

**Uniwersytet Humanistyczno - Przyrodniczy
im. Jana Długosza w Częstochowie
Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych**



mgr Agnieszka Balińska

**Diagramy fazowe oraz struktury związków
międzymetalicznych układów trójskładnikowych na bazie
cyrkonu**

*Rozprawa doktorska przygotowana w Instytucie
Chemii, Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego
im. Jana Długosza w Częstochowie pod kierunkiem
prof. dr. hab. Volodomyra Pavlyuka*

Częstochowa 2023

Pragnę serdecznie podziękować:

*mojemu promotorowi Panu prof. dr. hab. Volodymyrovi Pavlyukovi
za pomoc, wsparcie, cenne wskazówki, ogromną życzliwość
i cierpliwość w przekazywaniu wiedzy*

*Współpracownikom, Koleżankom i Kolegom
z Wydziału Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych
Uniwersytetu Humanistyczno - Przyrodniczego
im. Jana Długosza w Częstochowie
za pomoc, cenne wskazówki i życzliwą atmosferę*

*Mężowi, Córce i Rodzicom
za pomoc, wsparcie i wyrozumiałość*

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE.....	6
SUMMARY.....	7
WPROWADZENIE.....	8
1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	9
1.1. Charakterystyka pierwiastków	9
1.2. Układy dwuskładnikowe	11
1.2.1. Układ Cu–Bi.....	11
1.2.2. Układ Zr–Bi.....	12
1.2.3. Układ Zr–Cu.....	14
1.2.4. Układ Fe–Bi.....	17
1.2.5. Układ Zr–Fe.....	18
1.3. Układy trójskładnikowe.....	20
1.3.1. Charakterystyka powiązanych układów trójskładnikowych R–Cu–Bi (R = Ti, Zr, Hf, Y, Nb)	20
1.3.2. Charakterystyka powiązanych układów trójskładnikowych R–Fe–Bi (R = Ti, Hf, Y, Nb)	20
1.3.3. Charakterystyka powiązanych układów trójskładnikowych Zr–T–Bi (T = Mn, Co, Ni, Zn, Ru, Os, Ag i Au)	21
1.3.4. Charakterystyka powiązanych układów trójskładnikowych Zr–Cu–M (M = Sn, Pb, As, Sb, Te)	22
1.3.5. Charakterystyka powiązanych układów trójskładnikowych Zr–Fe–M (M = Sn, Pb, As, Sb, Te)	26
1.4. Wodorki metali	31
1.5. Ogniwa wodorkowe.....	34
1.6. Wodorki cyrkonu i jego stopów.....	37
2. TEZY I CELE PRACY	41
3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	42

3.1.	Materiały i metody badawcze	42
3.1.1.	Wykaz użytych materiałów i odczynników chemicznych.....	42
3.1.2.	Metodyka badawcza.....	43
3.1.2.1.	Synteza	43
3.1.2.2.	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i mikroanaliza rentgenowska (EDS).....	44
3.1.2.3.	Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)	45
3.1.2.4.	Rentgenowska analiza monokrystaliczna.....	46
3.1.2.5.	Rentgenowska analiza proszkowa (XRD)	47
3.1.2.6.	Rentgenowska analiza fazowa. Metoda Rietvelda	49
3.1.2.7.	Obliczenia struktury elektronowej (TB LTMO-ASA).....	50
3.1.2.8.	Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej.....	50
3.1.2.9.	Badania elektrochemiczne	51
4.	WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	58
4.1.	Charakterystyka stopów układu trójskładnikowego Zr–Cu–Bi.....	58
4.1.1.	Synteza stopów układu trójskładnikowego Zr–Cu–Bi	58
4.1.2.	Analiza mikroskopowa SEM z mikroanalizą rentgenowską EDS związków układu trójskładnikowego Zr-Cu-Bi.....	59
4.1.3.	Analiza kalorymetryczna (DSC) związków układu trójskładnikowego Zr-Cu-Bi	63
4.1.4.	Analiza rentgenowska fazowa i strukturalna związków układu trójskładnikowego Zr-Cu-Bi	66
4.1.5.	Przekrój izotermiczny diagramu fazowego układu Zr-Cu-Bi	81
4.1.6.	Obliczenia teoretyczne.....	82
4.2.	Charakterystyka stopów układu trójskładnikowego Zr-Fe-Bi.....	88
4.2.1.	Synteza stopów układu trójskładnikowego Zr-Fe-Bi	88
4.2.2.	Analiza mikroskopowa SEM z mikroanalizą rentgenowską EDS związków układu trójskładnikowego Zr-Fe-Bi.....	88

4.2.3.	Analiza rentgenowska fazowa związków układu trójskładnikowego Zr-Fe-Bi.....	94
4.2.4.	Przekrój izotermiczny diagramu fazowego układu Zr-Fe-Bi.....	100
4.3.	Charakterystyka stopów układu Zr_2T ($T = Fe, Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)	101
4.3.1.	Synteza stopów układu Zr_2T ($T = Fe, Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)	101
4.3.2.	Analiza mikroskopowa SEM z mikroanalizą rentgenowską EDS związków układu Zr_2T ($T = Fe, Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)	101
4.3.3.	Analiza fazowa i strukturalna związków układu Zr_2T ($T = Fe, Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)	109
4.3.4.	Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej stopów układu Zr_2T ($T = Fe, Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)	122
4.3.5.	Badania elektrochemiczne stopów układu Zr_2T ($T = Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)	128
4.3.5.1.	Elektrochemiczne uwodornienie.....	128
4.3.5.2.	Elektrochemiczne magnezowanie	136
5.	WNIOSKI.....	140
	DOROBEK NAUKOWY.....	142
	LITERATURA.....	146

STRESZCZENIE

Niniejsza praca doktorska poświęcona jest otrzymaniu i scharakteryzowaniu nowych związków na bazie cyrkonu. Przeanalizowane dane literaturowe i eksperymentalne dotyczące równowag fazowych w badanych układach oraz struktur krystalicznych powstałych związków znacznie poszerzają zrozumienie oddziaływania składników w układach z udziałem cyrkonu i są ważne zarówno dla chemii nieorganicznej, jak i dla nauki o materiałach i mogą być wykorzystane do poszukiwania nowych użytecznych materiałów. Uzyskane wyniki umożliwiają przewidywanie oddziaływań składników w innych pokrewnych układach, co upraszcza zadanie systematycznych badań. Dane dotyczące struktur krystalicznych badanych związków mogą być wykorzystane do identyfikacji nowych faz w rozwoju nowych materiałów oraz jako materiał pomocniczy dla specjalistów z zakresu chemii kryształów i metalurgii.

Rozprawa doktorska składa się z 5 rozdziałów. W pierwszym rozdziale zamieszczono dane literaturowe dotyczące diagramów fazowych i struktur krystalicznych znanych związków w układzie podwójnym związanych z badanymi układami trójskładnikowymi Zr-Cu-Bi i Zr-Fe-Bi. Scharakteryzowano układy trójskładnikowe podobne pod względem struktury elektronowej do badanych układów. Przeanalizowano główne metody dotyczące przechowywania wodoru na bazie wodorków metali i ogni w wodorkowych. Dokonano przeglądu literaturowego na temat wodorków cyrkonu i jego stopów. Rozdział drugi zawiera tezy i cele pracy. W trzecim rozdziale opisano podstawy metod badawczych. Czwarty rozdział zawiera wyniki badań i ich dyskusję, przedstawiono w nim wyniki badań skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), rentgenowskiej analizy fazowej (XRD), analizy kalorymetrycznej (DSC), obliczenia teoretyczne, badania elektrochemiczne oraz badania sorpcji/desorpcji wodoru w fazie gazowej. Wnioski zostały przedstawione w rozdziale piątym.

SUMMARY

This PhD thesis is dedicated to the preparation and characterisation of new zirconium-based compounds. The analysed literature and experimental data on the phase equilibria in the studied systems and the crystal structures of the resulting compounds greatly expand the understanding of the interactions of the components in zirconium-based systems and are important for both inorganic chemistry and materials science and can be used to search for new useful materials. The results obtained enable the prediction of component interactions in other related systems, which simplifies the task of systematic research. The data on the crystal structures of the studied compounds can be used to identify new phases in the development of new materials and as supporting material for specialists in crystal chemistry and metallurgy.

The dissertation consists of 5 chapters. The first chapter provides literature data on the phase diagrams and crystal structures of known compounds in the binary system associated with the studied Zr-Cu-Bi and Zr-Fe-Bi ternary systems. Tri-component systems similar in electronic structure to the studied systems were characterised. The main methods for metal hydride-based hydrogen storage and hydride cells were analysed. A literature review on zirconium hydrides and their alloys was conducted. Chapter two contains the thesis and objectives of the work. The third chapter describes the basics of the research methods. The fourth chapter contains the research results and their discussion, and presents the results of scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray phase analysis (XRD), calorimetric analysis (DSC), theoretical calculations, electrochemical studies and gas-phase hydrogen sorption/desorption studies. Conclusions are presented in chapter five.

WPROWADZENIE

Warunkiem koniecznym dla rozwoju przemysłu jest poszukiwanie i wdrażanie nowych technologii. Ważną rolę odgrywa w tym nauka o materiałach, która obejmuje syntezę i badanie związków i stopów o unikalnych i użytecznych właściwościach fizycznych, chemicznych, antykorozyjnych oraz poprawę tych właściwości w znanych materiałach. Przed rozpoczęciem badań analizuje się informacje o czystych składnikach, diagramach układów dwuskładnikowych jak również sprawdzane są informacje o charakterze oddziaływań składników w układach pokrewnych do badanych. Większość oddziaływań zachodzących w układach dwuskładnikowych znajduje często odzwierciedlenie w układach trójskładnikowych, to jest powstawanie roztworów stałych, związków trójskładnikowych zawierających fragmenty strukturalne czystych składników lub faz dwuskładnikowych. Badanie nowych związków międzymetalicznych i ich właściwości dostarcza wielu przydatnych informacji, umożliwiając w przyszłości znalezienie tańszych, energooszczędnych i przyjaznych dla środowiska materiałów. Ludzkość stoi przed palącym problemem zapewnienia dostępu do taniej energii. Jednym z rozwiązań mogą być związki międzymetaliczne, które jak pokazały dotychczasowe badania są dobrym materiałem sorpcyjnym wodoru. Jednak materiały te muszą spełniać szereg warunków, które są niezbędne, aby mogły one być stosowane komercyjnie. Najważniejszym warunkiem jest wysoka pochłaniałość wodoru (wysoka gęstość grawimetryczna tj. ponad 6.0%wag), lecz niezwykle ważna jest także łatwa absorpcja/desorpcja w temperaturach zbliżonych do atmosferycznych. Dotychczasowe badania pokazują, że część z pierwiastków takich jak Li, C, B, Mg, Al itp. tworzą stabilne jonowe związki z wodorem, niestety w wysokim zakresie temperatur. Z tego powodu duże nadzieje pokłada się w wieloskładnikowych związkach międzymetalicznych domieszkowanych pierwiastkami p i d elektronowymi. Takie domieszkowanie powoduje znaczne zwiększenie ilości pochłanianego wodoru. Odkryty pod koniec lat 80-tych TiZrVFeCrMn był pierwszym materiałem zawierającym cyrkon, który wykazywał zdolność do pochłaniania wodoru (ok.2%wag.). Z tego powodu badania, które są przedmiotem mojej rozprawy doktorskiej, dotyczą tworzenia związków trójskładnikowych Zr-Cu-Bi i Zr-Fe-Bi, związków dwuskładnikowych Zr_2T (gdzie $T = Fe, Co, Ni, Cu$) oraz stałych roztworów na ich podstawie $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$), które są zdolne do pochłaniania wodoru.

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

W rozdziale zebrano dane literaturowe dotyczące diagramów stanów układów podwójnych ograniczających badane układy trójskładnikowe oraz przekroje izotermiczne diagramów stanów pokrewnych układów trójskładnikowych. Przeprowadzono szczegółową analizę metod syntezy i struktur krystalicznych odpowiednich związków dwuskładnikowych i trójskładnikowych.

1.1. Charakterystyka pierwiastków

Głównymi składnikami badanych układów trójskładnikowych są metale: cyrkon, bizmut, miedź i żelazo. Dane dotyczące ich struktury krystalicznej i niektórych właściwości fizycznych zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Struktury krystaliczne i właściwości fizyczne metali wchodzących w skład badanych układów trójskładnikowych

Charakterystyka	Składniki			
	Zr [1, 2, 3]	Bi [1, 4]	Cu [1, 5]	Fe [1, 6, 7, 8]
1	2	3	4	5
Typ struktury:				
α–odmiana	Mg	As	Cu	W
β–odmiana	W	–	–	–
γ–odmiana	–	–	–	Cu
δ–odmiana	–	–	–	W
Grupa przestrzenna:				
α–odmiana	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Im\bar{3}m$
β–odmiana	$Im\bar{3}m$	–	–	–
γ–odmiana	–	–	–	$Fm\bar{3}m$
δ–odmiana	–	–	–	$Im\bar{3}m$

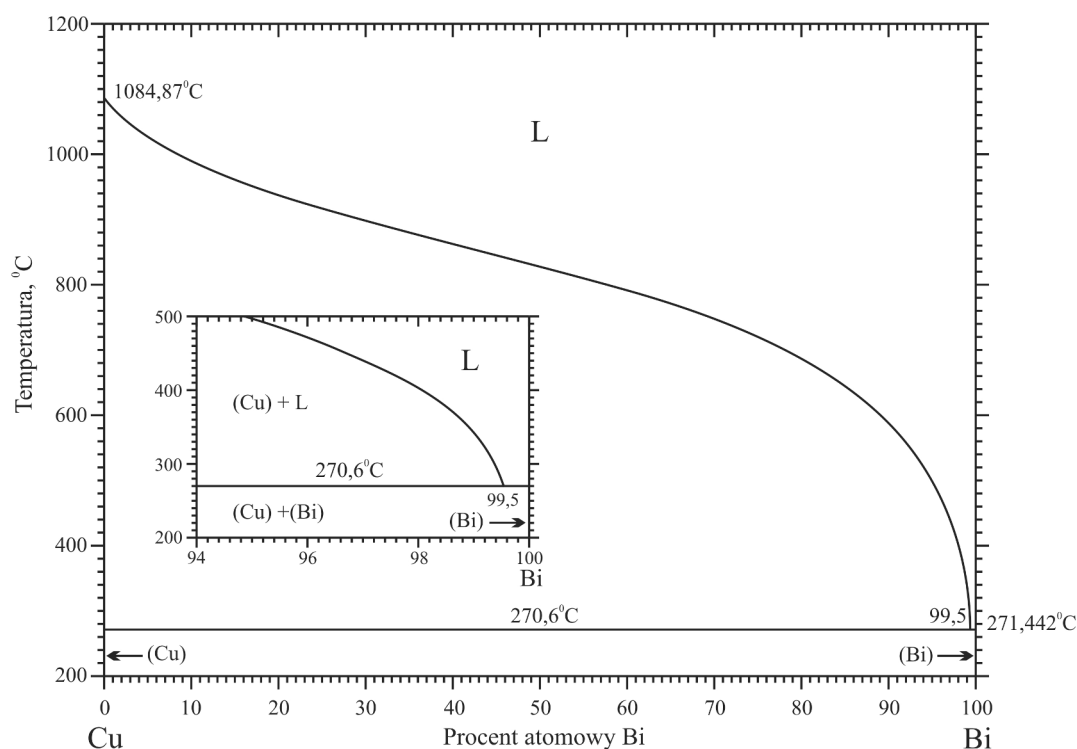
1	2	3	4	5	
Parametry komórki:					
a, Å	α -odmiana	3,247	4,545	3,616	2,869
	β -odmiana	3,551	–	–	–
	γ -odmiana	–	–	–	3,760
	δ -odmiana	–	–	–	2,932
c, Å	α -odmiana	5,177	1,859	–	–
	β -odmiana	–	–	–	–
Temp. przejścia polimorficznego, °C:					
	$\alpha \rightarrow \beta$	870	–	–	–
	$\beta \rightarrow \gamma$	–	–	–	912
	($\alpha \rightarrow \gamma$ dla Fe)				
	$\gamma \rightarrow \delta$	–	–	–	1394
Liczba koordynacyjna:					
	α -odmiana	12	6	12	14
	β -odmiana	14	–	–	–
	γ -odmiana	–	–	–	12
	δ -odmiana	–	–	–	14
Promień atomowy, nm					
		0,164	0,150	0,122	0,124
Elektroujemność (wg Paulinga)					
		1,33	1,90	1,90	1,83
Gęstość, g/cm ³ :					
	α -odmiana	6,41	9,82	8,92	7,86
	β -odmiana	6,77	–	–	–
	γ -odmiana	–	–	–	6,98
	δ -odmiana	–	–	–	7,87
T_{top} , °C					
		1854	271,406	1084,62	1538
T_{wzr} , °C					
		4406	1564	2560	2861

1.2. Układy dwuskładnikowe

Podstawą analizy układów trójskładnikowych jest znajomość układów dwuskładnikowych. W skład badanych układów Zr–Cu–Bi i Zr–Fe–Bi wchodzi dwuskładnikowe układy równowagi fazowej stopów: Cu–Bi, Zr–Bi, Zr–Cu, Fe–Bi, Zr–Fe.

1.2.1. Układ Cu–Bi

Diagram fazowy układu Cu–Bi pokazano na Rys. 1, na podstawie informacji zebranych przez Chakrabarti i Laughlin [9]. Wykres diagramu równowag jest typu eutektycznego z tworzeniem się mieszaniny eutektycznej przy zawartości 99,5%at. Bi w temperaturze 270,6°C. W układzie Cu–Bi występują trzy fazy równowagi: ciekła mieszająca się we wszystkich proporcjach, stały roztwór ściennie centrowanej (fcc) miedzi z ograniczoną rozpuszczalnością bizmutu wynoszącą 0,003% w temperaturze około 800°C i romboedryczny stały roztwór bizmutu o znikomej rozpuszczalności miedzi [10, 11, 12, 13]. Covington i in. [14] uzyskali metastabilny związek o składzie w przybliżeniu Cu_5Bi_2 . Otrzymany został on pod próżnią z 99,999% miedzi i 99,99% bizmutu w temperaturze poniżej 300°C. Dzięki postępom w eksperymentalnych technikach wysokociśnieniowych, udało się otrzymać nowe związki układu Cu–Bi. Clarke i in. otrzymali związek $\text{Cu}_{11}\text{Bi}_7$ i CuBi pod wysokim ciśnieniem (hp) odpowiednio ~6 GPa i ~4 GPa oraz w temperaturze odpowiednio 530°C i 250°C [15, 16]. Oba związki są metastabilne przy ciśnieniu i temperaturze otoczenia oraz są nadprzewodnikami z temperaturą przejścia wynoszącą $T_c = -271,79^\circ\text{C}$. Amsler i Wolverton przewidują na podstawie obliczeń ab initio możliwość otrzymania przy ciśnieniach powyżej 50GPa innych termodynamicznie stabilnych związków z układu Cu–Bi [17]. Dane strukturalne związków w układzie Cu–Bi przedstawiono w Tabeli 2.



