

УДК 548.736.5

СИСТЕМА ErNiAl–ZrNiAl ПРИ 600 °С І ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА-ВИСОКОТИСКОВА МОДИФІКАЦІЯ СПОЛУКИ ErNiAl

Ю. Садова, С. Пукас*, Р. Гладішевський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: svitlana.pukas@lnu.edu.ua*

Синтезовано серію зразків на перетині ErNiAl–ZrNiAl сплавленням в електродуговій печі та гомогенізовано їх при 600 °С або 1400 °С / 8 ГПа. Для зразків проведено рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи на основі порошкової дифракції. Встановлено існування двох обмежених твердих розчинів: $Er_{1-0,79(4)}Zr_{0,21(4)}NiAl$ та $Zr_{1-0,77(3)}Er_{0,23(3)}NiAl$; максимальна розчинність Zr в ErNiAl становить 7 ат. %, тоді як Er у ZrNiAl – 8 ат. %. Виявлено, що високотемпературний–високотисковий відпал трикомпонентного (ErNiAl) та чотирикомпонентного ($Er_2ZrNi_3Al_3$) зразків приводить до утворення високотемпературної–високотискової модифікації сполуки ErNiAl зі структурою типу $MgZn_2$; у зразку $Er_2ZrNi_3Al_3$ ця модифікація характеризується невеликою розчинністю Zr ($Er_{0,91(3)}Zr_{0,09(3)}NiAl$).

Структура сполуки ErNiAl (структурний тип $MgZn_2$) належить до родини структур фаз Лавеса, а структури твердих розчинів $Er_{1-x}Zr_xNiAl$ та $Zr_{1-x}Er_xNiAl$ (структурний тип ZrNiAl) належать до класу структур із тригонально-призматичним оточенням атомів меншого розміру (Ni). Структури досліджених сполук містять подібні сітки атомів, зокрема сітки з трикутників і п'ятикутників. Вони характеризуються високим коефіцієнтом щільності упаковки (заповнення простору), який сягає 82 %.

Ключові слова: алюмінід, рентгенівський метод порошку, твердий розчин, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.046>

1. Вступ

Інтенсивний розвиток науки і техніки потребує постійного вдосконалення існуючих і створення нових матеріалів з комплексом властивостей, які б відповідали вимогам сучасних технологій. Існує багато галузей виробництва, де метали, сплави та інтерметалічні сполуки є незамінними. Фізико-хімічною основою для розробки нових металічних матеріалів є побудова діаграм стану, які відображають взаємодію компонентів у системах. Тому актуальним завданням є вивчення фазових рівноваг у системах, визначення кристалічної структури сполук, які в них утворюються, та дослідження їхніх властивостей. Невичерпним джерелом для створення функціональних матеріалів є рідкісно-земельні метали та сполуки на їхній основі, які характеризуються магнітними, надпровідними, напівпровідниковими властивостями. Подвійні та потрійні системи, що містять рідкісноземельні елементи, *d*-елементи Zr та Ni і *p*-елемент Al, добре вивчені.

Вони характеризуються утворенням великої кількості сполук. Інтерес представляють і чотириккомпонентні системи, зокрема R–Zr–Ni–Al, систематичне вивчення яких не проводилося. Для дослідження ми обрали систему з Er.

Взаємодія компонентів у шести подвійних системах (Er–Zr, Er–Ni, Er–Al, Zr–Ni, Zr–Al та Ni–Al), що обмежують досліджувану чотириккомпонентну систему Er–Zr–Ni–Al, є різною [1]. Сполуки систем Er–Al (5 сполук), Er–Ni (11 сполук), Zr–Al (10 сполук) та п'ять із 8 сполук системи Zr–Ni мають точковий склад; сполуки $ZrNi_5$, $ZrNi_3$ rt, Zr_7Ni_{10} та усі сполуки системи Ni–Al (за винятком сполуки $NiAl_3$) характеризуються областями гомогенності; у системі Er–Zr сполук немає.

Відрізняється також взаємодія компонентів у потрійних системах Er–Ni–Al та Zr–Ni–Al. У системі Er–Ni–Al при 800 °C в області 0–33,3 ат. % Er існує більше сполук (10) [2], ніж у системі Zr–Ni–Al при 800 °C у повному концентраційному інтервалі (6) [3]. У системі Er–Ni–Al існують два тверді розчини на основі бінарних сполук $ErAl_2$ та $ErNi_5$, а в системі Zr–Ni–Al твердих розчинів на основі бінарних сполук немає. Тернарні сполуки у цих системах описуються точковими складами, за винятком двох сполук, $ErNi_{2,2,4}Al_{3,2,6}$ та $ZrNi_{0,2-0,5}Al_{1,8-1,5}$, проте часто з неупорядкованим розміщенням атомів (у структурі кристалографічні положення зайняті статистичними сумішами атомів Al та Ni) [4].

Незважаючи на те, що взаємодія компонентів у подвійних і потрійних системах, що обмежують чотириккомпонентну систему Er–Zr–Ni–Al, є достатньо відмінною, можна простежувати й деяку аналогію. Зокрема, кристалічні структури сполук, що містять 33,3 ат. % Er чи Zr (табл. 1), а саме бінарних сполук $ErAl_2$, $ErNi_2$ rt та $ZrNi_2$ ht, твердого розчину Ni у бінарній сполуці $ErAl_2$ ($ErNi_{0,0,45}Al_{2-1,55}$) та тернарної сполуки $ZrNi_{0,2-0,5}Al_{1,8-1,5}$, належать до кубічного структурного типу $MgCu_2$ [13]. Кристалічні структури сполук $ErNiAl$ та $ZrNiAl$ також відповідають одному структурному типу – гексагональному $ZrNiAl$ [12]. Для сполуки $ErNiAl$ відомо про існування високотемпературної–високотискової модифікації (1 450–1 500 °C, 7,7 ГПа), кристалічна структура якої належить до гексагонального типу $MgZn_2$ [14] і до цього ж типу належить структура сполуки $ZrAl_2$.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук із вмістом 33,3 ат. % Er чи Zr, що утворюються у подвійних і потрійних системах, які обмежують чотириккомпонентну систему Er–Zr–Ni–Al [4]

Table 1

Crystallographic parameters of compounds with 33.3 at. % Er or Zr in the binary and ternary systems that border the quaternary system Er–Zr–Ni–Al [4]

| Сполука | Структурний тип | Символ Пірсона | Просторова група | Параметри комірки, нм | | Літ. |
|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------------|---------|------|
| | | | | a | c | |
| $ErAl_2$ | $MgCu_2$ | <i>cF24</i> | <i>Fd-3m</i> | 0,7793 | – | [5] |
| $ErNi_2$ rt | $MgCu_2$ | <i>cF24</i> | <i>Fd-3m</i> | 0,71175 | – | [6] |
| $ZrAl_2$ | $MgZn_2$ | <i>hP12</i> | <i>P63/mmc</i> | 0,5281 | 0,8742 | [7] |
| $ZrNi_2$ ht | $MgCu_2$ | <i>cF24</i> | <i>Fd-3m</i> | 0,6925 | – | [8] |
| $ErNi_{0,0,45}Al_{2-1,55}$ | $MgCu_2$ | <i>cF24</i> | <i>Fd-3m</i> | 0,7801- 0,7702 | – | [2] |
| $ErNiAl$ | $ZrNiAl$ | <i>hP9</i> | <i>P-62m</i> | 0,6970 | 0,38003 | [9] |
| $ErNiAl$ hp | $MgZn_2$ | <i>hP12</i> | <i>P63/mmc</i> | 0,5312 | 0,8548 | [10] |
| $ZrNi_{0,2-0,5}Al_{1,8-1,5}$ | $MgCu_2$ | <i>cF24</i> | <i>Fd-3m</i> | 0,7464- 0,7343 | – | [11] |
| $ZrNiAl$ | $ZrNiAl$ | <i>hP9</i> | <i>P-62m</i> | 0,6906 | 0,3464 | [12] |

