

Неорганічна хімія

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

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ Er–Zr–Ni ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $R_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ (R=Er, Tm, Lu)

О. М'якуш^{2*}, В. Бабіжецький¹, В. Левицький¹, Б. Котур¹

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

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Чупринки, 105, 7900 Львів, Україна
e-mail: oksmyakush@gmail.com.ua

За результатами дослідження відпалених при 870 К зразків методами X-променевого, фазового і структурного аналізів та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Zr–Ni в області Er–ErNi–Zr. Виявлено існування твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук Er–Ni: $Er_{3-x}Zr_xNi$ ($0 \leq x \leq 0,24$; СТ Fe_3C , ПГ $Pnma$, $a=6,804-6,801(1)$ Å, $b=9,430-9,431(3)$ Å, $c=6,245-6,241(2)$ Å); $Er_{3-x}Zr_xNi_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$; СТ Er_3Ni_2 , ПГ $R\bar{3}$, $a=8,472-8,451(2)$ Å, $c=15,680-15,665(4)$ Å). У потрійній системі Er–Zr–Ni виявлено дві тернарні сполуки та визначено їхні області гомогенності: $Er_xZr_{1-x}Ni_2$ ($0,12 \leq x \leq 0,24$) (СТ $MgCu_2$, $a=6,959(6)-6,987(5)$ Å) та $Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$). Методом порошку уточнено кристалічну структуру сполуки: $Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$, СТ $TiNiSi$, $a=6,8175(7)-6,8253(8)$ Å, $b=4,6494(5)-4,6575(6)$ Å, $c=8,1021(9)-8,113(1)$ Å). Виявлено ізоструктурні тернарні сполуки у споріднених потрійних системах $R_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$; R=Tm, Lu) та уточнено їхні області гомогенності.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.005>

1. Вступ

Серед потрійних систем R–Zr–{Fe, Co, Ni} діаграми фазових рівноваг побудовано у повному концентраційному інтервалі лише для систем Y–Zr–Ni [1] при 870 К та Gd–Zr–Fe [2] при 1 070 К. В інших системах досліджували лише структуру і фізичні властивості окремих сполук [3] та області існування, магнітні та воденсорбційні властивості твердих розчинів на основі бінарних сполук RM_2 [4–6], RM_3 [7–9], R_2M_{17} [10].

Раніше ми досліджували взаємодію компонентів у системі Er–Zr–Ni при 1 070 К і побудували діаграму стану цієї системи лише в області концентрацій Zr–ErNi–Ni, оскільки сплави з іншої області концентрацій Er–Zr–ErNi під час відпалювання оплавлялися [11].

При 870 К найбільшу протяжність серед виявлених твердих розчинів на основі бінарних сполук системи Er–Ni [12] має $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ ($0 \leq x \leq 0,5$; СТ $\beta\text{-FeB}$; $a=6,99\text{--}6,4866(3)$ Å, $b=4,12\text{--}4,2387$ Å, $c=5,41\text{--}5,1912(2)$ Å) [11]. Бінарні сполуки $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$ [12, 13], ErNi_5 [12], ErNi_4 [14], Er_2Ni_7 [15, 16], ErNi_3 [12] та $\text{Er}_{0,97}\text{Ni}_2$ [17] у потрійній системі розчиняють 1,7; 10,5; 6,0; 1,1; 4,7 та 11,2 ат. % Zr, відповідно [11], 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 CaCu_5); $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_4$ ($0 \leq x \leq 0,30$; СТ PuNi_4); $\alpha\text{-Er}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_7$ ($0 \leq x \leq 0,05$; СТ Er_2Co_7); $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_3$ ($0 \leq x \leq 0,18$; СТ PuNi_3); $\text{Er}_{0,97-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_2$ ($0 \leq x \leq 0,34$; СТ TmNi_2).

Бінарні інтерметаліди ZrNi_5 [18], Zr_2Ni_7 [19], $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ [20], ZrNi [21] та Zr_2Ni [21] розчиняють 5,0; 3,0; 7,3; 16,0 та 20,0 ат. % Er, відповідно, утворюючи тверді розчини заміщення: $\text{Zr}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}_5$ ($0 \leq x \leq 0,30$; СТ AuBe_5); $\text{Zr}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ni}_7$ ($0 \leq x \leq 0,14$; СТ Zr_2Ni_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 CrB); та $\text{Zr}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ni}$ ($0 \leq x \leq 0,30$; СТ Al_2Cu). Бінарні сполуки ZrNi_3 (СТ SnNi_3) [22] та $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$ (СТ $\text{Hf}_8\text{Ni}_{21}$) [22] не розчиняють третього компонента.