Rys. 1. Diagram fazowy układu Cu–Bi [18]

Tabela 2. Dane strukturalne związków układu Cu–Bi

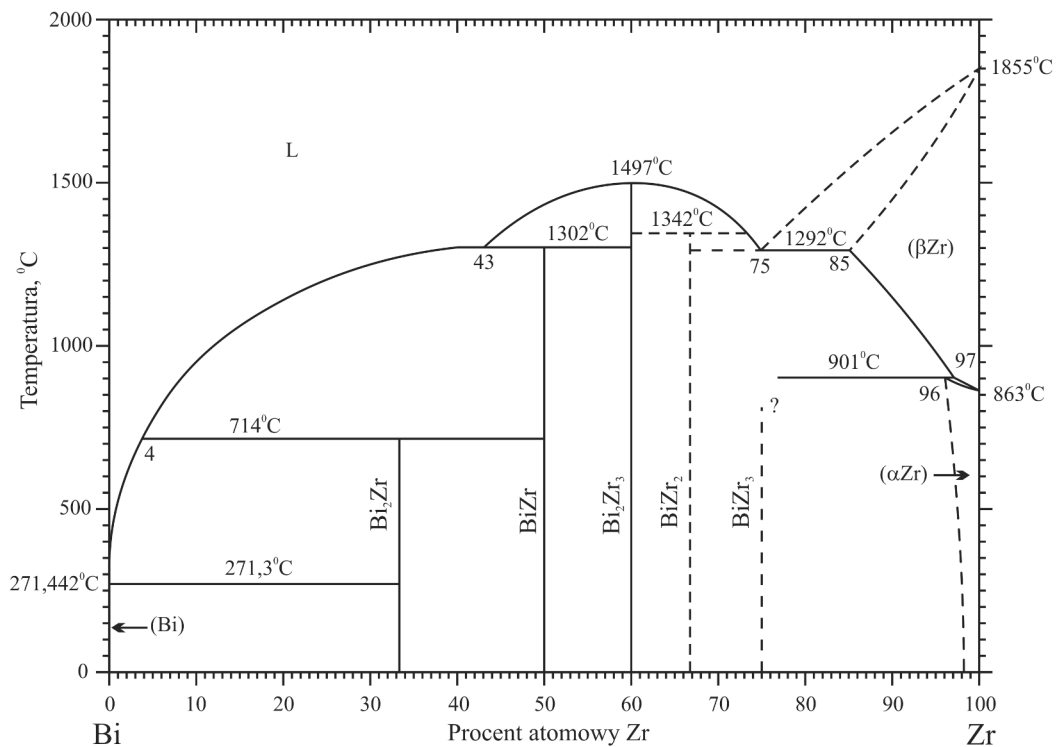
Związek	Typ struktury	Grupa przestrzenna	Parametry komórki (Å)			Literatura
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
CuBi	NiAs	<i>P6₃/mmc</i>	4,0690	–	5,3600	19
Cu ₁₁ Bi ₇ hp	NiAs	<i>P6₃/mmc</i>	8,5941	–	5,2542	15
CuBi hp	TbCo ₂ In	<i>Pmma</i>	5,18898	4,23079	7,86656	16*, 20

* – źródło literaturowe, z którego pobierane są parametry komórki elementarnej

1.2.2. Układ Zr–Bi

Przedstawiony na Rys. 2 diagram fazowy układu Zr–Bi oparty jest przede wszystkim na pracy Hamilton'a i Wilhelm'a [21]. Diagram zawiera stabilne fazy ZrBi₂, ZrBi, Zr₃Bi₂, Zr₂Bi [21] oraz Zr₃Bi, jednak sposób tworzenia związku Zr₃Bi jest nie do końca zbadany, a jego temperatura przejścia nadprzewodzącego wynosi -270,8 do -270,31°C [22]. Dane strukturalne związków w układzie Zr–Bi przedstawiono w Tabeli 3. Badaeva i in. przedstawili na diagramie fazę 80% Zr w równowadze

z αZr [23], jednak istnienie tej fazy nie zostało potwierdzone przez innych autorów. Związek Zr_3Bi_2 krystalizuje w temperaturze 1497°C . Pozostałe związki powstają w wyniku reakcji perytektycznych: ZrBi_2 w 714°C , ZrBi w 1302°C , Zr_2Bi w 1342°C . Maksymalna rozpuszczalność Bi w α -cyrkonie wynosi około 4%at. w temperaturze 901°C [23, 24, 25], natomiast rozpuszczalność Bi w β -cyrkonie wynosi około 15%at. w temperaturze 1292°C [24, 25]. Rozpuszczalność Zr w ciekłym Bi wyrażono jako $\log(\text{ppm Zr}) = 6,66 - 2760/T$ [26] lub $6,69 - 2780/T$ [27], gdzie ppm jest w stosunku wagowym, a T jest w K. Zmierzony zakres temperatur wynosił około 300 do 700°C . Rozpuszczalność Zr podana przez Weeks'a [26] i Schweitzer'a [27] jest znacznie mniejsza niż podana przez Hamilton'a i Wilhelm'a na diagramie fazowym (Rys. 2) [21].



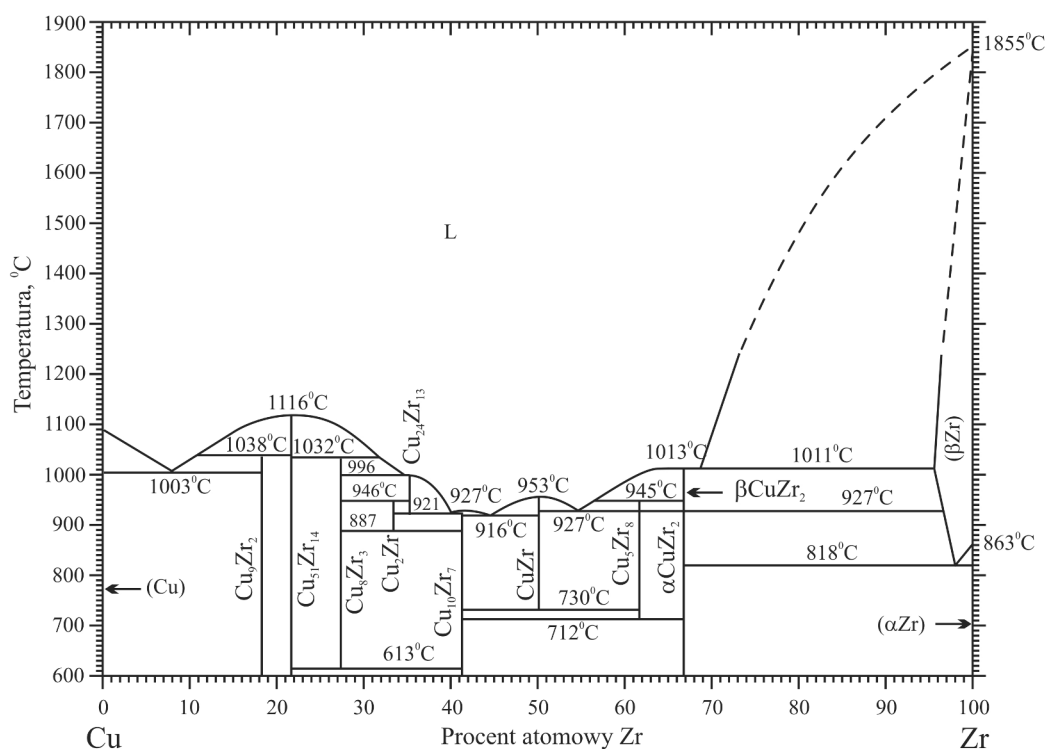
Rys. 2. Diagram fazowy układu Zr–Bi [28]

Tabela 3. Dane strukturalne związków układu Zr-Bi

Związek	Typ struktury	Grupa przestrzenna	Parametry komórki (Å)			Literatura
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
ZrBi ₂	TiAs ₂	<i>Pnnm</i>	15,49	10,18	3,97	29*, 30, 31
Zr ₃ Bi	Ni ₃ P	$\bar{I}4$	11,52	–	5,72	29
ZrBi	ZrSb	<i>Cmcm</i>	3,858(2)	10,770(2)	14,325(3)	32*, 33
Zr ₅ Bi ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>P6₃/mcm</i>	8,7351	–	5,9908	33

1.2.3. Układ Zr–Cu

Diagram fazowy układu Zr–Cu uległ wielu modyfikacjom. Po raz pierwszy został przedstawiony przez Arias i Abriata [34] i opierał się on na pracach eksperymentalnych [35, 36, 37, 38, 39]. W 2008 roku Okamoto [40] zaktualizował diagram fazowy Zr–Cu (Rys. 3) na podstawie wyników eksperymentalnych [41, 42] i obliczeń termodynamicznych [43].



Rys. 3. Diagram fazowy układu Zr–Cu [40]

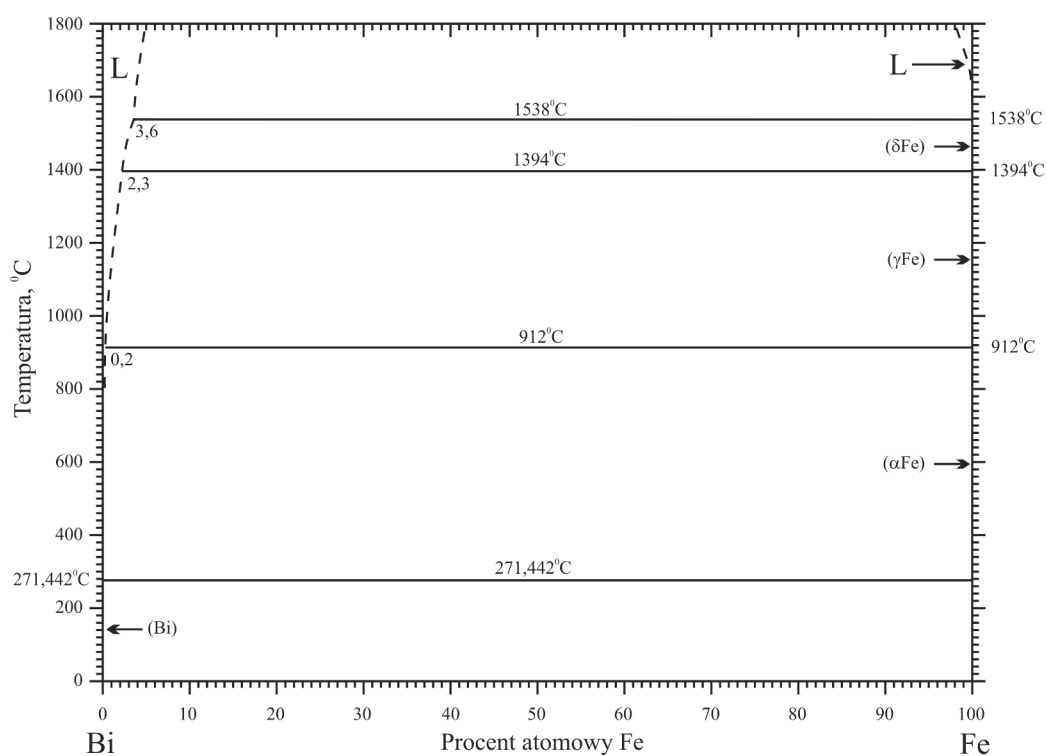
Główne różnice występujące pomiędzy diagramami to istnienie fazy Zr_2Cu_9 [39, 49] (Rys. 3) a $ZrCu_5$ [48, 51] (Rys. 4), faza Zr_8Cu_5 nie istnieje w stanie stabilnym [48, 49] jak było przedstawione na diagramie (Rys. 3) oraz występują duże różnice w odniesieniu do eutektoidalnych temperatur rozkładu faz pośrednich. Dane krystalograficzne wszystkich faz występujących w układzie Zr-Cu zawiera Tabela 4.

Tabela 4. Dane strukturalne związków układu Zr–Cu

Związek	Typ struktury	Grupa przestrzenna	Parametry komórki (Å)			Literatura
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$ZrCu_5$	$AuBe_5$	$F\bar{4}3m$	6,87	–	–	50
$Zr_{14}Cu_{51}$	$Gd_{14}Ag_{51}$	$P6/m$	11,2444(5)	–	8,2815(6)	37*, 51
Zr_3Cu_8 ht	Hf_3Cu_8	$Pnma$	7,8693(12)	8,1547(12)	9,9848(12)	52, 53*
$Zr_{13}Cu_{24}$ ht	–	–	6,460	7,912	11,19	41
Zr_7Cu_{10}	Zr_7Ni_{10}	$Cmce$	12,675	9,313	9,347	52, 54, 55*
$ZrCu$ ht	$CsCl$	$Pm\bar{3}m$	3,2620(5)	–	–	56*, 57
$ZrCu$	$CsCl$	$Pm\bar{3}m$	3,2674	–	–	58
$ZrCu$	$CsCl$	$Pm\bar{3}m$	3,262	–	–	59
$ZrCu$	–	$P2_1/m$	3,237	4,138 $\beta = 105,19^0$	5,449	59
$ZrCu$	–	Cm	6,476	8,303 $\beta = 106,04^0$	5,433	59
Zr_8Cu_5 ht	–	–	5,641	7,806	11,21	41
Zr_2Cu ht	Zr_2Cu	$I4/mmm$	3,2204(4)	–	11,1832(6)	60*, 61
Zr_2Cu	Zr_2Cu	$I4/mmm$	3,218	–	11,18	41, 62*
Zr_2Cu	Ti_2Ni	$Fd\bar{3}m$	12,28	–	–	62
Zr_3Cu	–	$P4/mmm$	4,541	–	3,719	63
$Zr_{0,565}Cu_{0,435}$	Cu	$Fm\bar{3}m$	4,21	–	–	41

1.2.4. Układ Fe–Bi

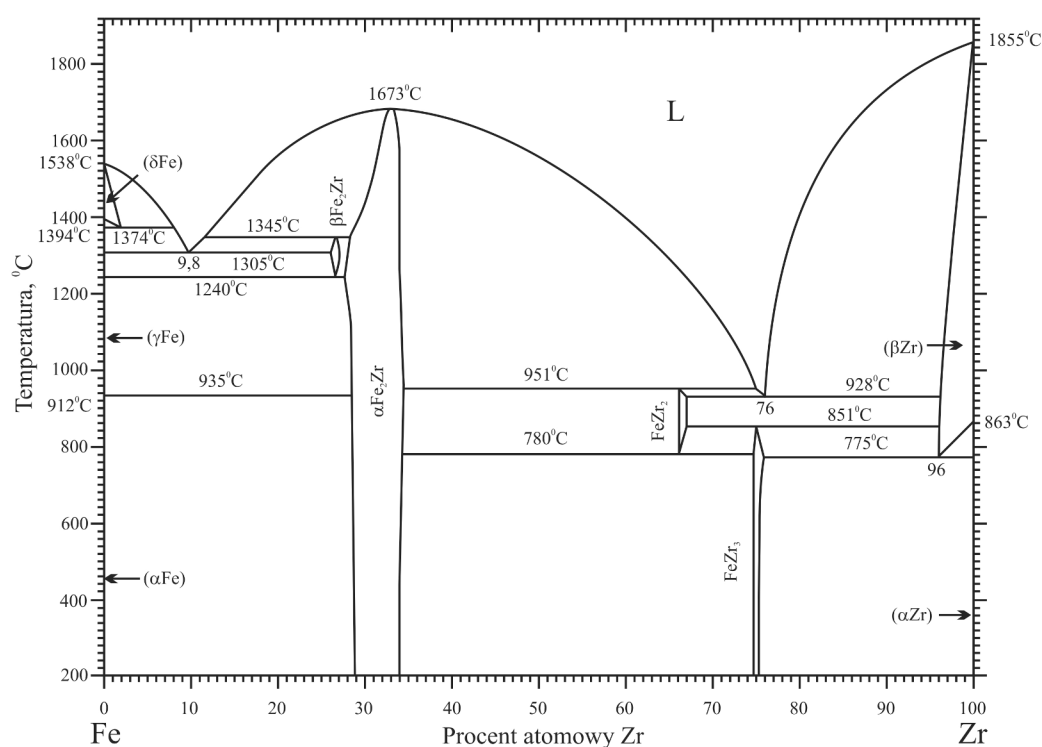
Przeprowadzono niewiele badań w celu ustalenia równowag fazowych w układzie Fe–Bi [64, 65, 66, 67, 68]. W układzie tym nie występują fazy międzymetaliczne a wzajemna rozpuszczalność Fe w ciekłym Bi została opisana jako $\log(\text{at\% Fe}) = 2,26 - 3490/T(\text{K})$ [67], a w temperaturze 700 - 900°C jako $\log(\text{at\% Fe}) = 2,75 - 3980/T(\text{K})$ [68]. Rozpuszczalność Bi w ciekłym Fe jest bardzo mała. Żelazo z bizmutem w warunkach normalnych nie oddziałują ze sobą, jest to układ niemieszający się. Wykorzystując techniki wysokociśnieniowe Walsh i in. [69] zsyntezowali przy 30GPa i 1227°C nowy związek FeBi₂. Związek krystalizuje w grupie przestrzennej *I4/mcm*, w strukturze typu CuAl₂, z parametrami komórki $a = 6,3121(3)\text{Å}$ i $c = 5,4211(4)\text{Å}$. Diagram fazowy układu Fe–Bi przedstawiono na Rys. 5.



Rys. 5. Diagram fazowy układu Fe–Bi [70]

1.2.5. Układ Zr-Fe

Badania nad układem dwuskładnikowym równowagi fazowej Zr-Fe rozpoczęły się w latach pięćdziesiątych XX wieku [71]. W celu usystematyzowania wiedzy na temat układu Zr-Fe do roku 1988, dokonano przeglądu literatury w pracy [72], a następnie uzupełniano w latach dziewięćdziesiątych i przedstawiono w pracach [73, 74]. Z powodu kontrowersji, układ Zr-Fe został ponownie sporządzony przez Stein i in. z wykorzystaniem różnicowej analizy termicznej (DTA), mikroanalizy elektronowej (EPMA), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i metalografii [75].



Rys. 6. Diagram fazowy układu Zr-Fe [76, 77]

Stabilnymi fazami międzymetalicznymi układu podwójnego są: α i β ZrFe₂, Zr₂Fe oraz Zr₃Fe. Regularna faza Laves α ZrFe₂ krystalizuje w temperaturze 1673°C i posiada zakres jednorodności od 27,5 do 34,4%at. Zr. Heksagonalna faza Lavesa β ZrFe₂ jest stabilna w małym zakresie składu z dolną granicą 26,6%at. Zr, a zakres stabilności rozciąga się od 1240±10 do 1345°C. Wysokotemperaturowa faza Zr₂Fe jest stabilna w temperaturze między 780 a 951°C. Faza Zr₃Fe rozkłada się perytektoidalnie w temperaturze 851°C. Faza Zr₃Fe rozkłada się perytektoidalnie w temperaturze 851°C. Temperatura Curie roztworu stałego (α Fe) wynosi 768±1°C. Fe posiada trzy odmiany alotropowe α Fe, γ Fe i δ Fe. Przemiana alotropowa α Fe \leftrightarrow γ Fe

zachodzi przy 912°C, $\gamma\text{Fe} \leftrightarrow \delta\text{Fe}$ zachodzi w temperaturze 1374°C. Odmiany alotropowe α i βZr ulegają przemianom w temperaturze 863°C. W układzie Zr-Fe dochodzi do dwóch przemian eutektycznych, w temperaturze 1305°C przy zawartości 9,8%at. Zr, $L \leftrightarrow \gamma\text{Fe} + \text{ZrFe}_2$, natomiast przy zawartości 76%at. Zr w temperaturze 928°C, $L \leftrightarrow \beta\text{Zr} + \text{Zr}_2\text{Fe}$.

Przedstawiana na wcześniejszych diagramach [72, 73, 74] faza $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$ (lub ZrFe_3) opisywana np. przez [78, 79, 80, 81] nie jest fazą równowagi układu podwójnego Zr-Fe [75]. Diagram fazowy układu Zr-Fe przedstawiono na Rys. 6 według prac [80, 81]. Dane krystalograficzne wszystkich faz występujących w układzie Zr-Fe zawiera Tabela 5.

Tabela 5. Dane strukturalne związków układu Zr-Fe

Związek	Typ struktury	Grupa przestrzenna	Parametry komórki (Å)			Literatura
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Zr_3Fe	Re_3B	<i>Cmcm</i>	3,329(1)	11,065(3)	8,854(3)	82*, 83,
			3,321(1)	10,966(3)	8,825(2)	84, 85, 86, 87, 88, 89*, 90, 91
Zr_2Fe ht	CuAl_2	<i>I4/mcm</i>	6,385(3)	–	5,596(3)	92*, 87, 91, 93, 88, 94, 89
			6,457(5)	–	5,542(4)	95*, 83
Zr_2Fe	Ti_2Ni	<i>Fd\bar{3}m</i>	12,140(5)	–	–	96, 95*, 84
ZrFe_2	MgCu_2	<i>Fd\bar{3}m</i>	7,0880(7)	–	–	82*, 89, 97, 98, 99, 94, 90
			7,061(1)	–	–	100
ZrFe_2	MgNi_2	<i>P6_3/mmc</i>	4,954	–	16,304	101*, 102
$\text{Zr}_{1,08}\text{Fe}_{1,92}$	MgCu_2	<i>Fd\bar{3}m</i>	7,076	–	–	103
$\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$	$\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$	<i>Fm\bar{3}m</i>	11,69	–	–	77*, 76
$\text{Zr}_4\text{Fe}(\alpha)$ hP			5,045	–	3,121	84
$\text{Zr}_4\text{Fe}(\beta)$ hP			3,283	3,553	6,867	84
$\text{Zr}_{0,001}\text{Fe}_{0,99}$	W	<i>Im\bar{3}m</i>	2,8673	–	–	104

1.3. Układy trójskładnikowe

Układy trójskładnikowe pokrewne z badanymi Zr–Cu–Bi i Zr–Fe–Bi obejmują układy o składnikach podobnych pod względem struktury elektronowej. Pierwiastki pokrewne cyrkonowi to należące do grupy 4: Ti, Hf i najbliższe sąsiadujące w okresie 5: Y i Nb. Wszystkie pierwiastki spokrewnione z miedzią i żelazem to ich najbliżsi sąsiedzi w okresie 4: Mn, Co, Ni, Zn oraz należące odpowiednio do grupy 8 Ru, Os i do grupy 11 Ag i Au. Pierwiastki spokrewnione z Bi to należące do grupy 15 oraz 14 i 16: As, Sb, Sn, Te i sąsiadujące w okresie 6. Fosfor wykazuje właściwości typowego niemetalu, dlatego układy z nim związane nie zostały uwzględnione.

1.3.1. Charakterystyka powiązanych układów trójskładnikowych R–Cu–Bi ($R = Ti, Zr, Hf, Y, Nb$)

Dla układu R–Cu–Bi znany jest tylko jeden związek trójskładnikowy Zr_6CuBi_2 [105]. Autorzy publikacji prowadzili syntezę z użyciem czystych pierwiastków w piecu łukowym w atmosferze argonu. Proces wyżarzania prowadzono w 797°C przez 200 godzin. Struktura została wyznaczona przy użyciu dyfraktometru proszkowego DRON-3.0. Związek krystalizuje w grupie przestrzennej $P\bar{6}2m$, w strukturze typu Fe_2P , z parametrami komórki $a = 7,7866(6)\text{\AA}$ i $c = 3,7796(2)\text{\AA}$.