Ізоструктурність бінарних і тернарних сполук систем, що обмежують чотириккомпонентну систему Er–Zr–Ni–Al, може проявитися і в тетрарних фазах цієї системи. Присутність двох елементів, атоми яких мають малий розмір (атоми Al та Ni), але різну електронну будову, та двох елементів, атоми яких мають більший розмір (атоми Er та Zr), але також різну електронну будову, може привести до утворення тетрарних фаз, або принаймні твердих розчинів на основі тернарних сполук.

Мета нашої праці – дослідження взаємодії компонентів у системі Er–Zr–Ni–Al, зокрема вивчення перетину ErNiAl–ZrNiAl при 600 °С.

2. Матеріали та методика експерименту

Для проведення дослідження синтезовано чимало зразків на перетині ErNiAl–ZrNiAl сплавленням чистих металів (вміст основного компонента: Er ≥ 99,83 мас. %, Zr ≥ 99,9 мас. %, Ni ≥ 99,99 мас. % та Al ≥ 99,998 мас. %) в атмосфері аргону на водоохолоджуваному мідному поді електродугової печі, оснащеної вольфрамовим електродом. Для очищення аргону як гетер використано пористий титан. Після сплавлення зразки перевірено на втрату маси, яка не перевищувала 1 %. Сплави гомогенізовано у вакуумованих кварцових ампулах при 600 °С протягом одного місяця, після чого загартовано у холодній воді.

Крім того, два зразки відпалено за температури 1 400 °С та тиску 8 ГПа в апаратах високого тиску в Лабораторії високотискового спікання Інституту фізики високих тисків Польської академії наук. Масиви дифракційних даних від полікристалічних зразків отримано на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu K α_1). Уточнення кристалічної структури виконано методом Рітвельда з використанням програми DBWS [15]. Для графічного зображення структури та координаційних многогранників атомів використано програму ATOMS [16].

3. Результати досліджень та їх обговорення

На основі рентгенівського фазового аналізу зразків із вмістом 33,3 ат. % Al, відпалених при 600 °С, визначено, що трикомпонентні зразки ErNiAl та ZrNiAl є однофазними та містять сполуки зі структурою типу ZrNiAl, а чотириккомпонентні зразки є двофазними і структура обох фаз також належить до гексагонального типу ZrNiAl. З'ясовано, що ці фази є обмеженими твердими розчинами Zr та Er в ErNiAl та ZrNiAl, відповідно. Склади статистичних сумішей атомів Er та Zr уточнено, отже, тверді розчини описано формулами Er_{1-0,79(4)}Zr_{0-0,21(4)}NiAl та Zr_{1-0,77(3)}Er_{0-0,23(3)}NiAl. При 600 °С максимальна розчинність Zr у ErNiAl становить 7 ат. %, тоді як Er у ZrNiAl – 8 ат. %. Параметри елементарних комірок індивідуальних фаз подано у табл. 2.

Розчинність четвертого компонента (Zr та Er) у тернарних сполуках ErNiAl та ZrNiAl добре відображає зміна параметра елементарної комірки в межах цих твердих розчинів. Під час заміщення частини атомів Er на атоми Zr параметри комірки зменшуються від $a = 0,69736(1)$, $c = 0,37987(1)$ нм (зразок ErNiAl) до $a = 0,69714(4)$, $c = 0,36579(3)$ нм (зразок Er₂ZrNi₃Al₃, фаза Er_{0,79(4)}Zr_{0,21(4)}NiAl з максимальним вмістом Zr), тоді як під час заміщення частини атомів Zr на атоми Er параметри комірки збільшуються від $a = 0,69119(1)$, $c = 0,34689(1)$ нм (зразок ZrNiAl) до $a = 0,69524(2)$, $c = 0,35082(1)$ нм (зразок ErZr₂Ni₃Al₃, фаза Zr_{0,77(3)}Er_{0,23(3)}NiAl з максимальним вмістом Er), що узгоджується з радіусами атомів Er ($r = 0,176$ нм) та Zr ($r = 0,160$ нм) [17].

Таблиця 2

Фазовий склад досліджених сплавів системи Er–Zr–Ni–Al

Table 2

Phase compositions of the alloys investigated in the system Er–Zr–Ni–Al

| № з.п. | Зразок | Склад та вміст (мас. %) фази, структурний тип, параметри комірки (нм) | | |
|--------|--|---|---|---|
| 1 | ErNiAl (600 °C) | ErNiAl (100), CT ZrNiAl, $a = 0,69736(1)$, $c = 0,37987(1)$ | – | – |
| | ErNiAl (1400 °C, 8 ГПа) | ErNiAl (70(2)), CT ZrNiAl, $a = 0,69742(3)$, $c = 0,37965(2)$ | – | ErNiAl (30(2)), CT MgZn ₂ , $a = 0,53251(3)$, $c = 0,85412(6)$ |
| 2 | Er ₂ ZrNi ₃ Al ₃ (600 °C) | Er _{0,79(4)} Zr _{0,21(4)} NiAl (62(2)), CT ZrNiAl, $a = 0,69714(4)$, $c = 0,36579(3)$ | Zr _{0,77} Er _{0,23} NiAl (38(3)), CT ZrNiAl, $a = 0,69904(5)$, $c = 0,36831(3)$ | – |
| | Er ₂ ZrNi ₃ Al ₃ (1400 °C, 8 ГПа) | ErNiAl (16(1)), CT ZrNiAl, $a = 0,69796(6)$, $c = 0,37934(5)$ | Zr _{0,77} Er _{0,23} NiAl (62(1)), CT ZrNiAl, $a = 0,69873(2)$, $c = 0,36550(2)$ | Er _{0,91(3)} Zr _{0,09(3)} NiAl (22(1)), CT MgZn ₂ , $a = 0,52427(3)$, $c = 0,84329(7)$ |
| 3 | ErZrNi ₂ Al ₂ (600 °C) | Er _{0,79} Zr _{0,21} NiAl (56(2)), CT ZrNiAl, $a = 0,69685(4)$, $c = 0,35984(2)$ | Zr _{0,77} Er _{0,23} NiAl (44(2)), CT ZrNiAl, $a = 0,69689(4)$, $c = 0,35404(3)$ | – |
| 4 | ErZr ₂ Ni ₃ Al ₃ (600 °C) | Er _{0,79} Zr _{0,21} NiAl (39(1)), CT ZrNiAl, $a = 0,69620(2)$, $c = 0,35525(2)$ | Zr _{0,77(3)} Er _{0,23(3)} NiAl (61(1)), CT ZrNiAl, $a = 0,69524(2)$, $c = 0,35082(1)$ | – |
| 5 | ZrNiAl (600 °C) | – | ZrNiAl (100), CT ZrNiAl, $a = 0,69119(1)$, $c = 0,34689(1)$ | – |

Уточнення кристалічної структури твердих розчинів Er_{1-0,79}Zr_{0-0,21}NiAl та Zr_{1-0,77}Er_{0-0,23}NiAl виконано методом Рітвельда на основі рентгенівських порошкових дифракційних даних від зразка ErZrNi₂Al₂, дифрактограму якого зображено на рис. 1. З цього рисунку бачимо рівновагу між двома фазами з однаковою структурою (подвоєння піків). Неперервного твердого розчину між двома фазами при 600 °C немає.

