

Неорганічна хімія

УДК 546.882

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Zr–V–Sb ПРИ 870 К

Л. Ромака^{1*}, Ю. Стадник¹, В. Ромака², А. Зелінський¹

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

²Технічний університет м. Дрезден,
вул. Берга, 66, 01069 Дрезден, Німеччина;
*e-mail: lyubov.romaka@gmail.com

Методами рентгенівського фазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено взаємодію компонентів у потрійній системі Zr–V–Sb при 870 К у повному концентраційному інтервалі. За температури дослідження в системі утворюються дві тернарні сполуки $Zr_2V_6Sb_9$ (структурний тип $Zr_2V_6Sb_9$, просторова група $P4/nmm$, $a = 0,9781(3)$, $c = 0,7193(3)$ нм) і $Zr_5V_{0,5}Sb_{2,5}$ зі структурою типу Nb_5Sn_2Si (просторова група $I4/mcm$, $a = 1,11128(1)$, $c = 0,55847(1)$ нм). Розчинність ванадію у бінарній сполуці ZrSb (структурний тип ZrSb) сягає ~ 7 ат. %.

Ключові слова: інтерметаліди, потрійна система, кристалічна структура, фазові рівноваги.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.003>

1. Вступ

Експериментальні дослідження взаємодії компонентів у металевих системах дають важливу інформацію про умови утворення, температурну стабільність, склад і кристалічну структуру інтерметалічних фаз, які слугують основою для пошуку нових матеріалів. Значну увагу дослідників привертають багатокомпонентні системи на основі цирконію, сплави якого використовують у галузях атомної енергетики, медицини, хімічної промисловості. Фаза Лавеса ZrV_2 слугує основою для металгідридних джерел енергії та синтезу високоентропійних матеріалів [1, 2]. Фази пів-Гейслера $ZrNiSn$, $ZrCoSb$, $ZrPtSn$ зі структурою типу $MgAgAs$ та тверді розчини на їхній основі проявляють напівпровідникові властивості [3–5]. Широке застосування інтерметалідів потребує вивчення їхньої температурної та концентраційної стабільності, термодинамічних характеристик [6]. Побудова діаграм фазових рівноваг металічних систем на основі фізико-хімічного аналізу, вивчення структурних та фізичних характеристик проміжних фаз створює потрібну основу для пошуку нових матеріалів.

Потрійні системи Zr–M–Sb (M–d-метал) досліджено для ряду перехідних металів від Cr до Cu [5, 7–11]. Аналіз літературних даних засвідчує, що спільним для всіх досліджених систем є утворення сполук $Zr_5M_{1-x}Sb_{2+x}$ зі структурою типу Nb_5Sn_2Si .

Відомостей про діаграму фазових рівноваг потрібної системи Zr–V–Sb немає, в літературних джерелах повідомлено про тернарні фази $Zr_{7,46}V_{3,54}Sb_8$, $Zr_{10,4}V_{0,6}Sb_{18}$, $Zr_2V_6Sb_9$, $Zr_{6,5}V_{6,5}Sb_{10}$ [12–15]. Тернарну фазу $Zr_{10,4}V_{0,6}Sb_{18}$ отримано методом твердофазної реакції за температури 1473 К [13]. Автори праці [12] зазначають, що фази $Zr_{6,5}V_{6,5}Sb_{10}$ і $Zr_{7,46}V_{3,54}Sb_8$ стабільні за високих температур і розкладаються за нижчих температур гомогенізувального відпалювання.

У цій праці ми подаємо експериментальні результати вивчення взаємодії компонентів у системі Zr–V–Sb за температури 870 К.

2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження фазових рівноваг у системі Zr–V–Sb зразки виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Надлишок 3–5 ваг. % Sb використано для компенсації втрат під час електродугового плавлення. Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання за температури 870 К упродовж 720 год з гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий аналіз виконували за дифрактограмами зразків, одержаних на дифрактометрі ДРОН-2.0М (Fe K α -випромінювання). Хімічний склад фаз у синтезованих зразках контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU). Визначення кристалічної структури проводили методом порошку за експериментальними масивами даних, отриманих у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu K α_1 -випромінювання) (програма FullProf Suite [16]).