У потрійній системі Er–Zr–Ni в області концентрацій Zr–ErNi–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 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 $\text{Er}_{0,17}\text{Zr}_{0,83}\text{Ni}_2$ (CN MgCu_2 , $a=6,987(5)$ Å) [11].

Мета цієї праці – визначити особливості взаємодії компонентів у потрійній системі Er–Zr–Ni в області Er–Zr–ErNi при 870 К і дослідити кристалічну структуру сполук та твердих розчинів, що утворюються в цій системі.

2. Матеріали та методика експерименту

Для уточнення і перевірки літературних відомостей і проведення фазового аналізу в системі Er–Zr–Ni в області Er–Zr–ErNi синтезовано вісім подвійних та 23 потрійні сплави. Зразки готували сплавлянням 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 сплавляння не перевищували 1 % від маси вихідної шихти. Для гомогенізації сплавів їх відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 870 К протягом 1 400 год 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 α –випромінювання) та STOE STADI P (CuK α 1–випромінювання). Кристалічну структуру сполук уточнювали методом порошку з використанням пакета програм WinCSD [23].

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, який наведено на рис. 1.

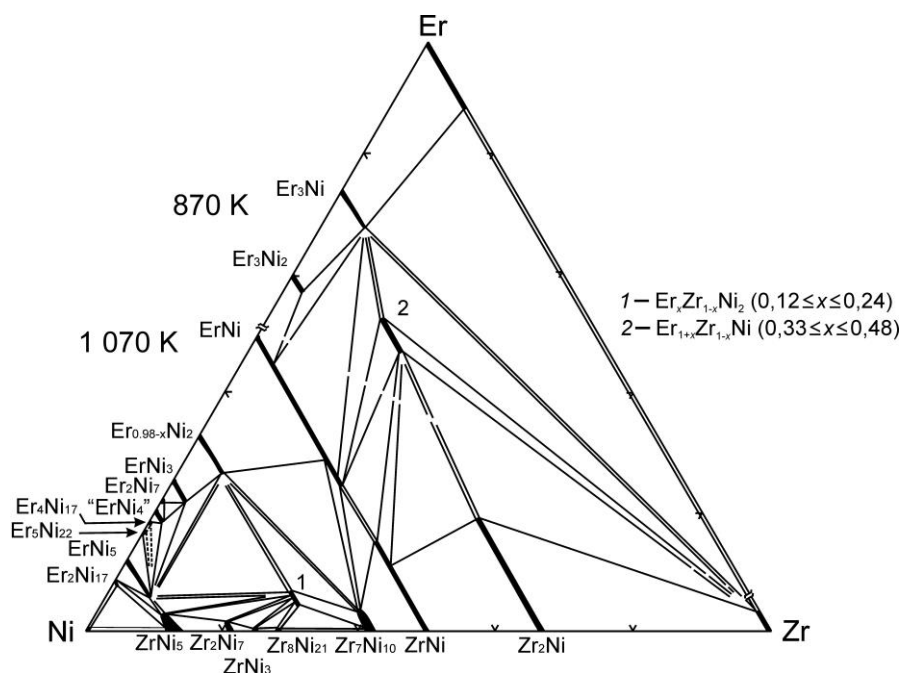


Рис. 1. Фазові рівноваги у системі Er–Zr–Ni при 1 070 [11] та 870 K
 Fig. 1. Phase equilibria of the Er–Zr–Ni system at 1 070 [11] and 870 K

У системі Er–Ni у досліджуваній області підтверджено утворення бінарних сполук Er_3Ni (СТ Fe_3C) та Er_3Ni_2 (СТ Er_3Ni_2). З'ясовано, що сполуки Er_3Ni та Er_3Ni_2 у потрійній системі розчиняють 6,0 та 2,2 ат. % Zr, відповідно (рис. 2), утворюючи тверді розчини заміщення: $Er_{3-x}Zr_xNi$ ($0 \leq x \leq 0,24$; СТ Fe_3C , ПГ $Pnma$, $a=6,804\text{--}6,801(1) \text{ \AA}$, $b=9,430\text{--}9,431(3) \text{ \AA}$, $c=6,245\text{--}6,241(2) \text{ \AA}$); $Er_{3-x}Zr_xNi_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$; СТ Er_3Ni_2 , ПГ $R\bar{3}$, $a=8,472\text{--}8,451(2) \text{ \AA}$, $c=15,680\text{--}15,665(4) \text{ \AA}$). Граничну розчинність Цирконію в Ербію підтверджено методами ЕДРС (рис. 2) та порошку.