У структурі типу ZrNiAl атоми Zr та Al займають по одному кристалографічному положенню – 3f (атоми Zr) та 3g (атоми Al), тоді як атоми Ni – два, 1a та 2d, просторової групи P-62m. У випадку твердих розчинів Er_{1-0,79}Zr_{0-0,21}NiAl та Zr_{1-0,77}Er_{0-0,23}NiAl у положенні 3f знаходиться статистична суміш атомів Er та Zr. У табл. 3 наведено результати уточнення структури індивідуальних фаз у зразку ErZrNi₂Al₂, а в табл. 4 – координати і параметри зміщення атомів у структурі твердих розчинів.

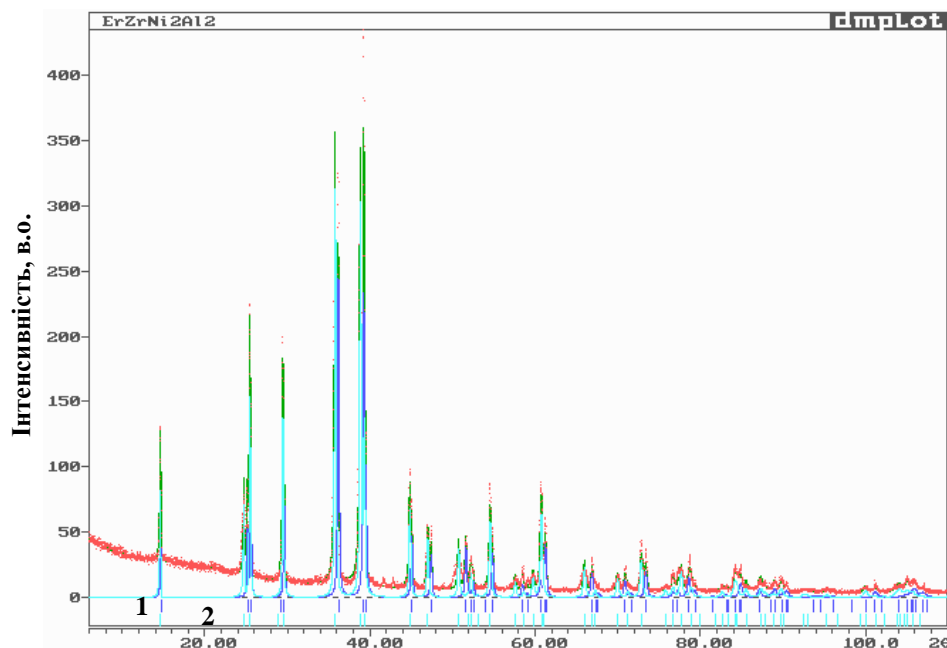


Рис. 1. Спостережувана (точки) та розрахована (лінія) дифрактограми зразка $\text{ErZrNi}_2\text{Al}_2$, відпаленого при $600\text{ }^\circ\text{C}$; штрихи вказують положення піків фаз $\text{Er}_{0.79}\text{Zr}_{0.21}\text{NiAl}$ (1) та $\text{Zr}_{0.77}\text{Er}_{0.23}\text{NiAl}$ (2)

Fig. 1. Observed (dots) and calculated (line) X-ray powder diffraction patterns for the sample $\text{ErZrNi}_2\text{Al}_2$ annealed at $600\text{ }^\circ\text{C}$; bars indicate peak positions of $\text{Er}_{0.79}\text{Zr}_{0.21}\text{NiAl}$ (1) and $\text{Zr}_{0.77}\text{Er}_{0.23}\text{NiAl}$ (2)

На основі рентгенофазового аналізу зразків, ErNiAl та $\text{Er}_2\text{ZrNi}_3\text{Al}_3$, відпалених при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ та 8 ГПа , з'ясовано, що в них, крім фаз зі структурою типу ZrNiAl , присутня ще фаза зі структурою типу MgZn_2 (див. табл. 2). На рис. 2 зображено дифрактограми сплаву ErNiAl , відпаленого при 600 і $1400\text{ }^\circ\text{C}$ та 8 ГПа . Ймовірно, що за високотемпературного-високотискового відпалі у зразку ErNiAl розпочався фазовий перехід із низькотемпературної модифікації (сполука зі структурою типу ZrNiAl) до високотемпературної-високотискової модифікації (сполука зі структурою типу MgZn_2), але не завершився, тому співіснують дві модифікації сполуки ErNiAl . Подібна ситуація характерна і для чотирикомпонентного зразка $\text{Er}_2\text{ZrNi}_3\text{Al}_3$: у ньому також присутня тернарна сполука ErNiAl зі структурою типу ZrNiAl , тетрарна фаза $\text{Er}_{0.91(3)}\text{Zr}_{0.09(3)}\text{NiAl}$ зі структурою типу MgZn_2 , а також фаза $\text{Zr}_{0.77}\text{Er}_{0.23}\text{NiAl}$ (з області існування твердого розчину $\text{Zr}_{1-0.77}\text{Er}_{0-0.23}\text{NiAl}$) зі структурою типу ZrNiAl (рис. 3). Результати уточнення структури індивідуальних фаз у зразку ErNiAl при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ та 8 ГПа подано в табл. 5, координати і параметри зміщення атомів у структурі низькотемпературної модифікації та високотемпературної-високотискової модифікації тернарної сполуки ErNiAl – в табл. 6 та 7, відповідно.

Стосовно деталей уточнення кристалічної структури фаз у зразках за різних режимів відпалу, то за високотемпературного–високотискового відпалу параметр ширини піків на половині висоти у ~3,5 раза більший стосовно його величини при 600 °С та атмосферному тиску.

