

УДК 546.3-866.711.682

СИСТЕМА Lu–Ni–In ПРИ 870 К

В. Заремба, Г. Ничипорук, М. Дзевенко, Я. Каличак*

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

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu–Ni–In побудовано при 870 К у повному концентраційному інтервалі. За температури дослідження в системі існує дев'ять тернарних сполук: LuNi₄In (структурний тип MgCu₄Sn); Lu₁₀Ni₉In₂₀ (структурний тип Ho₁₀Ni₉In₂₀); LuNi_{1,10-0,65}In_{0,90-1,35} (структурний тип ZrNiAl); Lu₂Ni₂In (структурний тип Mn₂AlB₂); Lu₂Ni_{1,8}In (структурний тип Mo₂FeB₂); Lu₅Ni₂In₄ (структурний тип Lu₅Ni₂In₄); Lu₁₃Ni₆In (структурний тип Lu₁₃Ni₆In); Lu₆Ni₂In (структурний тип Ho₆Co₂Ga) і Lu₁₄Ni₃In₃ (структурний тип Lu₁₄Co₃In₃). Між сполуками LuNi₂ та LuNi₄In формується неперервний ряд твердих розчинів, а на основі сполуки NiIn – твердий розчин включення-віднімання складу Lu_{0-0,14}NiIn_{1-0,93}. Для сполуки зі структурою типу ZrNiAl властива область гомогенності, що описують складом LuNi_{1,10-0,65}In_{0,90-1,35}.

Ключові слова: лютецій, індій, нікель, потрійна система, тернарна сполука, твердий розчин, ізотермічний переріз.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.014>

1. Вступ

Потрійні системи РЗМ–*T*–In (РЗМ – рідкісноземельний метал; *T* – перехідний метал четвертого періоду) характеризуються існуванням великої кількості сполук, для деяких з них виявлено унікальні фізичні властивості [1–19]. Частину цих систем вивчено на предмет утворення сполук окремих складів, ізоструктурних до відомих структурних типів. Проте для систем {Y, Sm, Gd, Tb, Dy}–Mn–In [2–4], {Gd, Tb, Dy}–Fe–In [5, 6], {Ce, Pr, Er}–Co–In [7–9], а також {Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y}–Ni–In [10–18] проведено систематичні дослідження, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану і визначено кристалічні структури сполук. Найповніше досліджено системи РЗМ–Cu–In (РЗМ = Y, La, Ce–Sm, Gd–Tm, Lu) [19].

Мета нашої праці – побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи Lu–Ni–In при 870 К, що доповнить ряд досліджених систем РЗМ–Ni–In. Подвійні системи, які обмежують досліджувану потрійну, вивчено достатньо повно, для них побудовано діаграми стану і визначено кристалічні структури сполук, що в них утворюються [20–25].

2. Матеріали та методика експерименту

Взаємодію компонентів у системі Lu–Ni–In досліджували на 95 подвійних та потрійних сплавах. Зразки масою до 0,5 г синтезували електродуговим плавленням шихти з компактних металів (лютецій з вмістом 0,998 мас. частки Lu; нікель – 0,9992 мас. частки Ni; індій – 0,9999 мас. частки In) у відповідних

масових співвідношеннях у атмосфері очищеного аргону (як гетер використано губчастий титан).

Зразки переплавляли двічі для кращої однорідності та відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 870 К упродовж місяця в муфельній печі з наступним загартовуванням у холодну воду без попереднього розбивання ампул. Сплави, як литі, так і відпалені, стійкі до дії навколишнього середовища протягом тривалого часу. Оскільки втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. %, то склад сплавів приймали таким, що дорівнює вихідному складу шихти.

Фазовий аналіз виконували за масивами дифракційних даних, отриманих на порошковому дифрактометрі (ДРОН-2.0М, Fe $K\alpha$ -випромінювання) з використанням програм Powder Cell [26] і STOE WinXPOW [27]. Для детального вивчення кристалічної структури використовували масиви експериментальних даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Структурні розрахунки виконано за допомогою програми FullProf [28]. Аналіз мікроструктур поверхонь окремих зразків та кількісний і якісний аналіз проведено на сканувальному електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному детектором Oxford Instruments SDD X-MaxN20.

3. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu–Ni–In у повному концентраційному інтервалі за температури 870 К (рис. 1). За умов дослідження підтверджено існування відомих бінарних сполук подвійних систем: Lu₂In (структурний тип (CT) Ni₂In), Lu₃In₃ (CT Mn₃Si₃), Lu₅In₄ (CT Ti₅Ga₄), LuIn (CT AuCu), Lu₃In₅ (CT Tm₃Ga₅), LuIn₂ (CT ZrGa₂), LuIn₃ (CT AuCu₃); Lu₃Ni (CT Fe₃C), Lu₃Ni₂ (CT Er₃Ni₂), LuNi (CT FeB), LuNi₂ (CT MgCu₂), LuNi₃ (CT PuNi₃), LuNi₄ (CT LuNi₄), LuNi₅ (CT CaCu₅), Lu₂Ni₁₇ (CT Th₂Ni₁₇); Ni₃In (CT Mg₃Cd), Ni₂In (CT Ni₂In), ζ (Ni_xIn_{1-x}, CT NiAs), Ni₁₃In₉ (CT Ni₁₃Ga₉), NiIn (CT CoSn), Ni₂In₃ (CT Ni₂Al₃) [20–25].