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для побудови діаграми фазових рівноваг системи Zr–V–Sb виготовлено 27 потрібних і 10 подвійних сплавів. Контроль сплавів після відпалювання проводили методом рентгенівського фазового та рентгеноспектрального аналізів.

Відомості про діаграми стану подвійних систем Zr–Sb, Zr–V і V–Sb використано з літературних джерел [17–19]. З'ясовано, що за умов дослідження в системі Zr–Sb реалізуються сполуки Zr_3Sb (структурний тип (CT) Ni_3P), Zr_2Sb (CT La_2Sb), Zr_5Sb_{3+x} (CT Mn_5Si_3), $ZrSb$ (CT $ZrSb$) і $ZrSb_2$ (CT $TiAs_2$). Згідно з [20] сполука Zr_5Sb_{3+x} характеризується невеликою областю гомогенності в межах $x = 0\text{--}0,2$. У системі V–Sb за температури відпалювання підтверджено існування бінарних антимонідів V_3Sb (CT Cr_3Si), V_3Sb_2 (CT Fe_3Sn_2), VSb_2 (CT $CuAl_2$). Утворення бінарного антимоніду $V_{7,46}Sb_9$ (CT $V_{7,46}Sb_9$) за використаних умов дослідження не підтверджено. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу зразок відповідного складу містив бінарні сполуки V_3Sb_2 і VSb_2 у рівновазі. Як зазначено у [18], сполуку $V_{7,46}Sb_9$ отримано методом спікання порошків вихідних елементів за температури 1073 К. У системі Zr–V реалізується бінарна сполука зі структурою типу $MgCu_2$. Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Zr–Sb, Zr–V і V–Sb, які реалізуються при 870 К, наведено в табл. 1.

Розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем Zr–Sb, Zr–V і V–Sb не перевищує 1,5 ат. %, за винятком сполуки ZrSb (СТ ZrSb), розчинність ванадію в якій сягає до 7 ат. %. Періоди елементарної комірки змінюються від $a = 0,3795(1)$, $b = 1,0373(2)$, $c = 1,3989(5)$ нм (для ZrSb) до $a = 0,3762(3)$, $b = 1,0358(5)$, $c = 1,3883(7)$ нм (для зразка $Zr_{50}V_7Sb_{43}$)

Таблиця 1

Кристаллографічні характеристики бінарних сполук
систем Zr–Sb, Zr–V і V–Sb при 870 K

Table 1

Crystallographic characteristics of binary compounds
in the Zr–Sb, Zr–V and V–Sb systems at 870 K

Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Література
			a	b	c	
ZrSb ₂	$P6_3/mmc$	TiAs ₂	0,9941(3)	1,4931(5)	0,3854(2)	*
ZrSb	$Cmcm$	ZrSb	0,3795(1)	1,0373(2)	1,3989(5)	*
Zr ₅ Sb ₃	$P6_3/mcm$	Mn ₅ Si ₃	0,8365(2)		0,5766(4)	*
Zr ₂ Sb	$I4/mmm$	La ₂ Sb	0,41172		1,5771	[19]
Zr ₃ Sb	$I-4$	Ni ₃ P	1,1333(3)		0,5685(4)	*
ZrV ₂	$Fd-3m$	MgCu ₂	0,7482(2)			*
VSb ₂	$I4/mcm$	CuAl ₂	0,6553(3)		0,5631(3)	*
V ₃ Sb ₂	$R-3m$	Fe ₃ Sn ₂	0,5565		2,0372	[18]
V ₃ Sb	$Pm-3n$	Cr ₃ Si	0,4936(2)			*