1.3.2. Charakterystyka powiązanych układów trójskładnikowych R–Fe–Bi ($R = Ti, Hf, Y, Nb$)

W literaturze brak jest informacji na temat diagramów układów trójskładnikowych R–Fe–Bi. Istnieją tylko dwie prace dotyczące pojedynczych faz (Tabela 6). Richter i in. opisali związek Ti_4FeBi_2 , który był otrzymany z czystych pierwiastków z nadmiarem 10% wag. bizmutu w celu skompensowania jego parowania podczas topienia łukowego w atmosferze argonu, następnie próbka była wyżarzana przez tydzień w 800°C . Skład związku wyznaczono przy użyciu fluorescencji rentgenowskiej dyspersji energii. Związek zidentyfikowano na podstawie wzorów proszkowych Guinier, zarejestrowanych za pomocą promieniowania $CuK_{\alpha 1}$. Struktura

krystaliczna związku została wyznaczona metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej z wykorzystaniem dyfraktometru Enraf-Nonius CAD4 [106].

Y_6FeBi_2 opisany w pracy Morozkina, również jak poprzedni związek był przygotowany przy użyciu pieca łukowego w atmosferze argonu, proces wyżarzania prowadzono w podobnych warunkach, temperaturze $827^\circ C$, przez 240h. Struktura została wyznaczona przy użyciu dyfraktometru proszkowego DRON-3.0 [107]

Tabela 6. Dane strukturalne związków układu R–Fe–Bi (R = Ti, Y)

Związek	Typ struktury	Grupa przestrzenna	Parametry komórki (Å)			Literatura
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Ti_4FeBi_2	V_4SiSb_2	$I4/mcm$	10,486(1)	-	4,933(1)	106
Y_6FeBi_2	K_2UF_6	$P\bar{6}2m$	8,265(1)	-	4,214(1)	107

1.3.3. Charakterystyka powiązanych układów trójskładnikowych Zr–T–Bi ($T = Mn, Co, Ni, Zn, Ru, Os, Ag$ i Au)

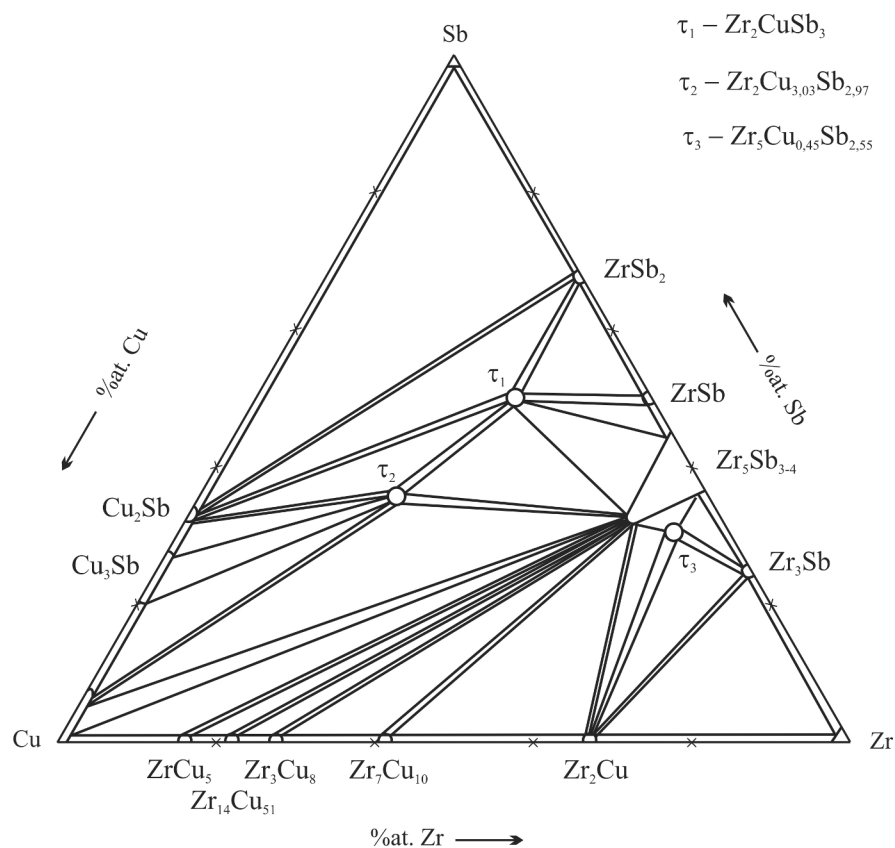
Dla układu trójskładnikowego Zr–T–Bi brak jest jakichkolwiek prac dotyczących układów równowagi fazowej. Istniejące nieliczne prace dotyczą jedynie pojedynczych faz. Stopy układu Zr–T–Bi ($T = Mn, Co, Ni, Fe$) były wytwarzane na bazie czystych składników. Melnyk i in. [108] zastosowali nadmiar Bi o około 2% wag., natomiast Tkachuk i Mar [109] o 5% wag. Synteza próbek była prowadzona w elektrycznym piecu łukowym w atmosferze argonu, następnie były one wyżarzane w temperaturze $600-900^\circ C$, przez 7-10 dni [108, 109, 110]. Evers i in. zastosował inną technikę otrzymania próbek, sproszkowane i sprasowane metale zostały zamknięte w próżniowych rurkach krzemionkowych, następnie przez tydzień wygrzewano je w $800^\circ C$ [111]. Skład fazowy otrzymanych stopów wyznaczony został metodą rentgenowskiej analizy fazowej z wykorzystaniem dyfraktometru proszkowego. W celu udokładnienia struktury wykorzystano analizę Rietvelda stosując program FULLPROF. W układzie Zr–T–Bi przeważają dwa typy struktur K_2UF_6 (4 związki) i $MgAgAs$ (2 związki). Dane strukturalne związków przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Dane strukturalne związków układu Zr–T–Bi (T = Mn, Co, Ni, Fe)

Związek	Typ struktury	Grupa przestrzenna	Parametry komórki (Å)			Literatura
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Zr ₆ NiBi ₂	K ₂ UF ₆	<i>P</i> $\bar{6}2m$	7,82687(4)	–	3,72053(3)	108
ZrNiBi	MgAgAs	<i>F</i> $\bar{4}3m$	6,148(1)	–	–	111
Zr ₆ MnBi ₂	K ₂ UF ₆	<i>P</i> $\bar{6}2m$	7,848(2)	–	3,719(1)	110
Zr ₅ Mn _{0,5} Bi _{2,5}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11,274(4)	–	5,629(2)	109
Zr ₆ CoBi ₂	K ₂ UF ₆	<i>P</i> $\bar{6}2m$	7,84965(4)	–	3,70001(2)	108
ZrCoBi	MgAgAs	<i>F</i> $\bar{4}3m$	6,1917(1)	–	–	111
Zr ₆ FeBi ₂	K ₂ UF ₆	<i>P</i> $\bar{6}2m$	7,85672(3)	–	3,69637(1)	108

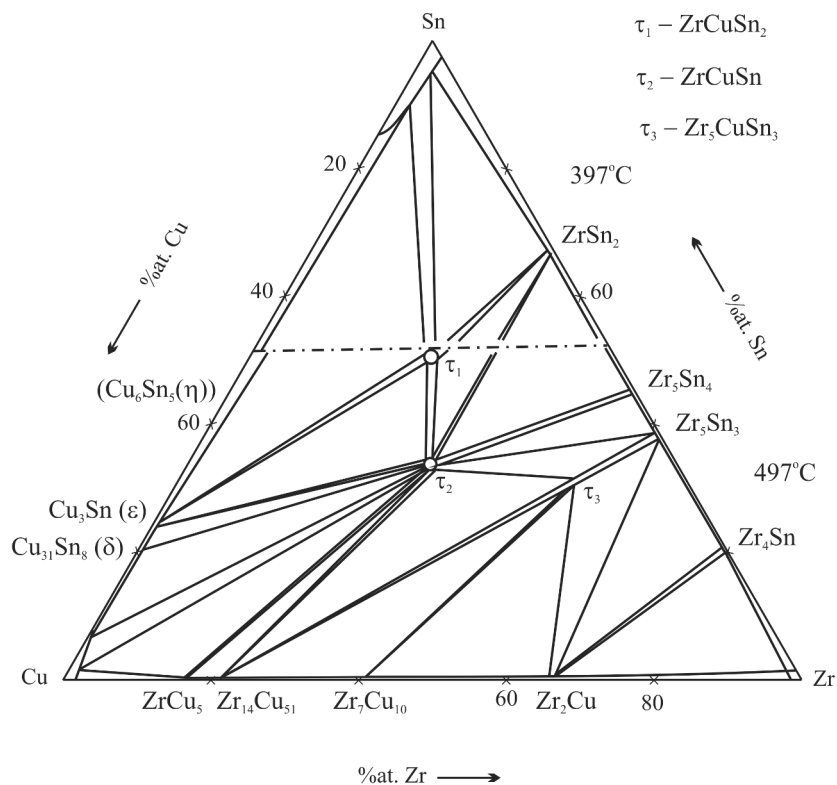
1.3.4. Charakterystyka powiązanych układów trójskładnikowych Zr–Cu–M (M = Sn, Pb, As, Sb, Te)

W literaturze można znaleźć informacje na temat dwóch układów równowag fazowych Zr–Cu–Sb i Zr–Cu–Sn. Melnychenko i in. [112] opracowali diagram fazowy układu Zr–Cu–Sb. Próbki były przygotowane na bazie czystych składników i topione łukowo w atmosferze argonu z użyciem tytanu jako pochłaniacza gazów. Straty po dwukrotnym topieniu były mniejsze niż 1% wagowy. Stopy wyżarzano w próżniowych rurkach krzemionkowych w temperaturze 497°C przez 1 miesiąc i hartowano w zimnej wodzie. Dyfraktogramy proszkowe do analizy fazowej uzyskano za pomocą dyfraktometrów proszkowych typu DRON-2.0 (promieniowanie FeK_α), Siemens D-5000 (promieniowanie CuK_α) oraz HZG-4a (promieniowanie CuK_α). Udoskonalenia struktury krystalicznej przeprowadzono metodą Rietvelda. Układ Zr–Cu–Sb charakteryzują się tworzeniem trzech związków trójskładnikowych Zr₂CuSb₃, Zr₂Cu_{3,03}Sb_{2,97}, Zr₅Cu_{0,45}Sb_{2,55}, przy czym związek Zr₂CuSb₃ po raz pierwszy został otrzymany przez Koblyuk i in. [113] i był on pierwszym przedstawicielem nowego typu struktury w trójskładnikowych układach międzymetalicznych. Struktura Zr₂CuSb₃ jest nadstrukturą Cu₂Sb (grupa przestrzenna *P4/nmm*, *a* = 3,992 Å, *c* = 6,091 Å). Przekrój izotermiczny układu pokazano na Rys. 7.

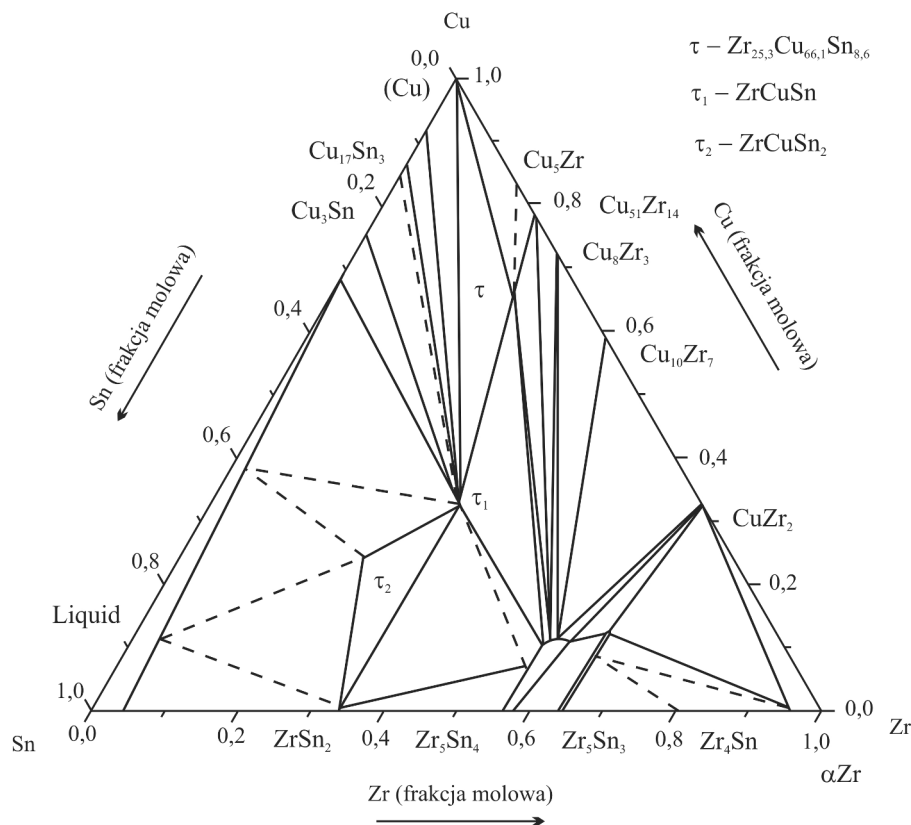


Rys. 7. Przekrój izotermiczny diagramu fazowego układu Zr–Cu–Sb w 497°C [112]

Badania nad układem Zr-Cu-Sn były prowadzone na Wydziale Chemii Nieorganicznej Lwowskiego Uniwersytetu Narodowego im. Iwana Franki [114]. Synteza próbek była prowadzona przez bezpośrednie topienie łukowe czystych metali w atmosferze argonu. Początkowo stopy o zawartości cyrkonu większej niż 50% at. poddawano wyżarzaniu w temperaturze 797°C przez dwa tygodnie. Wszystkie stopy wyżarzano w temperaturze 497°C (poniżej 50% at. Sn) i 397°C (powyżej 50% at. Sn) przez jeden miesiąc a następnie hartowano w zimnej wodzie. Dwie różne temperatury wyżarzania miały zmniejszyć obszar stanu ciekłego cyny. Skład fazowy otrzymanych stopów wyznaczony został metodą rentgenowskiej analizy fazowej z wykorzystaniem dyfraktometru proszkowego. Autorzy odnotowali istnienie dwóch nowych związków ZrCuSn i ZrCuSn₂. Przekrój izotermiczny układu pokazano na Rys. 8.



Rys. 8. Przekrój izotermiczny diagramu fazowego układu Zr–Cu–Sn w 497°C (0–50% at. Sn) i w 397°C (powyżej 50% at. Sn) [114]



Rys. 9. Przekrój izotermiczny diagramu fazowego układu Zr–Cu–Sn w 700°C [115]

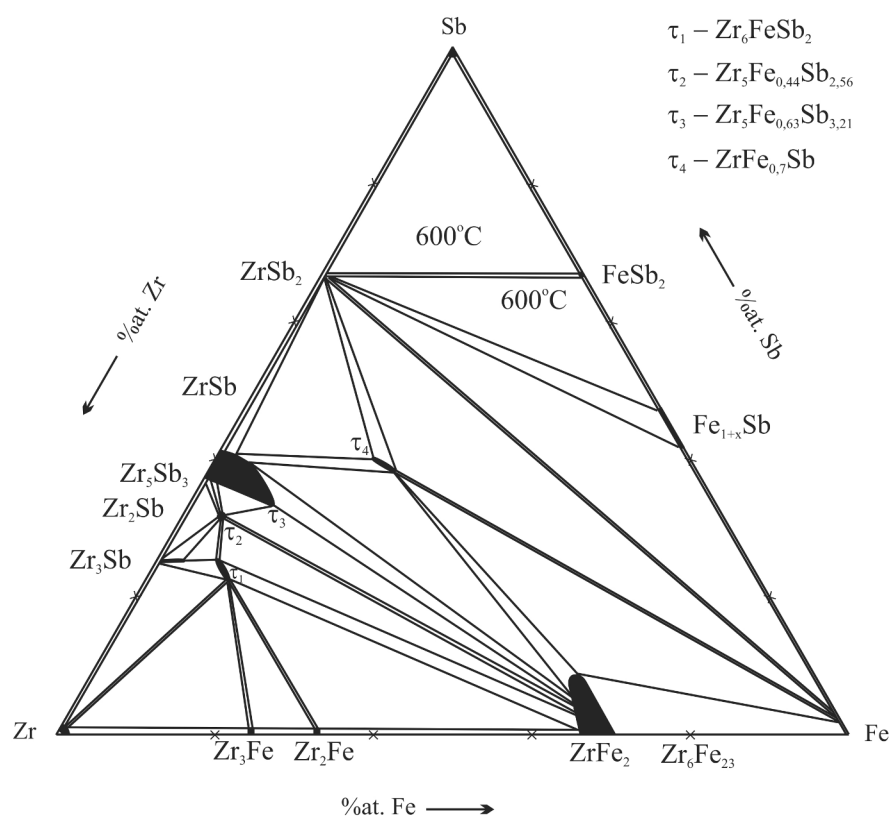
W 2018 roku chińska grupa naukowców ponownie zbadała układ Zr–Cu–Sn zmieniając proces syntezy i jego temperaturę na 700°C [115]. Czyste pierwiastki były syntezowane w piecu łukowym w atmosferze argonu z użyciem tytanu. Stopy zatapiano w próżni w rurach kwarcowych i wyżarzano w 700°C przez 60 dni, a następnie hartowano w wodzie. Dla stopów przeprowadzono badania przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, XD-3), obserwacji mikrostrukturalnej (SEM, EVO 18) i analizy składu (EDS, Bruker). Autorzy potwierdzili istnienie związków ZrCuSn, ZrCuSn₂ oraz nowej fazy Zr_{2,5,3}Cu_{66,1}Sn_{8,6} jako związku trójskładnikowego. Przekrój izotermiczny układu pokazano na Rys. 9. Dane strukturalne związków układu Zr–Cu–M (M = Sn, Pb, Sb, Te) przedstawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Dane strukturalne związków układu Zr-Cu-M (M = Sn, Pb, Sb, Te)

Związek	Typ struktury	Grupa przestrzenna	Parametry komórki (Å)			Literatura
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
ZrCu _{1,51} Sb _{1,4855}	HfCuSi ₂	<i>P4/nmm</i>	3,9589(2)	–	9,8182(5)	112
Zr ₂ CuSb ₃	Zr ₂ CuSb ₃	<i>P$\bar{4}$m2</i>	3,9404(1)	–	8,6971(2)	113
Zr ₅ CuSb ₃	Hf ₅ CuSn ₃	<i>P6₃/mcm</i>	8,5999(4)	–	5,8293(5)	116*, 117
Zr ₅ Cu _{0,45} Sb _{2,55}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	10,937(1)	–	5,5437(1)	112
ZrCuSn	TiNiSi	<i>Pnma</i>	6,6279(1)	4,3679(9)	7,6791(2)	114
ZrCuSn ₂	HfCuSi ₂	<i>P4/nmm</i>	4,1350(7)	–	9,225(3)	118
Zr ₅ CuSn ₃	Hf ₅ CuSn ₃	<i>P6₃/mcm</i>	8,6004(7)	–	5,8680(5)	119*, 114
Zr ₅ CuSn ₃	Ti ₅ Ga ₄	<i>P6₃/mcm</i>	8,75	–	5,9	120
Zr ₅ Cu _{2,7} Sn _{1,3}	Ti ₅ Ga ₄	<i>P6₃/mcm</i>	8,6	–	5,868	121
ZrCu ₂ Te ₃	HfCu ₂ Te ₃	<i>C2/m</i>	20,288	4,065 $\beta = 97,32^0$	7,25	122
Zr ₂ Cu _{1,85} Te ₆	Zr ₂ Cu _{1,85} Te ₆	<i>Pnma</i>	10,891(9)	3,972(2)	24,00(2)	123
Zr ₅ CuPb ₃	Ti ₅ Ga ₄	<i>P6₃/mcm</i>	8,665	–	5,926	120
			8,6847(6)	–	5,9123(7)	124

1.3.5. Charakterystyka powiązanych układów trójskładnikowych Zr–Fe–M
(M = Sn, Pb, As, Sb, Te)

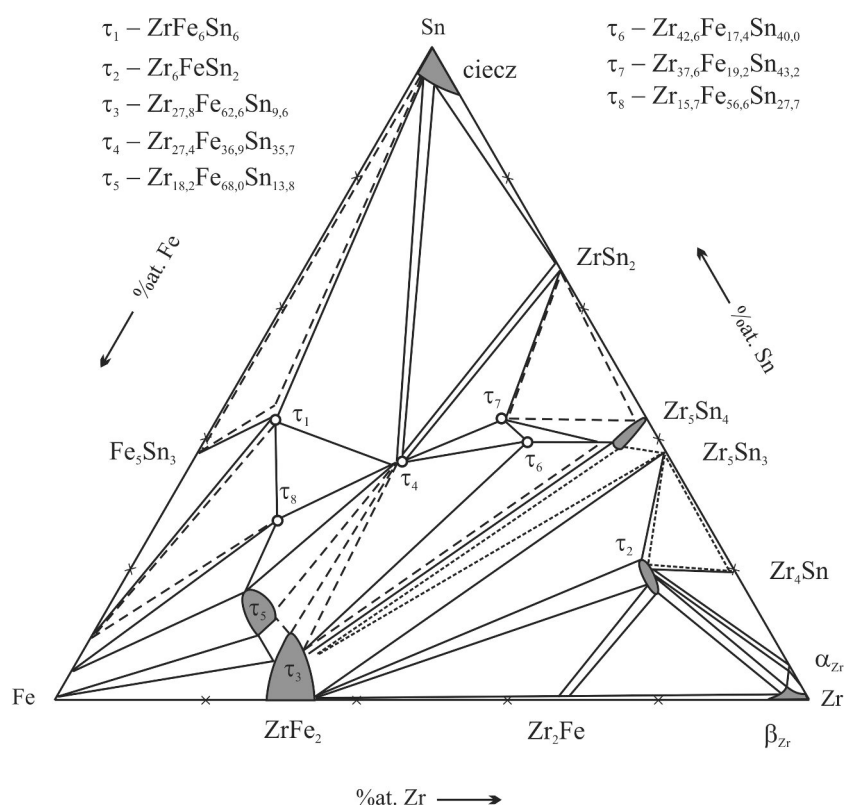
Dla układu trójskładnikowego Zr–Fe–M w literaturze można znaleźć informacje na temat dwóch układów równowag fazowych Zr–Fe–Sb i Zr–Fe–Sn. Badania nad układem Zr–Fe–Sb były prowadzone wspólnie przez naukowców z Uniwersytetu w Wiedniu i Lwowie [125]. Synteza oczyszczonych powierzchniowo rozcieńczonym HNO_3 metali była prowadzona w piecu łukowym w atmosferze wysokiej czystości argonu. Próbkę były wielokrotnie przetapiane z użyciem prądu o niskim natężeniu, a ubytek masy antymonu spowodowany jego parowaniem wynosił mniej niż 2% masy. Stopy szczelnie zamknięte w próżni w rurach kwarcowych wyżarzano w 600°C przez 700 godzin i od 350-1700 godzin w 800°C oraz hartowano w zimnej wodzie.