Таблиця 3

Результати уточнення індивідуальних фаз сплаву ErZrNi₂Al₂, відпаленого при 600 °С (проміння Cu Kα₁)

Table 3

Results of the structural refinement of the individual phases of the alloy ErZrNi₂Al₂ annealed at 600 °C (Cu Kα₁ radiation)

| Фаза | Er _{0,79} Zr _{0,21} NiAl | Zr _{0,77} Er _{0,23} NiAl |
|--|--|--|
| Вміст, мас. % | 56(2) | 44(2) |
| Структурний тип | | ZrNiAl |
| Символ Пірсона | | <i>hP9</i> |
| Просторова група | | <i>P-62m</i> |
| Параметри комірки <i>a</i> , нм | 0,69685(4) | 0,69689(4) |
| <i>c</i> , нм | 0,35984(2) | 0,35404(3) |
| Об'єм комірки <i>V</i> , нм ³ | 0,15281(2) | 0,14890(2) |
| Кількість формульних одиниць <i>Z</i> | | 3 |
| Густина <i>D_x</i> , г см ⁻³ | 7,077 | 6,582 |
| Фактор шкали <i>SF</i> | 0,803(1)·10 ⁻⁴ | 0,742(2)·10 ⁻⁴ |
| Кількість відбить | | 60 |
| Фактор достовірності <i>R_w</i> | 0,0822 | 0,0622 |
| Нульове значення <i>2θ</i> , ° | | -0,044(3) |
| Параметри ширини піків <i>U</i> , <i>V</i> , <i>W</i> | 0,260(8), | -0,023(4), 0,017(1) |
| Параметр змішування <i>η</i> | | 0,751(8) |
| Параметр асиметрії піків <i>S_M</i> | | -0,283(7) |
| Кількість уточнених параметрів | | 24 |
| Фактори достовірності <i>R_p</i> , <i>R_{wp}</i> | | 0,0733, 0,0987 |
| Фактор добротності <i>S</i> | | 0,84 |

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення положень у структурах Er_{0,79}Zr_{0,21}NiAl (¹) та Zr_{0,77}Er_{0,23}NiAl (²) при 600° С

Table 4

Atom coordinates, isotropic displacement parameters and occupancies in the structures of Er_{0,79}Zr_{0,21}NiAl (¹) and Zr_{0,77}Er_{0,23}NiAl (²) at 600 °C

| Атом | ПСТ | Координати атомів | | | <i>B</i> _{ізо.} , нм ² | КЗП |
|----------|-----------|-------------------------|----------|----------|--|------------------------------|
| | | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | | |
| <i>R</i> | <i>3f</i> | 0,5853(3) ¹ | 0 | 0 | 0,0149(4) ¹ | 0,79Er + 0,21Zr ¹ |
| | | 0,5869(5) ² | | | 0,0169(4) ² | |
| Ni1 | <i>1a</i> | 0 | 0 | 0 | | 1 |
| Ni2 | <i>2d</i> | 1/3 | 2/3 | 1/2 | 0,0188(9) ¹ | 1 |
| Al | <i>3g</i> | 0,2413(16) ¹ | 0 | 1/2 | 0,0195(9) ² | 1 |
| | | 0,2417(20) ² | | | | |

Таблиця 5

Результати уточнення індивідуальних фаз для сплаву ErNiAl,
відпаленого при 1400 °C та 8 ГПа (проміння Cu K α_1)

Table 5

Results of the structural refinement of the individual phases of the alloy ErNiAl
annealed at 1400 °C and 8 GPa (Cu K α_1 radiation)

| | | |
|--|-------------------------------|---------------------------|
| Фаза | ErNiAl | ErNiAl |
| Вміст, мас. % | 70(2) | 30(2) |
| Структурний тип | ZrNiAl | MgZn ₂ |
| Символ Пірсона | <i>hP9</i> | <i>hP12</i> |
| Просторова група | <i>P-62m</i> | <i>P6₃/mmc</i> |
| Параметри комірки <i>a</i> , нм | 0,69742(3) | 0,53251(3) |
| <i>c</i> , нм | 0,37965(2) | 0,85412(6) |
| Об'єм комірки <i>V</i> , нм ³ | 0,16016(1) | 0,20975(2) |
| Кількість формульних одиниць <i>Z</i> | 3 | 4 |
| Густина <i>D_x</i> , г см ⁻³ | 7,869 | 8,011 |
| Фактор шкали <i>SF</i> | 0,411(2)·10 ⁻⁴ | 0,993(9)·10 ⁻⁵ |
| Кількість відбить | 60 | 71 |
| Фактор достовірності <i>R_v</i> | 0,0449 | 0,0767 |
| Нульове значення <i>2θ</i> , ° | | 0,028(2) |
| Параметри ширини піків <i>U, V, W</i> | 0,165(5), -0,013(2), 0,016(1) | |
| Параметр змішування <i>η</i> | | 0,721(2) |
| Параметр асиметрії піків <i>S_m</i> | | -0,209(7) |
| Кількість уточнених параметрів | | 16 |
| Фактори достовірності <i>R_p, R_{wp}</i> | | 0,0543, 0,0794 |
| Фактор добротності <i>S</i> | | 0,82 |

Таблиця 6

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі низькотемпературної
модифікації сполуки ErNiAl (структурний тип ZrNiAl) при 1400 °C / 8 ГПа

Table 6

Atom coordinates and isotropic displacement parameters in the structure of the low-
temperature modification of the compound ErNiAl (structure type ZrNiAl) at 1400 °C / 8 GPa

| Атом | ПСТ | Координати атомів | | | <i>B_{ізо}</i> , нм ² |
|------|------------|-------------------|----------|----------|--|
| | | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | |
| Er | 3 <i>f</i> | 0,5861(3) | 0 | 0 | 0,0138(6) |
| Ni1 | 1 <i>a</i> | 0 | 0 | 0 | 0,0163(9) |
| Ni2 | 2 <i>d</i> | 1/3 | 2/3 | 1/2 | 0,0163(9) |
| Al | 3 <i>g</i> | 0,2393(16) | 0 | 1/2 | 0,0163(9) |

Таблиця 7

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі високотемпературної-
високотискової модифікації сполуки ErNiAl (структурний тип MgZn₂)
при 1400 °C / 8 ГПа; *M1 = M2 = 0,5Ni + 0,5Al*

Table 7

Atom coordinates and isotropic displacement parameters in the structure of the high-
temperature high-pressure modification of the compound ErNiAl (structure type MgZn₂)
at 1400 °C / 8 GPa; *M1 = M2 = 0.5Ni + 0.5Al*

| Атом | ПСТ | Координати атомів | | | <i>B_{ізо}</i> , нм ² |
|-----------|------------|-------------------|------------|-----------|--|
| | | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | |
| Er | 4 <i>f</i> | 1/3 | 2/3 | 0,5579(5) | 0,0096(5) |
| <i>M1</i> | 6 <i>h</i> | 0,1673(18) | 0,3346(18) | 1/4 | 0,0128(9) |
| <i>M2</i> | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | 0 | 0,0128(9) |