У системі Er–Zr бінарні сполуки не утворюються [24]. Взаємна розчинність компонентів Er, Zr та Ni за температури 870 K є незначною: Zr розчиняє до 2 ат. % Er і практично не розчиняє Ni; Ni практично не розчиняє Er та Zr; Er розчиняє до 12 ат. % Zr та практично не розчиняє Ni.

У потрійній системі Er–Zr–Ni виявлено дві тернарні сполуки $Er_xZr_{1-x}Ni_2$ ($0,12 \leq x \leq 0,24$) [11] та $Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$) та визначено їхні області гомогенності.

Сполука $Er_xZr_{1-x}Ni_2$ ($0,12 \leq x \leq 0,24$) належить до структурного типу $MgCu_2$ і характеризується незначною областю гомогенності та зміною параметрів ґратки $a=6,959(6)\text{--}6,983(1) \text{ \AA}$ [11].

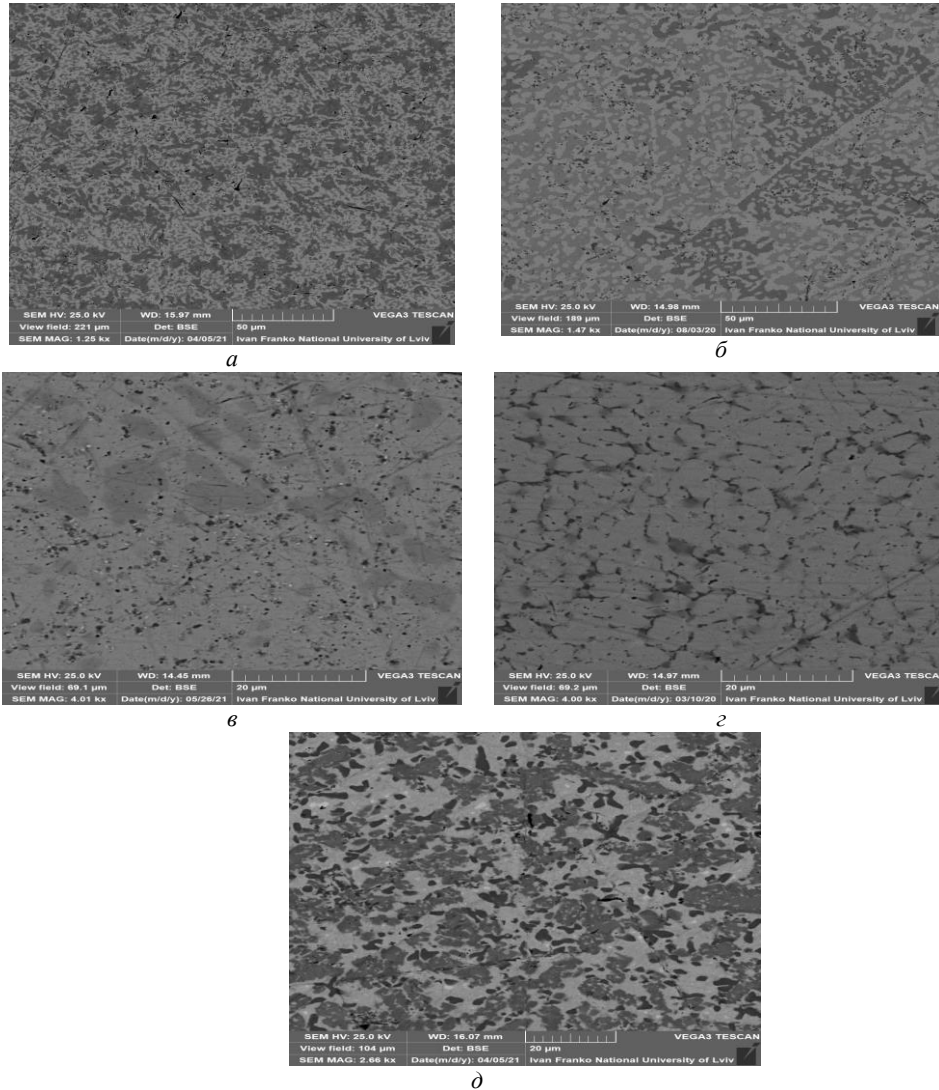


Рис. 2. Фотографії мікросліпів та морфологія поверхні сплавів: $Er_{55}Zr_9Ni_{37}$ (а) (сіра фаза $Er_{68}Zr_6Ni_{26} - Er_{3-x}Zr_xNi$; темна фаза $Er_{47}Zr_{19}Ni_{34} - Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$); $Er_{55}Zr_{13}Ni_{32}$ (б) (світло-сіра фаза $Er_{71,3}Zr_{2,6}Ni_{26,1} - Er_{3-x}Zr_xNi$; сіра фаза $Er_{47}Zr_{19}Ni_{34} - Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$), темна фаза $Er_{32}Zr_{17}Ni_{51} - Er_{1-x}Zr_xNi$); $Er_{55}Zr_5Ni_{40}$ (в) (світла фаза $Er_{57}Zr_{2,2}Ni_{40,8} - Er_{3-x}Zr_xNi_2$; темна фаза $Er_{45,7}Zr_{4,7}Ni_{49,6} - Er_{1-x}Zr_xNi$); $Er_{30}Zr_{50}Ni_{20}$ (г) (сіра фаза $Er_{67,1}Zr_{5,8}Ni_{27} - Er_{3-x}Zr_xNi$; темна фаза $Er_2Zr_{65,2}Ni_{32,8} - Zr_{2-x}Er_xNi$); $Er_{30}Zr_{31}Ni_{39}$ (д) (темно-сіра фаза $Er_{47}Zr_{19}Ni_{34} - Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$; сіра фаза $Er_{17}Zr_{33,1}Ni_{49,9} - Zr_{1-x}Er_xNi$; темна фаза $Er_7Zr_{60,2}Ni_{32,8} - Zr_{2-x}Er_xNi$)