Rys. 10. Przekrój izotermiczny diagramu fazowego układu Zr–Fe–Sb w 800°C , część systemu bogata w Sb w 600°C [125]

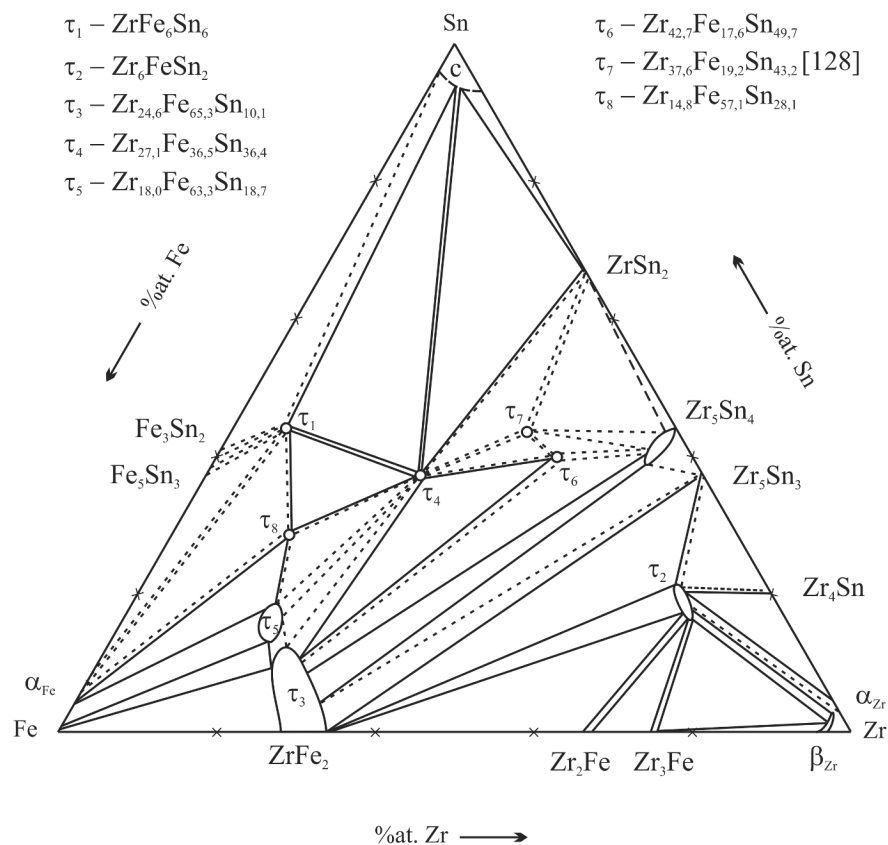
Analizę składu ilościowego pierwiastków wykonano przy użyciu spektrografu (CAMEBAX SX50) z dyspersją długości fal porównujących K_{α} , L_{α} emisje trzech pierwiastków w stopach z wzorcami pierwiastkowymi Zr, Fe, Sb. Parametry sieci i odchylenia standardowe uzyskano stosując udokładnienie danych proszkowych metodą najmniejszych kwadratów (Siemens D5000). Układ Zr–Fe–Sb charakteryzuje się tworzeniem czterech związków trójskładnikowych $ZrFe_{0,7}Sb$, $Zr_5Fe_{0,63}Sb_{3,21}$, $Zr_5Fe_{0,44}Sb_{2,56}$ i Zr_6FeSb_2 . Przekrój izotermiczny układu pokazano na Rys. 10.

Diagram fazowy Zr–Fe–Sn był obiektem wielu interesujących badań, którymi zajmowano się już od lat 50 XX wieku. Naukowcy głównie zajmowali się obszarem diagramu bogatym w cyrkon [126, 127, 128]. Kompletny diagram fazowy opracowali dopiero w latach dwutysięcznych Savidan i in. w temperaturze 900°C [129] oraz Nieva i in. w temperaturze 800°C [130]. Stopy w obydwóch przypadkach wytworzono metodą topienia w łuku elektrycznym, a następnie poddano obróbce cieplnej w rurach kwarcowych. Do konstrukcji przekroju izotermicznego układu równowag fazowych wykorzystano wyniki badań rentgenowskiej analizy fazowej.



Rys. 11. Przekrój izotermiczny diagramu fazowego układu Zr–Fe–Sn w 900°C, liniami przerywanymi zaznaczono obszary równowag trójfazowych nieudowodnionych bezpośrednio [129]

Autorzy oparli obszar bogaty w cyrkon na pracy [128]. Potwierdzono istnienie dwóch faz trójskładnikowych $ZrFe_6Sn_6$ (τ_1) opisaną wcześniej przez Mazet i Malaman [131] i Zr_6FeSn_2 (τ_2) [132, 133]. Savidan i in. dowiódł istnienia, a Nieva i in. potwierdził obecność sześciu nowych związków trójskładnikowych. Dla trzech z nich ($\tau_3 - \tau_5$) została rozwiązana struktura krystaliczna, dane strukturalne zamieszczono w Tabeli 9. Przekrój izotermiczny układów pokazano na Rys. 11 i 12.



Rys. 12. Przekrój izotermiczny diagramu fazowego układu Zr–Fe–Sn w 800°C, liniami przerywanymi zaznaczono obszary równowag trójfazowych nieudowodnionych bezpośrednio [130]

Tabela 9. Dane strukturalne związków układu Zr-Fe-M (M = Sn, Pb, As, Sb, Te)

Związek	Typ struktury	Grupa przestrzenna	Parametry komórki (Å)			Literatura
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
ZrFe _{0,5} Sb	TiNiSi	<i>Pnma</i>	6,8202(28)	4,1774(11)	7,3924(51)	108
ZrFe _{0,67} Sb	TiNiSi	<i>Pnma</i>	6,824(2)	4,184(1)	7,405(2)	134
ZrFe _{0,7} Sb	TiNiSi	<i>Pnma</i>	6,80784(6)	4,19117(3)	7,41008(6)	125
Zr ₅ FeSb ₃	Ti ₅ Ga ₄	<i>P6₃/mcm</i>	8,551	–	5,853	135
Zr ₅ Fe _{0,63} Sb _{3,21}	Ti ₅ Ga ₄	<i>P6₃/mcm</i>	8,53642(7)	–	5,82482(3)	125
Zr ₅ Fe _{0,44} Sb _{2,56}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11,08752(4)	–	5,54765(2)	125
Zr ₅ Fe _{0,45} Sb _{2,55}	W ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	11,066(1)	–	5,535(1)	132
Zr ₆ FeSb ₂	K ₂ UF ₆	<i>P6₃/m</i>	7,75150(4)	–	3,66335(2)	125
Zr ₆ Fe _{1,65} Sb _{1,35}	K ₂ UF ₆	<i>P6₃/m</i>	7,756(2)	–	3,658(1)	136
ZrFeAs	HoNiGa	<i>Pnma</i>	6,488(6)	3,885(3)	7,351(5)	137
Zr ₆ FeSn ₂	K ₂ UF ₆	<i>P6₃/m</i>	7,9675(6)	–	3,4863(5)	132*, 133
Zr ₆ Fe _{1,65} Sn _{1,35}	K ₂ UF ₆	<i>P6₃/m</i>	7,993(3)	–	3,467(2)	136

Związek	Typ struktury	Grupa przestrzenna	Parametry komórki (Å)			Literatura
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Zr ₅ Fe _{0,7} Sn _{2,3}	Zr ₅ (Fe _{0,7} Sn _{0,3})Sn ₂	<i>I422</i>	11,1763(7)	–	5,4794(6)	132
ZrFe ₆ Sn ₆	MgFe ₆ Ge ₆	<i>P6/mmm</i>	5,324(1)	–	8,870(2)	131
Zr _{27,1} Fe _{36,5} Sn _{36,4}	Sc ₃ Mn ₂ Ga ₆	<i>Pnma</i>	8,175	8,936	10,729	130
Zr _{24,6} Fe _{65,3} Sn _{10,1}	MgCu ₂	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	7,090	–	–	130
Zr _{18,0} Fe _{63,3} Sn _{18,7}	MgNi ₂	<i>P6₃/mcm</i>	4,970	–	16,143	130

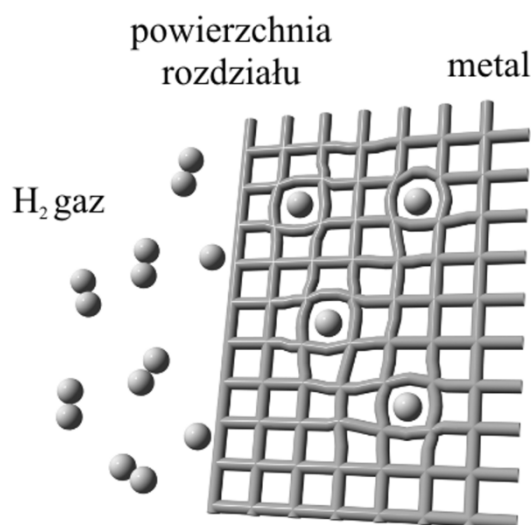
1.4. Wodorki metali

Badania nad wodorkami metali zdolnymi do przechowywania wodoru prowadzone są od ponad 50 lat. Wymagania dotyczące opłacalnych komercyjnie technologii przechowywania wodoru oraz prowadzenia badań i rozwoju zostały podane przez Departament Energii USA [138]. Cele wydajnościowe nie są oparte na konkretnej metodzie lub technologii przechowywania wodoru, ale na równoważności z systemami przechowywania benzyny pod względem masy, objętości, kosztów i innych parametrów. Ostatecznym celem jest wdrożenie pojazdów z ogniwami paliwowymi zasilanymi wodorem o wydajności porównywalnej lub lepszej z dzisiejszymi pojazdami benzynowymi.

Rozwój nowych materiałów do magazynowania wodoru jest nadal aktywnym polem badawczym. Każde praktyczne zastosowanie ma swoje własne wymagania w zakresie pojemności magazynowania wodoru, kinetyki sorpcji i termodynamiki, dlatego też parametry te muszą być precyzyjnie określone. Zdolność magazynowania wodoru podaje się zwykle jako wagę wodoru w stosunku do wagi wodorku, wyrażoną w procentach (% wag. H₂). Bardziej podstawową jednostką jest liczba atomów wodoru w stosunku do liczby atomów metali w stopie (H/M). Zaletą tej jednostki jest łatwa wizualizacja stechiometrii wodorku. Pojemność objętościowa mierzona jako stosunek masy wodoru zmagazynowanego w jednostce objętości wodorku (kg H₂/l), odzwierciedla zwartość materiału. Kluczowym czynnikiem decydującym o możliwości wykorzystania wodorku metalu w zastosowaniach praktycznych jest kinetyka absorpcji/desorpcji wodoru. Identyfikacja etapu ograniczającego szybkość i entalpia reakcji są ważne dla efektu wymiany ciepła i masy oraz określenia wewnętrznych właściwości wodorku [139]. Dlatego ważne jest stosowanie precyzyjnej i dokładnej metody pomiaru kinetyki sorpcji wodoru w materiale oraz jego właściwości termodynamicznych. W przypadku materiałów do magazynowania wodoru interakcje między wodorem a metalem można podzielić na dwa typy: adsorpcja fizyczna i chemisorpcja. W adsorpcji fizycznej cząsteczki wodoru są słabo przyciągane do powierzchni materiałów przez siły Van der Waalsa. Energia uwalniana podczas adsorpcji (ciepło adsorpcji) zwykle mieści się w zakresie od -5 do -40 kJmol⁻¹. Ze względu na niskie ciepło adsorpcji, adsorpcja fizyczna występuje w niskiej

temperaturze (około -196°C). W przypadku chemisorpcji wodór jest wbudowywany w metal poprzez silne wiązanie chemiczne. Ciepło chemisorpcji mieści się w zakresie od -20 do -100 kJmol^{-1} , a temperatury pracy od 23 do 377°C . Zazwyczaj kinetyka sorpcji nie stanowi problemu w sorpcji fizycznej, ale jest głównym problemem w przypadku chemisorpcji. Chemisorpcja obejmuje wiele etapów, a w zależności od warunków każdy z tych etapów może ograniczyć szybkość reakcji. Mechanizm uwodornienia można podzielić na następujące etapy:

1. adsorpcja gazowego wodoru cząsteczkowego i dysocjacja do wodoru atomowego na powierzchni metalu,
2. dyfuzja atomu wodoru do wnętrza metalu; wodór rozpuszcza się w przestrzeni międzywęzłowej metalu macierzystego i tworzy stały roztwór,
3. wytrącanie fazy wodorkowej, po przekroczeniu przez lokalny wodór pewnej granicy, zależnej od metalu macierzystego,
4. dyfuzja wodoru przez warstwę wodorkową w celu przereagowania z kolejną warstwą metalu [140].



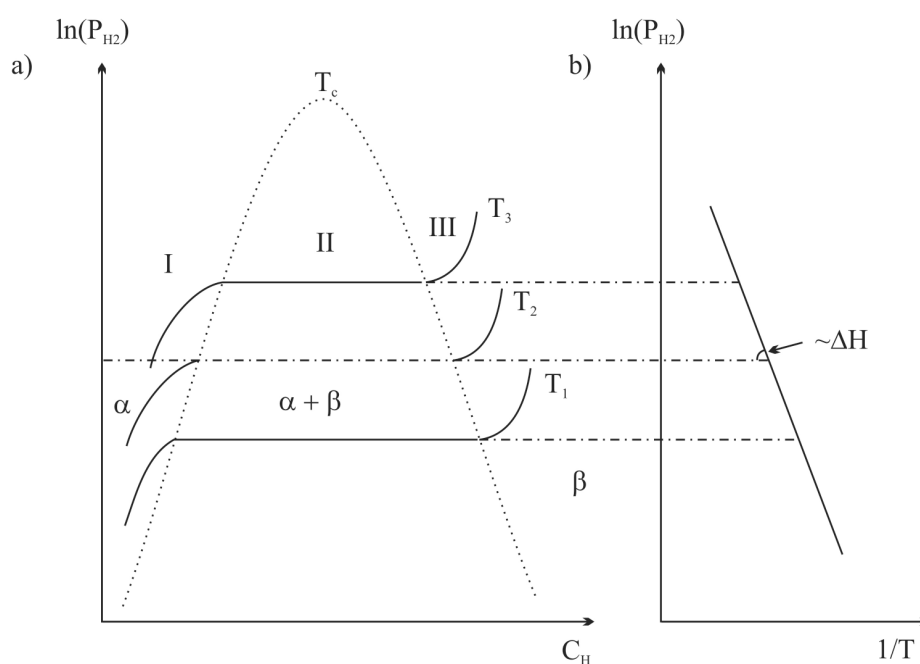
Rys. 13. Mechanizm uwodornienia [140]

Powyższy mechanizm uwodornienia jest prawdziwy dla metali nie pokrytych tlenkami. Tlenek działa jak bariera dla wodoru, która musi zostać przerwana, aby gazowy wodór mógł dostać się do metalu. Pierwsze uwodornienie (aktywacja) odbywa się zwykle w wysokiej temperaturze i ciśnieniu wodoru, aby wymusić przedostanie się wodoru gazowego przez warstwę tlenku. Po uwodornieniu, objętość sieci przestrzennej znacznie wzrasta, natomiast odwodornienie powoduje powrót sieci przestrzennej do jej

pierwotnego rozmiaru. Proces aktywacji powinien być prowadzony aby uzyskać prawdziwą charakterystykę termodynamiczną wodorku. Zazwyczaj wykonuje się kilka cykli absorpcji/desorpcji przed faktyczną próbą zmierzenia termodynamiki i kinetyki próbki. Szczegóły dotyczące procesu aktywacji opisał Schlapbach [141]. Reakcja w pełni aktywowanego stopu (M) z wodorem zachodzi następująco:



Termodynamikę reakcji (1) opisuje się za pomocą izoterm PCT (pressure–composition temperature) przedstawionymi na Rys.14.



Rys. 14. (a) izoterma PCT, (b) wykres Van't Hoffa [140]

Izotermę PCT przedstawioną na Rys. 14. można podzielić na trzy obszary. W pierwszym obszarze (I) występuje niskie stężenie wodoru ($x \ll 1$), w którym dochodzi do rozpuszczenia się wodoru w sieci przestrzennej metalu i tworzy się faza roztworu stałego (faza α). Struktura krystaliczna fazy α jest taka sama jak metalu. Wraz ze wzrostem ciśnienia wodoru, stężenie podąża za prawem Sieverta, które w uproszczeniu jest prawem Henry'ego dla dysocjującego wodoru [142]:

$$c \approx K_S^{-1} p^{1/2} \quad (2)$$

gdzie K_S jest stałą, którą można wyrazić jako:

$$\ln K_s = \frac{1}{RT} [\Delta H_s - T\Delta S_s] \quad (3)$$

gdzie ΔH_s i ΔS_s są odpowiednio entalpią roztworu i entropią roztworu w reakcji. W tym obszarze obowiązuje prawo Sieverta, ponieważ gazowy wodór można uznać za gaz idealny, a cząsteczki H_2 przed rozpuszczeniem w metalach ulegają dysocjacji na atomy [143]. Koncentracja wodoru wzrasta wraz z ciśnieniem wodoru, aż do momentu, gdy oddziaływania H–H staną się istotne. Przyciąganie to tłumaczy się tym, że sieć metalu ulega rozszerzeniu w wyniku uwodornienia, zmniejszając tym samym energię sprężystą wprowadzenia wodoru. Gdy stężenie wodoru osiągnie ten poziom, następuje nukleacja fazy o wyższym stężeniu (faza β). Układ ma teraz trzy fazy (α , β i gazowy wodór) i dwa składniki (metal i wodór) [140].

1.5. Ogniwa wodorkowe

Elektrochemiczne źródła energii przetwarzają energię chemiczną na energię elektryczną. Energia reakcji jest dostępna w postaci prądu elektrycznego o określonym napięciu i w określonym czasie, dlatego też systemy elektrochemiczne wykazują pewne zalety, takie jak wydajność energetyczna. Istniejące różne typy elektrochemicznych systemów magazynowania, różniące się pod względem charakteru reakcji chemicznej, cech konstrukcyjnych i formy, dają dużą liczbę możliwych zastosowań.

