

УДК [664+74]:546:548.734:544.015.35

УТОЧНЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ У СИСТЕМІ Dy–Ni ПРИ 800 °C В ІНТЕРВАЛІ 0–25 ат. % Dy

В. Левицький, В. Бабіжецький, Б. Котур

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: v.levyckyuy@gmail.com*

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії уточнено фазові рівноваги в системі Dy–Ni при 800 °C в концентраційному інтервалі 0–25 ат. % Dy. Підтверджено існування сполук Dy₂Ni₁₇, DyNi₅, Dy₂Ni₇, DyNi₃ та нерівноважне співіснування двох модифікацій сполуки Dy₂Ni₇ навіть після тривалого відпалювання при 800 °C. За температури дослідження не виявлено існування сполук Dy₄Ni₁₇ та DyNi₄. Уперше методом монокристала уточнено кристалічну структуру сполуки DyNi₅ (СТ CaCu₅; ПГ *P6/mmm*; *Z* = 1; *a* = 0,4900(3) нм; *c* = 0,3974(4) нм; *R*₁ = 0,019 (*wR*₂ = 0,036) для 65 рефлексів з *I*₀ > 2σ(*I*₀)).

Ключові слова: Диспрозій, Нікол, діаграма стану, кристалічна структура, монокристал, поліморфізм.

Діаграма стану системи Dy–Ni побудована за результатами диференційного термічного аналізу (ДТА) у праці [1]. Згідно з цими даними, у системі виявлено існування десяти бінарних сполук. У концентраційному інтервалі 19–21 ат. % Dy методом ДТА зафіксовано утворення двох нових сполук, кристалічні структури яких не досліджені, та з'ясовано, що вони утворюються за перитектичними реакціями:

1) Dy₄Ni₁₇:



2) DyNi₄:



У праці [2] наведено результати обчислення термодинамічних параметрів діаграми стану системи Dy–Ni з урахуванням утворення Dy₄Ni₁₇ та DyNi₄ на підставі експериментальних даних [1]. Сьогодні немає відомостей про кристалічні структури бінарних сполук Dy₄Ni₁₇ та DyNi₄. Ще однією особливістю цієї системи в області ~22,2 ат. % Dy є існування двох поліморфних модифікацій сполуки Dy₂Ni₇ [3], що не відображено на діаграмі стану, наведеній у праці [1].

Для дослідження трикомпонентної системи Dy–Ni–C при 800 °C, яке є продовженням систематичних досліджень потрійних карбідних систем R–M–C (*R* = PЗМ, *M* = 3*d*-елемент) [4], ми перевірили існування бінарних сполук системи Dy–Ni та виявили невідповідність даних, наведених у літературі, і наших результатів. Для усунення цієї невідповідності уточнено відрізок ізотермічного перерізу діаграми стану двокомпонентної системи Dy–Ni в концентраційному інтервалі 0–25 ат. % Dy при 800 °C методами рентгенівської дифрактометрії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС).

Для дослідження синтезовано вісім зразків складів Du_9Ni_{91} , $Du_{15}Ni_{85}$, $Du_{19}Ni_{81}$, $Du_{20}Ni_{80}$, $Du_{21}Ni_{79}$, $Du_{22}Ni_{78}$, $Du_{24}Ni_{76}$ та $Du_{25}Ni_{75}$. Методика експерименту детально описана у праці [4]. Фазовий аналіз синтезованих зразків виконували за масивами експериментальних даних дифракції рентгенівського випромінювання методом порошку, одержаних за допомогою дифрактометрів ДРОН-2,0М (випромінювання FeK_{α}) і STOE STADI P (випромінювання $CuK_{\alpha 1}$ та $MoK_{\alpha 1}$) з використанням комп'ютерної програми STOE WinXPOW [5]. Фазовий склад окремих сплавів підтверджували повнопрофільним уточненням дифрактограм методом Рітвельда, застосовуючи пакет програм WinCSD [6, 7]. Кристалічну будову сполуки $DuNi_5$ досліджено методом монокристала за масивом експериментальних даних, отриманих на дифрактометрі STOE IPDS II (MoK_{α} -випромінювання) та з використанням комплексу комп'ютерних програм, що входять до пакета WinGX [8, 9], і програми SHELXL-2013 [10, 11]. Для підтвердження фазового складу деяких концентраційних областей системи застосовували метод ЕДРС у поєднанні з растровими електронними мікроскопами VEGA TS-5130MM та РЭММА-102-2.