Fig. 2. SEM-images of the alloys: $Er_{55}Zr_9Ni_{37}$ (a) (gray phase $Er_{68}Zr_6Ni_{26} - Er_{3-x}Zr_xNi$; dark phase $Er_{47}Zr_{19}Ni_{34} - Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$); $Er_{55}Zr_{13}Ni_{32}$ (b) (light gray phase $Er_{71,3}Zr_{2,6}Ni_{26,1} - Er_{3-x}Zr_xNi$; gray phase $Er_{47}Zr_{19}Ni_{34} - Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$); dark phase $Er_{32}Zr_{17}Ni_{51} - Er_{1-x}Zr_xNi$); $Er_{55}Zr_5Ni_{40}$ (c) (light phase $Er_{57}Zr_{2,2}Ni_{40,8} - Er_{3-x}Zr_xNi_2$; dark phase $Er_{45,7}Zr_{4,7}Ni_{49,6} - Er_{1-x}Zr_xNi$); $Er_{30}Zr_{50}Ni_{20}$ (d) (gray phase $Er_{67,1}Zr_{5,8}Ni_{27} - Er_{3-x}Zr_xNi$; dark phase $Er_2Zr_{65,2}Ni_{32,8} - Zr_{2-x}Er_xNi$); $Er_{30}Zr_{31}Ni_{39}$ (e) (dark gray phase $Er_{47}Zr_{19}Ni_{34} - Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$; gray phase $Er_{17}Zr_{33,1}Ni_{49,9} - Zr_{1-x}Er_xNi$; dark phase $Er_7Zr_{60,2}Ni_{32,8} - Zr_{2-x}Er_xNi$)

При 870 К ми виявили нову сполуку з областю гомогенності $\text{Er}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$), кристалічну структуру якої уточнено методом порошку для зразка складу $\text{Er}_{51}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{32}$: структурний тип TiNiSi [25], просторова група $Pnma$, $a = 6,8175(7) \text{ \AA}$, $b = 4,6494(5) \text{ \AA}$, $c = 8,1021(9) \text{ \AA}$, $R_f = 0,093$. Дифрактограму зразка складу $\text{Er}_{51}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{32}$ показано на рис. 3, експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення кристалічної структури подано у табл. 1, координати атомів та їхні ізотропні параметри зміщення наведено у табл. 2.