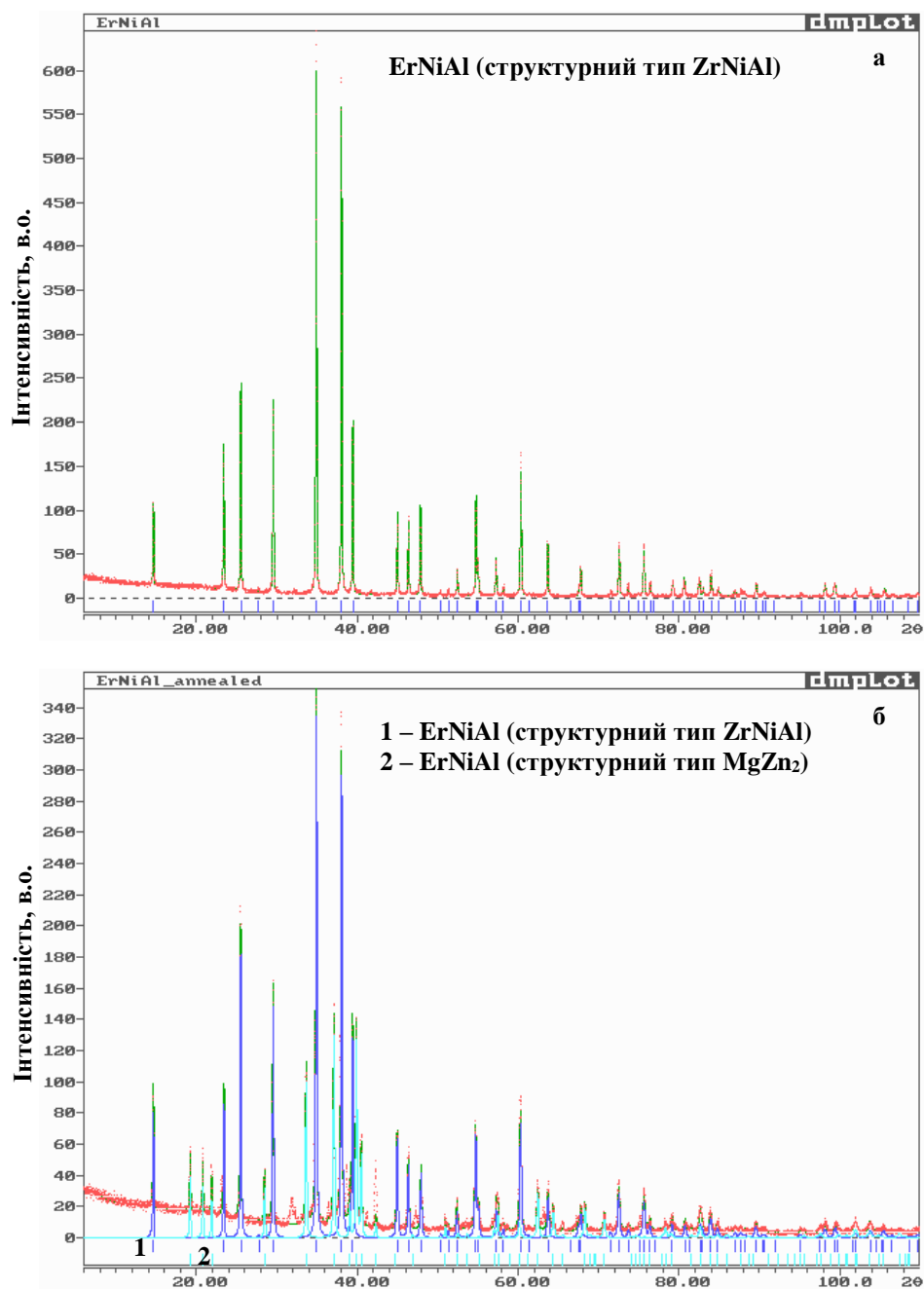


Рис. 2. Спостережувана (точки), розрахована (лінія) дифрактограми зразків ErNiAl, відпалених при 600 °C (а) і при 1400 °C / 8 ГПа (б); штрихи вказують положення піків фаз

Fig. 2. Observed (dots) and calculated (line) X-ray powder diffraction patterns for the samples ErNiAl annealed at 600 °C (a) and at 1400 °C / 8 GPa (b); bars indicate peak positions of the phases