За температури дослідження у системі Lu–Ni–In підтверджено існування дев'яти вивчених раніше тернарних сполук [1, 29–38]. Їхні кристалографічні характеристики наведено у табл. 1. Сполука LuNi_{1,10-0,65}In_{0,90-1,35} зі структурою типу ZrNiAl має область гомогенності, яка простягається від 0,30 до 0,45 ат. частки In уздовж ізоконцентрати 0,33 ат. частки Lu [29, 30]. Ми не підтвердили існування сполуки Lu₃Ni₂In, отриманої ступінчастою температурною обробкою сплаву [39] і Lu₁₁Ni₄In₉, отриманої за температури відпалу 1 270 К [40]. Сполука Lu₁₃Ni₆In існує у вигляді двох поліморфних модифікацій [38]. На рис. 2 наведено фотографії поверхонь мікрошліфів окремих зразків системи Lu–Ni–In.

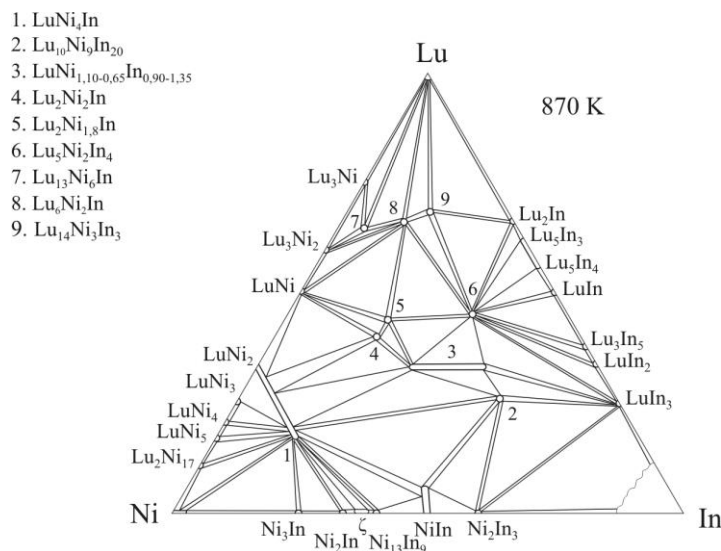


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu–Ni–In при 870 К
(нумерація сполук відповідає даним табл. 1)

Fig. 1. Isothermal section of the phase diagram of Lu–Ni–In system at 870 K

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Lu–Ni–In

Table 1

Crystallographic characteristics of ternary compounds in the Lu–Ni–In system

№	Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	LuNi ₄ In	MgCu ₄ Sn	<i>F</i> -43 <i>m</i>	6,997	–	–	31
2	Lu ₁₀ Ni ₉ In ₂₀	Ho ₁₀ Ni ₉ In ₂₀	<i>P4/nmm</i>	13,155	–	8,993	32
3	LuNi _{1,10-0,65} In _{0,90-1,35}	ZrNiAl	<i>P</i> -62 <i>m</i>	7,381– –7,490	–	3,691– –3,742	30
4	Lu ₂ Ni ₂ In	Mn ₂ AlB ₂	<i>Cmmm</i>	3,855	14,005	3,670	33
5	Lu ₂ Ni _{1,8} In	Mo ₂ FeB ₂	<i>P4/mbm</i>	7,282	–	3,636	34
6	Lu ₅ Ni ₂ In ₄	Lu ₅ Ni ₂ In ₄	<i>Pbam</i>	17,568	7,798	3,522	35
7	Lu ₁₃ Ni ₆ In (rt)	HT-Lu ₁₃ Ni ₆ In	<i>R</i> -3 <i>m</i>	9,1974 9,207(2)	–	18,289 18,332(4)	36 *
	Lu ₁₃ Ni ₆ In (lt)	LT-Lu ₁₃ Ni ₆ In	<i>R3m</i>	9,1897	–	18,2027	36
8	Lu ₆ Ni ₂ In	Ho ₆ Co ₂ Ga	<i>Imma</i>	... 9,214(4)	... 9,485(4)	... 9,885(4)	37 *
9	Lu ₁₄ Ni ₃ In ₃	Lu ₁₄ Co ₃ In ₃	<i>P4₂/nmc</i>	9,334 9,3125(3)	–	22,630 22,4478(8)	38 *
10	Lu ₃ Ni ₂ In ₄	Lu ₃ Co ₂ In ₄	<i>P</i> -6	7,652	–	3,651	39**
11	Lu ₁₁ Ni ₄ In ₉	Nd ₁₁ Pd ₄ In ₉	<i>Cmmm</i>	14,107	21,197	3,547	40**

*Результати цієї праці.