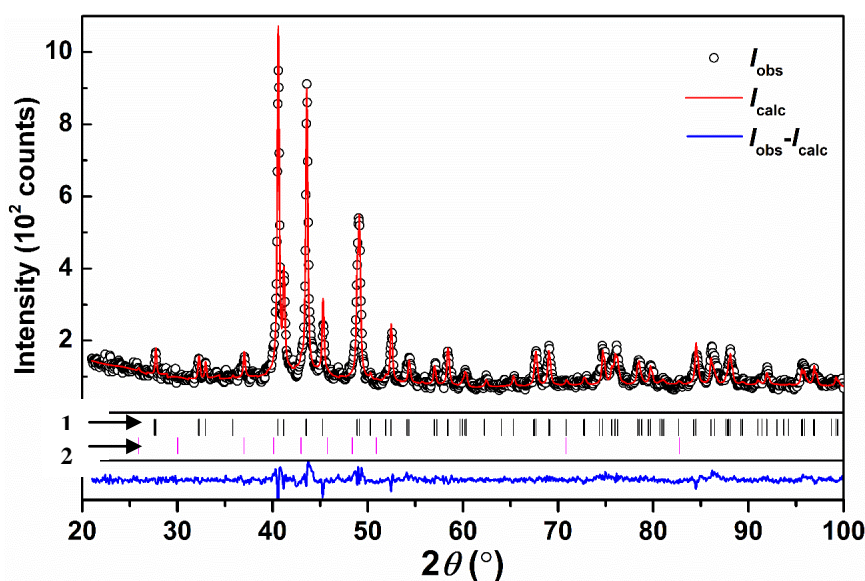


Рис. 3. Експериментальний (•), розрахований (–) та різницевий (внизу) X-променеві дифракційні профілі відпаленого при 870 К зразка $\text{Er}_{51}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{32}$, виміряного при 293(2) К та $\lambda = 1,93736 \text{ \AA}$. Вертикальні лінії свідчать про положення рефлексів hkl для фаз: 1 – $\text{Er}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$, $x=0,464(4)$; 2 – Er_2O_3 (~3 wt. %; ST $(\text{MnFe})\text{O}_3$, SG $Ia\bar{3}$, $a=10,561(4) \text{ \AA}$ [26])

Fig. 3. Experimental (•), calculated (–) and differential (bottom line) PXRD pattern of the annealed at 870 K sample $\text{Er}_{51}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{32}$ measured at 293(2) K and $\lambda = 1,93736 \text{ \AA}$. Vertical lines indicate the positions of hkl reflections: 1 – $\text{Er}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$, $x=0,464(4)$; 2 – Er_2O_3 {~3 wt. %; ST $(\text{MnFe})\text{O}_3$, SG $Ia\bar{3}$, $a = 10,561(4) \text{ \AA}$ [26]}

Таблиця 1

Результати уточнення кристалічної структури зразка складу $\text{Er}_{51}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{32}$

Table 1

Crystal structure and structure refinement data for the sample of composition $\text{Er}_{51}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{32}$

Склад зразка	$\text{Er}_{51}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{32}$
Формула	$\text{Er}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$, $x = 0,46(1)$
Вміст фази у зразку (ваг. %)	97 %
Символ Пірсона, Z	$oP12$, 4
Просторова група	$Pnma$
Структурний тип	TiNiSi
Параметри елементарної комірки:	
a , Å	6,8175(7)
b , Å	4,6494(5)
c , Å	8,1021(9)
V , Å ³	256,8(1)
Обчислена густина, г/см ³	9,11(2)
Випромінювання і довжина хвилі, Å	Cu $K\alpha_1$, 1,54056
$2\theta_{\text{max}}$; $\sin\theta/\lambda_{\text{max}}$	100,0; 0,497
Крок детектора 2θ (°) та час сканування (с)	0,48; 250
Уточнювані параметри: всього	21
Фактор розбіжності (%): R_1	0,093

Таблиця 2

Координати атомів та їхні ізотропні параметри зміщення (B_{iso} , Å²) для $\text{Er}_{51}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{32}$

Table 2

Positional and isotropic displacement parameters (B_{iso} , Å²) for $\text{Er}_{51}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{32}$

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{iso}
Er	4c	0,0200(5)	1/4	0,6727(5)	0,5(1)
M ^a	4c	0,1440(5)	1/4	0,0832(7)	0,4(1)
Ni	4c	0,2600(7)	1/4	0,404(1)	0,7(3)

^a $M = 0,46(1)\text{Er} + 0,54(1)\text{Zr}$.

Ми визначили область гомогенності тернарної сполуки, яку описуємо формулою $\text{Er}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$), а результати дослідження її кристалічної структури методом порошку добре узгоджуються з результатами монокристалічних досліджень цієї сполуки складу $\text{Er}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ ($x=0,46$) [27].