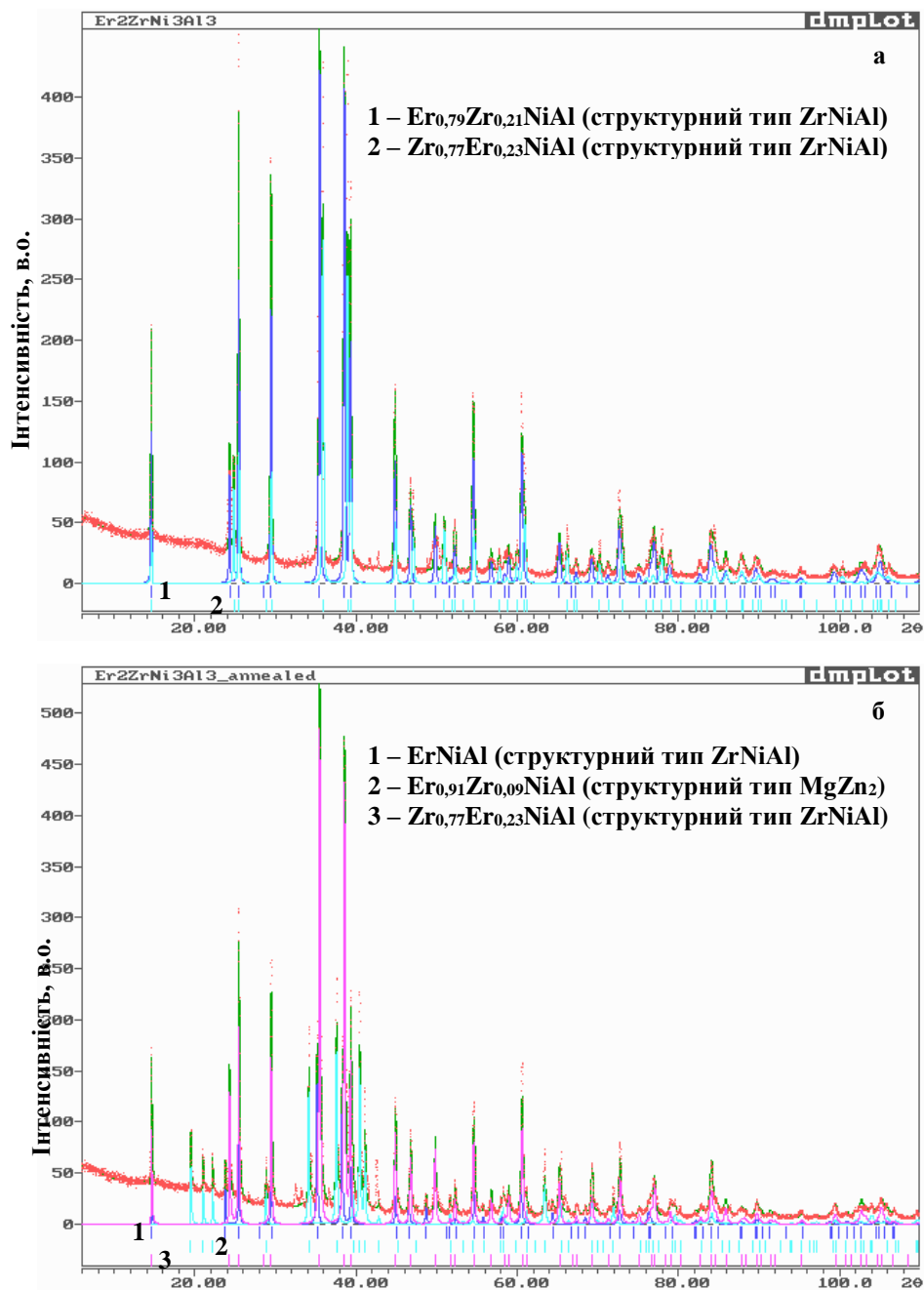


Рис. 3. Спостережувана (точки), розрахована (лінія) дифрактограми зразків $\text{Er}_2\text{ZrNi}_3\text{Al}_3$, відпалених при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (а) і при $1400\text{ }^\circ\text{C} / 8\text{ ГПа}$ (б); штрихи вказують положення піків фаз
Fig. 3. Observed (dots) and calculated (line) X-ray powder diffraction patterns for the samples $\text{Er}_2\text{ZrNi}_3\text{Al}_3$ annealed at $600\text{ }^\circ\text{C}$ (a) and at $1400\text{ }^\circ\text{C} / 8\text{ GPa}$ (b); bars indicate peak positions of the phases

На рис. 4 зображено елементарну комірку структури високотемпературної-високотискової модифікації сполуки ErNiAl (MgZn_2), що належить до родини структур фаз Лавеса. Координаційний многогранник атомів Er – 16-вершинник складу M_{12}Er_4 , а атомів Ni та Al (M) – 12-вершинник (ікосаедр) складу M_6Er_6 .

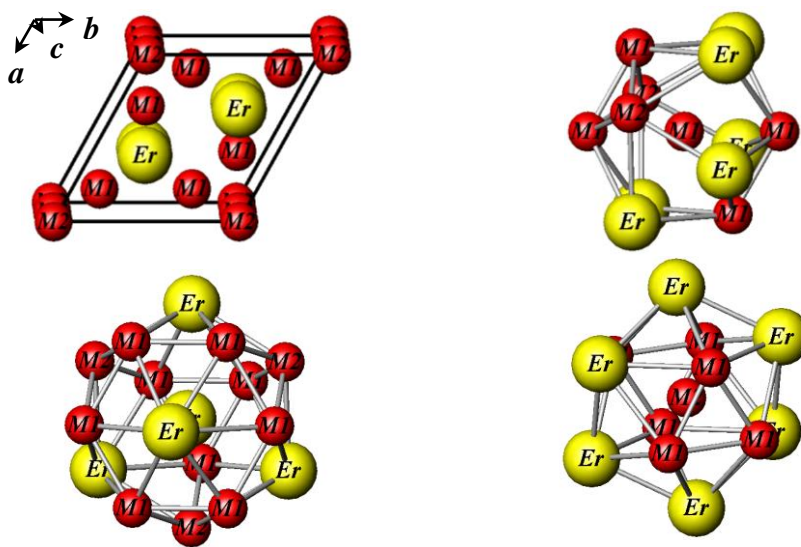


Рис. 4. Елементарна комірка структури високотемпературної-високотискової модифікації сполуки ErNiAl та координаційні многогранники атомів

Fig. 4. Unit cell of the structure of the high-temperature high-pressure modification of the compound ErNiAl and coordination polyhedra of the atoms

На рис. 5 зображено елементарну комірку структури твердих розчинів $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiAl}$ та $\text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiAl}$ (ZrNiAl). Структура належить до класу структур з тригонально-призматичним оточенням атомів меншого розміру (Ni) [18]. У вершинах тригональної призми навколо атома Ni у положенні $1a$ розташовані атоми Al , а атоми R (статистична суміш атомів Er та Zr) знаходяться навпроти бокових граней призми. У вершинах тригональної призми навколо атома Ni у положенні $2d$ знаходяться атоми R , а навпроти прямокутних граней – атоми Al . Атом Al центрує тетрагональну призму складу Ni_2R_6 , навпроти бокових граней якої розміщені атоми Ni або Al . Навколо статистичної суміші атомів Er та Zr можна виокремити пентагональну призму складу Ni_4Al_6 , навпроти однієї прямокутної грані – атом Ni , навпроти чотирьох інших прямокутних і двох п'ятикутних граней – атоми R .

Фази Лавеса MgCu_2 , MgZn_2 та інші політипи мають загальну формулу RM_2 з більшим атомом R у центрі 16-вершинника Франка-Каспера та меншим атомом M у центрі ікосаедра. Кристалохімічну формулу можна записати як $R^{16\text{FK}}M_2^{12\text{I}}$. Структурний тип ZrNiAl (RTM) є впорядкованим тернарним варіантом бінарного типу Fe_2P ; іншими впорядкованими похідними з такою самою просторовою групою ($P-62m$) є $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$, Lu_3CoGa_5 та $\text{Zr}_3\text{Cu}_4\text{Si}_2$. Кристалохімічну формулу можна записати як $R^{10p7c}T^{6p3c}M^{8p4c}$ [19].

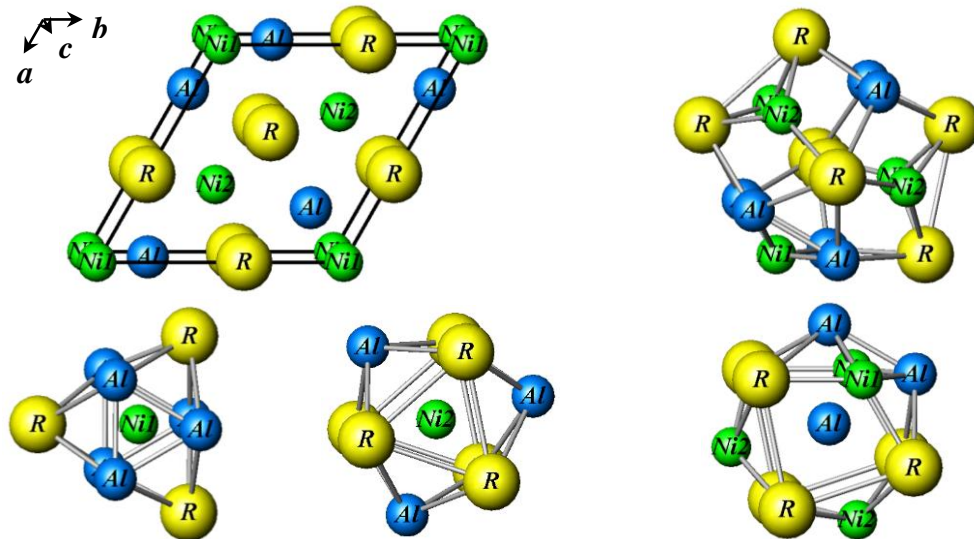


Рис. 5. Елементарна комірка структури твердих розчинів $Er_{1-x}Zr_xNiAl$ та $Zr_{1-x}Er_xNiAl$ та координаційні многогранники атомів

Fig. 5. Unit cell of the structure of the solid solutions $Er_{1-x}Zr_xNiAl$ and $Zr_{1-x}Er_xNiAl$ and coordination polyhedra of the atoms

Структури фаз Лавеса та родини типу Fe_2P ($ZrNiAl$) відрізняються за координаційними характеристиками атомів, однак для них можна знайти декілька спільних ознак.