* – Дані авторів.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–V–Sb наведено на рис. 1, фотографії мікроструктур окремих зразків – на рис. 2. Згідно з результатами рентгенівського фазового і рентгеноспектрального аналізів у системі Zr–V–Sb за температури 870 K підтверджено існування тернарної сполуки $Zr_2V_6Sb_9$ [15] та виявлено утворення сполуки $Zr_5V_{0,5}Sb_{2,5}$, яка належить до структурного типу Nb_5Sn_2Si (табл. 2). За використаних у нашій праці умов дослідження утворення тернарних фаз $Zr_{7,46}V_{3,54}Sb_8$, $Zr_{10,4}V_{0,6}Sb_{18}$, $Zr_{6,5}V_{6,5}Sb_{10}$, про які повідомлено у працях [12–14], не підтверджено. Як зазначено вище, фазу $Zr_{10,4}V_{0,6}Sb_{18}$ отримано методом твердофазної реакції за температури 1473 K [13], фази $Zr_{6,5}V_{6,5}Sb_{10}$ і $Zr_{7,46}V_{3,54}Sb_8$ стабільні за високих температур і розкладаються за нижчих температур гомогенізувального відпалювання [12].

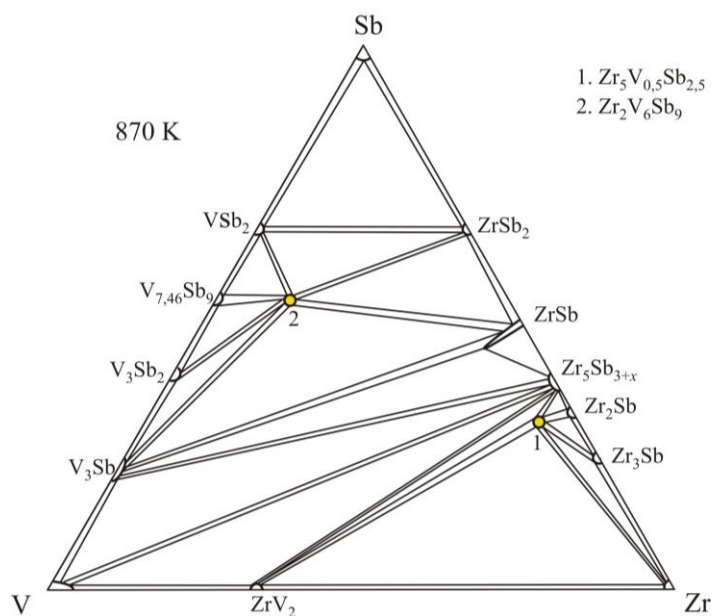


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–V–Sb при 870 K
Fig. 1. Isothermal section of the Zr–V–Sb system at 870 K

Кристаліграфічні характеристики тернарних сполук системи Zr–V–Sb

Таблиця 2

Crystallographic characteristics of the ternary compounds from Zr–V–Sb system

Table 2

Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди елементарної комірки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Zr ₂ V ₆ Sb ₉	<i>P4/nmm</i>	Zr ₂ V ₆ Sb ₉	0,9781(3)	–	0,7193(3)
Zr ₅ V _{0,5} Sb _{2,5}	<i>I4/mcm</i>	Nb ₅ Sn ₂ Si	1,11128(1)	–	0,55847(1)