Pojedynczy system składa się zazwyczaj z jednego ogniwa elektrochemicznego - tzw. elementu galwanicznego. Dostarcza ono stosunkowo niskie napięcie ogniwa, wynoszące 0,5-4V. Aby osiągnąć wyższe napięcie ogniwa można je łączyć szeregowo z innymi, a dla większej pojemności należy łączyć je równolegle. W obu przypadkach powstały zespół nazywany jest baterią. W zależności od zasady działania, ogniwa dzieli się na trzy grupy:

- 1) ogniwa pierwotne - ogniwa nieładowalne (np. ogniwo Leclanchégo, Daniela), w których reakcja elektrochemiczna jest nieodwracalna. Zawierają one tylko stałą ilość reagujących związków i są rozładowywane tylko raz.
- 2) ogniwa wtórne (akumulatory) - można ładować je kilkakrotnie. Po rozładowaniu ogniwa, przyłożona z zewnątrz energia elektryczna wymusza odwrócenie procesu elektrochemicznego; w konsekwencji reagenty ponownie wystąpią w swojej pierwotnej postaci, a zgromadzona energia elektrochemiczna może być ponownie wykorzystana przez odbiorcę. Proces ten powinien być odwracalny setki lub

nawet tysiące razy, dzięki czemu wydłuża się czas użytkowania. Jest to podstawowa zaleta, zwłaszcza w odniesieniu do ważnego aspektu kosztów zakupu, które są zwykle znacznie wyższe niż w przypadku ogniw pierwotnych.

- 3) ogniwa paliwowe - w przeciwieństwie do ogniw opisanych powyżej, pracują w procesie ciągłym. Reagenty - tj. obecnie często wodór i tlen - muszą być w sposób ciągły doprowadzane do ogniwa z zewnątrz.

W latach 60 XX wieku zostały odkryte stopy pochłaniające wodór, które w latach siedemdziesiątych posłużyły do produkcji pierwszych materiałów elektrodowych. Stop absorbujący wodór nadaje się na elektrodę ujemną do wysokosprawnego ogniwa, gdy umożliwia absorpcję i desorpcję dużej ilości wodoru w roztworze alkalicznym. Szybkość reakcji musi być wysoka i ogniwo powinno mieć długą żywotność (ilość cykli ładowania-rozładowania) [144].

Na początku XX wieku Tafel jako pierwszy szczegółowo zajął się badaniami dotyczącymi katodowego wydzielania wodoru. Do czasów obecnych przeprowadzono wiele badań dążących do wyjaśnienia mechanizmu reakcji elektrodowej (katodowej). Reakcja katodowa w dużej mierze zależy od warunków doświadczenia oraz zastosowanego metalu i można podzielić ją na kilka etapów [145, 146]:

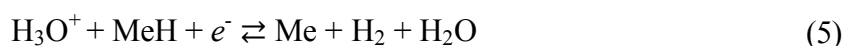
1. transport jonów H_3O^+ do granicy faz

2. rozładowanie jonów H_3O^+

- a) reakcja Volmera (rozładowanie)



- b) reakcja Heyrovskiego (elektrochemiczna desorpcja)



3. reakcja Tafela (rekombinacja)



4. desorpcja H_2 z powierzchni do roztworu

5. odtransportowanie cząsteczek H_2

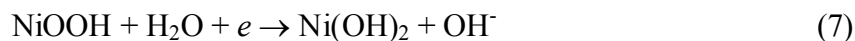
- a) drogą dyfuzji

- b) przez wydzielanie pęcherzyków gazu

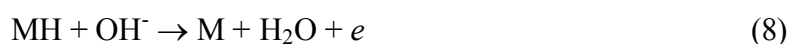
Akumulatory niklowo-metalowo-wodorkowe (Ni-MH) pojawiły się w sprzedaży pod koniec lat 80-tych XX wieku, zastępując akumulatory niklowo-kadmowe (NiCd). Najczęściej są one wykorzystywane w urządzeniach wymagających dłuższego czasu

pracy, oraz ogniw o relatywnie szybkich parametrach ładowania oraz rozładowania. Akumulatory niklowo-metalowo-wodorkowe (Ni-MH) są znane z długiej żywotności i wysokiej wydajności, ale wykazują niższą grawimetryczną gęstość energii niż akumulatory litowo-jonowe (LIBs). Akumulatory LIBs są jeden mało bezpieczne ze względu na stosowane w nich palne elektrolity organiczne, dlatego naukowcy poszukują nowych materiałów aktywnych do produkcji elektrody ujemnej o dużej pojemności do akumulatorów Ni-MH.

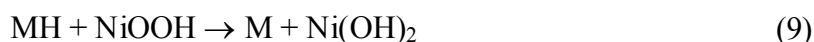
Metalem czynnym elektrody dodatniej baterii niklowo-wodorkowej, w stanie naładowanym jest hydroksytlenek niklu (III). Ujemnym materiałem czynnym, w stanie naładowanym, jest wodór w postaci wodorku metalu. Stop metali jest w stanie przejść odwracalną reakcję pochłaniania-desorbowania wodoru podczas ładowania i rozładowywania baterii. Głównym składnikiem elektrolitu jest wodny roztwór wodorotlenku potasu. Szczelna konstrukcja ogniwa pozwala na stosowanie minimalnej ilości elektrolitu, przy czym przeważająca ilość cieczy zostaje pochłonięta przez separator i elektrody. Taka konstrukcja ogniwa, ułatwia dyfuzję tlenu do elektrody ujemnej pod koniec ładowania, a tym samym zajście reakcji kompensacji tlenu. Podczas rozładowania, hydroksytlenek niklu (III) jest redukowany do wodorotlenku niklu [147],



a wodorek metalu MH utlenia się do stopu metalu M



reakcja ogólna przy rozładowaniu jest następująca



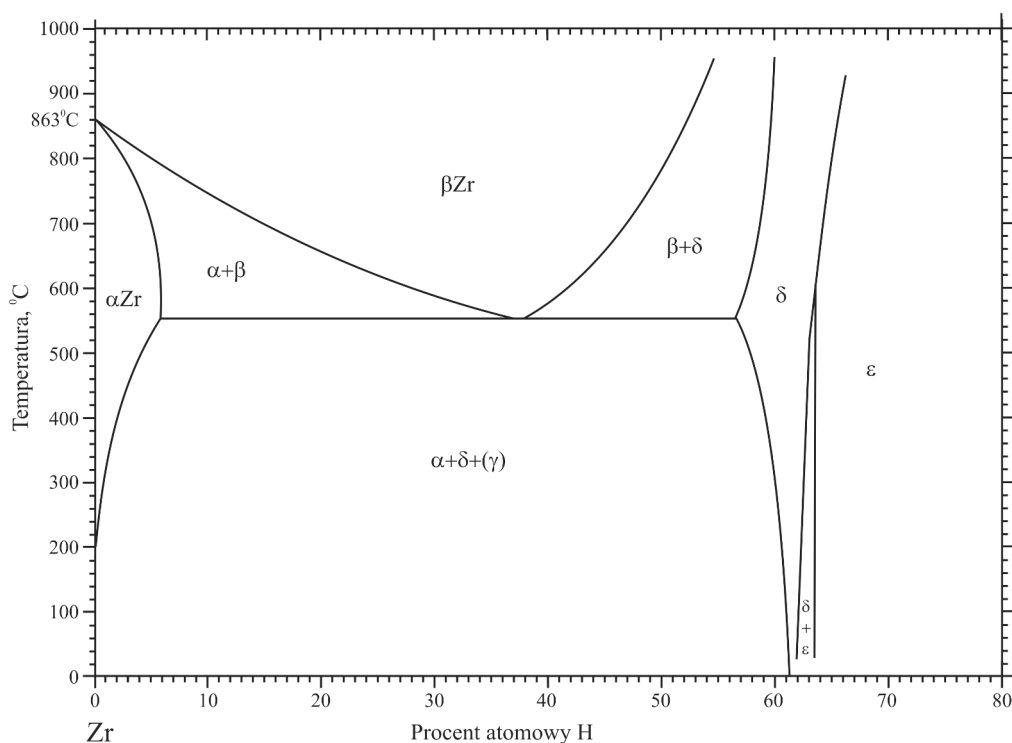
Podczas ładowania proces ten ulega odwróceniu. W szczelnym ogniwie wodorkowo-niklowym zastosowano mechanizm kompensacji tlenu, który zapobiega wzrostowi ciśnienia, które może być wynikiem wytwarzania gazów pod koniec ładowania i przeładowania. Polega on na zastosowaniu elektrody ujemnej (elektrody wodorkowo-metalowej), która ma większą pojemność efektywną niż elektroda dodatnia lub elektroda wodorotlenku niklu. Podczas ładowania elektroda dodatnia osiąga pełne naładowanie przed ujemną i zaczyna wydzielać tlen (reakcja 10), który dyfunduje przez

separator do elektrody ujemnej. Na elektrodzie ujemnej tlen reaguje z wodorem i utlenia go, otrzymujemy wodę (reakcja 11), a ciśnienie nie wzrasta.



1.6. Wodorki cyrkonu i jego stopów

Cyrkon i jego stopy są ważnymi materiałami do przechowywania wodoru dzięki ich wysokiej zdolności magazynowania wodoru [148] przy jednocześnie dużej stabilności wodorków cyrkonu [149, 150]. Układ Zr – H był badany przez wielu autorów w ciągu ostatnich ponad 50 lat. Po raz pierwszy diagram fazowy układu binarnego Zr – H zaproponowany został przez Becka w 1962 roku [151].



Rys. 15. Diagram fazowy układu Zr–H [152]

Składa się on z dwóch alotropowych form cyrkonu α – Zr (hcp) i β – Zr (bcc), dwóch stabilnych faz wodorkowych, δ – wodorku (fcc) i ϵ – wodorku (fct), oraz jednej fazy metastabilnej γ – wodorku (fct), który może istnieć w niższych temperaturach

w obszarze fazy $\alpha + \delta$. W temperaturze 550°C przy zawartości 41%at. wodoru zachodzi reakcja eutektoidalna $\beta \rightarrow \alpha + \delta$. Mishra i in. [153] stwierdzają, że faza γ jest fazą równowagi powstałą w wyniku reakcji perytektoidalnej w temperaturze ok. 255°C. Zuzek i in. [152] oraz Bashkin [154, 155] stwierdzają, również że w układzie Zr – H, wodorek γ jest fazą równowagową, która jest stabilna poniżej 250 – 280°C. W α – Zr rozpuszczalność wodoru jest bardzo niska, wynosi 6%at. (~600 ppm) w temperaturze przemiany eutektoidalnej i szybko maleje wraz z obniżaniem temperatury [156]. W temperaturze pokojowej rozpuszczalność wodoru α – Zr nie przekracza 1 ppm [152]. Diagram fazowy układu Zr-H przedstawiono na Rys. 15. Dane krystalograficzne wszystkich faz występujących w układzie Zr-H zawiera Tabela 5.

Tabela 10. Dane strukturalne związków układu Zr–H

Związek	Typ struktury	Grupa przestrzenna	Parametry komórki (Å)			Literatura
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
ZrH _x (1,5 ≤ X ≤ 1,7)	CaF ₂	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	4,777	–	–	157
ZrH _x (1,7 < X ≤ 2,0)	ThH ₂	<i>I4/mmm</i>	3,527	–	4,476	157, 158*
ZrFe ₂ H _{0,2}	MgCu ₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	7,06	–	–	159
ZrFe ₂ H ₃	MgCu ₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	7,08	–	–	160
Zr ₂ FeH	Al ₂ Cu	<i>I4/mcm</i>	6,9469	–	5,6228	161
Zr ₂ FeH _{4,5}	Al ₂ Cu	<i>I4/mcm</i>	6,951	–	5,624	162
ZrCoH ₃	ZrNiH ₃	<i>Cmcm</i>	3,37	10,57	4,318	158
Zr ₂ CoH ₅	–	<i>P4/ncc</i>	6,906	–	5,55	158
ZrNiH _x	ZrNiH ₃	<i>Cmcm</i>	3,28	10,04	4,24	163
ZrNiH ₃	ZrNiH ₃	<i>Cmcm</i>	3,53	10,62	4,328	158
Zr ₂ NiH ₅	–	<i>P4/ncc</i>	6,86	–	5,657	158

Kilka lat temu chińscy naukowcy zajęli się poszukiwaniem struktur wodorków cyrkonu w warunkach normalnych i pod wysokim ciśnieniem wykorzystując metody

obliczeniowe CALYPSO [164] i bezstronnego poszukiwania struktur opartą na optymalizacji rojem cząstek (PSO) [165].

Hara i in. [166, 167] przeprowadzili badania uwodornienia stopów cyrkonu typu A_2B (gdzie $A = Zr$, $B = Fe, Co, Ni$). Stopy te tworzyły odpowiednie wodorki typu Zr_2MH_5 (gdzie $M = Fe, Co$ i Ni) w temperaturze pokojowej tylko w warunkach bardzo powolnej absorpcji wodoru, w przeciwnym razie stopy ulegały dysproporcjonowaniu. Ogrzewanie Zr_2MH_5 ($M = Co$ i Ni) do $800^\circ C$ dawało Zr_2Co i Zr_2Ni poprzez rozkład i dysproporcjonowanie, natomiast ogrzewanie Zr_2FeH_5 do $800^\circ C$ dawało $ZrFe_2$ i Zr_3Fe . W temperaturze $500^\circ C$ każdy ze stopów bardzo szybko (w ciągu kilkudziesięciu sekund), ulegał dysproporcjonowaniu do ZrH_2 i stopów z niedoborem Zr, takich jak $ZrCo$, $ZrNi$ i $ZrFe_2$. $ZrCo$ i $ZrNi$ ulegały w tej temperaturze dalszemu dysproporcjonowaniu do $ZrCo_2$ i Zr_7Ni_{10} , ale proces ten był bardzo powolny. Han i in. [168] potwierdzili istnienie wodorków ZrH_2 , Zr_2CoH_5 , $ZrCoH_3$ w procesie uwodornienia stopu Zr_2Co .

Problemem dysproporcjonowania Zr_2Fe zajął się również Song i in. [169]. Autorzy publikacji określili optymalne warunki aktywacji stopu Zr_2Fe jako $400^\circ C$ przez 3 godziny. Proces uwodornienia prowadzono w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem absorpcji wodoru 0,1 MPa. Optymalne stężenie uwodornienia wynosiło 1,84 %mas. Zbadano również reakcję dysproporcjonowania wodoru w stopie Zr_2Fe w różnych temperaturach i ciśnieniu. Wyniki wskazują, że reakcja dysproporcjonowania nie występuje w warunkach $300^\circ C$, a ilość pochłanianego wodoru przez stop wynosi 1,528 %mas. przy ciśnieniu wodoru 0,1 MPa.

Związki cyrkonu są obiecującym materiałem aktywnym elektrody ujemnej, ponieważ posiadają teoretyczną pojemność 536 mAh/g, która jest wyższa niż w przypadku komercyjnych stopów na bazie metali ziem rzadkich [170].

Badania nad wpływem częściowego podstawienia metodą elektrochemiczną Ni przez Sb, Bi, Al + Li w związku $ZrNi_5$ na absorpcję wodoru były prowadzone przez Gizę i in. [171]. Eksperymenty elektrochemicznego ładowania i rozładowania wykazały, że stop $ZrNi_{4,8}Bi_{0,2}$ jest zdolny do absorbowania większych ilości wodoru. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji w silnie alkalicznym roztworze zostały zmierzone dla serii stopów $ZrNi_{4,8}M_{0,2}$ (gdzie $M = Sb, Bi$ lub $Al + Li$) stopów. Wykazano, że obecność Bi w uwodornionym stopie powoduje wyraźny wzrost prądu anodowego w zakresie pasywnym i tym samym pogarsza właściwości pasywacyjne stopu. Częściowe zastąpienie niklu bizmutem w stopie $ZrNi_5$ powoduje znaczny wzrost

prądu wymiany dla układu H_2O/H_2 , co można przypisać ułatwionej aktywacji powierzchniowej.

Nakano i Wakao [172] przeprowadzili badania dla grupy związków typu AB_{2+x} (gdzie A = Zr częściowo podstawiony przez Ti lub Nb, B = V, Ni, Mn, Cu) zawierających fazy Laves. Wiele z badanych stopów posiadała pojemność rozładowania większą niż 380 mAh/g przy gęstości prądu 220 mA/g.

Matsuyama i in. [173, 174] w celu poprawy wydajności ładowania - rozładowania stopu ZrNi, poddawali go działaniu wrzącego roztworu alkalicznego (6M KOH). Początkowa pojemność rozładowania dla nieobrobionej elektrody ujemnej ZrNi wynosiła 21 mAh/g, ale wzrosła do 114 mAh/g i 308 mAh/g po obróbce we wrzącym KOH odpowiednio przez 2 h i 4 h. Zdolność rozładowania elektrody ujemnej ZrNi po obróbce we wrzącym roztworze alkalicznym, przez 2 godziny systematycznie wzrastała z powtarzającymi się cyklami ładowania-rozładowania, podobnie jak w przypadku elektrody nie poddanej obróbce, natomiast w przypadku elektrody ZrNi po obróbce przez 4 godziny znacznie się zmniejszyła. Wysoka szybkość rozładowania uległa poprawie wraz z wydłużeniem czasu obróbki, a rezystancja przeniesienia ładunku uległa drastycznemu zmniejszeniu. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i elektronowa dyspersyjna spektroskopia rentgenowska wykazała, że warstwa pasywna ZrO_2 na powierzchni stopu ZrNi została usunięta przez wrzącą obróbkę alkaliczną, tworząc porowatą morfologię zawierającą $Ni(OH)_2$, który może być zredukowany do Ni podczas ładowania, co prowadzi do zmniejszenia bariery dla reakcji ładowania-rozładowania. Zhao i in. oraz Fukagawa i in. potwierdzili korzystny wpływ stosowania obróbki stopu we wrzącym KOH [175, 176].

2. TEZY I CELE PRACY

Tezy:

Oddziaływania cyrkonu z pierwiastkami d-elektronowymi i p-elektronowymi prowadzą do utworzenia nowych związków trójskładnikowych. Ich sposób tworzenia oraz równowagi między nimi pozwolą ustalić diagramy fazowe.

Podstawienie pierwiastków d-elektronowych (Fe, Co, Ni, Cu) pierwiastkami p-elektronowymi (Al, Sn, Bi) oraz podstawienie cyrkonu magnezem powoduje tworzenie nowych związków międzymetalicznych, wykazujących zdolność do efektywnego pochłaniania wodoru.

Cele pracy:

- Synteza nowych stopów układów trójskładnikowych Zr-Cu-Bi i Zr-Fe-Bi, związków dwuskładnikowych Zr_2T (gdzie T = pierwiastki d-elektronowe Co, Fe, Ni, Cu) oraz stałych roztworów na ich podstawie $Zr_2T_{1-y}M_y$ oraz $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ (M= Al, Sn, Bi)
- Konstrukcja diagramów fazowych układów trójskładnikowych Zr-Cu-Bi i Zr-Fe-Bi
- Określenie struktury krystalicznej oraz elektronowej otrzymanych faz
- Badanie właściwości elektrochemicznych oraz sorpcyjnych stopów pod kątem praktycznego wykorzystania ich w ogniwach wodorkowych

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1. Materiały i metody badawcze

3.1.1. Wykaz użytych materiałów i odczynników chemicznych

Do badań zostały użyte następujące materiały i odczynniki chemiczne:

- cyrkon, 99,8%, folia 0,25mm, Sigma - Aldrich, Niemcy,
- bizmut, 99,5%, granulki, POCH, Polska,
- miedź, cz.d.a., proszek, POCH, Polska,
- żelazo, $\geq 99\%$, proszek, Sigma - Aldrich, Niemcy,
- nikiel, 99,7%, proszek, Sigma - Aldrich, Niemcy,
- kobalt, 99,99%, proszek, Sigma - Aldrich, Niemcy,
- cyna, 99,8%, kawałki 3mm, Sigma - Aldrich, Niemcy,
- glin, $\geq 93\%$, proszek, Sigma - Aldrich, Niemcy,
- magnez, $>98\%$, proszek, Sigma - Aldrich, Niemcy,
- wodorotlenek potasu, cz.d.a., granulki, POCH, Polska,
- grafit, płatki, Sigma - Aldrich, Niemcy,
- wodorotlenek niklu (II), Sigma - Aldrich, Niemcy,
- polifluorek winylidenu (PVDF), Sigma - Aldrich, Niemcy,
- MgCoO_2 , - Sigma - Aldrich, Niemcy,
- węglan etylenu, Sigma - Aldrich, Niemcy,
- węglan dimetylenu, Sigma - Aldrich, Niemcy,
- alkohol etylowy, $\geq 99,8\%$, POCH, Polska,
- argon, 99,999%, Linde Gaz Polska,
- wodór, 99,9999%, Linde Gaz Polska,
- hel, 99,9999%, Linde Gaz Polska.

3.1.2. *Metodyka badawcza*

3.1.2.1. **Synteza**

Próbki o masie 1 i 2g przygotowywano z czystych pierwiastków (dokładność ważenia $\pm 0,001$ g), następnie mieszaninę metali sprasowano w tabletkę używając prasy laboratoryjnej o nacisku 10 ton. Otrzymane w ten sposób próbki przetopiono kilkakrotnie w elektrycznym piecu łukowy (Rys. 16) z elektrodą wolframową na miedzianym palenisku chłodzonym wodą w atmosferze spektralnie czystego argonu.



Rys. 16. Piec łukowy

Skład stopów był kontrolowany poprzez porównanie masy wsadu z masą stopu. Jeżeli straty podczas topienia nie przekraczały 2 %mas. przyjęto, że skład stopu jest równy składowi wsadu. Homogenizację termiczną przeprowadzano w zamkniętych próżniowo ampulach kwarcowych i ogrzewano w piecu muflowym NT 1313 (Rys. 17) z termoregulatorem KXP 3 firmy Neoterm w temperaturze 400°C przez 240h.