По-перше, структури обох груп сполук містять подібні сітки атомів, зокрема сітки з трикутників і п'ятикутників (рис. 6 та 7). У структурі типу $MgZn_2$ (RM_2) перпендикулярно до кристалографічного напрямку $[110]$ (як і перпендикулярно до $[100]$ та $[010]$) знаходяться сітки $5^3 + 5353$ (1/1): навколо вузла R розміщено три п'ятикутники та один трикутник (5^3), тоді як навколо вузла M розміщено по два п'ятикутники та трикутники, що чергуються (5353); співвідношення кількості вузлів R до M у сітці становить 1:1 (1/1). У структурі типу $ZrNiAl$ (RTM) перпендикулярно до кристалографічного напрямку $[001]$ знаходяться сітки $5^3 + 5^33$ (2/3): навколо вузла T розміщені три п'ятикутники (5^3), тоді як навколо вузла M розміщено три п'ятикутники та один трикутник (5^33); співвідношення кількості вузлів T до M у сітці становить 2:3 (2/3).

По-друге, структури обох груп сполук характеризуються високим коефіцієнтом щільності упаковки (заповнення простору). Ми розрахували цей коефіцієнт за формулою: $f = (V_{\text{формули}} \cdot Z) / V_{\text{комірки}}$, де $V_{\text{формули}}$ – об'єм формульної одиниці (сума об'ємів відповідних атомів; $V_{\text{атома}} = (4/3)\pi \cdot r^3$, r – металічний радіус атома, $r_{Er} = 0,176$ нм, $r_{Zr} = 0,160$ нм, $r_{Ni} = 0,124$ нм, $r_{Al} = 0,143$ нм [17]); Z – кількість формульних одиниць в елементарній комірниці, $V_{\text{комірки}}$ – об'єм елементарної комірки (див. табл. 8).

Найщільніша упаковка атомів одного сорту (структурний тип Cu чи Mg) характеризується заповненням простору на 74 %, тоді як у структурах досліджених сполук (3–4 сорти атомів) цей параметр сягає 82 %. Найвище значення характерне

для сполуки ErNiAl у зразку, гомогенізованому при $1\,400\text{ °C}/8\text{ ГПа}$. Варто зазначити, що високий тиск сприяє збільшенню щільності упаковки атомів у структурі, тоді як вища температура приводить до збільшення об'єму елементарної комірки.

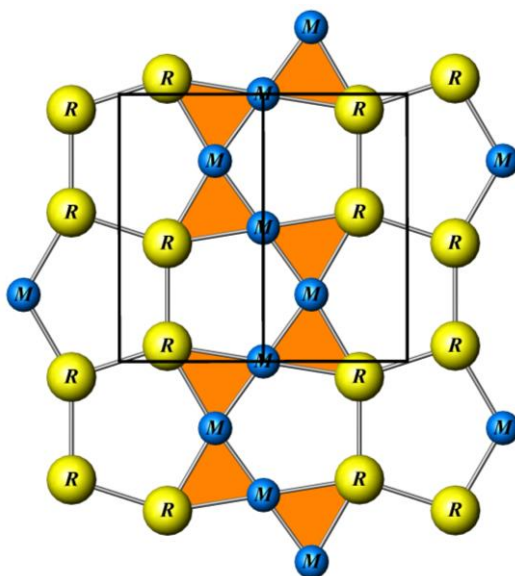


Рис. 6. Сітка з п'ятикутників і трикутників, перпендикулярна до кристалографічного напрямку $[110]$, у структурі типу MgZn_2 (RM_2)

Fig. 6. Net of pentagons and triangles perpendicular to the crystallographic direction $[110]$ in the structure type MgZn_2 (RM_2)

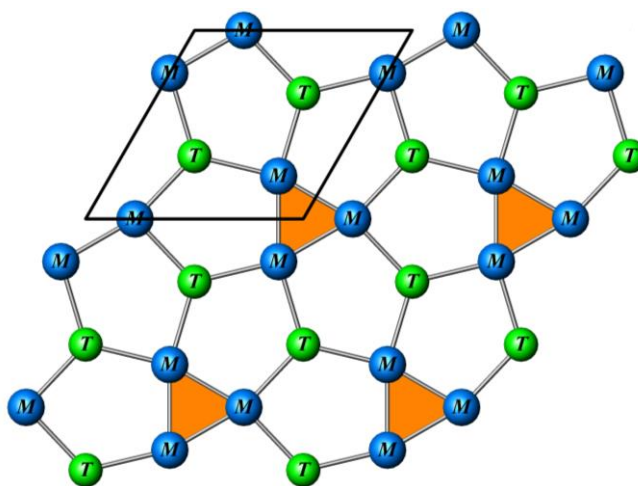


Рис. 7. Сітка з п'ятикутників і трикутників, перпендикулярна до кристалографічного напрямку $[001]$, у структурі типу ZrNiAl (RTM)

Fig. 7. Net of pentagons and triangles perpendicular to the crystallographic direction $[001]$ in the structure type ZrNiAl (RTM)

Таблиця 8

Коефіцієнт щільності упаковки (заповнення простору) для досліджених сполук

Table 8

Packing coefficient (space filling) for the investigated compounds

| Сполука, умови відпалу | Структурний тип | $V_{\text{формули}}$, нм ³ | Z | $V_{\text{комірки}}$, нм ³ | f , % |
|--|-------------------|--|-----|--|---------|
| Er _{0,79} Zr _{0,21} NiAl, 600 °C | ZrNiAl | 0,041789 | 3 | 0,15396 | 81,4 |
| Zr _{0,77} Er _{0,23} NiAl, 600 °C | ZrNiAl | 0,038604 | 3 | 0,14685 | 78,9 |
| ErNiAl, 1 400 °C/8 ГПа | ZrNiAl | 0,043072 | 3 | 0,16016 | 80,7 |
| ErNiAl, 1 400 °C/8 ГПа | MgZn ₂ | 0,043072 | 4 | 0,20975 | 82,1 |

4. Висновки

Синтезовано п'ять багатокомпонентних сплавів на перетині ErNiAl–ZrNiAl. Для зразків проведено рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи. Виявлено існування при 600 °C двох обмежених твердих розчинів: Er_{1-0,79(4)}Zr_{0-0,21(4)}NiAl та Zr_{1-0,77(3)}Er_{0-0,23(3)}NiAl. Рентгеновським дифракційним методом порошку визначено параметри структури твердих розчинів Er_{1-x}Zr_xNiAl та Zr_{1-x}Er_xNiAl: ZrNiAl, *hP9*, *P-62m*, $a = 0,69685(4)$, $c = 0,35984(2)$ нм для складу Er_{0,79(4)}Zr_{0,21(4)}NiAl та $a = 0,69689(4)$, $c = 0,35404(3)$ нм для складу Zr_{0,77(3)}Er_{0,23(3)}NiAl. З'ясовано, що високотемпературний–високотисковий відпал спричиняє фазовий перехід від низькотемпературної модифікації сполуки ErNiAl зі структурою типу ZrNiAl до високотемпературної–високотислової модифікації зі структурою типу MgZn₂.