**Сполуку за температури дослідження не виявлено.

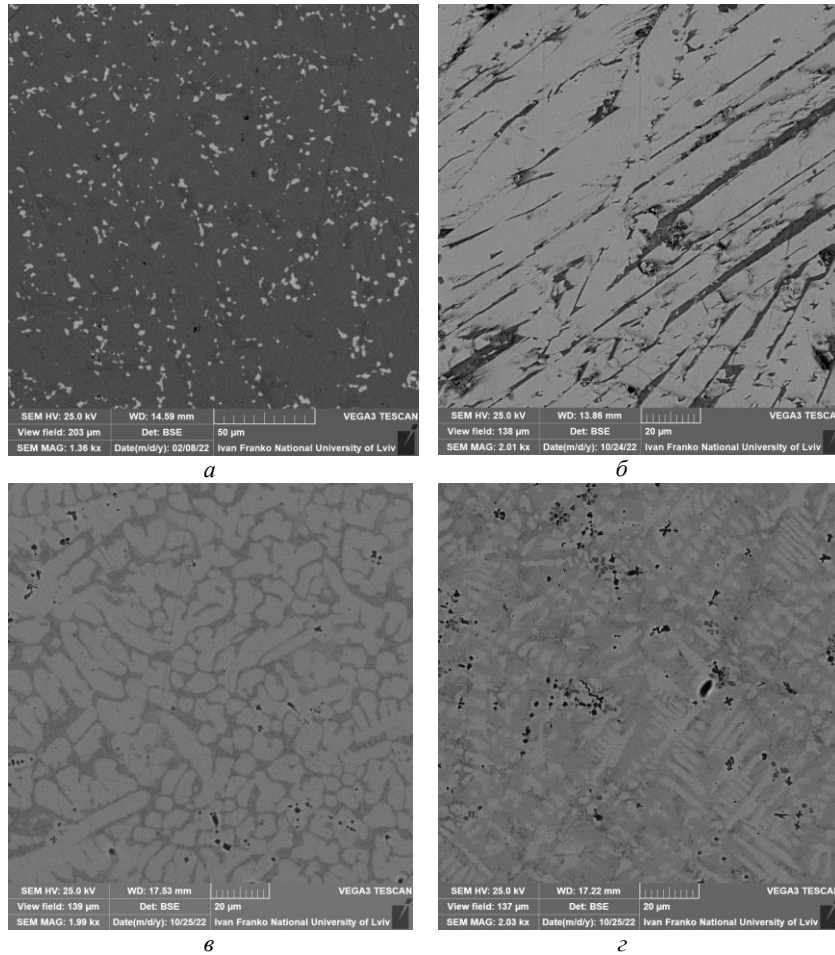


Рис. 2. Фотографії поверхонь мікрошліфів зразків складів: *a* – $\text{Lu}_{0,10}\text{Ni}_{0,50}\text{In}_{0,40}$ (загальний склад – $\text{Lu}_{0,09(1)}\text{Ni}_{0,50(1)}\text{In}_{0,41(1)}$); сіра фаза – $\text{Lu}_{0,07(3)}\text{Ni}_{0,50(2)}\text{In}_{0,43(1)}$; світла фаза – $\text{Lu}_{0,22(3)}\text{Ni}_{0,31(1)}\text{In}_{0,47(2)}$; темна фаза – $\text{Lu}_{0,15(1)}\text{Ni}_{0,67(1)}\text{In}_{0,18(1)}$); *б* – $\text{Lu}_{0,45}\text{Ni}_{0,15}\text{In}_{0,40}$ (загальний склад – $\text{Lu}_{0,45(1)}\text{Ni}_{0,17(1)}\text{In}_{0,38(1)}$); світла фаза – $\text{Lu}_{0,44(1)}\text{Ni}_{0,18(3)}\text{In}_{0,38(2)}$; темна фаза – $\text{Lu}_{0,63(1)}\text{Ni}_{0,02(5)}\text{In}_{0,35(1)}$); *в* – $\text{Lu}_{0,666}\text{Ni}_{0,222}\text{In}_{0,112}$ (загальний склад – $\text{Lu}_{0,64(1)}\text{Ni}_{0,24(1)}\text{In}_{0,12(1)}$); світла фаза – $\text{Lu}_{0,68(1)}\text{Ni}_{0,18(4)}\text{In}_{0,14(1)}$; темна фаза – $\text{Lu}_{0,55(2)}\text{Ni}_{0,40(1)}\text{In}_{0,05(2)}$); *г* – $\text{Lu}_{0,667}\text{Ni}_{0,250}\text{In}_{0,083}$ (загальний склад – $\text{Lu}_{0,63(1)}\text{Ni}_{0,29(1)}\text{In}_{0,08(1)}$); світла фаза – $\text{Lu}_{0,66(5)}\text{Ni}_{0,21(1)}\text{In}_{0,13(6)}$; темна фаза – $\text{Lu}_{0,88(1)}\text{Ni}_{0,09(1)}\text{In}_{0,03(2)}$; сіра фаза – $\text{Lu}_{0,65(1)}\text{Ni}_{0,28(1)}\text{In}_{0,07(4)}$

Fig. 2. Photography of microstructure of samples: *a* – $\text{Lu}_{0,10}\text{Ni}_{0,50}\text{In}_{0,40}$ (total composition – $\text{Lu}_{0,09(1)}\text{Ni}_{0,50(1)}\text{In}_{0,41(1)}$); grey phase – $\text{Lu}_{0,07(3)}\text{Ni}_{0,50(2)}\text{In}_{0,43(1)}$; light phase – $\text{Lu}_{0,22(3)}\text{Ni}_{0,31(1)}\text{In}_{0,47(2)}$; black phase – $\text{Lu}_{0,15(1)}\text{Ni}_{0,67(1)}\text{In}_{0,18(1)}$); *b* – $\text{Lu}_{0,45}\text{Ni}_{0,15}\text{In}_{0,40}$ (total composition – $\text{Lu}_{0,45(1)}\text{Ni}_{0,17(1)}\text{In}_{0,38(1)}$); light phase – $\text{Lu}_{0,44(1)}\text{Ni}_{0,18(3)}\text{In}_{0,38(2)}$; black phase – $\text{Lu}_{0,63(1)}\text{Ni}_{0,02(5)}\text{In}_{0,35(1)}$); *c* – $\text{Lu}_{0,666}\text{Ni}_{0,222}\text{In}_{0,112}$ (total composition – $\text{Lu}_{0,64(1)}\text{Ni}_{0,24(1)}\text{In}_{0,12(1)}$); light phase – $\text{Lu}_{0,68(1)}\text{Ni}_{0,18(4)}\text{In}_{0,14(1)}$; grey phase – $\text{Lu}_{0,55(2)}\text{Ni}_{0,40(1)}\text{In}_{0,05(2)}$); *d* – $\text{Lu}_{0,667}\text{Ni}_{0,250}\text{In}_{0,083}$ (total composition – $\text{Lu}_{0,63(1)}\text{Ni}_{0,29(1)}\text{In}_{0,08(1)}$); light phase – $\text{Lu}_{0,66(5)}\text{Ni}_{0,21(1)}\text{In}_{0,13(6)}$; black phase – $\text{Lu}_{0,88(1)}\text{Ni}_{0,09(1)}\text{In}_{0,03(2)}$; grey phase – $\text{Lu}_{0,65(1)}\text{Ni}_{0,28(1)}\text{In}_{0,07(4)}$