Ізоструктурні сполуки $R_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ ми виявили також у системах з тулієм і лютецієм та вперше з'ясували їхні області гомогенності. Параметри ґратки та області гомогенності сполук $R_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ (R=Er, Tm, Lu) подано у табл. 3.

Таблиця 3

Параметри ґратки та області гомогенності сполук $R_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ (R=Er, Tm, Lu) зі структурою типу TiNiSi

Table 3

Unit cell parameters and homogeneity range of $R_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ (R=Er, Tm, Lu) isotypic with TiNiSi determined from powder XRD data

Сполука	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Er}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$)	6,8175(7) – 6,8253(8)	4,6494(5) – 4,6575(6)	8,1021(9) – 8,113(1)	256,8(1) – 257,91(9)
$\text{Tm}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$)	6,775(1) – 6,786(2)	4,638(1) – 4,643(1)	8,070(2) – 8,090(2)	253,6(3) – 254,9(4)
$\text{Lu}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$)	6,733(2) – 6,742(2)	4,605(2) – 4,613(2)	8,065(3) – 8,078(3)	250,0(4) – 251,2(4)

Таблиця 3
 Параметри ґратки та області гомогенності сполук $R_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ (R=Er, Tm, Lu)
 зі структурою типу TiNiSi

Table 3
 Unit cell parameters and homogeneity range of $R_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ (R=Er, Tm, Lu)
 isotopic with TiNiSi determined from powder XRD data

Сполука	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$)	6,8175(7) – 6,8253(8)	4,6494(5) – 4,6575(6)	8,1021(9) – 8,113(1)	256,8(1) – 257,91(9)
$Tm_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$)	6,775(1) – 6,786(2)	4,638(1) – 4,643(1)	8,070(2) – 8,090(2)	253,6(3) – 254,9(4)
$Lu_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$)	6,733(2) – 6,742(2)	4,605(2) – 4,613(2)	8,065(3) – 8,078(3)	250,0(4) – 251,2(4)

Структура типу TiNiSi є упорядкованим варіантом структури PbCl₂ [25]. У літературі відомо багато інтерметалічних сполук екіатомного складу TT'X та RTX (R = рідкісноземельний метал, T, T' = перехідні метали, X = p-елемент III, IV або V-ї групи), що кристалізуються у структурних типах, похідних від PbCl₂ [28–35]. Великий вплив на утворення структур такого типу має різниця в атомних радіусах та електронегативностях елементів [30], співвідношення параметрів елементарної комірки a/c та $(a+c)/b$ [25], а також кількість валентних електронів, що припадають на елементарну комірку [31]. Структури типу CeCu₂ та TiNiSi утворюються в системах, у яких один елемент значно відрізняється за електронегативністю від двох інших [30], кількість валентних електронів на одну комірку може коливатися від 16 до 32 e^- [31]. Утворення сполуки зі структурою TiNiSi у системі Er–Zr–Ni можна пояснити тим, що електронегативність Ni ($\chi=1,91$) набагато вища, ніж для Er ($\chi=1,24$) та Zr ($\chi=1,33$), на одну комірку припадає 26 електронів, а співвідношення параметрів елементарної комірки $a/c \approx 0,84$ та $(a+c)/b \approx 3,2$ є у межах зони, в якій утворюються сполуки зі структурою TiNiSi [25]. Подібні випадки, коли позиції атомів X у структурі RTX може займати s-метал магній [33] або d-метали кадмій [34] та цинк [35], а позиції елемента T займає статистична суміш атомів T/R [36, 37], які описані в нещодавніх дослідженнях щодо споріднених сполук RTX.