Rys. 17. Piec muflowy

3.1.2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i mikroanaliza rentgenowska (EDS)

Skaningowy mikroskop elektronowy SEM (Scanning Electron Microscopy) umożliwia nieniszczące badanie próbek. Powierzchnia próbki jest skanowana miejsce po miejscu za pomocą wiązki elektronów o średnicy kilku nanometrów i energii elektronów do 30kV. W wyniku oddziaływania wiązki elektronów z materiałem próbki pojawiają się m.in. elektrony wtórne oraz elektrony wstecznie rozproszone, które rejestrowane przez detektory odpowiednio SE i BSE są przetwarzane na obraz próbki. Dzięki niskoenergetycznym elektronom wtórnym uzyskiwany jest obraz topografii próbki, a kontrast pomiędzy fazami w próbkach uzyskujemy dzięki elektronom wstecznie rozproszonym. Do analizy składu chemicznego w mikroskopii elektronowej wykorzystywana jest spektrometria z dyspersją energii EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Analiza ta umożliwia badanie pierwiastków chemicznych o liczbie atomowej powyżej 4, rozkładu ich na skanowanej powierzchni, ocenę ilości oraz rodzaj. Badania składu jakościowego i ilościowego ujawnionych faz wykonano wykorzystując aparat Vega 3 firmy Tescan z przystawką EDS firmy Oxford Diffraction przedstawiony na Rys. 18. W celu uzyskania jak najbardziej płaskiej i odbijającej światło powierzchni, próbki były polerowane w dwóch etapach. Wstępne polerowanie przeprowadzono przy użyciu papieru ściernego o stopniowym zmniejszaniu ziarnistości od 600 do 2500. Podczas zmiany papieru próbka była obracana o 90°, brak zarysowań sprawdzano stosując mikroskop optyczny. Drugi etap polerowania prowadzono z użyciem pasty

polerskiej, następnie próbki były płukane w alkoholu etylowym absolutnym w celu usunięcia pozostałości ścierniwa i pasty. Próbki badano przy napięciu przyspieszającym 20 - 25kV z użyciem detektora BSE.



Rys. 18. Skaningowy mikroskop elektronowy z przystawką EDS

3.1.2.3. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Do określenia temperatury topnienia zsyntezowanych stopów oraz ustalenia temperatury ewentualnych przemian fazowych wykorzystano skaningową kalorymetrię różnicową (DSC).



Rys. 19. Skaningowy kalorymetr różnicowy (DSC)

Badania prowadzono za pomocą aparatu NETZSCH TASC 414/3 (Rys. 19), w atmosferze argonu przy przepływie 100ml/min. Pomiary przeprowadzono w trybie grzania z szybkością 10 °C/min, w zakresie 20 - 1300°C w tygielkach korundowych.

3.1.2.4. Rentgenowska analiza monokrystaliczna

Badania rentgenowskiej analizy monokrystalicznej wykonano na dyfraktometrze Xcalibur3 Oxford Diffraction z kamerą CCD (promieniowanie Mo K α , ω - skanowanie), będącego na wyposażeniu Instytutu Technologii w Karlsruhe (KIT), Niemcy.

Obrazowanie kryształów przeprowadzono w trzech etapach:

- określenie orientacji osi komórek jednostkowych w stosunku do osi współrzędnych dyfraktometru,
- określenie parametrów komórki jednostkowej,
- wyznaczanie intensywności integralnych refleksów dyfrakcyjnych.

Klasę dyfrakcji i możliwe grupy przestrzenne określono na podstawie analizy wygaszeń systematycznych [177]. Analityczną korekcję absorpcji przeprowadzono za pomocą programu CrysAlis RED [178] uwzględniając rozmiar pojedynczego kryształu i jego kształt. Struktura krystaliczna związków została wyznaczona metodami bezpośrednimi [179] przy użyciu pakietu oprogramowania SHELX-97 [180]. Refleksy $I > 2\sigma(I)$ zostały wykorzystane do udokładnienia struktury. Ostateczne współrzędne i parametry temperaturowe wszystkich atomów udokładniono izotropowo (anizotropowo) metodą najmniejszych kwadratów. Miarą poprawności rozwiązanej struktury były wartości współczynników rozbieżności R:

$$R1 = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{obl}||}{\sum |F_{obs}|} \quad \text{wskaźnik rozbieżności} \quad (12)$$

$$wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_{obs}^2 - F_{obl}^2)^2]}{\sum [w(F_{obs}^2)^2]} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \begin{array}{l} \text{wskaźnik rozbieżności} \\ \text{uwzględniający schemat ważenia} \end{array} \quad (13)$$

$$Goof = \left\{ \frac{[w(F_{obs}^2 - F_{obl}^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \begin{array}{l} \text{wskaźnik dopasowania} \\ \text{(Goodness of Fit)} \end{array} \quad (14)$$

gdzie:

F_{obs} i F_{obl} - obserwowane i obliczone współczynniki strukturalne,

w - współczynnik wagowy,

n - liczba odbić,

p - liczba określonych parametrów.

Strukturę uznano za prawidłowo wyznaczoną przy $R1 < 0,07$.

3.1.2.5. Rentgenowska analiza proszkowa (XRD)

Rentgenowska analiza fazowa - metoda badania wewnętrznej struktury ciał stałych za pomocą promieniowania rentgenowskiego. Metoda ta umożliwia stwierdzenie obecności określonych faz w próbkach krystalicznych oraz ustalenie ich struktury krystalicznej. Analiza metodą rentgenowską opiera się na dwóch cechach promieniowania rentgenowskiego:

- zdolności do wnikania w głąb substancji,
- zdolności do dyfrakcji jednostek strukturalnych kryształu (atomów, jonów, cząsteczek), powtarzających się okresowo w przestrzeni, z których składa się dana substancja.

Dyfrakcja promieni rentgenowskich może być traktowana jako odbicie tych promieni od płaszczyzn atomowych kryształu i opisana równaniem Wulfa - Braggów:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (15)$$

gdzie:

n - jest liczbą całkowitą (1, 2, 3, ...), którą nazywamy порядkiem odbicia,

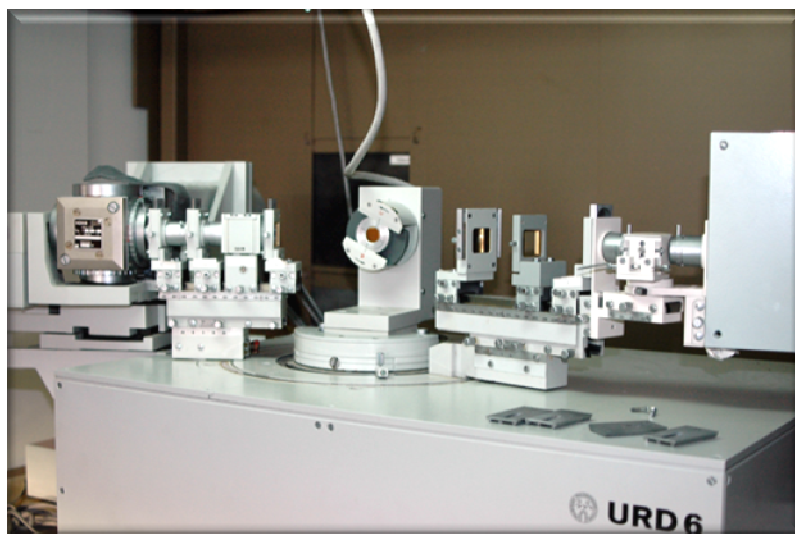
λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego,

d - odległość międzypłaszczyznowa,

θ - kąt odbicia.

Jeśli spełnione jest równanie Wulfa - Braggów, to promienie odbite rozchodzą się w tej samej fazie, a ich interferencja prowadzi do pojawienia się maksimum na obrazie dyfrakcyjnym, w przeciwnym razie promienie wygasają. Ponieważ każda faza próbki polikrystalicznej ma sieć krystaliczną z charakterystycznym zestawem odległości d pomiędzy równoległymi płaszczyznami krystalograficznymi, promienie rentgenowskie odbijają się od płaszczyzn krystalograficznych i uginają z zestawem kątów Bragga θ

i względnymi intensywnościami odbić dyfrakcyjnych charakterystycznych tylko dla tej fazy.



Rys. 20. Dyfraktometr proszkowy URD 6

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej prowadzono z wykorzystaniem dyfraktometrów o geometrii pomiarowej typu Bragga - Brentano. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej w zakresie kątowym 2θ od 20° do 100° z krokiem $0,01^\circ$ - $0,05^\circ$ i szybkością 2 - 10 [$^\circ$ /min]. Do pomiarów wykorzystano dyfraktometry:

- STOE STADI P promieniowanie Mo K_α lub Cu K_α będącego na wyposażeniu Instytutu Technologii w Karlsruhe (KIT), Niemcy
- HZG-4 promieniowanie Mo K_α lub Cu K_α , będącego na wyposażeniu Wydziału Chemii, Uniwersytetu Ivana Franko, Lwów, Ukraina
- URD 6 promieniowanie Cu K_α (Rys. 20)
- Rigaku MiniFlex promieniowanie Cu K_α (Rys. 21)

Przy identyfikacji faz korzystano z baz danych krystalograficznych ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [181, 182, 183] oraz Pearson Crystal Structure Database [184].



Rys. 21. Dyfraktometr proszkowy Rigaku MiniFlex

3.1.2.6. Rentgenowska analiza fazowa. Metoda Rietvelda

Określenie struktury krystalicznej i parametrów komórki elementarnej związków, przeprowadzono na podstawie dyfraktogramów proszkowych wykorzystując algorytm obliczeń Rietvelda [185] przy użyciu programu FullProf Suite [186]. Wiarygodność wybranego modelu oceniono na podstawie wartości współczynników rozbieżności R:

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum y_{oi}} \quad \text{czynnik rozbieżności profilu} \quad (16)$$

$$R_{wp} = 100 \cdot \left\{ \frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_{oi})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \begin{array}{l} \text{czynnik rozbieżności profilu} \\ \text{uwzględniający schemat ważenia} \end{array} \quad (17)$$

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum |I_o' - I_c|}{\sum I_o'} \quad \text{czynnik rozbieżności Bragga} \quad (18)$$

$$R_{exp} = 100 \cdot \left\{ \frac{N - P + C}{\sum (w_i \cdot y_{oi})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{oczekiwany czynnik rozbieżności} \quad (19)$$

$$\chi^2 = \left\{ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right\}^2 \quad \text{czynnik jakości opisu profilu} \quad (20)$$

gdzie:

y_{oi} i y_{ci} - obserwowana i obliczona intensywność punktu pomiarowego i w obrazie dyfrakcyjnym,

$$w_i = \frac{1}{y_i}$$

' I_o ' i ' I_c ' - obserwowana i obliczona intensywność refleksów,

N - liczba punktów użytych do udoskonalenia,

P - ilość parametrów do określenia,

C - liczba funkcji ograniczających.

Strukturę uznano za prawidłowo wyznaczoną, gdy wartości $R_p < 0,1$.

3.1.2.7. Obliczenia struktury elektronowej (TB LTMO-ASA)

Struktury elektronowe związków obliczono wykorzystując program TB - LMTO - ASA (tight-binding linear muffin-tin orbital atomic spheres approximation) [187, 188, 189, 190]. Do obliczeń wykorzystano eksperymentalne dane krystalograficzne tj: grupa przestrzenna, stałe sieciowe, położenia atomów, liczby atomowe poszczególnych pierwiastków. Wykonane obliczenia pozwoliły na uzyskanie energii całkowitej, gęstości stanów, funkcji lokalizacji elektronów, zoptymalizowanej geometrii, powierzchni Fermiego (EF).

3.1.2.8. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej

Wykorzystując aparat IMI-HTP Hiden Isochema (Rys. 22) oparty na metodzie Sieverta (rozdział 1.4) podjęto próbę określenia dla wybranych próbek ilość pochłanianego wodoru przez badany materiał w zależności od ciśnienia i temperatury (PCT- pressure-composition-temperature). Pomiaru na wyżej wymienionym aparacie

można wykonać w zakresie temperatur od 30°C do 500°C oraz ciśnieniu wodoru do 200 bar.



Rys. 22. Aparat do badania sorpcji wodoru IMI-HTP firmy Hiden Isochema

3.1.2.9. Badania elektrochemiczne

Reakcje elektrodowe charakteryzują się zarówno zmianami chemicznymi, jak i elektrycznymi i są niejednorodne. Mechanizm całego procesu jest złożony i często obejmuje kilka etapów. Składniki elektrolityczne muszą być przetransportowane do powierzchni elektrody poprzez migrację lub dyfuzję przed etapem przeniesienia elektronu. Adsorpcja materiału elektrolitycznego może zachodzić zarówno przed jak i po etapie przeniesienia elektronu. W ogólnej reakcji elektrodowej mogą brać udział również reakcje chemiczne. Jak w każdej reakcji całkowita szybkość procesu elektrochemicznego jest określona przez szybkość najwolniejszego etapu reakcji. Eksperymentalne wyznaczenie charakterystyk prądowo-napięciowych wielu układów elektrochemicznych wykazało, że istnieje wykładnicza zależność pomiędzy prądem a przyłożonym napięciem [147]. Uogólnione wyrażenie opisujące to zjawisko jest określane jako równanie Tafela:

$$\eta = a \pm b \log i \quad (21)$$

gdzie:

η - nadnapięcie ($\eta = E - E^0$),

a i b - stałe,

i - gęstość prądu [$A \cdot cm^{-2}$].

Równanie to ma podstawowe znaczenie w badaniach kinetyki elektrodowej. Jest ono przybliżeniem równania Butlera - Volmera przy wystarczająco dużych nad napięciach.

$$i = i_0 \left\{ \exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta - \exp \frac{-(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right\} \quad (22)$$

gdzie:

i_0 - gęstość prądu wymiany [$A \cdot cm^{-2}$],

α - współczynnik przeniesienia ładunku,

n - liczba elektronów w elementarnym procesie elektrodowym,

F - stała Faradaya ($96500 C \cdot mol^{-1}$),

R - stała gazowa ($8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$),

T - temperatura [K].

Równanie Butlera-Volmera w warunkach, gdzie nie ma wpływu gradientu stężenia może być uproszczone, jeśli jeden z dwóch wykładników staje się wystarczająco mały; np: w przypadku procesu anodowego przy dużych wartościach ($\eta > \pm 25,7/n$ mV) drugi człon staje się zaniedbywalny, a w przypadku procesów katodowych przy odpowiednio dużej wartości η pierwszy człon znika. Odpowiednio uproszczone równania to:

➤ dla procesu anodowego

$$i = i_0 \left\{ \exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta \right\} \quad (23)$$

➤ dla procesu katodowego

$$i = -i_0 \left\{ \exp \frac{-(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right\} \quad (24)$$

Zależność nad napięcia przeniesienia ładunku η od gęstości prądu przeniesienia ładunku i może być opisana w postaci półlogarytmicznej:

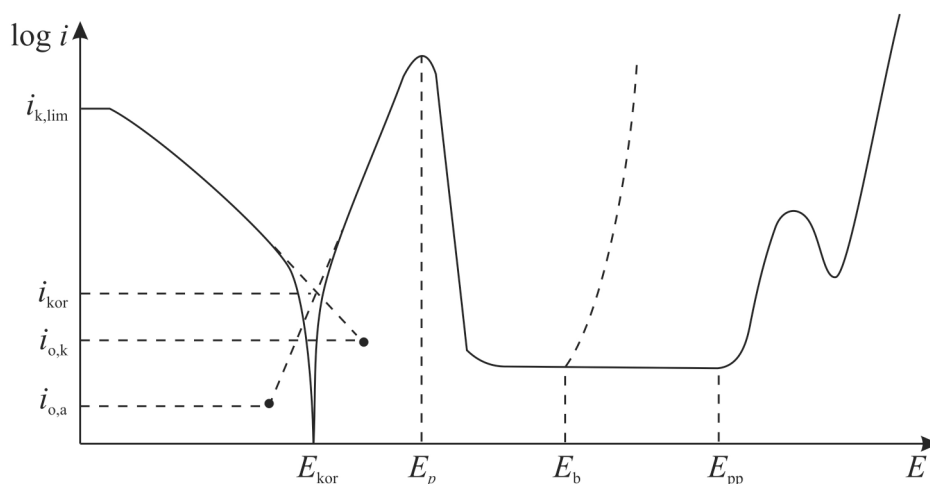
$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} 2,3 \log i_0 - \frac{RT}{\alpha n F} 2,3 \log i \quad (25)$$

i

$$\eta = \frac{RT}{(1 - \alpha) n F} 2,3 \log i_0 - \frac{RT}{(1 - \alpha) n F} 2,3 \log i \quad (26)$$

Forma ta jest równoważna równaniu Tafela i ściśle przypomina ogólny typ równania (21). Określenie b nosi nazwę nachylenia Tafela i jest wielkością stałą dla danej reakcji elektrodowej [191, 192].

W niniejszej pracy wyznaczono korozyjne charakterystyki stałoprądowe (zależność potencjał - prąd) uznawane za jedne z najważniejszych przy ocenie zachowania korozyjnego materiału. Charakterystyki te noszą nazwę krzywych polaryzacji (Rys. 23).

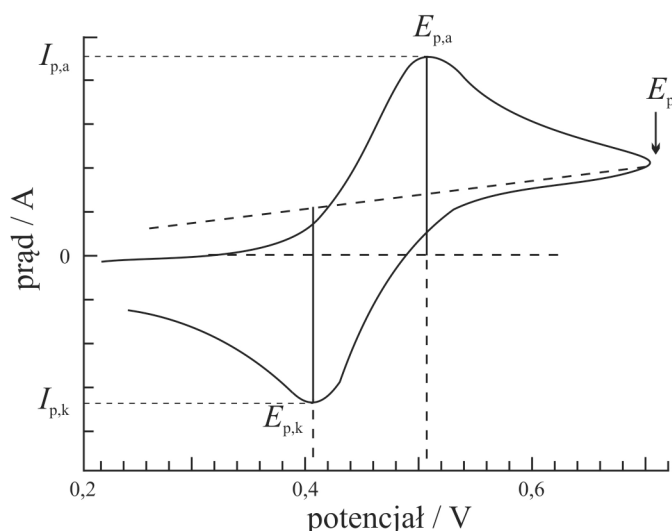


Rys. 23. Typowa krzywa polaryzacji metalu M w roztworze wodnym [192]

Z przebiegu krzywej polaryzacji możemy odczytać wiele ważnych parametrów opisujących zachowanie badanego metalu:

- i_{kor} – szybkość korozji,
- E_{kor} – potencjał korozyjny, ustalający się w warunkach bezprądowych,
- $i_{k,lim}$ – gęstość prądu granicznego depolaryzatora,
- E_p – potencjał pasywacji, gęstość prądu anodowego i szybkość roztwarzania się metalu osiąga wartość maksymalną,
- $E_{kor} + E_p$ – obszar aktywny, metal roztwarza się tworząc jony,
- E_b – potencjał zarodkowania wżerów,
- E_{pp} – potencjał transpasywacji.

Woltamperometria cykliczna (CV) jest kolejną techniką służącą do charakteryzacji zsyntezowanych stopów, polegającą na pomiarze odpowiedzi prądowej elektrody na liniowo rosnący i malejący cykl potencjału (Rys. 24).