У системах РЗМ–Ni–In, де РЗМ є металом ітрієвої підгрупи, тобто коли рідкісноземельні метали мають менші розміри атомів [11–18], утворюються тверді розчини (обмежені чи неперервні ряди), які можна розглядати як випадок зустрічної розчинності між близькоспорідненими фазами родини фаз Лавеса LuNi_2 і LuNi_4In . Із результатів фазового аналізу сплавів на розрізі 0,667 ат. частки Ni (ДРОН-2.0, Fe α -випромінювання, табл. 2) бачимо, що зразок, який містить 0,033 ат. частки In, є практично однофазний, в той час два інші містять додаткову фазу LuNi_3 , яка, очевидно, утворюється вже за незначних втрат індію та лютецію під час сплавлення. Розрахунки структури проводили в рамках моделі структурного типу MgCu_2 (просторова група $Fd\bar{3}m$) під час заповнення ПСТ 8b (3/8 3/8 3/8) атомами статистичної суміші (Lu,In) і ПСТ 16c (0 0 0) атомами Ni, а також в рамках моделі структурного типу MgCu_4Sn (просторова група $F\bar{4}3m$) під час заповнення ПСТ 4a (0 0 0) атомами Lu, ПСТ 4c (1/4 1/4 1/4) атомами статистичної суміші (Lu,In) і ПСТ 16e (x x x; $x \sim 0,625$) атомами Ni. Для сплавів складів $\text{Lu}_{0,30}\text{Ni}_{0,667}\text{In}_{0,033}$ та $\text{Lu}_{0,25}\text{Ni}_{0,667}\text{In}_{0,083}$ кращі результати одержано в разі уточнення структури моделі типу MgCu_2 , а для $\text{Lu}_{0,20}\text{Ni}_{0,667}\text{In}_{0,133}$ – типу MgCu_4Sn . Ці результати підтверджують розчинність індію у сполуці LuNi_2 та лютецію у сполуці LuNi_4In . Причому у жодному сплаві не простежено одночасного існування цих двох фаз. Про наявність взаємної розчинності додатково свідчить зменшення параметрів і об'єму елементарної комірки за збільшення вмісту індію вздовж ізоконцентрації 0,667 ат. частки Ni. Зазначена зміна параметрів комірки узгоджується з розмірами атомів лютецію (1,734 Å) та індію (1,626 Å) [41].

Таблиця 2

Результати фазового аналізу сплавів LuNi_2 – LuNi_4In

Table 2

Result of the phase analysis of LuNi_2 – LuNi_4In alloys

Склад сплаву	Фазовий склад	Параметри комірки, Å		Об'єм комірки, Å ³	Фактори розбіжності, %
		a	c		
* LuNi_2	LuNi_2	7,067	–	352,9	–
$\text{Lu}_{0,30}\text{Ni}_{0,667}\text{In}_{0,033}$	(Lu,In) Ni_2	7,0628(6)	–	352,3(2)	$R_B=8,97$; $R_I=4,56$
$\text{Lu}_{0,25}\text{Ni}_{0,667}\text{In}_{0,083}$	(Lu,In) Ni_2 +	7,034(2)	–	348,1(1)	$R_B=2,25$; $R_I=1,68$
	LuNi_3	4,936(1)	24,07(1)	507,(9)	$R_B=5,34$; $R_I=4,10$
$\text{Lu}_{0,20}\text{Ni}_{0,667}\text{In}_{0,133}$	(Lu,In) Ni_2 +	6,994(1)	–	342,5(2)	$R_B=4,61$; $R_I=4,07$
	LuNi_3	4,9163(8)	24,077(6)	504,4(2)	$R_B=5,34$; $R_I=4,10$
* LuNi_4In	LuNi_4In	6,997	–	342,6	–

Дифрактограму зразка складу $\text{Lu}_{0,25}\text{Ni}_{0,667}\text{In}_{0,083}$ з цієї області зображено на рис. 3, а результати розрахунків наведено в табл. 3. Параметри елементарної комірки у зразку є дещо меншими за відповідні параметри комірки бінарної сполуки LuNi_2 (СТ MgCu_2 , ПГ $Fd\bar{3}m$, $a = 7,067$ Å) [22].

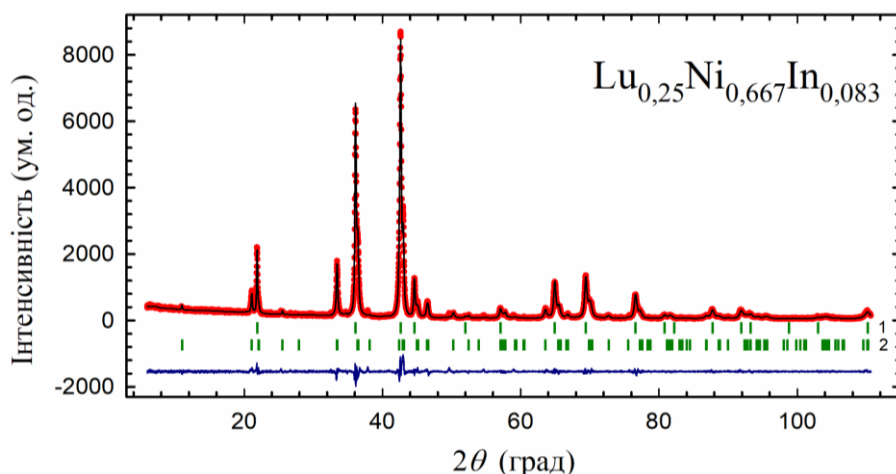


Рис. 3. Експериментальна (*), розрахункова (–) та різницева (знизу) дифрактограми зразка $\text{Lu}_{0,25}\text{Ni}_{0,667}\text{In}_{0,083}$ (1 – $\text{Lu}_{0,67}\text{Ni}_2\text{In}_{0,33}$; 2 – LuNi_3) (дифрактометр STOE STADI P, $\text{Cu } K\alpha_1$ -випромінювання)