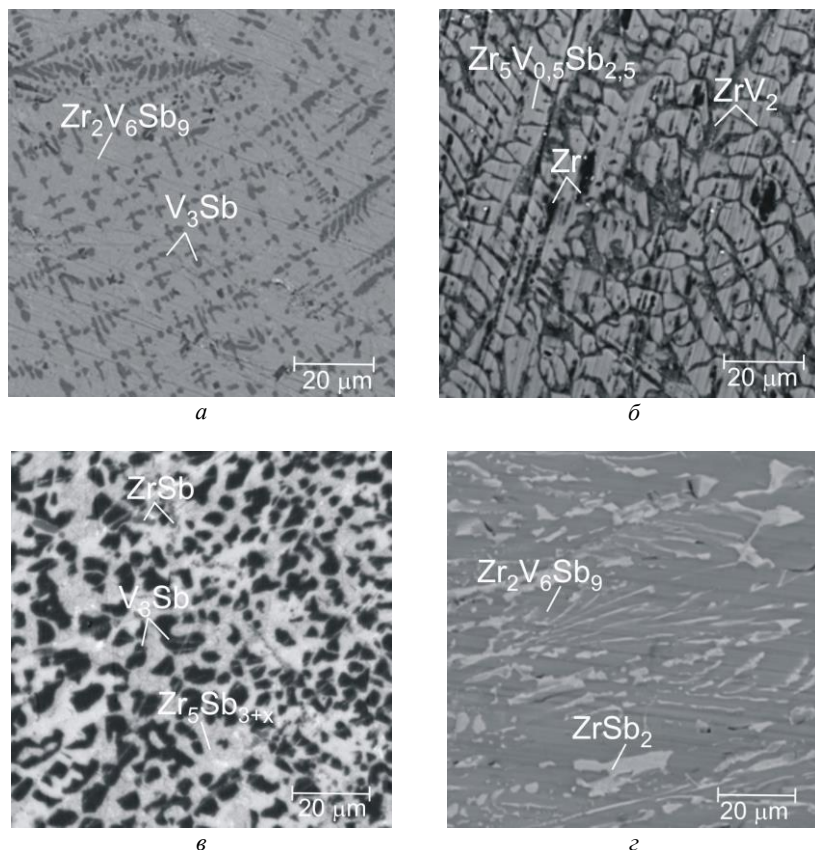


Рис. 2. Фотографії мікроструктур сплавів: *a* – $\text{Zr}_{10}\text{V}_{45}\text{Sb}_{45}$; *б* – $\text{Zr}_{67}\text{V}_{10}\text{Sb}_{23}$; *в* – $\text{Zr}_{20}\text{V}_{50}\text{Sb}_{30}$; *г* – $\text{Zr}_{15}\text{V}_{30}\text{Sb}_{55}$
 Fig. 2. Electron microphotographs of alloys: *a* – $\text{Zr}_{10}\text{V}_{45}\text{Sb}_{45}$; *b* – $\text{Zr}_{67}\text{V}_{10}\text{Sb}_{23}$; *c* – $\text{Zr}_{20}\text{V}_{50}\text{Sb}_{30}$; *d* – $\text{Zr}_{15}\text{V}_{30}\text{Sb}_{55}$

Розрахунок кристалічної структури сполуки $\text{Zr}_5\text{V}_{0.5}\text{Sb}_{2.5}$ проводили для зразка складу $\text{Zr}_{62}\text{V}_6\text{Sb}_{32}$. Дифрактограма сплаву добре проіндексувалася в тетрагональній сингонії з періодами ґратки $a = 1,11128(1)$, $c = 0,55847(1)$ нм, що разом з дифракційною картиною та складом зразка засвідчило можливу належність структури цієї сполуки до типу $\text{Nb}_5\text{Sn}_2\text{Si}$. Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та розраховані кристалографічні параметри структури сполуки $\text{Zr}_5\text{V}_{0.5}\text{Sb}_{2.5}$ подано в табл. 3, 4. Спостережувану, розраховану та різницеву дифрактограми сплаву $\text{Zr}_{62}\text{V}_6\text{Sb}_{32}$ наведено на рис. 3. Сполука $\text{Zr}_5\text{V}_{0.5}\text{Sb}_{2.5}$ є ізоструктурною до $\text{Hf}_5\text{V}_{0.44}\text{Sb}_{2.56}$, про яку йдеться у праці [21].

Таблиця 3

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних
та результати уточнення структури сполуки $Zr_5V_{0,5}Sb_{2,5}$

Table 3

Experimental details and crystallographic data for $Zr_5V_{0,5}Sb_{2,5}$ compound

Склад зразка	$Zr_{62}V_6Sb_{32}$
Уточнений склад зразка	$Zr_5V_{0,5}Sb_{2,5}$
Склад зразка за ЕДПС, ат. %	$Zr_{62,46}V_{6,73}Sb_{30,81}$
Структурний тип	Nb_5Sn_2Si
Символ Пірсона	$tI32$
Просторова група	$I4/mcm$
Параметри комірки: a , нм	1,11128(1)
c , нм	0,55847(1)
Об'єм комірки V , нм ³	$689,69(1) \cdot 10^{-3}$
Густина D_x , г·см ⁻³	7,573
Дифрактометр	STOE STADI P
Випромінювання λ (Å)	$Cu K\alpha_1$, 1,540598
Інтервал 2θ , °	$6,000 \leq 2\theta \leq 104,385$
Крок сканування, °	0,015
Час сканування в точці, с	250,0
Фактори достовірності R_{Brag}	0,0471
R_F	0,0369