4. Висновки

1. Досліджено взаємодію компонентів у системі Er–Zr–Ni при 870 K та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану в області Er–ErNi–Zr.
2. Визначено існування твердих розчинів заміщення: Er–Ni: $Er_{3-x}Zr_xNi$ ($0 \leq x \leq 0,24$; СТ Fe₃C, ПГ $Pnma$, $a=6,804-6,801(1) \text{ Å}$, $b=9,430-9,431(3) \text{ Å}$, $c=6,245-6,241(2) \text{ Å}$); $Er_{3-x}Zr_xNi_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$; СТ Er₃Ni₂, ПГ $R\bar{3}$, $a=8,472-8,451(2) \text{ Å}$, $c=15,680-15,665(4) \text{ Å}$).
3. Виявлено дві тернарні сполуки та визначено їхні області гомогенності: $Er_xZr_{1-x}Ni_2$ ($0,12 \leq x \leq 0,24$) (СТ MgCu₂, $a=6,959(6)-6,987(5) \text{ Å}$) [11] та $Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$).
4. Методом порошку уточнено кристалічну структуру сполуки: $Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$, СТ TiNiSi, $a=6,8175(7)-6,8253(8) \text{ Å}$, $b=4,6494(5)-4,6575(6) \text{ Å}$, $c=8,1021(9)-8,113(1) \text{ Å}$).
5. Виявлено ізоструктурні тернарні сполуки у споріднених потрійних системах $R_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($0,33 \leq x \leq 0,48$; R=Tm, Lu) та уточнено їхні області гомогенності.

1. 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>
2. 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>
3. Babizhetskyy V., Myakush O., Levytskyy V., Köhler J., Simon F., Michor H., Kotur B. Homogeneity ranges and physical properties of ternary Laves phases $R_xZr_{1-x}Ni_2$ (R=Gd–Lu) // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 661. P. 490–494.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.136>
4. 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"*. Moskow, Russia, 2010. P.180.
5. 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>
6. 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)
7. 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)
8. Kobayashi K., Kanematsu K. Magnetic properties of PuNi₃ type intermetallic compounds $Y_xZr_{1-x}Co_{2.9}$ and their hydrides // *J. Magn. 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)
9. 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 YNi₃ // *Rus. J. Inorg. Chem.* 1984. Vol. 29. P. 651–655.
10. Fujii H., Wallace W. Magnetic characteristics of hexagonal $Sm_{2-x}R_xCo_{16.4}Zr_{0.6}$ // *J. Magn. 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)
11. Бабіжецький В., Левицький В., М'якуш О., Котур Б. Фазові рівноваги у системі при 800°C в області ErNi–Zr–Ni // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2021. Iss. 62. P. 5–17. (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.005>
12. 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)
13. 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)
14. Barrick J., James W. Crystal Structure of $ErNi_4$ // *Acta Crystallogr.* 1975. Vol. 31A. P. 96–100.
15. 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)

16. *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)
17. *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
18. *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>
19. *Eshelman F., Smith J.* The structure of Zr_2Ni_7 // *Acta Crystallogr.* 1972. Vol. 28. P. 1594–1600. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740872004649>
20. *Janbert M., Cerný R., Yvon K., Latroche M., Percheron-Guéganet A.* Zr_7Ni_{10} : Space group revision for stoichiometric phase // *Acta Crystallogr. C.* 1997. Vol. 53. P. 1536–1538. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270197007142>
21. *Kirckpatrick M., Bailey D., Smith J.* The structures of Zr_2Ni , $ZrNi$ and their hafnium analogues // *Acta Crystallogr.* 1962. Vol. 15. P. 252–255. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X62000602>
22. *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)
23. *Akselrud L., Zavalii P., Grin Yu., Pecharski V., Baumgartner B., Wolfel E.* Use of the CSD program package for structure determination from powder data // *Mater. Sci. Forum.* 1993. Vol. 133–136. P. 335–342.
24. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase diagrams for Binary Alloys. Materials Park, OH: American Society for Metals. 2000. 828 p.
25. *Shoemaker C. B., Shoemaker D. P.* A ternary alloy with $PbCl_2$ -type structure: $TiNiSi$ (E) // *Acta Crystallogr.* 1965. Vol. 18. P. 900–905. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X65002189>
26. *Heiba Z. K., Bakr Mohamed M., Abdelslam M. A., Fuess L. H.* Structure, microstructure and magnetic properties of mixed rare earth oxide $(Dy_{1-x}Er_x)_2O_3$ // *Cryst. Res. Technol.* 2011. Vol. 46. P. 272–276. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.201000706>
27. *Babizhetskyy V., Köhler J., Myakush O., Smetana V., Levytskyy V., Mudring A.-V.* New intermetallics $R_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($R = Er-Tm$, $x \sim 0.5$) with the $TiNiSi$ type of structure // *Intermetallics.* 2021. Vol. 137:107279. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107279>
28. *Villars P., Cenzual K.* *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2018/19.
29. *Szytula A., Leciejewicz J.* *Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics*, CRC Press, Boca Raton., Florida, 1994.
30. *Hovestreydt E., Engel N., Klepp K.* Equiatomic ternary rare earth-transition metal silicides, germanides and gallides // *J. Less Common. Met.* 1982. Vol. 85. P. 247–274. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90075-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90075-3)