Fig. 3. Experimental (*), calculated (–) and difference (bottom) X-ray patterns of the alloy $\text{Lu}_{0,25}\text{Ni}_{0,667}\text{In}_{0,083}$ (1 – $\text{Lu}_{0,67}\text{Ni}_2\text{In}_{0,33}$; 2 – LuNi_3) (STOE STADI P, $\text{Cu } K\alpha_1$ -radiation)

Таблиця 3

Деталі експерименту та результати уточнення кристалічної структури фаз в області неперервного ряду твердих розчинів $\text{LuNi}_2\text{–LuNi}_4\text{In}$

Table 3

Experimental details and results of crystal structure refinements for phases in the region of continuous series of solid solutions $\text{LuNi}_2\text{–LuNi}_4\text{In}$

Склад зразка	$\text{Lu}_{0,25}\text{Ni}_{0,667}\text{In}_{0,083}$ ¹
Обчислений склад	$\text{Lu}_{0,67}\text{Ni}_2\text{In}_{0,33}$
Розрахована густина D_x , г/см ³	10,42
Структурний тип	MgCu_2
Просторова група	$Fd\text{-}3m$
Дифрактометр	STOE STADI P
Випромінювання	1,54060 ($\text{Cu } K\alpha_1$)
Межі 2θ , град.	6,00–110,625
Крок, час знімання	0,015°, 300 с
Параметри комірки, Å	$a = 7,0292(2)$
Об'єм, Å ³	347,32(1)
Корекція на абсорбцію, μ_{Reff}	1,5
Параметри профілю U ; V ; W	0,27(6); 0,032(2); 0,008(2)
B_{iso} , Å ²	Ni (16c) 0 0 0 Lu/In (8b) 3/8 3/8 3/8
	0,6(2) 0,9(1) $G = 0,67(1)/0,33(1)$
R_p ; R_{wp} , %	6,78; 9,12
R_{Bragg} ; R_F , %	1,95; 1,04
¹ – додаткова фаза LuNi_3 (СТ PuNi_3 ; ПГ $R\text{-}3m$; $a = 4,9352(6)$, $c = 24,062(3)$ Å; $R_{\text{Bragg}} = 4,21$ %; $R_F = 2,19$ %; $\omega = 38(1)$ %).	

У всіх раніше вивчених системах РЗМ–Ni–In, де РЗМ – елементи ітрієвої підгрупи, формуються тверді розчини включення на основі сполуки NiIn [11–18]. З метою перевірки можливості існування такого твердого розчину в системі Lu–Ni–In виготовлено ряд додаткових сплавів вздовж ізоконцентрати 0,50 ат. частки Ni. Фазовий аналіз сплавів складів $\text{Lu}_{0,04}\text{Ni}_{0,50}\text{In}_{0,46}$, $\text{Lu}_{0,08}\text{Ni}_{0,50}\text{In}_{0,42}$ і $\text{Lu}_{0,10}\text{Ni}_{0,50}\text{In}_{0,40}$ засвідчив присутність у них фази зі структурою типу CoSn та домішок сполуки LuNi_4In , причому об'єм комірки основної фази зростає із збільшенням вмісту лютецію від 103,78(1) до 104,47(2) та до 105,04(2) Å³, відповідно (рис. 4, табл. 4).

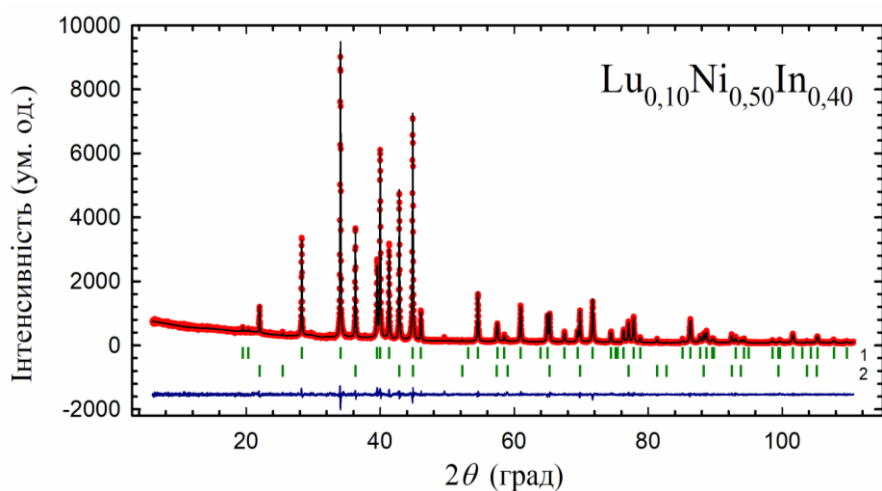


Рис. 4. Експериментальна (•), розрахункова (–) та різницева (знизу) дифрактограми зразка $\text{Lu}_{0,10}\text{Ni}_{0,50}\text{In}_{0,40}$ (1 – $\text{Lu}_{0,14}\text{NiIn}_{0,93}$; 2 – LuNi_4In) (дифрактометр STOE STADI P, Cu $K\alpha_1$ -випромінювання)
Fig. 4. Experimental (•), calculated (–) and difference (bottom) X-ray patterns of the alloy $\text{Lu}_{0,10}\text{Ni}_{0,50}\text{In}_{0,40}$ (1 – $\text{Lu}_{0,14}\text{NiIn}_{0,93}$; 2 – LuNi_4In) (STOE STADI P, Cu $K\alpha_1$ -radiation)