Таблиця 4

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри
коливання атомів у структурі сполуки $Zr_5V_{0,5}Sb_{2,5}$

Table 4

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters
for $Zr_5V_{0,5}Sb_{2,5}$ compound

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso} \cdot 10^2$ нм ²
Zr1	16k	0,0715(2)	0,2162(2)	0	0,39(6)
Zr2	4b	0	1/2	1/4	1,09(1)
Sb	8h	0,1631(1)	0,6631(1)	0	0,75(3)
M*	4a	0	0	1/4	0,86(3)

 $M^* = 0,495(2)V + 0,505(2)Sb$.

У структурі сполуки $Zr_5V_{0,5}Sb_{2,5}$ простежується закорочення міжатомних віддалей між атомами Zr1–Zr1 (0,2837 нм), Zr1–Sb (0,2968 нм), Zr2–Sb (0,2919 нм), що властиво для ізоstrukturних сполук у системах Zr–M–Sb (M–d-метал) [5, 7–11].

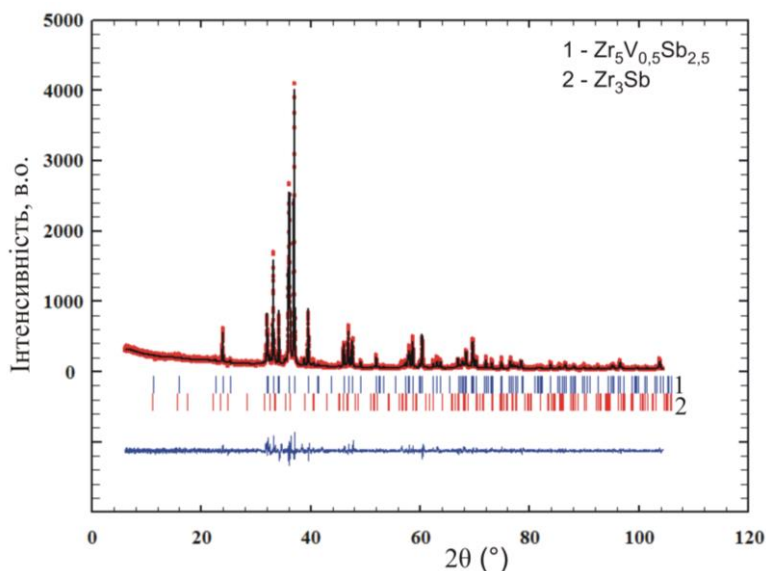


Рис. 3. Спостережувана (кружки), розрахована (лінія) та різницєва (внизу рисунка) дифрактограми сплаву $Zr_{62}V_6Sb_{32}$ (проміння $Cu K\alpha_1$)
Fig. 3. The observed (circles), calculated (solid line through the circles), and difference (bottom solid line) X-ray patterns for the $Zr_{62}V_6Sb_{32}$ alloy ($Cu K\alpha_1$ radiation)

4. Висновки

Порівняльний аналіз дослідженої системи $Zr-V-Sb$ з раніше вивченими $Zr-M-Sb$ ($M - Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) показав, що для всіх досліджених систем характерно утворення сполук $Zr_5M_{1-x}Sb_{2+x}$ зі структурою типу Nb_5Sn_2Si . За характером взаємодії компонентів та кількістю проміжних фаз досліджена система $Zr-V-Sb$ є найбільш подібною до систем $Zr-(Cr,Mn)-Sb$ [7, 8], в яких утворюється по одній тернарній сполуці зі структурою типу Nb_5Sn_2Si . Сполука $Zr_2V_6Sb_9$ за високого вмісту Sb реалізується тільки в системі $Zr-V-Sb$. Порівняння системи $Zr-V-Sb$ з іншими спорідненими системами $Zr-M-Sb$ ($M - Fe, Co, Ni, Cu$), в яких утворюється від 3 ($Zr-Cu-Sb$) до 8 ($Zr-Ni-Sb$) тернарних сполук, засвідчує значний вплив d -елемента на характер фазових рівноваг, кількість та структуру проміжних фаз.