31. Landrum G. A., Hoffmann R., Evers J., Boysen H. The TiNiSi family of compounds: structure and bonding // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. P. 5754–5763.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ic980223e>
32. Nuspl G., Evers J., Landrum G. A., Hoffmann R. The four-connected net in the CeCu₂ structure and its ternary derivatives. Its electronic and structural properties // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35. P. 6922–6932. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic9602557>
33. Rodewald U. Ch., Chevalier B., Pöttgen R. Rare earth-transition metal-magnesium compounds – an overview // *J. Solid State Chem.* 2007. Vol. 180. P. 1720–1736.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.03.007>
34. Mishra R., Pöttgen R., Hoffmann R.-D., Kaczorowski D., Piotrowski H., Mayer P., Rosenhahn C., Mosel B.D. Ternary rare earth (RE) gold compounds REAuCd and RE₂Au₂Cd // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. Vol. 627. P. 1283–1291.
DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200106\)627:6<1283::AID-ZAAC1283>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200106)627:6<1283::AID-ZAAC1283>3.0.CO;2-L)
35. Mishra T., Pöttgen R. Intermetallic REPtZn compounds with TiNiSi-type structure // *Z. Naturforsch.* 2001. Vol. 66b. P. 671–676.
DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2011-0703>
36. Le Roy J., Moreau J.M., Paccard D., Parthé E. Structures of the rare-earth-platinum compounds R₇Pt₃, R₂Pt, R₅Pt₃ and RPt // *Acta Crystallogr.* 1978. Vol. B34. P. 9–13.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740878002198>
37. McMasters O. D., Gschneidner K. A. Jr., Bruzzone G., Palenzona A., Stoichiometry, crystal structures and some melting points of the lanthanide-gold alloys // *J. Less-Common. Met.* 1971. Vol. 25. P. 135–160.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90125-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90125-1)

PHASE EQUILIBRIA IN THE Er–Zr–Ni SYSTEM AND CRYSTAL STRUCTURE OF R_{1+x}Zr_{1-x}Ni (R=Er, Tm, Lu) COMPOUNDS

O. Myakush^{2*}, V. Babizhetskyy¹, V. Levytskyy¹, B. Kotur¹

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

² 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 Er–Zr–ErNi region at 870 K 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 was established: 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 12 at. % Zr and practically does not dissolve Ni. The following solid solutions of substitution were detected: $\text{Er}_{3-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ ($0 \leq x \leq 0.24$; structure type (ST) Fe_3C , space group (SG) $Pnma$, $a = 6.804\text{--}6.801(1) \text{ \AA}$, $b = 9.430\text{--}9.431(3) \text{ \AA}$, $c = 6.245\text{--}6.241(2) \text{ \AA}$); $\text{Er}_{3-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$; ST Er_3Ni_2 , SG $R\bar{3}$, $a = 8.472\text{--}8.451(2) \text{ \AA}$, $c = 15.680\text{--}15.665(4) \text{ \AA}$). Two ternary compound with the narrow homogeneity range $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$ ($0.12 \leq x \leq 0.24$) and $\text{Er}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ ($0.33 \leq x \leq 0.48$) occurs in the system. The $\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$ ($0.12 \leq x \leq 0.24$) compound crystallizes in the cubic MgCu_2 type of structure, $a = 6.959(6)\text{--}6.987(5) \text{ \AA}$. The crystal structure of $\text{Er}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ ($0.33 \leq x \leq 0.48$) compound was investigated by means of EDX and powder X-ray diffraction. It crystallizes in the TiNiSi ST (SG $Pnma$, No. 62, $oP12$, $a = 6.8175(7)\text{--}6.8253(8) \text{ \AA}$, $b = 4.6494(5)\text{--}4.6575(6) \text{ \AA}$, $c = 8.1021(9)\text{--}8.113(1) \text{ \AA}$). In $\text{Er}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$, the Er/Zr statistical mixture leading to nonequiatomic compositions occupies the position corresponding to the nickel site of the TiNiSi structure type. The isostructural rare earth compounds $\text{R}_{1+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}$ ($0.33 \leq x \leq 0.48$; R=Tm, Lu) have been synthesized and their homogeneity ranges were refined.

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

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2021
Прийнята до друку 10.06.2022