Згідно з діаграмою стану системи $Du-Ni$ (рис. 1) [1] та обчисленими термодинамічними параметрами її сполук [2], фаза $DuNi_5$ (СТ $CaCu_5$) є найбільш стійкою в інтервалі низького вмісту Диспрозію. Решта сполук, для яких вивчені кристалічні структури (Du_2Ni_{17} , Du_2Ni_7 , $DuNi_3$), є похідними від структурного типу $CaCu_5$. Донедавна для згаданих сполук були відомі лише параметри елементарних комірок, визначені за допомогою методу порошкової дифрактометрії [3, 12].

У ході дослідження монокристалів, відібраних зі зразків, складу яких наведено вище, уперше методом монокристала вивчено кристалічну структуру бінарних сполук системи $Du-Ni$ в інтервалі 0–25 ат. % Du . Опубліковані результати їхнього дослідження підтвердили та доповнили дані щодо їхніх кристалічних структур: $DuNi_3$ (СТ $PuNi_3$) [13], Du_2Ni_7 (СТ $\beta-Gd_2Co_7$) [14], Du_2Ni_{17} (СТ Th_2Ni_{17}) [15].

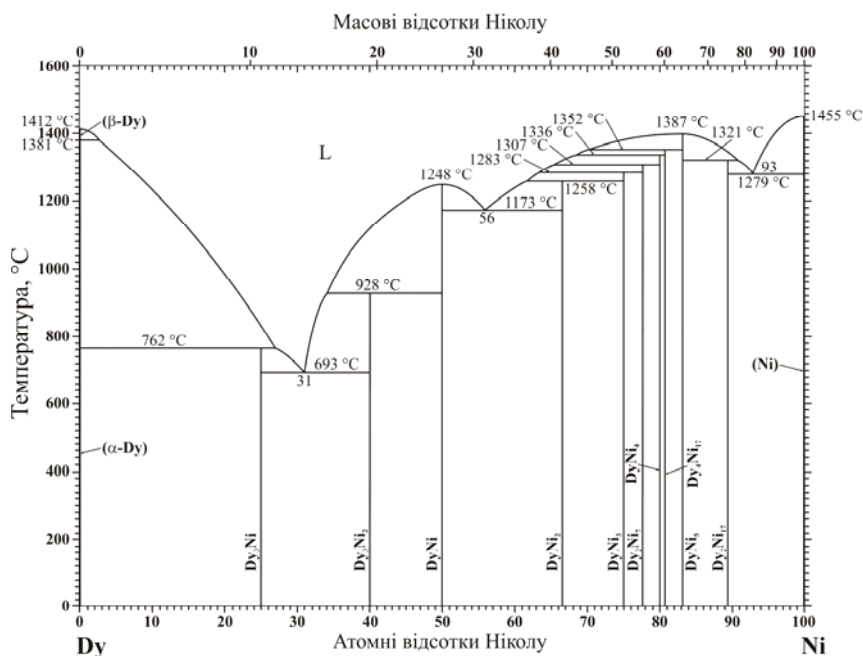


Рис. 1. Діаграма стану системи $Du-Ni$ [1]

Для підтвердження літературних даних щодо структури DyNi_5 , дослідженої методом порошку [16, 17], зі зразка складу $\text{Dy}_{15}\text{Ni}_{85}$ відібрано монокристал сполуки DyNi_5 та виконано рентгеноструктурне дослідження її кристалічної структури. Аналіз масиву дифракційних даних засвідчив належність структури сполуки до гексагональної сингонії. Періоди елементарної комірки уточнено за 749 рефlekсами. Відсутність систематичних загасань та хороше узгодження періодів з літературними даними сприяли вибору просторової групи $P6/mmm$. Розв'язок прямими методами та уточнення параметрів структури сполуки повністю підтвердили її ізоморфізм зі структурним типом CaCu_5 . Деталі цього уточнення наведено у табл. 1. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів сполуки DyNi_5 наведено в табл. 2, а параметри анізотропних коливань атомів – у табл. 3. На рис. 2 зображено елементарну комірку та координаційні багатогранники для всіх кристалографічних сортів атомів уточненої структури. Атоми відображені еліпсоїдами їхніх анізотропних параметрів зміщення з імовірністю 99,99 % (програма DIAMOND [18]). Спостережувана анізотропія добре узгоджується з результатами досліджень фізичних властивостей сполуки DyNi_5 , що наведені в працях [19, 20].