5. Подяка

Роботу виконано в рамках гранту МОН України № 0124U000989.

Автори Л. Ромака, Ю. Стадник, А. Зелінський вдячні за фінансову підтримку Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. Wu T., Xue X., Zhang T., Hu R., Kou H., Li J. Role of Ni addition on hydrogen storage characteristics of ZrV₂ Laves phase compounds // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. P. 10391–10404. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.023>.
2. Yin F., Chang Y., Si T., Chen J., Li H.-W., Li Y., Zhang Q. Structural and kinetic adjustments of Zr-based high-entropy alloys with Laves phases by substitution of Mg element // *Energy Adv.* 2023. Vol. 2. P. 1409–1418. DOI: [10.1039/D3YA00243H](https://doi.org/10.1039/D3YA00243H).
3. Romaka V. A., Frushart D., Stadnyk Yu. V., et. al. Conditions for attaining the maximum values of thermoelectric power in intermetallic semiconductors of the MgAgAs structural type // *Semiconductors*. 2006. Vol. 40 (No. 11). P. 1275–1281. DOI: [10.1134/S1063782606110054](https://doi.org/10.1134/S1063782606110054).
4. Grykalowska A., Novak B. Nuclear spin-lattice relaxation in narrow gap semiconductors TiPtSn and ZrPtSn // *Intermetallics*. 2007. Vol. 15. P. 1479–1482. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.05.009>.
5. Romaka V. V., Romaka L., Rogl P. et. al. Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Zr–Co–Sb ternary system // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 585. P. 448–454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.097>.
6. Berche A., Tedenac J. C. Phase stability of nickel and zirconium stannides // *J. Physics Chem. Solids*. 2017. Vol. 103. P. 40–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.11.029>.
7. Romaka L., Stadnyk Yu., Romaka V., Horyn A. Component interaction in the Zr–Cr–Sb system at 870 K // *Visnyk Lviv univ. Ser. Chem.* 2019. Vol. 60(1). P. 48–55. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.048>.
8. Romaka L., Tkachuk A., Stadnyk Yu., Romaka V. V. et al. Peculiarity of component interaction in Zr–Mn–{Sn,Sb} ternary systems // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 611. P. 401–409. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.078>.
9. Melnyk G., Leithe-Jasper A., Rogl P., Skolozdra R. The antimony-iron-zirconium (Sb–Fe–Zr) system // *J. Phase Equilib.* 1999. Vol. 5. P. 497–507. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497199770340752>.
10. Romaka L., Tkachuk A., Stadnyk Yu., Romaka V. A. Phase equilibria in Zr–Ni–Sb ternary system at 870 K // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 470. P. 233–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.030>.
11. Melnychenko N., Romaka L., Stadnyk Yu., et al. Zr–Cu–Sb ternary system and the crystal structure of new ternary compounds // *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 352. P. 89–91. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01091-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01091-5).
12. Kleinke H. Metal-rich polyantimonides: internal competition between M–M and Sb–Sb and heteroatomic M–Sb interactions in (Zr,V)₁₃Sb₁₀ and (Zr,V)₁₁Sb₈ (M = Zr, V) // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. P. 2703–2708. DOI: <https://doi.org/10.1039/A903582F>.
13. Elder I., Lee C. S., Kleinke H. Zr₁₁Sb₁₈: A new binary antimonide exhibiting an unusual Sb atom network with nonclassical Sb–Sb bonding // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41. P. 538–545. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic0108235>.
14. Kleinke H. Infinite linear chains of Sb atoms in the novel metal-rich polyantimonides Zr_{7.5}V_{5.5}Sb₁₀ and Zr_{6.5}V_{6.5}Sb₁₀ // *Chem. Commun.* 1998. P. 2219–2220. DOI: <https://doi.org/10.1039/A805410J>.