Таблиця 4

Деталі експерименту та результати уточнення кристалічної структури фаз твердого розчину на основі бінарної сполуки NiIn

Table 4

Experimental details and results of crystal structure refinements for phases based of binary compound NiIn

Склад зразка	Lu _{0,10} Ni _{0,50} In _{0,40}
Обчислений склад	Lu _{0,14} NiIn _{0,93}
Розрахована густина D_x , г/см ³	9,065
Структурний тип	CoSn
Просторова група	<i>P6/mmm</i>
Дифрактометр	STOE STADI P
Випромінювання	1,54060 (Cu $K\alpha_1$)
Межі 2θ , град.	6,00–110,625
Крок, час знімання	0,015°, 300 с
Параметри комірки, Å	$a = 5,25942(4)$ $c = 4,36545(8)$
Об'єм, Å ³	104,577(2)
Корекція на абсорбцію, μ_{Ref}	1,5
Параметри профілю U ; V ; W	0,037(6); 0,010(4); 0,008(2)
V_{iso} , Å ²	Ni (3f) 1/2 0 0 0,95(8)
	In1 (2d) 1/3 2/3 1/2 0,78(6)
	In2 (1a) 0 0 0 0,7(1)
	$G = 0,50(2)$
	In3 (2e) 0 0 z 0,4(2)
	$z = 0,87(1)$
	$G = 0,15(1)$
	Lu (2e) 0 0 z 0,6(2)
	$z = 0,362(2)$
	$G = 0,21(2)$
R_p ; R_{wp} , %	5,13; 6,76
R_{Bragg} ; R_F , %	2,25; 1,98
1 – додаткова фаза LuNi ₄ In (СТ MgCu ₄ Sn; ПГ $F-43m$; $a = 6,99403(8)$ Å; $R_{\text{Bragg}} = 1,92$ %; $R_F = 2,34$ %; $\omega = 18(1)$ %).	

Система Lu–Ni–In, досліджена за температури 870 К, є подібною до вивчених раніше систем R–Ni–In ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$) як за характером фазових полів, так і за складами і структурами сполук. Сполуки зі структурами типів ZrNiAl та MgCu₄Sn характеризуються змінним складом. Зустрічну розчинність між бінарними RNi₂ і тернарними RNi₄In сполуками виявлено у споріднених системах за участю тербію, диспрозію, гольмію, ербію та тулію, та її немає у системах з гадолінієм та ітрієм. В останніх двох системах бінарні сполуки GdNi₂ та YNi₂ практично не розчиняють третій компонент, а тернарні сполуки мають невеликі області гомогенності. В усіх потрійних системах {Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}–Ni–In за температури дослідження формуються тверді розчини на основі бінарної сполуки NiIn.

Споріднена система Lu–Cu–In [42] при 870 К налічує шість тернарних сполук, серед яких, як і в дослідженій нами, існують сполуки зі структурами типів ZrNiAl і Mo₂FeB₂.

У системі Lu–Ni–Sn (670 К/770 К) відомо 10 тернарних сполук [43]. Тут є як ізоструктурні з індіевою системою сполуки зі структурами типів MgCu₄Sn, Mo₂FeB₂ і Ho₆Co₂Ga, так і сполуки еквіатомного складу з різною структурою.

4. Висновки

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Lu–Ni–In побудовано за температури 870 К у повному концентраційному інтервалі. За умов дослідження в цій системі існує дев'ять тернарних сполук складів: LuNi₄In (СТ MgCu₄Sn), Lu₁₀Ni₉In₂₀ (СТ Ho₁₀Ni₉In₂₀), LuNi_{1,10-0,65}In_{0,90-1,35} (СТ ZrNiAl), Lu₂Ni₂In (СТ Mn₂AlB₂), Lu₂Ni_{1,8}In (СТ Mo₂FeB₂), Lu₅Ni₂In₄ (СТ Lu₅Ni₂In₄), Lu₁₃Ni₆In (СТ Lu₁₃Ni₆In), Lu₆Ni₂In (СТ Ho₆Co₂Ga) і Lu₁₄Ni₃In₃ (СТ Lu₁₄Co₃In₃). Між сполуками LuNi₂ та LuNi₄In утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Твердий розчин включення-віднімання на основі бінарної сполуки NiIn описуємо формулою Lu_{0-0,14}NiIn_{1-0,93}.

5. Подяка

Автори вдячні провідному науковому співробітнику П. Ю. Демченку (Міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. І. Франка) за допомогу в отриманні експериментальних масивів дифрактограм окремих сплавів та науковому співробітнику В. М. Кордану (Центр колективного користування науковим обладнанням “Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук”) за допомогу у дослідженні мікроструктур окремих зразків.

1. *Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D.* Rare Earth–Transition Metal–Indides // In: K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. Bünzli, V. K. Pecharsky (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier. Amsterdam, 2005. Vol. 34. P. 1–133.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(04\)34001-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(04)34001-8)
2. *Demchyna M., Bigun I., Belan B., Manyako M., Dzevenko M., Kalychak Ya.* The component interaction in {Gd, Dy}–Mn–In ternary systems // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2015. Iss. 56, Pt. 1. P. 9–17 (in Ukrainian).
3. *Pustovoychenko M., Dzevenko M., Nychporuk G., Shpyrka Z., Kalychak Ya.* Component interaction in Y–Mn–In and Sm–Mn–In systems // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2008. Iss. 49, Pt. 1. P. 64–70 (in Ukrainian).
4. *Demchyna M. Y., Belan B. D., Manyako M. B., Akselrud L. G., Petrashko A., Kachorovski D., Kalychak Ya. M.* Interaction of components in the system Tb–Mn–In at 870 K // Ukr. Khim. Zh. 2011. Vol. 77, No. 5. P. 16–23 (in Ukrainian).
5. *Demchyna M., Belan B., Manyako M., Akselrud L., Gagor A., Dzevenko M., Kalychak Y.* Phase equilibria in the Dy–Fe–In system and crystal structure of Dy₆Fe_{1.72}In // Intermetallics. 2013. Vol. 37. P. 22–26.
DOI: [10.1016/j.intermet.2013.01.010](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.01.010)
6. *Bigun I., Demchyna M., Dzevenko M., Belan B., Manyako M., Tyvanchuk Yu., Kalychak Ya.* The component interaction in {Gd, Tb}–Fe–In systems // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2013. Iss. 54, Pt. 1. P. 3–10 (in Ukrainian).
7. *Kalychak Ya.* The Ce–Co–In system // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 1999. Iss. 38. P. 70–73 (in Ukrainian).
8. *Gabay A. M., Hadjipanayis G. C.* Phases and phase equilibria in cobalt-rich Pr–Co–In alloys for permanent magnets // J. Alloys. Compd. 2010. Vol. 500. P. 161–166.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.247>