Таблиця 1

Деталі дифрактометричного дослідження та уточнення структури сполуки DyNi_5

Уточнений склад	DyNi_5
Символ Пірсона та Z	$hP6, 1$
Просторова група	$P6/mmm$ (№ 191)
Структурний тип	CaCu_5
Параметри комірки:	
a , нм	0,4899(3)
c , нм	0,3973(3)
V , нм ³	0,08258(9)
Обчислена густина, г/см ³	9,171
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻¹	49,95
Випромінювання і довжина хвилі, Å	MoK_α ; 0,71073
Дифрактометр	STOE IPDS II
Кількість уточнюваних параметрів	9
Уточнення	F^2
$2\theta_{\text{max}}$ та $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	57,2; 0,673
h, k, l	$-6 \leq h \leq 2$ $-6 \leq k \leq 6$ $-4 \leq l \leq 5$
Загальна кількість відбиттів	362
Кількість незалежних відбиттів	65 ($R_{\text{int}} = 0,079$)
Кількість відбиттів з $I_o \geq 2\sigma(I_o)$	65 ($R_\sigma = 0,041$)
Фактор розбіжності R_1 (R_1 усі відбиття) ^a	0,019 (0,019)
wR_2 (wR_2 усі відбиття) ^b	0,036 (0,036)
S по F^2 :	1,24
Коефіцієнт екстинкції ^b , k (метод)	0,045(9) (SHELXL)
$\Delta\rho_{\text{min}}$ та $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e·Å ⁻³)	-1,09; +1,19

$$^a R_1 = [\Sigma(|F_o| - |F_c|)] / \Sigma |F_o|;$$

$$^b wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}; w = 1 / [\sigma^2(F_o)^2 + (0,0P)^2 + 0,3093P];$$

$$\text{де } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3;$$

$$^c F_c^* = kF_c [1 + 0,001F_c^2\lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{130}, \text{Å}^2$
Dy1	1 a	0	0	0	0,0090(4)
Ni1	2 c	1/3	2/3	0	0,0081(4)
Ni2	3 g	1/2	0	1/2	0,0087(4)

Таблиця 3

Анізотропні параметри зміщення атомів у структурі DyNi₅, Å²

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Dy1	0,0074(4)	0,0074(4)	0,0122(4)	0,0037(2)
Ni1	0,0093(5)	0,0063(6)	0,0076(4)	0,0032(3)
Ni2	0,0099(6)	0,0099(6)	0,0064(5)	0,0050(3)

* $U_{13} = U_{23} = 0$

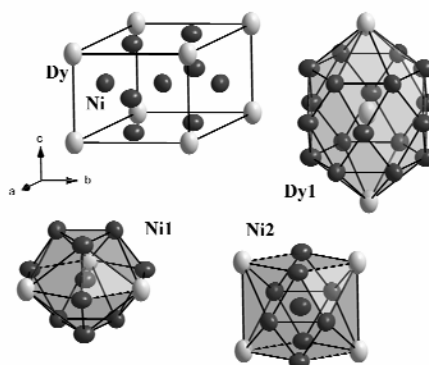


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні багатогранники атомів у структурі сполуки DyNi₅. Атоми позначені еліпсоїдами їхніх анізотропних коливань з імовірністю 99,99 %

У структурі сполуки DyNi₅ для атомів Диспрозію характерний координаційний багатогранник (КБ) *псевдо*-Франка–Каспера та відповідне йому координаційне число (КЧ) – 20. Для атомів Ніколу КБ – антикубооктаedr та кубооктаedr, КЧ = 12 (рис. 2). Таке ж оточення типове й для відповідних сортів атомів в інших структурах сполук, багатих на Нікол: Dy₂Ni₁₇, Dy₂Ni₇ та DyNi₃ [13–15].