15. Kleinke H. Stabilization of the new antimonide $Zr_2V_6Sb_9$ by V–V and Sb–Sb bonding // *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998. P. 1369–1375.
DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(199809\)1998:9<1369::AID-EJIC1369>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(199809)1998:9<1369::AID-EJIC1369>3.0.CO;2-A).
16. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // *Mater. Sci. Forum.* 2001. Vol. 378–381. P. 118–123.
DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
17. Massalski T. B. Binary Alloy Diagrams. American Society for Metals. Metals Park OH 44073. 1986. Vol. 1, 2.
18. Failamani F., Broz P., Maccio D., Puchegger S., Müller H. et al. Constitution of the systems {V,Nb,Ta}–Sb and physical properties of di-antimonides {V,Nb,Ta}Sb₂ // *Intermetallics*. 2015. Vol. 65. P. 94–110.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.05.006>.
19. Garcia E., Corbett J. D. A synthetic and structural study of the zirconium-antimony system // *J. Solid State Chem.* 1988. Vol. 73. P. 440–451.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90130-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90130-2).
20. Garcia E., Corbett J. D. Chemistry of polar intermetallic compounds. Study of two Zr_5Sb_3 phases, hosts for a diverse interstitial chemistry // *Inorg. Chem.* 1988. Vol. 27. P. 2353–2359. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00286a026>.
21. Kleinke H., Ruckert C., Felser C. Mixed linear (M,Sb) chains in the new antimonides $Hf_{10}M_dSb_{6-d}$ (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu): crystal and electronic structures, phase ranges, and electrical and magnetic properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000. P. 315–322. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(200002\)2000:2<315::AID-EJIC315>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(200002)2000:2<315::AID-EJIC315>3.0.CO;2-Q).

INTERACTION BETWEEN THE COMPONENTS IN THE Zr–V–Sb SYSTEM AT 870 K

L. Romaka^{1*}, Yu. Stadnyk¹, V. Romaka², A. Zelinskii¹

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

²*Technische Universität Dresden, Chair of Inorganic Chemistry II,
Bergstraße, 66, 01069 Dresden, Germany
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com

Interaction between the components in the Zr–V–Sb ternary system was studied at 870 K over the whole concentration range using methods of X-ray diffractometry and energy dispersive X-ray spectroscopy. The alloys for investigation were prepared by arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements under high purity Ti-gettered argon atmosphere on a water-cooled copper hearth. The 3–5 wt. % excess of Sb was required to compensate the evaporative losses during arc-melting. The arc-melted ingots were then annealed at 870 K in evacuated quartz glass tubes for 720 hours and subsequently cold water quenched. The synthesized and annealed samples are stable in atmospheric conditions. For the characterization of the annealed samples X-ray powder

diffraction on DRON-2.0m diffractometer with Fe $K\alpha$ radiation was performed. The chemical and phase compositions of the produced samples were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using Tescan Vega 3 LMU electron microscope. At the temperature of investigation 870 K phase relations in Zr–V–Sb system are characterized by existence of two ternary compounds: $Zr_5V_{0.5}Sb_{2.5}$ (Nb_5Sn_2Si structure type, space group $I4/mcm$, $a = 1.11128(1)$, $c = 0.55847(1)$ nm) and $Zr_2V_6Sb_9$ ($Zr_2V_6Sb_9$ structure type, space group $P4/nmm$, $a = 0.9781(3)$, $c = 0.7193(3)$ nm). For $Zr_5V_{0.5}Sb_{2.5}$ antimonide the crystal structure was refined by X-ray powder diffraction method (STOE STADI P diffractometer). Solubility of V in ZrSb compound (ZrSb structure type) extends up to 7 at. % ($a = 0.3795(1)$, $b = 1.0373(2)$, $c = 1.3989(5)$ nm for ZrSb binary, $a = 0.3762(3)$, $b = 1.0358(5)$, $c = 1.3883(7)$ nm for $Zr_{50}V_7Sb_{43}$ sample). Solubility of the third component in other binary compounds is less than 1.5 at. %. Analysis of the Zr–V–Sb system and studied early Zr–M–Sb (M–Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) showed that the ternary compounds with Nb_5Sn_2Si structure type appear in all these systems. The reduced number of the ternary phases in the Zr–V–Sb system comparing with related Zr–M–Sb (M = Fe, Co, Ni, Cu) systems shows an important influence of d -metal on the formation and structure of intermediate ternary phases.

Keywords: intermetallics, ternary system, crystal structure, phase equilibria.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024

Прийнята до друку 21.01.2025