Rys. 24. Krzywa woltamperometrii cyklicznej [191]

Badania należy rozpocząć od wartości potencjału, przy którym nie zachodzą żadne procesy elektrodowe a potencjał jest skanowany z ustaloną szybkością skanowania do potencjału E_p gdzie następuje odwrócenie kierunku polaryzacji elektrody. Występowanie związku aktywnego elektrochemicznie w fazie roztworu, sygnalizowane jest pojawieniem się piku prądu anodowego przy potencjale $E_{p,a}$ i wykrywany jest prąd szczytowy $I_{p,a}$. Gdy wartość potencjału maleje podczas skanowania wstecznego, może pojawić się kolejny pik prądowy $E_{p,k}$ z katodowym szczytem prądu $I_{p,k}$. Symetryczne "dzwonowate" piki utleniania i redukcji obserwuje się dla elektrochemicznie odwracalnych układów. Wysokość piku prądu szczytowego I_p dla procesu odwracalnego w temperaturze 25°C można opisać równaniem Randles - Ševčík [193]:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C^0 v^{1/2} \quad (27)$$

gdzie:

I_p - prąd piku [A],

n - liczba elektronów biorąca udział w reakcji elektrodowej,

A - powierzchnia elektrody [cm^2],

D - współczynnik dyfuzji reagentu [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],

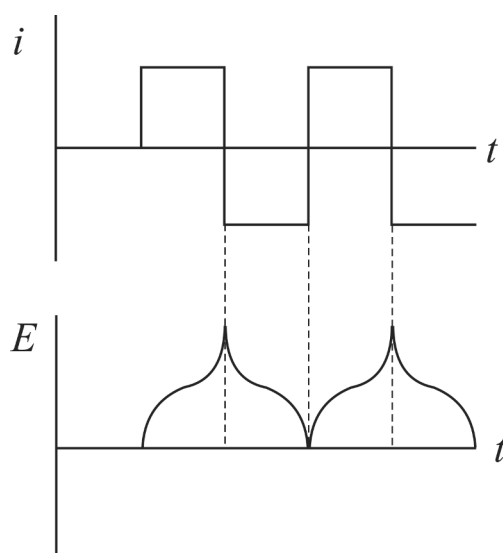
C^0 - stężenie reagentu [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$],

v - szybkość zmian potencjału [$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$]

Woltamperometria cykliczna jest doskonałą techniką do badania reaktywności nowych materiałów lub związków i może dostarczyć informacji o:

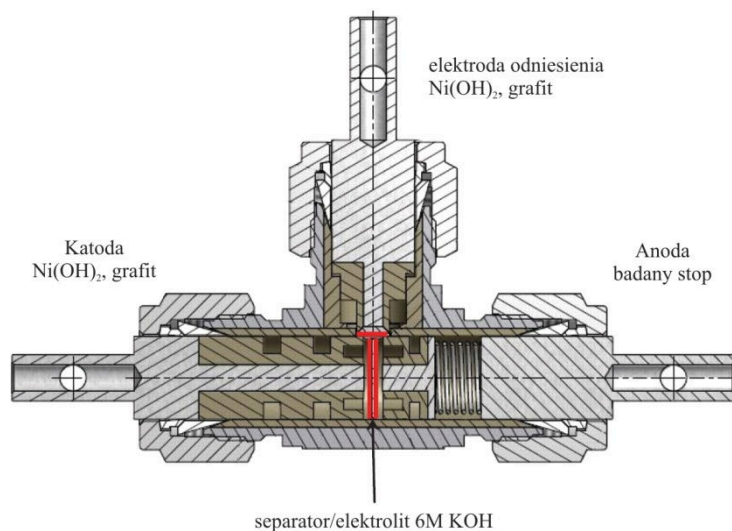
- potencjale, przy którym zachodzą procesy utleniania lub redukcji,
- stanu utlenienia form redoks,
- szybkości przenoszenia elektronów,
- możliwych procesach chemicznych związanych z przeniesieniem elektronu,
- efektach adsorpcyjnych.

Chronopotencjometria (CP) jest techniką dynamiczną, w której mierzy się zmianę potencjału w czasie, wywołaną przepływem prądu o stałym natężeniu (Rys. 25). W chronopotencjometrii do elektrody roboczej przykłada się impuls prądowy i mierzy się jej potencjał wypadkowy względem elektrody odniesienia w funkcji czasu. W chwili pierwszego przyłożenia prądu mierzony potencjał ulega gwałtownej zmianie na skutek spadku wartości gęstości prądu, a następnie stopniowo się zmienia, ponieważ rozwija się nadpotencjał stężeniowy w miarę wyczerpywania się stężenia reagentów na powierzchni elektrody. Jeśli natężenie prądu jest większe od prądu granicznego, wymagany strumień dla prądu nie może być zapewniony przez proces dyfuzji i dlatego potencjał elektrody szybko rośnie do momentu, gdy osiągnie potencjał elektrody dla następnej dostępnej reakcji, cykl ten powtarza się [194]. Przeprowadzenie wielokrotnie cykli ładowania/rozładowania pozwala na ocenę stabilności badanych układów.



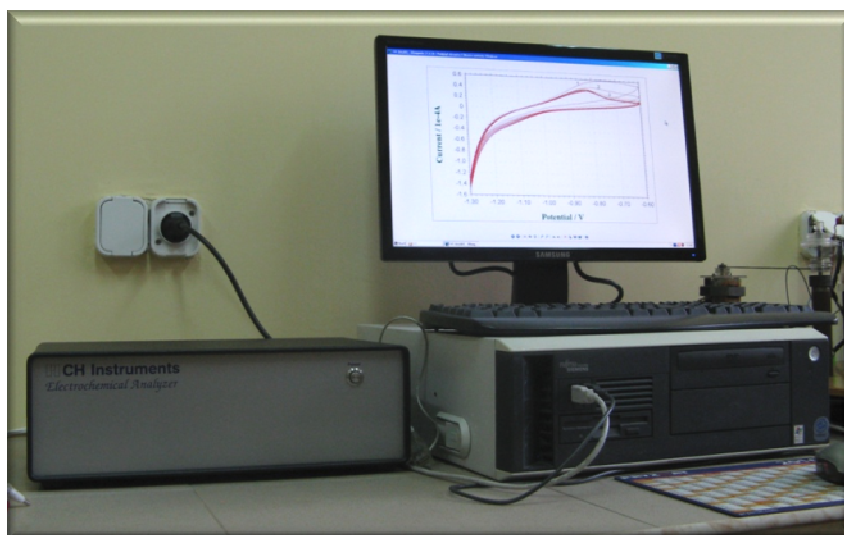
Rys. 25. Krzywa chronopotencjometrii cyklicznej [194]

Wydajność elektrochemicznego uwodorniania badano w modelach źródeł prądu chemicznego w tzw. ogniwie T - Swagelok (Rys. 26).



Rys. 26. Schemat ogniwa T-Swagelok

Jako anodę (elektroda robocza) stosowano stop w postaci litej o masie 1g. Katodę (elektroda przeciwelektroda) stanowiła mieszanina wodorotlenku niklu (II) Ni(OH)_2 i grafitu (odpowiednio 70 i 30% mas.), zwilżona elektrolitem 6M roztworem wodorotlenku potasu. Elektroda odniesienia była identyczna jak elektroda pomocnicza.



Rys. 27. Analizator elektrochemiczny CHI 600E firmy CH Instruments

Po zmontowaniu katodę i anodę oddzielono separatorem nasączonym elektrolitem. Wyznaczenie korozyjnych charakterystyk stałoprądowych (krzywe polaryzacji) oraz woltamperometrii cyklicznej przeprowadzono przy użyciu analizatora

elektrochemicznego CHI 600E firmy CH Instruments (Rys. 27), natomiast ośmiokanałowy analizator baterii BST8-MA firmy MTI Corporation (Rys. 28) użyto do badań chronopotencjometrii wykorzystując dwuelektrodowe ogniwo Swagelok.



Rys. 28. Ośmiokanałowy analizator baterii BST8-MA firmy MTI Corporation

4. WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

4.1. Charakterystyka stopów układu trójskładnikowego Zr–Cu–Bi

4.1.1. Synteza stopów układu trójskładnikowego Zr–Cu–Bi

W układzie Zr–Cu–Bi zsyntezowano 43 próbki zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 3.1.2.1 Synteza. W Tabeli 11 przedstawiono składy zsyntezowanych stopów.

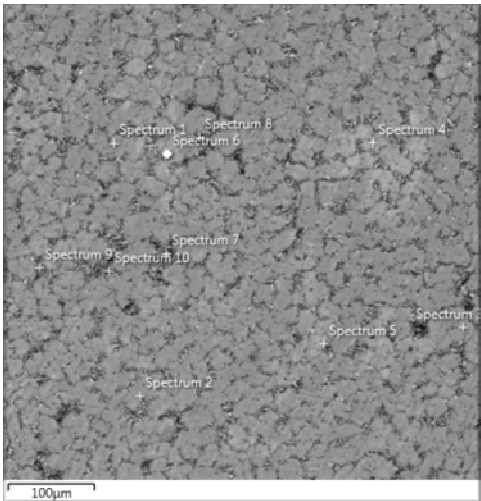
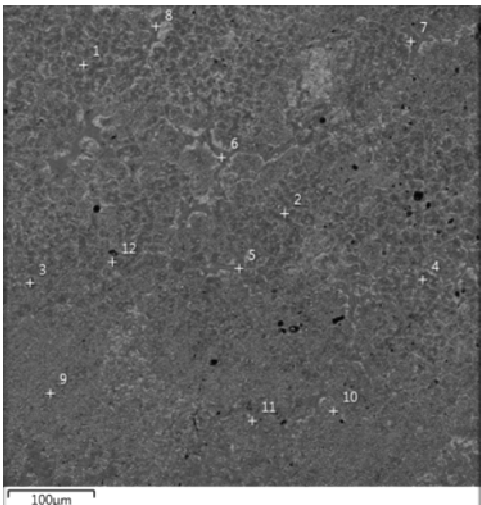
Tabela 11. Skład zsyntezowanych stopów układu Zr–Cu–Bi

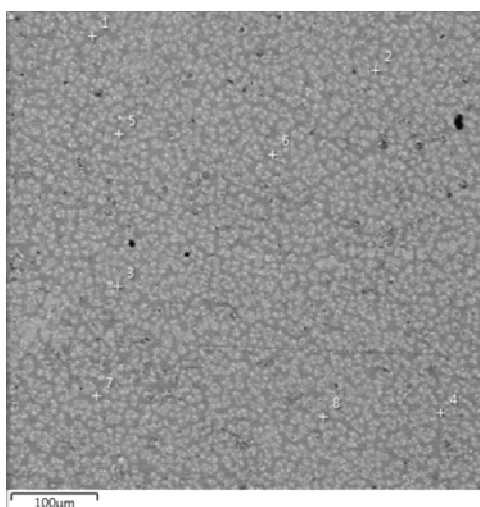
$Zr_{66,7}Cu_{11,1}Bi_{22,2}$	$Zr_{66,7}Cu_{22,2}Bi_{11,1}$	$Zr_{10}Cu_{50}Bi_{40}$
$Zr_{33,3}Cu_{33,3}Bi_{33,4}$	$Zr_{10}Cu_{10}Bi_{80}$	$Zr_{22}Cu_{45}Bi_{33}$
$Zr_{25}Cu_{25}Bi_{50}$	$Zr_{10}Cu_{20}Bi_{70}$	$Zr_{34}Cu_{39}Bi_{27}$
$Zr_{55,5}Cu_{11,2}Bi_{33,3}$	$Zr_{20}Cu_{10}Bi_{70}$	$Zr_{30}Cu_{50}Bi_{20}$
$Zr_{20}Cu_{40}Bi_{40}$	$Zr_{20}Cu_{20}Bi_{60}$	$Zr_{16,7}Cu_{66,6}Bi_{16,7}$
$Zr_{62,5}Cu_{6,25}Bi_{31,25}$	$Zr_{40}Cu_{10}Bi_{50}$	$Zr_{22}Cu_{74}Bi_4$
$Zr_{25}Cu_{50}Bi_{25}$	$Zr_{10}Cu_{70}Bi_{20}$	$Zr_{30}Cu_{66}Bi_4$
$Zr_{50}Cu_{40}Bi_{10}$	$Zr_{20}Cu_{60}Bi_{20}$	$Zr_{60}Cu_{30}Bi_{10}$
$Zr_{50}Cu_{30}Bi_{20}$	$Zr_{10}Cu_{80}Bi_{10}$	$Zr_{60}Cu_{20}Bi_{20}$
$Zr_{50}Cu_{20}Bi_{30}$	$Zr_{16,7}Cu_{73,3}Bi_{10}$	$Zr_{80}Cu_{10}Bi_{10}$
$Zr_{50}Cu_{10}Bi_{40}$	$Zr_{20}Cu_{70}Bi_{10}$	$Zr_{62,5}Cu_{12,5}Bi_{25}$
$Zr_{40}Cu_{20}Bi_{40}$	$Zr_{30}Cu_{60}Bi_{10}$	$Zr_{50}Cu_{25}Bi_{25}$
$Zr_{40}Cu_{30}Bi_{30}$	$Zr_{16,7}Cu_{79,3}Bi_4$	$Zr_{33,3}Cu_{50}Bi_{16,7}$
$Zr_{40}Cu_{40}Bi_{20}$	$Zr_{31}Cu_{28}Bi_{41}$	
$Zr_{40}Cu_{50}Bi_{10}$	$Zr_{26}Cu_{26}Bi_{48}$	

4.1.2. Analiza mikroskopowa SEM z mikroanalizą rentgenowską EDS związków układu trójskładnikowego Zr-Cu-Bi

W celu określenia składu jakościowego i ilościowego ujawnionych faz, wykonano analizę przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z analizą EDS zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.1.2.2. Próbkki związków: $Zr_{25}Cu_{25}Bi_{50}$, $Zr_{20}Cu_{40}Bi_{40}$, $Zr_{62,5}Cu_{6,25}Bi_{31,25}$, $Zr_{50}Cu_{40}Bi_{10}$, $Zr_{50}Cu_{20}Bi_{30}$, $Zr_{50}Cu_{10}Bi_{40}$, $Zr_{40}Cu_{10}Bi_{50}$, $Zr_{30}Cu_{60}Bi_{10}$ nie zostały zbadane ze względu na bardzo szybki ich rozpad. Wyniki badań dla wybranych próbek zostały przedstawione w Tabeli 12.

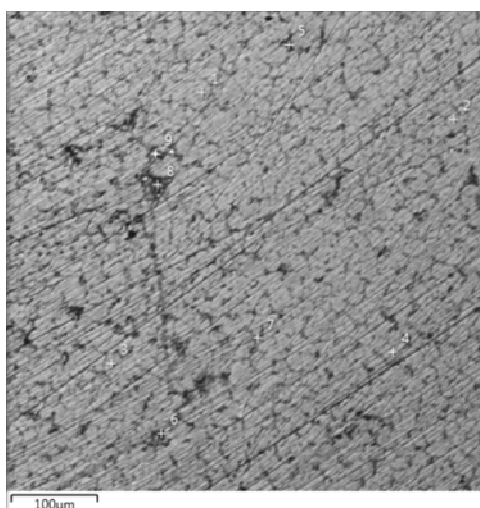
Tabela 12. Obrazy mikroskopowe i wyniki analizy EDS stopów układu Zr–Cu–Bi

Obrazy mikroskopowe	Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)														
	$Zr_{33,3}Cu_{33,3}Bi_{33,4}$														
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>fazy</th> <th>Zr</th> <th>Cu</th> <th>Bi</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>jasno szara</td> <td>34,9</td> <td>36,5</td> <td>28,7</td> </tr> <tr> <td>szara</td> <td>53,9</td> <td>10,6</td> <td>35,5</td> </tr> </tbody> </table>	fazy	Zr	Cu	Bi	jasno szara	34,9	36,5	28,7	szara	53,9	10,6	35,5		
fazy	Zr	Cu	Bi												
jasno szara	34,9	36,5	28,7												
szara	53,9	10,6	35,5												
	$Zr_{55,5}Cu_{11,2}Bi_{33,3}$														
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>fazy</th> <th>Zr</th> <th>Cu</th> <th>Bi</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>szara</td> <td>56,4</td> <td>10,0</td> <td>33,6</td> </tr> <tr> <td>ciemno szara</td> <td>60,6</td> <td>9,1</td> <td>30,3</td> </tr> </tbody> </table>	fazy	Zr	Cu	Bi	szara	56,4	10,0	33,6	ciemno szara	60,6	9,1	30,3		
fazy	Zr	Cu	Bi												
szara	56,4	10,0	33,6												
ciemno szara	60,6	9,1	30,3												



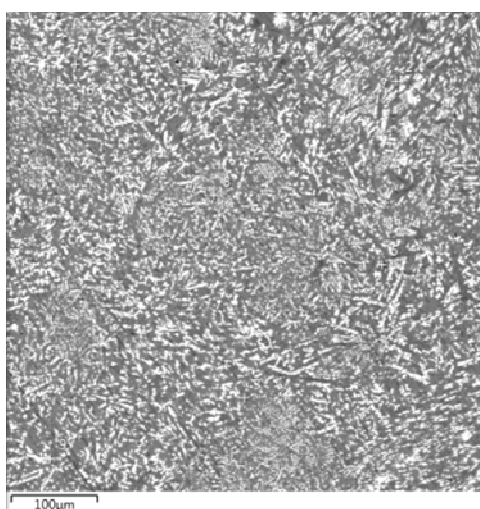
$Zr_{50}Cu_{30}Bi_{20}$

fazy	Zr	Cu	Bi
jasno szara	54,3	24,4	21,1
szara	49,3	50,3	0,4



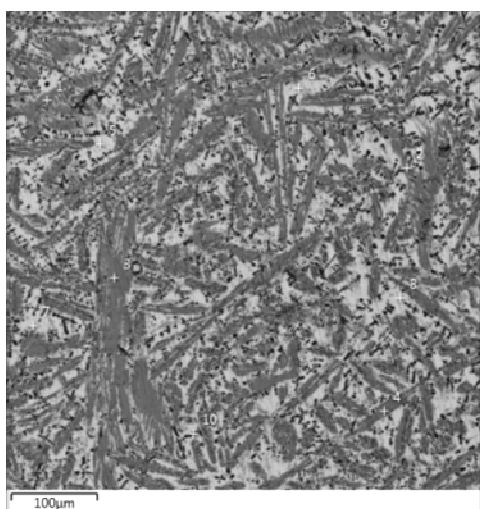
$Zr_{40}Cu_{20}Bi_{40}$

fazy	Zr	Cu	Bi
szara	54,7	9,3	36,0
ciemno szara	57,1	11,3	31,6



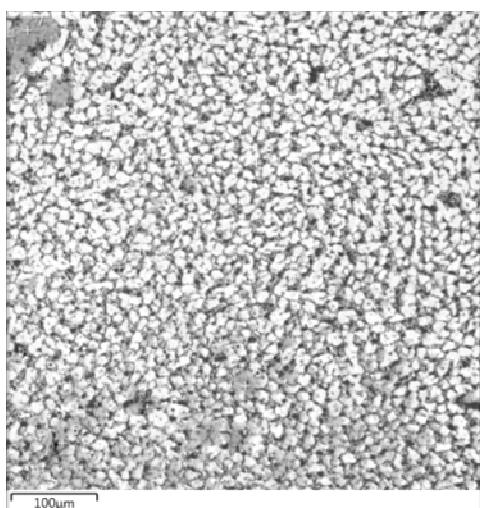
$Zr_{66,7}Cu_{22,2}Bi_{11,1}$

fazy	Zr	Cu	Bi
biała	62,5	14,5	23,0
szara	65,9	34,1	0



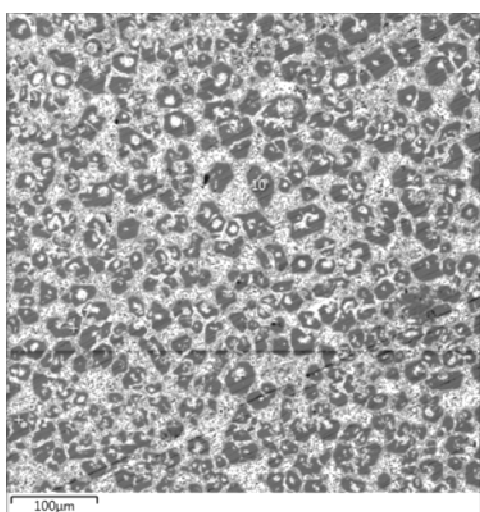
$Zr_{20}Cu_{20}Bi_{60}$

fazy	Zr	Cu	Bi
jasno szara	0	0,6	99,4
ciemno szara	49,1	0,4	50,4



$Zr_{34}Cu_{39}Bi_{27}$

fazy	Zr	Cu	Bi
jasno szara	54,2	11,4	34,4
ciemno szara	25,4	61,9	12,7

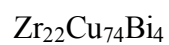
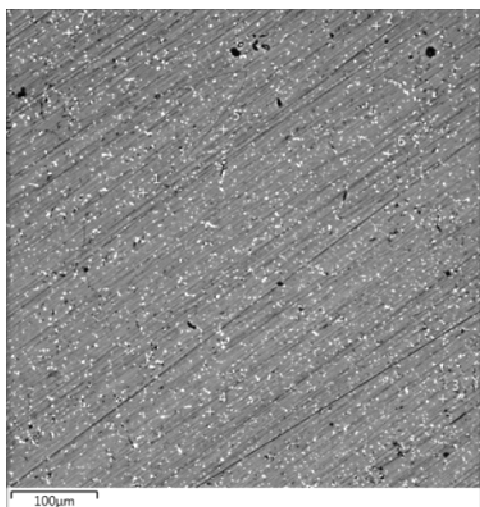


$Zr_{16,7}Cu_{66,6}Bi_{16,7}$

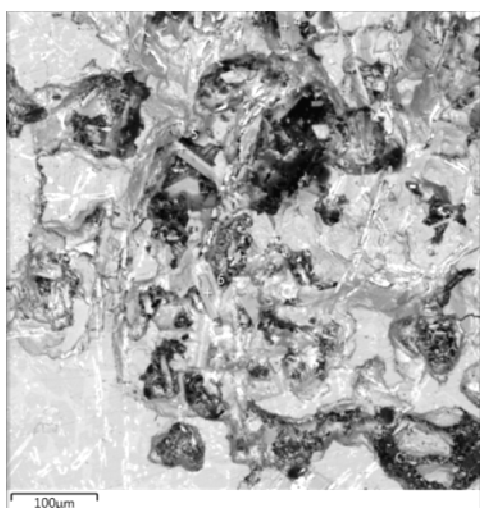
fazy	Zr	Cu	Bi
jasno szara	20,2	52,4	27,4
szara	29,4	30,9	39,7
ciemno szara	22,9	77,0	0,2