Згідно з проведеним рентгенофазовим аналізом (РФА) дифрактограм синтезованих зразків, у концентраційному інтервалі 19–22 ат. % Dy за температури дослідження не виявлено додаткових відбить, які б свідчили про наявність сполук Dy₄Ni₁₇ та DyNi₄. Унаслідок експерименту підтверджено дані щодо співіснування за температури дослідження обох модифікацій сполуки Dy₂Ni₇, виявлених раніше [3]. За допомогою повнопрофільного аналізу дифрактограм порошку уточнено фазовий склад досліджених зразків. Для підтвердження результатів РФА додатково виготовлено шліфи з досліджуваних зразків та досліджено їхні мікроструктури і склади методом ЕДРС. Порівняння даних, одержаних методами РФА та ЕДРС, свідчить про їхнє повне узгодження. На рис. 3 показано уточнену дифрактограму двофазового зразка складу Dy₂₂Ni₇₈. У ньому методами мікроструктурного та рентгенофазового аналізів виявлено співіснування обох модифікацій Dy₂Ni₇ за температури дослідження, що підтверджує дані праці [3]. У зразку складу Dy₂₀Ni₈₀

методами мікроструктурного та рентгенофазового аналізів виявлено співіснування обох модифікацій Dy_2Ni_7 та фази $DyNi_5$, що заперечує дані діаграми стану, наведеної у праці [1]. Уточнену дифрактограму цього зразка зображено на рис. 4. Додаткових відбиттів, що свідчили б про наявність інших фаз, не виявлено. Дані рентгенофазового аналізу досліджуваних зразків добре узгоджуються з результатами ЕДРС (рис. 5).

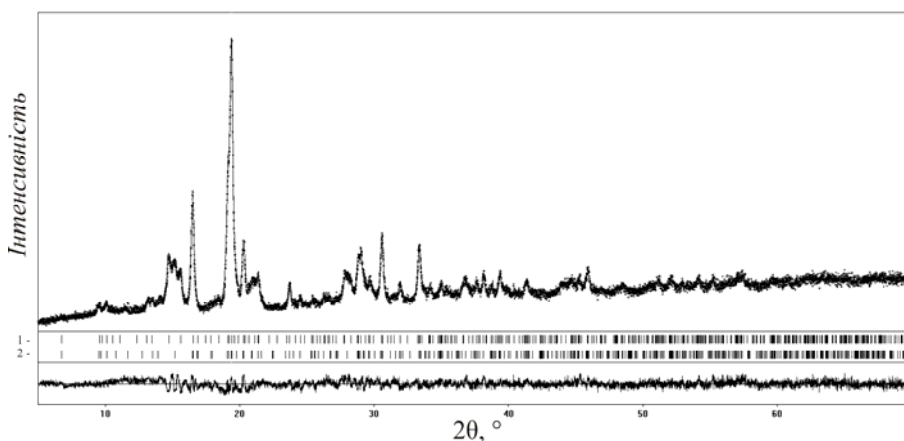


Рис. 3. Уточнена дифрактограма двофазового зразка $Dy_{22}Ni_{78}$, відпаленого при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (випромінювання $MoK_{\alpha 1}$, $R_p = 0,161$; $R_{dbw} = 0,046$):
1 – rh- Dy_2Ni_7 (СТ $\beta\text{-Gd}_2\text{Co}_7$, ПГ $R\bar{3}m$); 2 – h- Dy_2Ni_7 (СТ Ce_2Ni_7 , ПГ $P6_3/mmc$)

