounds I. Electronic, Thermodynamic and Crystallographic Properties, Preparation, Springer–Verlag, Berlin, 1988. P. 87–138.
3. *Jingqi L., Ke G.* The isothermal section of the phase diagram of the La–Ni–Ti ternary system at 673 K // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 312. P. 121–123.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01072-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01072-0)
4. *Zuang Y., Luo Y., He W.* The 773 K isothermal section of the phase diagram of ternary Ni–Ti–Y system // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 298. P. 135–137.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00573-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00573-3)
5. *Liu Z., Jin Z., Xia C.* 873 K Isothermal section of phase diagram for Y–Fe–Ti ternary system // Scripta Mat. 1997. Vol. 37. P. 1129–1134.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(97\)00234-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00234-0)
6. *Babizhetskyy V., Myakush O., Simon A., Kotur B.* X-ray investigation of the Y–Zr–Ni system at 870 K // Intermetallics. 2013. Vol. 38. P. 44–48.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.02.017>
7. *Kotur B., Myakush O., Zavaliiy I.* The Er–{Fe, Co}–{Ti, V} systems and hydrogenation properties of the  $\text{ErFe}_{2-x}\text{M}_x$  (M=Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo) alloys // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 442. P. 17–21.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.126>
8. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Myakush O., Koval'chuck I., Riabov A., Kotur B.* Phase equilibria and hydrogenation properties of the Ho–Hf–Fe alloys // Phys.-Chem. Mechan. Mater. 2011. No. 6. P. 94–100.
9. *Lukyanova A., Levytskyy V., Myakush O., Babizhetskyy V., Kotur B.* Interaction of the components in Ho–Hf–Fe system and hydrogen-storage ability of the solid solution alloys  $\text{Ho}_{2-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.51$ ) // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2012. Iss. 53. P. 28–35.
10. *Zinkevich M., Mattern N., Bacher I.* Experimental and thermodynamic assessment of the Fe–Gd–Zr system // Z. Metallkd. 2002. Bd. 93. S. 186–198.  
DOI: <https://doi.org/10.3139/146.020186>
11. *Babizhetskyy V., Myakush O., Levytskyy V., Köhler J., Simon F., Michor H., Kotur B.* Homogeneity ranges and physical properties of ternary Laves phases  $\text{R}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$  (R=Gd-Lu) // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 661. P. 490–494.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.136>

12. *Al-Omari I., Aich S.* Magnetic and structural studies of  $GdFe_{2-x}Hf_x$  alloys // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 375. P. 31–33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.029>
13. *Koval'chuck I., Riabov A., Myakush O., Myronenko P., Kotur B.* Hydrogenation of pseudo-binary  $Ho_{1-x}M_xFe_2$  compound ( $M = Zr, Hf; 0 < x < 0.2$ ) // *Coll. Abstr. Int. Symp. "Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications"*. Moscow; Russia, 2010. P.180.
14. *Kobayashi K., Kanematsu K.* Magnetic properties and crystal structure of Laves phase  $(Y_xZr_{1-x})Fe_2$  and their hydrides // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1986. Vol. 55. P. 1336–1340. DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.55.1336>
15. *Kesavan T.R., Ramaprabhu S., Rama Rao K.V.S., Das T.P.* Hydrogen absorption and kinetic studies in  $Zr_{0.2}Ho_{0.8}Fe_2$  // *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 244. P. 164–169. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02413-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02413-9)
16. *Burzo E., Teteanu R.* Magnetic properties of  $(Y_{1-x}Zr_x)Co_3$  compounds // *Solid State Comm.* 1993. Vol. 86. P. 493–496. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90095-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90095-5)
17. *Kobayashi K., Kanematsu K.* Magnetic properties of  $PuNi_3$  type intermetallic compounds  $Y_xZr_{1-x}Co_{2.9}$  and their hydrides // *J. Magn. Mater.* 1987. Vol. 70. P.271–272. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90435-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90435-5)
18. *Burnasheva V., Tarasov B.* The Influence of the partial replacement of Nickel or Yttrium by other metals on the absorption of Hydrogen by the compound  $YNi_3$  // *Rus. J. Inorg. Chem.* 1984. Vol. 29. P. 651–655.
19. *Fujii H., Wallace W.* Magnetic characteristics of hexagonal  $Sm_{2-x}R_xCo_{16.4}Zr_{0.6}$  // *J. Magn. Mater.* 1985. Vol. 50. P. 64–68. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(85\)90088-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(85)90088-5)
20. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase diagrams for Binary Alloys. Materials Park, OH: American Society for Metals, 2000. 828 p.
21. *Buschow K.* Crystal structures, magnetic properties and phase relations of erbium – nickel intermetallic compounds // *Less-Common Met.* 1968. Vol. 16. P. 45–53. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(68\)90155-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(68)90155-0)
22. *Moreau J., Paccard D., Gignoux D.* The crystal structure of  $Er_3Ni_2$  // *Acta Crystallogr.* 1974. Vol. 30. P. 2122–2126. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740874006583>
23. *Latroche M., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A.* Structural instability in  $R_{1-x}Ni_2$  compounds and their hydrides ( $R=Y$ , rare earth) // *Z. Phys. Chem.* 1993. Vol. 179. P.261–268. DOI: [https://doi.org/10.1524/zpch.1993.179.Part\\_1\\_2.261](https://doi.org/10.1524/zpch.1993.179.Part_1_2.261)
24. *Virckar A., Raman A.* Crystal structures of  $AB_3$  and  $A_2B_7$  rare earth – nickel phases // *J. Less-Common Met.* 1969. Vol. 18, P. 59–66. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90120-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90120-9)
25. *Buschow K. H. J., van der Goot A.* The crystal structure of rare-earth nickel compounds of the type  $Y_2Ni_7$  // *J. Less-Common Met.* 1970. Vol. 22. P. 419–428. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(70\)90129-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(70)90129-3)
26. *Pop I., Andreucut M., Burda I., Crisan V.* Structural and magnetic properties of the intermetallic compounds  $Er_2Ni_{17}$  and  $Er_2Al_{17}$  // *J. Mater. Lett.* 1992. Vol. 15. P. 171–174. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(92\)90139-B](https://doi.org/10.1016/0167-577X(92)90139-B)
27. *Dwight A.* Factors Controlling the Occurrence of Laves Phases and  $AB_5$  Compounds Among Transition Elements. *Trans. Am. Soc. Met.* 1961. Vol. 53. P. 479–500.