Проведено кристалохімічний аналіз структур синтезованих сполук. Структура сполуки ErNiAl (структурний тип MgZn₂) належить до родини структур фаз Лавеса. Структури твердих розчинів Er_{1-x}Zr_xNiAl та Zr_{1-x}Er_xNiAl (структурний тип ZrNiAl) належать до класу структур із тригонально-призматичним оточенням атомів меншого розміру (Ni). Структури MgZn₂ та ZrNiAl містять подібні сітки атомів, зокрема сітки з трикутників і п'ятикутників: сітки 5³³ + 5353 (1/1) у структурі типу MgZn₂ та сітки 5³ + 5³³(2/3) у структурі типу ZrNiAl, а також характеризуються високим коефіцієнтом щільності упаковки (заповнення простору), який сягає 82 %.

Подяка

Частина експерименту, що стосується високотемпературного–високотискового відпалу, проведено в Лабораторії високотискового спікання Інституту фізики високих тисків Польської академії наук.

1. Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C., Hulliger F., Okamoto H., Osaki K., Prince A., Iwata S. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition. Bonn: Crystal Impact (Distributor), 2001.
2. Zarechnyuk O. S., Rykhal R. M., Romaka V. A., Kovalskaya O. K., Sharabura A. I. Isothermal sections at 800°C of ternary systems {holmium, erbium} –nickel –aluminum in the regions 0- 0.333 atomic fractions of a rare earth metal // Dokl. Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Series A. 1982. No. 1. P. 81–83.
3. Burnashova VV, Markiv V. Ya. Research of the Zr – Ni – Al system // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 1969. Iss. 11. P. 34–37.

4. Villars P., Cenzual K. (Eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2018/19.
5. Kuzma Yu. B., Pankiv T. V. X-ray structural study of the Er – Cu – Al system // *Izv. USSR Academy of Sciences. Metals*. 1989. No. 3. P. 208–210.
6. Buschow K. H. J. Crystal structures, magnetic properties and phase relations of erbium-nickel intermetallic compounds // *J. 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)
7. Israel A., Jacob I., Soubeyrou J.L., Fruchart D., Pinto H., Melamud M., Neutron diffraction study of atomic bonding properties in the hydrogen-absorbing $Zr(Al_xFe_{1-x})_2$ system // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 253/254. P. 265–267. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03029-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03029-0)
8. Petkov V. V., Markiv V. Ya., Gorsky V. V. Compounds with a structure of the MgCu2 type in alloys of nickel with zirconium and hafnium // *Izv. USSR Academy of Sciences. Metals*. 1972. No. 2. P. 188–192.
9. Kolomiets A. V., Havela L., Yartys V. A., Andreev A. V. Hydrogen absorption-desorption, crystal structure and magnetism in $RENiAl$ intermetallic compounds and their hydrides // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 253/254. P. 343–346. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)02982-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)02982-4)
10. Tsvyashchenko A. V., Fomicheva L. N. Crystallization of the Laves phases $RNiAl$ (C14) at high pressure // *J. Less-Common Met.* 1987. Vol. 135. P. L9–L12. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90349-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90349-3)
11. Markiv V. Y. The crystal structures of the compounds $R(M,X)_2$ and RMX_2 in Zr–Ni–Al, Ti–Fe–Si and related systems // *Acta Crystallogr.* 1966. Vol. 21. P. A84–A85.
12. Markiv V. Ya., Matushevskaya N. F., Rozum S. N., Kuzma Yu. B. Investigation of aluminum-rich alloys of the Zr – Ni – Al system // *Izv. Academy of Sciences of the USSR. Inorgan. mater.* 1966. Vol. 2, No. 9. P. 1581–1585.
13. Friauf J. B. The crystal structures of two intermetallic compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 1927. Vol. 49. P. 3107–3114.
14. Lieser K. H., Witte H. Untersuchungen in den ternären Systemen Magnesium-Kupfer-Zink, Magnesium-Nickel-Zink und Magnesium-Kupfer-Nickel // *Z. Metallkd.* 1952. B. 43. S. 396–401.
15. Young R. A., Sakthivel A., Moss T. S., Paiva-Santos C. O. DBWS-9411 – an upgrade of the DBWS*. * programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers // *J. Appl. Crystallogr.* 1995. Vol. 28. P. 366–367. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889895002160>
16. Dowty E. ATOMS, A Computer Program for Displaying Atomic Structures, Kingsport, TN, USA, 1999.
17. Teatum E., Gschneidner K., Waber J., Report No. LA-2345, US Department of Commerce, Washington, D.C., 1960.
18. Kripyakevich P. I. Structural types of intermetallic compounds. M.: Nauka, 1977. 288 p.
19. Parthé E., Gelato L., Chabot B., Penzo M., Cenzual K., Gladyshevskii R. TYPIX. Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. Vol. 1–4. 1596 p.

**THE SYSTEM ErNiAl–ZrNiAl AT 600 °C AND THE HIGH-TEMPERATURE
HIGH-PRESSURE MODIFICATION OF ErNiAl****Yu. Sadova, S. Pukas*, R. Gladyshevskii***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: svitlana.pukas@lnu.edu.ua*

A series of samples along the line ErNiAl–ZrNiAl was synthesized by arc-melting, and annealed at 600 °C or at 1400 °C / 8 GPa. Phase and structural analyses were performed based on X-ray powder diffraction data collected at room temperature on a diffractometer STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ radiation, angular range $6^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, scan step 0.015°). The structures were refined by the Rietveld method, using the program DBWS. The formation of limited solid solutions $\text{Er}_{1-0.79(4)}\text{Zr}_{0-0.21(4)}\text{NiAl}$ and $\text{Zr}_{1-0.77(3)}\text{Er}_{0-0.23(3)}\text{NiAl}$, which both crystallize with ZrNiAl-type structures, was observed. It was found that high-temperature high-pressure annealing of the three-component (ErNiAl) and four-component ($\text{Er}_2\text{ZrNi}_3\text{Al}_3$) samples caused a transformation from the low-temperature modification of the compound ErNiAl with ZrNiAl-type structure to its high-temperature high-pressure modification with MgZn_2 -type structure. The latter showed low solubility of Zr ($\text{Er}_{0.91(3)}\text{Zr}_{0.09(3)}\text{NiAl}$).

The structure of ht-hp ErNiAl (MgZn_2 -type) belongs to the family of Friauf-Laves phases: the coordination polyhedra of the Er atoms are 16-vertex Friauf polyhedra, and those of the Ni and Al atoms are 12-vertex icosahedra. The structure of the solid solutions $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiAl}$ and $\text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiAl}$ (ZrNiAl-type structure) belongs to the family of structures with trigonal prismatic coordination of the smallest atoms (Ni). The structures of the investigated compounds contain similar nets of atoms, in particular nets of triangles and pentagons. They are characterized by high packing coefficients (space filling), which reach 82 %. The highest value was observed for the compound ErNiAl in the sample annealed at 1400 °C / 8 GPa. It may be noted that high pressures generally increase the density, whereas high temperatures have the opposite effect.

Key words: aluminide, X-ray powder diffraction, solid solution, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2020
Прийнята до друку 18.05.2021