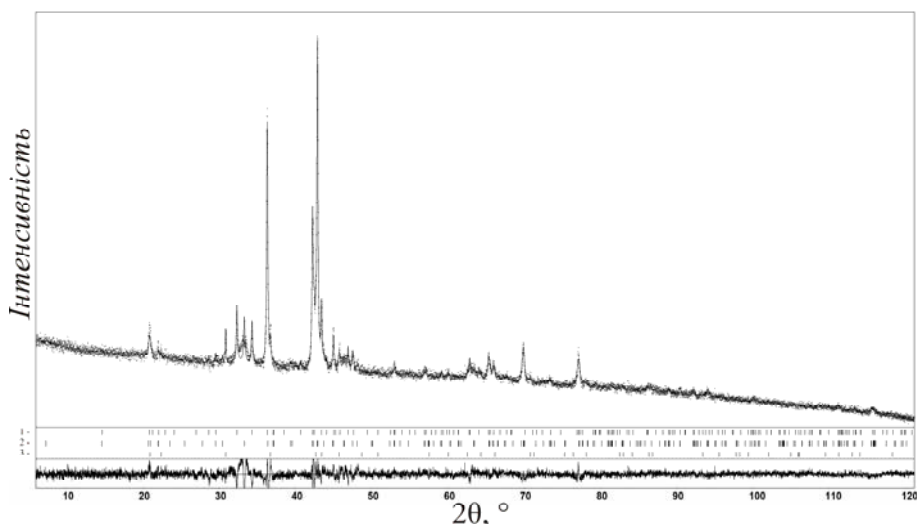


Рис. 4. Уточнена дифрактограма трифазового зразка $Dy_{20}Ni_{80}$, відпаленого при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (випромінювання $CuK_{\alpha 1}$, $R_p = 0,144$; $R_{dbw} = 0,037$):
1 – rh- Dy_2Ni_7 (СТ $\beta\text{-Gd}_2\text{Co}_7$, ПГ $R\bar{3}m$); 2 – h- Dy_2Ni_7 (СТ Ce_2Ni_7 , ПГ $P6_3/mmc$);
3 – $DyNi_5$ (СТ $CaCu_5$, ПГ $P6/mmm$)

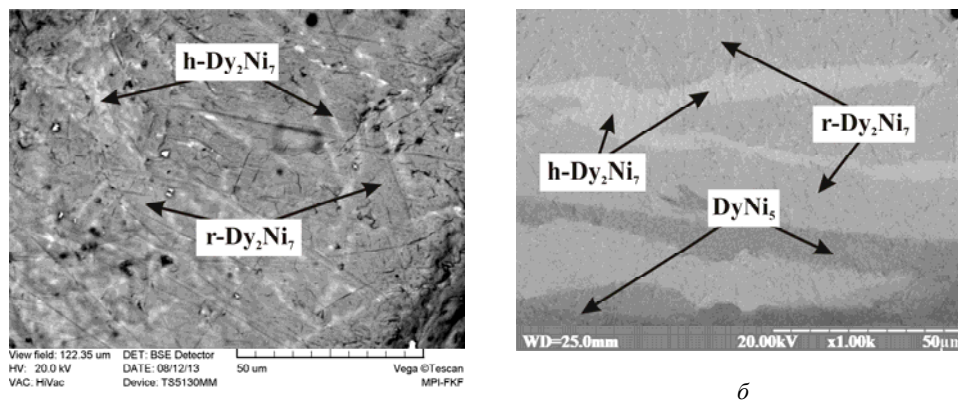


Рис. 5. Мікроструктури зразків складів $Dy_{22}Ni_{78}$ (а) та $Dy_{20}Ni_{80}$ (б), відпалених при $800\text{ }^{\circ}C$

За дифрактограмою зразка складу $Dy_{20}Ni_{80}$ (див. рис. 4) уточнено склад ромбоєдричної модифікації сполуки Dy_2Ni_7 – $rh-Dy_{2-x}Ni_7$ ($x = 0,28$), який є близьким до гіпотетичного складу “ $DyNi_4$ ” (табл. 4) та свідчить про утворення області гомогенності цієї сполуки. Це підтверджує також зафіксована зміна параметрів елементарної комірки для уточнених складів сполуки: з $a = 0,49467(5)$, $c = 3,6299(4)$ нм для складу $Dy_{22}Ni_{78}$ до $a = 0,49399(2)$, $c = 3,6207(3)$ нм для складу $Dy_{20}Ni_{80}$. Зазначимо, що в ході дослідження монокристала ромбоєдричної модифікації $r-Dy_2Ni_7$ [14] відхилень від стехіометричного складу, спричиненого дефіцитом заповнення кристалографічних позицій атомами, не виявлено. Ці результати добре узгоджуються з даними, які отримані методом порошку для зразка $Dy_{22}Ni_{78}$, з якого вибрано монокристал (після відпалювання зразка тривалістю 720 год).