28. *Barrick J., James W.* Crystal Structure of  $\text{ErNi}_4$  // *Acta Crystallogr.* 1975. Vol. 31A. P.96–100.
29. *Klepp K., Parthe E.* Phase relationship of ternary rare earth-transition metal alloys with CrB and FeB structures or stacking variants // *J. Less-Common Met.* 1982. Vol. 85. P.181–194. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90069-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90069-8)
30. *Gignoux D., Lemaire R., Paccard D.* Etude des structures magnetiques composees  $\text{Er}_3\text{Co}$  et  $\text{Er}_3\text{Ni}$  par diffraction neutronique // *Solid State Comm.* 1970. Vol. 8. P. 391–399. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(67\)90125-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(67)90125-1)
31. *Forey P., Glimois J. L., Feron J. L.* Etude structurale des alliages ternaires  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Zr}$  // *J. Less-Common Met.* 1986. Vol. 124. P. 21–27. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90473-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90473-X)
32. *Eshelman F., Smith J.* The structure of  $\text{Zr}_2\text{Ni}_7$  // *Acta Crystallogr.* 1972. Vol.28. DOI: P.1594–1600. <https://doi.org/10.1107/S0567740872004649>
33. *Bsenko L.* The Hf–Ni and Zr–Ni systems in the region at 65–80% Ni // *J. Less-Common Met.* 1979. Vol. 63. P. 171–179. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90241-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90241-8)
34. *Janbert M., R. Cerný R., Yvon K., Latroche M., Percheron-Guéganet A.*  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ : Space group revision for stoichiometric phase // *Acta Crystallogr. C.* 1997. Vol. 53. P. 1536–1538. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270197007142>
35. *Kirckpatrick M., Bailey D., Smith J.* The structures of  $\text{Zr}_2\text{Ni}$ ,  $\text{ZrNi}$  and their hafnium analogues // *Acta Crystallogr.* 1962. Vol. 15. P. 252–255. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X62000602>
36. *Ghosh G.* Thermodynamics and kinetics of stable and metastable phases in the Ni–Zr system // *J. Mater. Res.* 1994. Vol. 9. P. 598–616. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.0598>
37. *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>
38. *Kotur B., Myakush O., Michor H., Bauer E.* Influence of doping elements (Y and Fe) on crystal structure and electrical resistivity of the  $\text{RNi}_2$  (R=Gd, Er) compounds // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 499. P. 135–139. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.187>
39. *Myakush O., Babizhetskyy V., Myronenko P., Michor H., Bauer E., Kotur B.* Influence of doping elements (Cu and Fe) on the crystal structure and electrical resistivity of  $\text{YNi}_3$  and  $\text{Y}_{0.95}\text{Ni}_2$  // *J. Chem. Met. Alloys.* 2011. Vol. 4. P. 152–159.
40. *Gratz E., Bauer E., Nowotny H.* Transport properties in rare earth intermetallics // *J. Magn. Mater.* 1987. Vol. 70. P. 118–125. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(82\)90238-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(82)90238-4)
41. *Michor H., Kotur B., Myakush O., Hilscher G.* Influence of doping elements (Y, Fe, V) on magnetic properties of  $\text{RM}_2$  (R= Gd, Er; M= Fe, Co, Ni) Laves phases and their hydrides // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011. Vol. 289. 012018. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/289/1/012018>
42. *Kotur B., Myakush O., Michor H., Bauer E.* Influence of doping elements (Y and Fe) on crystal structure and electrical resistivity of the  $\text{RNi}_2$  (R=Gd, Er) compounds // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 499. P. 135–139. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.187>