9. *Dzevenko M., Hamyk A., Tyvanchuk Yu., Kalychak Ya.* Phase equilibria in the Er–Co–In system and crystal structure of Er_3CoIn_3 compound // *Cent. Eur. J. Chem.* 2013. Vol. 11, No. 4. P. 604–609. DOI: <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0195-y>
10. *Kalychak Ya.* The component interaction in Ce–Ni–In system // *Ukr. Chem. Journ.* 1998. Vol. 64, No. 7. P. 15–20 (in Ukrainian).
11. *Zaremba V., Dzevenko M., Pöttgen R., Kalychak Ya.* Phase equilibrium in the Gd–Ni–In system at $T = 870 \text{ K}$ // *Z. Naturforsch. B.* 2019. Vol. 74(7–8). P. 613–618. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2019-0083>
12. *Dzevenko M., Tyvanchuk Yu., Demidova Ch., Lukachuk M., Kalychak Ya.* Phase equilibria in Tb–Ni–In system at 870 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Iss. 55, Pt. 1. P. 21–28 (in Ukrainian).
13. *Tyvanchuk Yu. B., Zaremba V. I., Akselrud L. G., Szytula A., Kalychak Ya. M.* The Dy–Ni–In system at 870 K : isothermal section, solid solutions, crystal structures // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 704. P. 717–723. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.023>
14. *Zaremba V., Dzevenko M., Nychyporuk G., Maletska Yu., Kalychak Ya.* The system Ho–Ni–In at 870 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2022. Iss. 63. P. 16–28 (in Ukrainian). DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.018>
15. *Dzevenko M., Tyvanchuk Yu., Bratash L., Zaremba V., Havela L., Kalychak Ya.* Ternary system Er–Ni–In at $T = 870 \text{ K}$ // *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 184, Iss. 10. P. 2707–2712. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.006>
16. *Tyvanchuk Yu. B., Lukachuk M., Pöttgen R., Szytula A., Kalychak Ya. M.* The ternary system Tm–Ni–In at 870 K // *Z. Naturforsch. B.* 2015. Vol. 70. P. 665–670. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2015-0075>
17. *Zaremba V., Dzevenko M., Nychyporuk G., Kalychak Ya.* Phase equilibrium in the system Y–Ni–In at 870 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2021. Iss. 62. P. 18–27 (in Ukrainian). DOI: <https://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.018>
18. *Kalychak Ya.* Peculiarities of the composition and structure of the compounds of the rare-earth–Ni–In system // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 262–263. P. 341–345. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00402-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00402-7)
19. *Kalychak Ya.* Phase equilibria and crystal structures of compounds in R–Cu–In systems // *Izv. RAN. Metally.* 1998. No. 4. P. 110–118 (in russian).
20. *Villars P., Okamoto H., Cenzual K.* (Eds.) ASM Alloy Phase Diagram Database. Release 2006/2018, ASM International, Materials Park, OH. 2018.
21. *Phase diagrams of binary nickel alloys / P. Nash, editor.* Materials Park, OH: ASM International. 1991. 394 p.
22. *Romaka L., Romaka V., Stadnyk Yu.* New binary compounds in the Lu–Ni system // *Chem. Met. Alloys.* 2011. Vol. 4. P. 89–93.
23. *Palenzona A., Manfrinetti, Palenzona R.* The phase diagram of the Lu–In system // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 267. P. 154–157. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00558-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00558-6)
24. *Hellner E.* Das System Nickel–Indium // *Z. Metallkd.* 1950. No. 41. P. 401–406. DOI: <https://doi.org/10.1515/ijmr-1950-411106>
25. *Okamoto H.* In–Ni (Indium–Nickel) // *J. Phase Equilibria.* 1999. Vol. 20, No. 5. P. 540. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497103770330479>
26. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell For Windows. Berlin, 1999.