Таблиця 4

Кристалографічні параметри ромбоєдричної модифікації сполуки $rh-Dy_2Ni_7$ (випромінювання $CuK_{\alpha 1}$, $R_1 = 0,104$; вміст фази за РФА 66,7 мас. %)

Уточнений склад	$Dy_{1,72(1)}Ni_7$					
Символ Пірсона та Z	$hR54, 6$					
Просторова група	$R\bar{3}m$ (№ 166)					
Структурний тип	$\beta-Gd_2Co_7$					
Параметри комірки						
a , нм	0,49399(2)					
c , нм	3,6207(3)					
V , нм ³	0,7652(1)					
Координати та ізотропні параметри зміщення атомів						
Атом	КЗП	ПСТ	X	y	z	B_{iso} , Å ²
Dy1	1	6 c	0	0	0,0491(3)	0,42(6)
Dy2	0,72(1)	6 c	0	0	0,1524(3)	0,52(2)
Ni1	1	18 h	0,5159(9)	0,4841(9)	0,1123(3)	0,73(2)
Ni2	1	9 e	½	0	0	0,82(4)
Ni3	1	6 c	0	0	0,2810(6)	0,84(3)
Ni4	1	6 c	0	0	0,3829(5)	0,67(5)
Ni5	1	3 b	0	0	1/2	0,63(4)

Для дослідження кількісного співвідношення обох модифікацій Du_2Ni_7 проведено повторний тривалий відпал (1 680 год) зразка складу $Du_{22}Ni_{78}$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Співвідношення обох модифікацій Du_2Ni_7 після відпалювання впродовж 720 год і, додатково, 1 680 год суттєво не змінилося. Це пов'язано з повільним мартенситним (дифузним) типом цього перетворення, про яке повідомлено у праці [3]. Дифузне розширення піків, спричинене перетворенням однієї модифікації в іншу (згідно з РФА, належать гексагональній модифікації $h-Du_2Ni_7$), чітко простежується на дифрактограмах (рис. 3, 4) в інтервалі малих значень кутів 2θ . Оскільки у невідпалених зразках основна модифікація (>70 мас. %) гексагональна (СТ Ca_2Ni_7), то можна вважати, що вона є високотемпературною (ВТМ). У відпалених при $800\text{ }^\circ\text{C}$ зразках переважає (>65 мас. %) низькотемпературна, ромбодрична модифікація (НТМ) $rh-Du_2Ni_7$ (СТ $\beta-Gd_2Co_7$). Отже, поліморфне перетворення ВТМ у НТМ відбувається за вищої температури, ніж $800\text{ }^\circ\text{C}$. У праці [3] зафіксовано перетворення ВТМ у НТМ сполуки Du_2Ni_7 за температури $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Детальний рентгенофазовий аналіз усіх синтезованих зразків (ДРОН-2,0М; FeK_α -випромінювання), доповнений результатами ЕДРС, засвідчив, що при $800\text{ }^\circ\text{C}$ у системі $Du-Ni$ в інтервалі $0-25$ ат. % Du існують такі фазові області:

- ~ 0 ат. % Du : область нікелю, який практично не розчиняє Диспрозію;
- $0-10,5$ ат. % Du : двофазова область $\{Ni + Du_2Ni_{17}\}$;
- $\sim 10,5$ ат. % Du : Du_2Ni_{17} – сполука точкового складу [15];
- $10,5-16,7$ ат. % Du : двофазова область $\{Du_2Ni_{17} + DuNi_5\}$;
- $\sim 16,7$ ат. % Du : $DuNi_5$ – сполука точкового складу;
- $16,7-19,7$ ат. % Du : нерівноважна трифазова область $\{DuNi_5 + rh-Du_{2-x}Ni_7$ (СТ $\beta-Gd_2Co_7$) + $h-Du_2Ni_7$ (СТ Ca_2Ni_7)}. Згідно з результатами цього дослідження, при $800\text{ }^\circ\text{C}$ термодинамічно рівноважною повинна бути область $\{DuNi_5 + rh-Du_{2-x}Ni_7\}$;
- $\sim 19,7-22,2$ ат. % Du : $rh-Du_{2-x}Ni_7$, яку характеризує область гомогенності в бік зменшення вмісту Диспрозію від ідеального стехіометричного складу;
- $\sim 22,2-25$ ат. % Du : нерівноважна трифазова область $\{rh-Du_{2-x}Ni_7 + h-Du_2Ni_7 + DuNi_3\}$. Передбачаємо, що при $800\text{ }^\circ\text{C}$ рівноважною повинна бути двофазова область $\{rh-Du_{2-x}Ni_7 + DuNi_3\}$. У цій рівновазі сполука $rh-Du_2Ni_7$ має ідеальний стехіометричний склад [14];
- 25 ат. % Du : $DuNi_3$ – сполука точкового складу [13].

За результатами проведеного дослідження з'ясовано таке:

1. При $800\text{ }^\circ\text{C}$ співіснують дві модифікації сполуки Du_2Ni_7 . Тривала температурна обробка не змінює кількісного співвідношення фаз, що свідчить про його мартенситний механізм. Уточнений склад ромбодричної модифікації Du_2Ni_7 доводить існування області гомогенності цієї сполуки, який описує формула $rh-Du_{2-x}Ni_7$ ($0 \leq x \leq 0,28$). Високотемпературна модифікація $h-Du_2Ni_7$ має сталий склад.
2. Методом монокристала досліджено кристалічну структуру сполуки $DuNi_5$. Підтверджено її належність до структурного типу $CaCu_5$.
3. Унаслідок проведених досліджень за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ не підтверджено існування сполук Du_4Ni_{17} та $DuNi_4$, повідомлених у праці [1].

1. *Zheng J.-X., Wang C.-Z.* Phase diagram of the alloys in Dy–Ni binary system // *Acta Phys. Sin.* 1982. Vol. 31. P. 668–673. (китайською).
2. *Li M., Han W.* Thermodynamic description of the Dy–Ni system // *Calphad.* 2009. Vol. 33. P. 517–520.
3. *Buschow K. H. J., van der Goot A. S.* The crystal structure of rare-earth nickel compounds of the type R_2Ni_7 // *J. Less-Common Met.* 1970. Vol. 22. P. 419–428.
4. *Левицький В., Костецька А., Бабіжецький В.* та ін. Система Dy–Co–C при 800 °C // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2013. Вип. 54. Ч. 1. С. 19–27.
5. Stoe & Cie. STOE WinXPOW (Version 2.10). 2004.
6. *Akselrud L. G., Zavalij P. Yu., Grin Yu. N.* et al. WinCSD (Version 04.13). 2013.
7. *Akselrud L. G., Zavalij P. Yu., Grin Yu. N.* et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // *Mater. Sci. Forum.* 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
8. *Farrugia L. J.* WinGX (Version 2013.2). 2013.
9. *Farrugia L. J.* WinGX and ORTEP for Windows: an update // *J. Appl. Crystallogr.* 2012. Vol. 45. P. 849–854.
10. *Sheldrick G. M.* SHELXL-2013. 2013.
11. *Sheldrick G. M.* A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.* 2008. Vol. A64. P. 112–122.
12. *Buschow K. H. J.* The crystal structures of the rare-earth compounds of the form R_2Ni_{17} , R_2Co_{17} and R_2Fe_{17} // *J. Less-Common Met.* 1966. Vol. 11. P. 204–208.
13. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Kotur B., Smetana V.* Redetermination of dysprosium trinickel from single-crystal X-ray data // *Acta Crystallogr.* 2012. Vol. E68. P. i83.
14. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Kotur B., Smetana V.* Didysprosium heptanickel // *Acta Crystallogr.* 2012. Vol. E68. P. i20.
15. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Myakush O.* et al. Crystal structure and hydrogenation features of the hexagonal $Dy_2M_{17}C_x$ ($M = Co, Ni; x = 0, 1$) compounds // *Book Abs. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Int. Compd. Lviv, Ukraine, 2013.* P. 173.
16. *Wernick J. H., Geller S.* Transition element–Rare earth compounds with the Cu_5Ca structure // *Acta Crystallogr.* 1959. Vol. 12. P. 662–665.
17. *Baenziger N. C., Moriarty, Jr. J. L.* Gadolinium and dysprosium intermetallic phases. II. Laves phases and other structure types // *Acta Crystallogr.* 1961. Vol. 14. P. 948–950.
18. *Brandenburg K.* DIAMOND (Version 2.1e). 2006. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
19. *Aubert G., Gignoux D., Hennion B.* et al. Bulk magnetization study of a $DyNi_5$ single crystal // *Solid State Commun.* 1981. Vol. 37. P. 741–743.
20. *Blanco J. A., Gignoux D., Schmitt D.* et al. Resistivity anomalies in ferromagnetic RNi_5 ($R = Tb, Dy$ or Er) compounds // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1994. Vol. 6. P. 4335–4342.