## PHASE EQUILIBRIA IN Er–Zr–Ni SYSTEM AT 800 °C IN ErNi–Zr–Ni REGION

V. Babizhetskyy<sup>1</sup>, V. Levytskyi<sup>1</sup>, O. Myakush<sup>2\*</sup>, B. Kotur<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,  
Chuprynky Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine  
e-mail: oksmyakush@gmail.com.ua

The isothermal section of the Er–Zr–Ni phase diagram in the ErNi–Zr–Ni region at 800 °C has been studied by means of X-ray phase and structural analyzes and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The mutual solubility of the components Er, Zr and Ni at 800 °C is insignificant: Zr dissolves up to 3 at. % Er and practically does not dissolve Ni; Ni practically does not dissolve Er and Zr; Er dissolves up to 13 at. % Zr and practically does not dissolve Ni.

The existence of the binary compounds Er<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>, ErNi<sub>5</sub>, ErNi<sub>4</sub>, α-Er<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, ErNi<sub>3</sub>, Er<sub>0,98</sub>Ni<sub>2</sub>, ErNi, ZrNi<sub>5</sub>, Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, ZrNi<sub>3</sub>, Zr<sub>8</sub>Ni<sub>21</sub>, Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>, ZrNi and Zr<sub>2</sub>Ni has been confirmed in ErNi–Zr–Ni region. The following solid solutions of substitution based on the binary Er–Ni and Zr–Ni compounds were detected: Er<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>17</sub> (0 ≤ x ≤ 0,16; str. type Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>); Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub> (0 ≤ x ≤ 0,63; str. type CaCu<sub>5</sub>); Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0,30; str. type PuNi<sub>4</sub>); α-Er<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>7</sub> (0 ≤ x ≤ 0,05; str. type Er<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>); Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0,18; str. type PuNi<sub>3</sub>); Er<sub>0,98-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0,34; str. type TmNi<sub>2</sub>); Er<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni (0 ≤ x ≤ 0,5; str. type), Zr<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub> (0 ≤ x ≤ 0,30; str. type AuBes); Zr<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ni<sub>7</sub> (0 ≤ x ≤ 0,14; str. type Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>); Zr<sub>7-x</sub>Er<sub>x</sub>Ni<sub>10</sub> (0 ≤ x ≤ 0,18; str. type Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>); Zr<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>Ni (0 ≤ x ≤ 0,32; str. type CrB); та Zr<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ni (0 ≤ x ≤ 0,30; str. type Al<sub>2</sub>Cu). Other binary compounds don't dissolve any significant amount of the third component.

One ternary compound Er<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>Ni<sub>2</sub> (0,12 ≤ x ≤ 0,24) with the narrow homogeneity range at 800 °C occurs in the system. It crystallizes in the cubic MgCu<sub>2</sub> type of structure. It's crystal structure has been refined for Er<sub>0,17</sub>Zr<sub>0,83</sub>Ni<sub>2</sub> composition using powder X-ray diffraction data: MgCu<sub>2</sub> str. type, *Fd*-3*m* space group, *Z* = 8, *a* = 6,987 (5) Å, *R*<sub>1</sub> = 0,0915 for 8 independent reflections, *I*<sub>0</sub> > 2σ(*I*<sub>0</sub>). The ternary compound Er<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>Ni<sub>2</sub> (0,12 ≤ x ≤ 0,24) coexists with the solid solution Er<sub>0,98-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 9,5) (CT TmNi<sub>2</sub>).

The morphotropic row of cubic Laves phases MgCu<sub>2</sub> → TmNi<sub>2</sub> – a defect superstructure of the MgCu<sub>2</sub> type with doubled *a*-lattice parameter has been defined along the pseudo-binary “ZrNi<sub>2</sub>”–Er<sub>0,98</sub>Ni<sub>2</sub> cross section.

*Keywords:* ternary system, phase equilibria, intermetallic compounds, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2020  
Прийнята до друку 18.05.2021