27. STOE WinXPOW, Version 1.2, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.
28. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction. Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
29. *Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Tyvanchuk Yu. B.* The solid solutions with ZrNiAl structure type in the R–Ni–In systems // Coll. Abs. Sixth International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. Lviv, 1995. P. 77.
30. *Sysa L. V., Zaremba V. I., Kalychak Y. M., Baranyak V. M.* New ternary compound of indium with rare earth and 3d-metals with the MgCu₄Sn and ZrNiAl-type structure // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 1988. Iss. 29. P. 32–34 (in russian).
31. *Zaremba V. I., Baranyak V. M., Kalychak Y. M.* Crystal structure of the RNi₄In compounds // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 1984. Iss. 25. P. 18–19 (in russian).
32. *Zaremba V. I., Belskii V. K., Kalychak Y. M., Pecharskii V. K., Gladyshevskii E. I.* The crystal structure of the R₁₀Ni₉In₂₀ (R = Ho, Er, Tm, Lu) compounds // Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. B. 1987. No. 3. P. 42–45 (in Ukrainian).
33. *Zaremba V. I., Bruskov V. A., Zavalii P. Y., Kalychak Y. M.* Crystal structure of R₂Ni₂In compounds (R = Y, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu) // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1988. Vol. 24. P. 409–411 (in russian).
34. *Kalychak Y. M., Zaremba V. I., Baranyak V. M., Zavalii P. Y., Bruskov V. A., Sysa L. V., Dmytrakh O. V.* Crystal structure of the compounds R₂Ni₂In, R₂Ni_{2-x}In and R₂Cu₂In (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y) // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1990. Vol. 26. P. 94–96 (in russian).
35. *Zaremba V. I., Kalychak Y. M., Zavalii P. Y., Bruskov V. A.* Crystal structures of the compounds R₃Ni₂In₄ (R = Ho, Er, Tm, Lu) // Kristallografiya. 1991. Vol. 36. P. 1415–1418 (in russian).
36. *Galadzhun Ya. V., Hoffmann R.-D., Heletta L., Horiacha M., Pöttgen R.* The Lutetium-rich Indide Lu₁₃Ni₆In // Z. Anorg. Allg. Chem. 2018. Vol. 644. P. 1513–1518. DOI: [10.1002/zaac.201800188](https://doi.org/10.1002/zaac.201800188)
37. *Galadzhun Y., Dzevenko M., Zaremba V., Stepień-Damm J., Kalychak Y.* RE₆Ni₂In (RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Lu) – the new representatives of Ho₆Co₂Ga structure type // Acta Cryst. 2005. Vol. A61. P. 372.
38. *Lukachuk M., Galadzhun Y. V., Zaremba R. I., Kalychak Y. M., Zaremba V. I., Rodewald U. Ch., Pöttgen R.* New rare earth metal-rich indides RE₁₄Ni₃In₃ (RE = Sc, Y, Ho–Tm, Lu) – synthesis and crystal chemistry // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 2724–2733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.021>
39. *Heying B., Niehaus O., Rodewald U. Ch., Pöttgen R.* Indides RE₃T₂In₄ (RE = Y, Gd–Tm, Lu; T = Ni, Ru, Rh) with a ZrNiAl superstructure // Z. Naturforsch. B. 2016. Vol. 71(12). P. 1261–1267. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2016-0167>
40. *Provino A., Gschneidner K. A. Jr., Dhar S. K., Ferdeghini C., Mudryk Y., Manfrinetti P., Paudyal D., Pecharsky V. K.* The nano-microfibrous R₁₁Ni₄In₉ intermetallics: New compounds and extraordinary anisotropy in Tb₁₁Ni₄In₉ and Dy₁₁Ni₄In₉ // Acta Mater. 2015. Vol. 91. P. 128–140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.003>
41. *Emsley J.* The Elements: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
42. *Kalychak Y. M., Bakar A. M.* Tm–Cu–In and Lu–Cu–In systems // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 1996. Iss. 36. P. 52–56 (in Ukrainian).
43. *Skolozdra R. V., Komarovskaya L. P.* Phase equilibria in the Lu–Ni–Sn system at 770 and 670 K // Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally. 1988. No. 3. P. 199–202 (in russian).

THE SYSTEM Lu–Ni–In AT 870 K

V. Zaremba, G. Nychporuk, M. Dzevenko, Ya. Kalychak*

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya, 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yaroslav.kalychak@lnu.edu.ua*

Interaction between the components in the Lu–Ni–In system was investigated by X-ray powder diffraction and, partially, scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy. Isothermal section of the phase diagram was constructed in full concentration range at 870 K.

The samples were synthesized in an arc-furnace on a water-cooled Cu-plate under an argon atmosphere and annealed in silica tubes at 870 K for 720 h. The phase analysis was performed by X-ray powder diffraction method.

Nine ternary compounds, namely LuNi_4In (MgCu₄Sn-type structure), $\text{Lu}_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{20}$ (Ho₁₀Ni₉In₂₀-type structure), $\text{LuNi}_{1.10-0.65}\text{In}_{0.90-1.35}$ (ZrNiAl-type structure), $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{In}$ (Mn₂AlB₂-type structure), $\text{Lu}_2\text{Ni}_{1.8}\text{In}$ (Mo₂FeB₂-type structure), $\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$ (Lu₅Ni₂In₄-type structure), $\text{Lu}_{13}\text{Ni}_6\text{In}$ (Lu₁₃Ni₆In-type structure), $\text{Lu}_6\text{Ni}_2\text{In}$ (Ho₆Co₂Ga-type structure) and $\text{Lu}_{14}\text{Ni}_3\text{In}_3$ (Lu₁₄Co₃In₃-type structure) exist in the Lu–Ni–In system at the temperature of investigation.

The continuous solid solution is formed between LuNi_2 and LuNi_4In compounds.

The substitution of Ni for In was observed for $\text{LuNi}_{1.10-0.65}\text{In}_{0.90-1.35}$ compound. Besides, Lu can enter the structure of NiIn (CoSn-type) compound leading to formation of including-subtraction type solid solution, which is stable up to 7 at. % Lu. The composition of this solid solution can be described by the formula $\text{Lu}_{0-0.14}\text{NiIn}_{1-0.93}$. The inclusion of lutetium and indium atoms in position (2e) with the simultaneous exclusion of a small amount of indium atoms from position (1a) take place in the homogeneity range of this solid solution.

The character of interaction between the components in the ternary Lu–Ni–In system is similar to other related system R – T –In (R – rare earth of the yttrium subgroup). The common feature of all these systems is the existence of large number isotypical ternary compounds, the formation of homogeneity range for compounds with ZrNiAl-type structure and including-subtraction type solid solutions based on the binary compound NiIn.

Keywords: lutetium, indium, ternary compound, ternary system, solid solution.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2022
Прийнята до друку 17.05.2023