**REFINEMENT OF THE PHASE EQUILIBRIA IN THE Dy–Ni SYSTEM
AT 800 °C IN THE RANGE 0–25 at. % Dy****V. Levytskyy, V. Babizhetskyy, B. Kotur***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: v.levycky@gmail.com*

The phase equilibria in the Dy–Ni system at 800 °C in the range 0–25 at. % Dy have been refined by means of powder X-ray diffraction (XRD) phase and structural analyses and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS). Existence of the Dy₂Ni₁₇, DyNi₅, Dy₂Ni₇, DyNi₃ binary compounds has been confirmed. Two other phases – Dy₄Ni₁₇ and DyNi₄ have not been observed. The nonequilibrium coexistence of both Dy₂Ni₇ polymorphous modifications in the samples even after prolonged annealing at 800 °C have been confirmed. Two polymorphous modifications of Dy₂Ni₇ and DyNi₅ have been observed in the Dy₂₀Ni₈₀ sample. The wide homogeneity range (from 19.7 to 22.2 at. % Dy) have been detected for rh-Dy₂Ni₇. The refined composition of Dy₂Ni₇ is as follows: Dy_{1.72(1)}Ni₇ (or Dy_{2-x}Ni₇, x = 0.28), which is quite close to the composition of “DyNi₄”. The crystal structure of the DyNi₅ compound has been refined from the single crystal XRD data for the first time: ST CaCu₅, SG *P6/mmm*, Z = 1, a = 0.4900(3) nm, c = 0.3974(4) nm, R₁ = 0.019 (wR₂ = 0.036) for 65 reflections with I₀ > 2σ(I₀).

Key words: dysprosium, nickel, phase diagram, crystal structure, single crystal, polymorphism.

**УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Dy–Ni
ПРИ 800 °C В ОБЛАСТИ 0–25 ат. % Dy****В. Левицкий, В. Бабижецкий, Б. Котур***Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: v.levycky@gmail.com*

По данным рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов (метод порошка) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии уточнено фазовые равновесия в системе Dy–Ni при 800 °C в концентрационном интервале 0–25 ат. % Dy. Подтверждено существование соединений Dy₂Ni₁₇, DyNi₅, Dy₂Ni₇, DyNi₃ и неравновесное сосуществование двух модификаций соединения Dy₂Ni₇ даже после длительного отжига при 800 °C. При температуре исследования соединения Dy₄Ni₁₇ и DyNi₄ не обнаружены. Впервые методом монокристалла уточнено кристаллическую структуру соединения DyNi₅ (СТ CaCu₅; ПГ *P6/mmm*; Z = 1; a = 0,4900(3) нм; c = 0,3974(4) нм; R₁ = 0,019 (wR₂ = 0,036) для 65 рефлексов с I₀ > 2σ(I₀).

Ключевые слова: диспрозий, никель, диаграмма состояния, кристаллическая структура, монокристалл, полиморфизм.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2013
Прийнята до друку 19.12.2013