Obrazy mikroskopowe

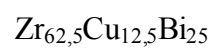
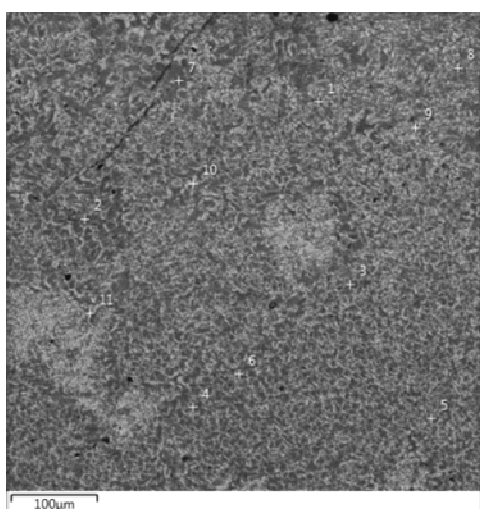
Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)



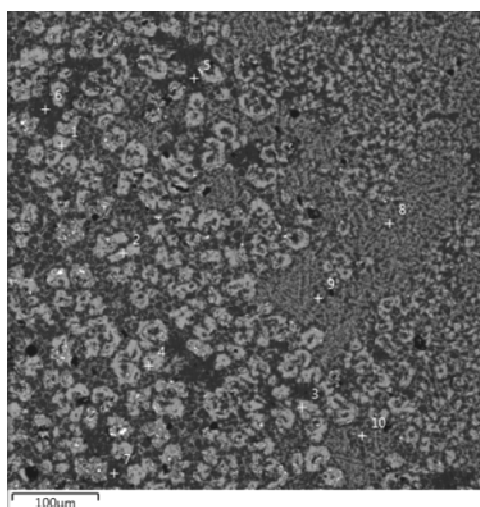
fazy	Zr	Cu	Bi
szara	22,3	77,7	0
biała	21,2	70,5	8,4



fazy	Zr	Cu	Bi
szara (kryształ)	27,7	72,2	0,1



fazy	Zr	Cu	Bi
jasno szara	72,9	7,1	19,9
szara	63,4	10,9	25,7

 $Zr_{33,3}Cu_{50}Bi_{16,7}$

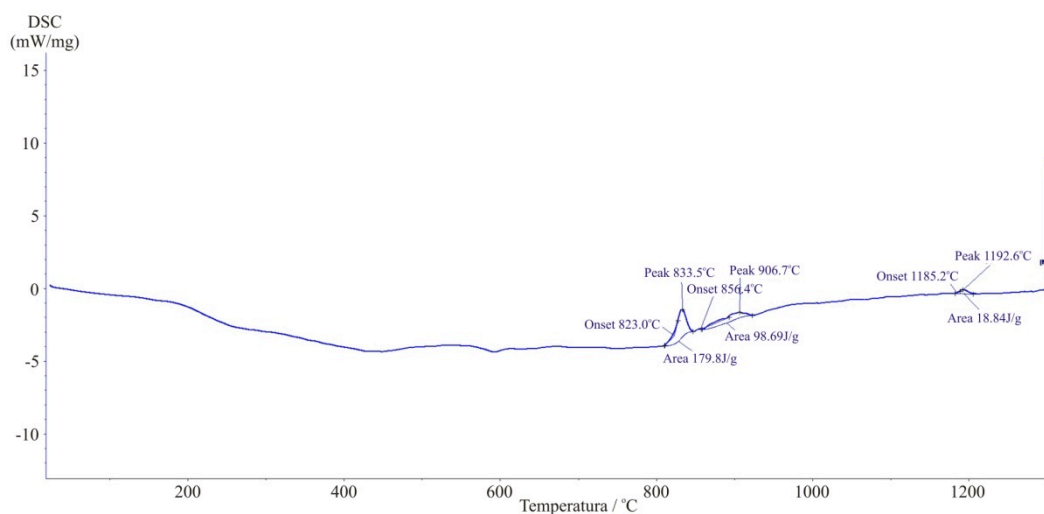
fazy	Zr	Cu	Bi
jasno szara	53,0	13,1	33,8
czarna	23,0	77,0	0
ciemno szara	32,6	49,0	18,4

W układzie Zr-Cu-Bi potwierdzono istnienie 12 związków dwuskładnikowych: Zr_2Cu_9 , $Zr_{14}Cu_{51}$, Zr_3Cu_8 , Zr_7Cu_{10} , $ZrCu$, Zr_8Cu_5 , Zr_2Cu , $ZrBi_2$, $ZrBi$, Zr_3Bi_2 (Zr_5Bi_3), Zr_2Bi oraz Zr_3Bi [29-33, 37, 40, 51-62]. Zaobserwowano tworzenie się stałych roztworów: $Zr_{14}Cu_{51-x}Bi_x$ o zawartości 8,4%at. Bi na bazie związku $Zr_{14}Cu_{51}$; $Zr_2Cu_{1-x}Bi_x$ o zawartości 12,7%at. Bi na bazie związku Zr_2Cu ; $ZrBi_{1-x}Cu_x$ o zawartości 9,7%at. Cu na bazie związku $ZrBi$; $Zr_{3-x}Bi_{2-y}Cu_{x+y}$ o zawartości 5,3%at. Cu na bazie Zr_3Bi_2 ; $Zr_{2-x}Bi_{1-y}Cu_{x+y}$ o zawartości 5,1%at. Cu na bazie Zr_2Bi oraz $Zr_{3-x}Bi_{1-y}Cu_{x+y}$ o zawartości 7,1%at. Cu na bazie Zr_3Bi . W pozostałych związkach dwuskładnikowych obserwujemy nieznaczne rozpuszczanie trzeciego składnika. Zauważono powstanie nowych związków trójskładnikowych: Zr_5CuBi_3 , Zr_5CuBi_2 , $ZrCuBi$, Zr_2CuBi , Zr_2Cu_3Bi , $ZrCu_2Bi$. W celu potwierdzenia otrzymanych faz należało przeprowadzić badania analizy fazowej lub strukturalnej metodą rentgenowską. Wyniki badań zamieszczono w rozdziale 4.1.4.

4.1.3. Analiza kalorymetryczna (DSC) związków układu trójskładnikowego Zr-Cu-Bi

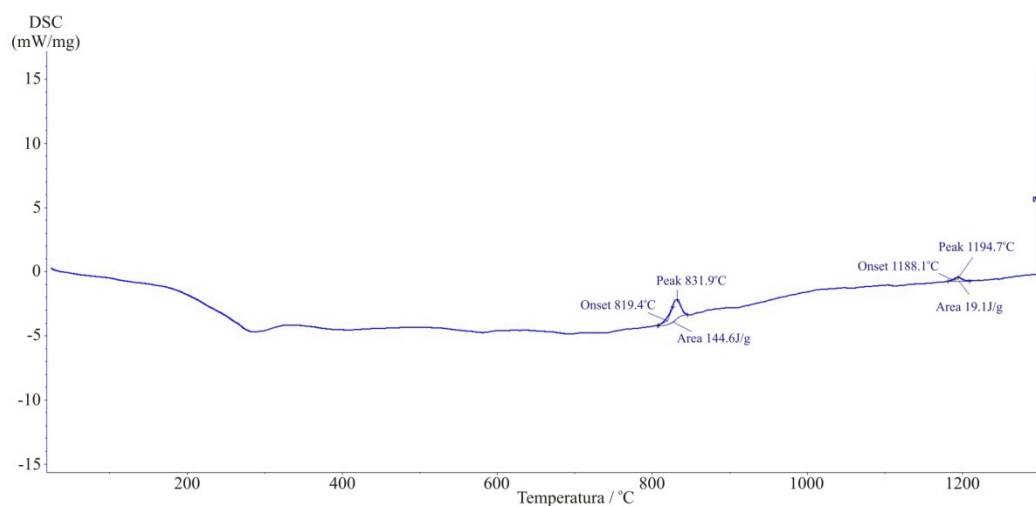
Badania kalorymetryczne stopu $Zr_{33,3}Cu_{33,3}Bi_{33,4}$ (Rys. 29) pozwoliły wyznaczyć, że faza trójskładnikowa τ_1 (Zr_5CuBi_3) jest termostabilna i topi się kongruentnie w temperaturze 833,5°C. Natomiast faza τ_3 ($ZrCuBi$) tworzy się zgodnie

z reakcją niekongruentną w temp 906,7°C. Na krzywej termicznej widoczne są odpowiednie sygnały przy tych temperaturach o efektach cieplnych odpowiednio 179,8 J·g⁻¹ i 98,69 J·g⁻¹.

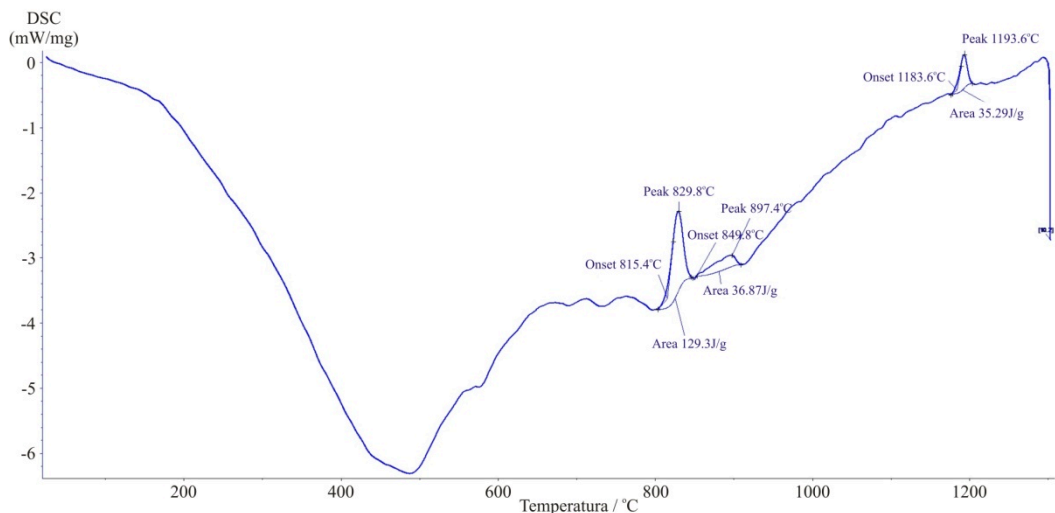


Rys. 29. Krzywa grzania różnicowej analizy termicznej dla stopu $Zr_{33,3}Cu_{33,3}Bi_{33,4}$

Dla stopu $Zr_{40}Cu_{30}Bi_{30}$ (Rys. 30), który zawiera głównie fazę Zr_5CuBi_3 potwierdzono zbliżoną temperaturę 831,9°C tworzenia fazy τ_1 . Dla stopu $Zr_{60}Cu_{20}Bi_{20}$ (Rys. 31) efekt termiczny w temperaturze 829,8°C odpowiada stabilnej termodynamicznie fazy τ_1 (Zr_5CuBi_3), a efekt przy temperaturze 897,4°C odpowiada tworzeniu fazy τ_2 (Zr_5CuBi_2).

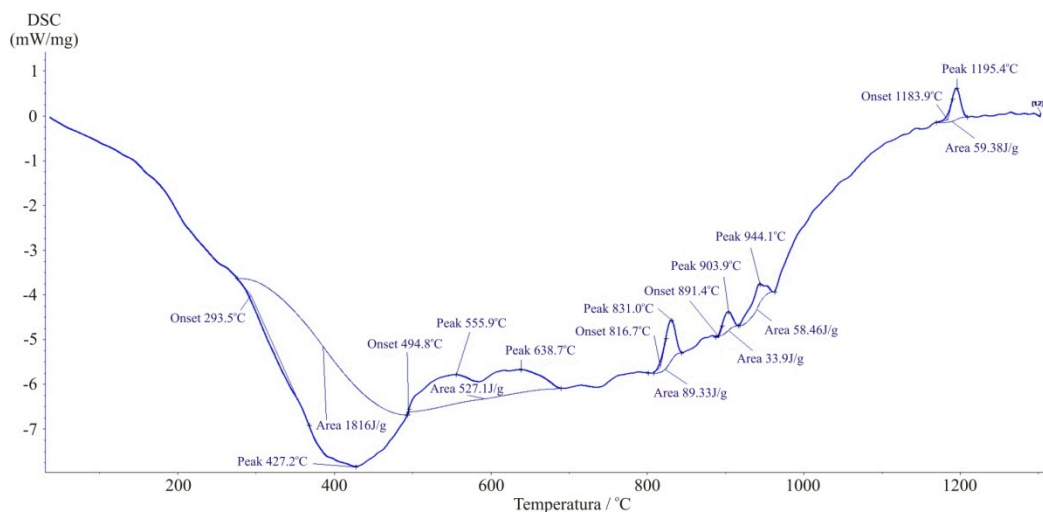


Rys. 30. Krzywa grzania różnicowej analizy termicznej dla stopu $Zr_{40}Cu_{30}Bi_{30}$



Rys. 31. Krzywa grzania różnicowej analizy termicznej dla stopu $Zr_{60}Cu_{20}Bi_{20}$

Na Rys. 32 przedstawiono krzywą termiczną związku $Zr_{50}Cu_{25}Bi_{25}$ i zaobserwowano tworzenie się stabilnych faz τ_1 (Zr_5CuBi_3), τ_3 ($ZrCuBi$) oraz τ_4 (Zr_2CuBi), w temperaturach odpowiednio 831,0°C, 903,9°C oraz 944,1°C. Na wszystkich krzywych grzania (Rys. 29-31) obserwujemy pik w zakresie temperatur 1192,6 - 1195,4°C, który odpowiada tworzeniu fazy binarnej Zr_2Cu .



Rys. 32. Krzywa grzania różnicowej analizy termicznej dla stopu $Zr_{50}Cu_{25}Bi_{25}$

4.1.4. Analiza rentgenowska fazowa i strukturalna związków układu trójskładnikowego Zr-Cu-Bi

Z próbek $Zr_{55,5}Cu_{11,2}Bi_{33,3}$; $Zr_{66,7}Cu_{11,1}Bi_{22,2}$; zostały wybrane pod mikroskopem optycznym dobrej jakości monokryształy, które następnie zostały zmierzone metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.1.2.4. Dla pozostałych próbek układu Zr-Cu-Bi zostały przeprowadzone pomiary rentgenowskiej analizy proszkowej zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 3.1.2.5.

Dane krystalograficzne, szczegóły eksperymentalne, współrzędne atomowe i izotropowe oraz anizotropowe parametry drgań termicznych dla związku Zr_5CuBi_3 (τ_1) zostały zebrane odpowiednio w Tabelach 13, 14 i 15.

Tabela 13. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku Zr_5CuBi_3

Wzór empiryczny	Zr_5CuBi_3	
Typ struktury	Hf_5CuSn_3	
Masa molowa ($g \cdot mol^{-1}$)	1146,58	
Układ krystalograficzny	heksagonalny	
Grupa przestrzenna	$P6_3/mcm$ (Nr 193)	
Symbol Pearsona, Z	$hP18, 2$	
Rozmiar kryształu (mm)	0,08x0,04x0,02	
Parametry komórki:	a (Å)	c (Å)
	8,8712(4)	6,0246(3)
V (Å ³)	410,60(3)	
Gęstość szacunkowa D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	9,274	
Współczynnik absorpcji μ (mm^{-1})	72,54	
Dyfraktometr, typ skanowania	Oxford Diffraction Xcalibur3 CCD, ω	
Temperatura pomiaru T (K)	293(2)	
Promieniowanie	Mo $K\alpha$, $\lambda = 0,71073$ (Å)	
Zakres kąta θ (°)	2,7 – 27,4	
$F(000)$	956	
Zakres $h k l$	$h = -11 \rightarrow 11$ $k = -11 \rightarrow 11$ $l = 0 \rightarrow 7$	

Ilość refleksów: zebranych	1713	
niezależnych	193 ($R_{\text{int}} = 0,136$)	
$I > 2\sigma(I)$	185 ($R_{\text{sigma}} = 0,0448$)	
Ilość parametrów udokładnianych	13	
S	0,87	
Wskaźnik rozbieżności dla: [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0229$	$wR_2 = 0,0412$
wszystkich refleksów	$R_1 = 0,0236$	$wR_2 = 0,0413$
Schemat ważenia	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.010P)^2]$	
Najwyższa/najniższa gęstość elektronów szczątkowych, ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	1,915 i -1,539	

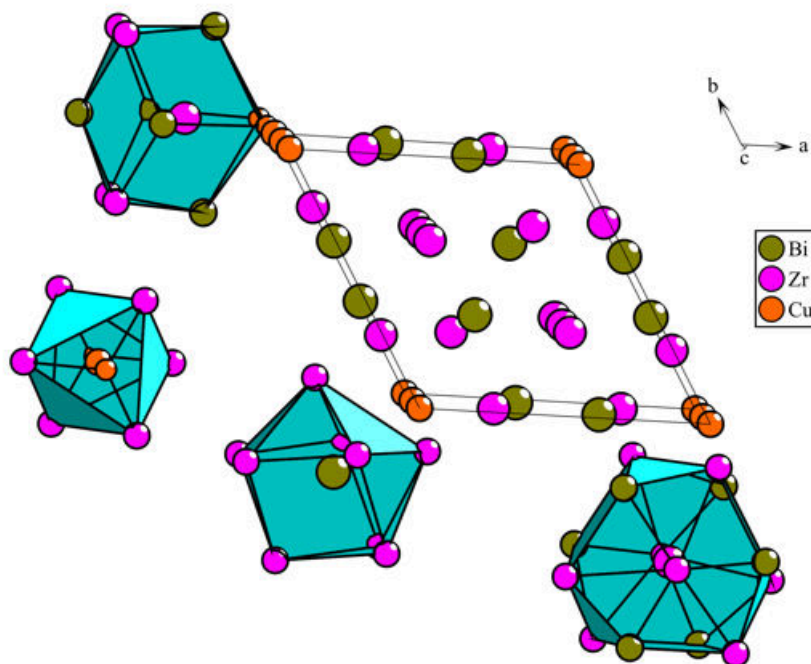
Tabela 14. Ułamkowe współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych (Å^2) związku Zr_5CuBi_3

Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
Bi	6g	$m2m$	0,63082(6)	0,63082(6)	1/4	0,00715(19)
Cu	2b	$-3.m$	0	0	0	0,0102(10)
Zr1	6g	$m2m$	0,26831(17)	0,26831(17)	1/4	0,0083(3)
Zr2	4d	3.2	2/3	1/3	0	0,0103(4)

Tabela 15. Anizotropowe parametry drgań termicznych atomów związku Zr_5CuBi_3

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Bi	0,0060(2)	0,0060(2)	0,0098(3)	0,0033(2)	0,000	0,000
Cu	0,0106(14)	0,0106(14)	0,009(3)	0,0053(7)	0,000	0,000
Zr1	0,0075(4)	0,0075(4)	0,0102(8)	0,0039(5)	0,000	0,000
Zr2	0,0132(7)	0,0132(7)	0,0045(11)	0,0066(3)	0,000	0,000

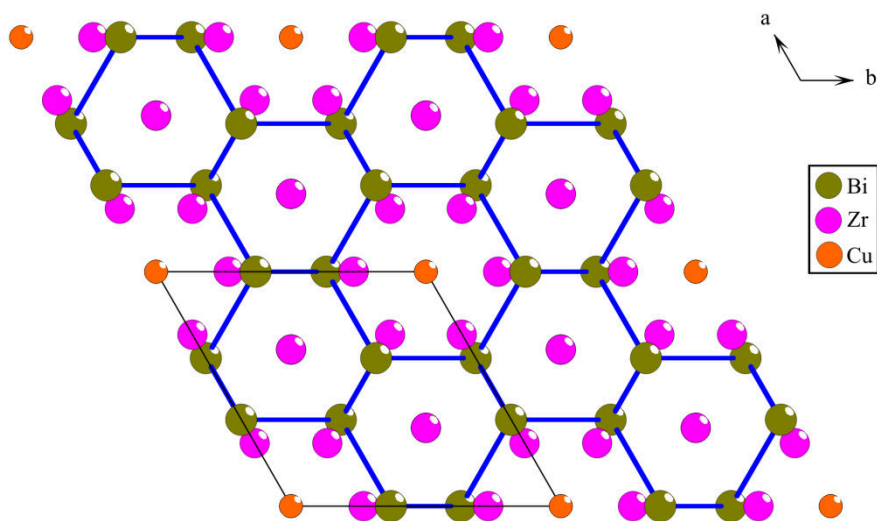
Związek Zr_5CuBi_3 [195] krystalizuje w układzie heksagonalnym w grupie przestrzennej $P6_3/mcm$, w typie struktury Hf_5CuSn_3 (nadstruktura do typu Ti_5Ga_4). W blisko spokrewnionych układach, opisanych w niniejszej pracy w rozdziale 1.3.4., również obserwujemy tworzenie się związków Zr_5CuM_3 (gdzie $M = Sn, Pb, Sb$) o heksagonalnym typie struktury Hf_5CuSn_3 [114, 116, 117, 119, 120, 124]. Rzut komórki elementarnej i wielościanów koordynacyjnych atomów przedstawiono na Rys. 33.



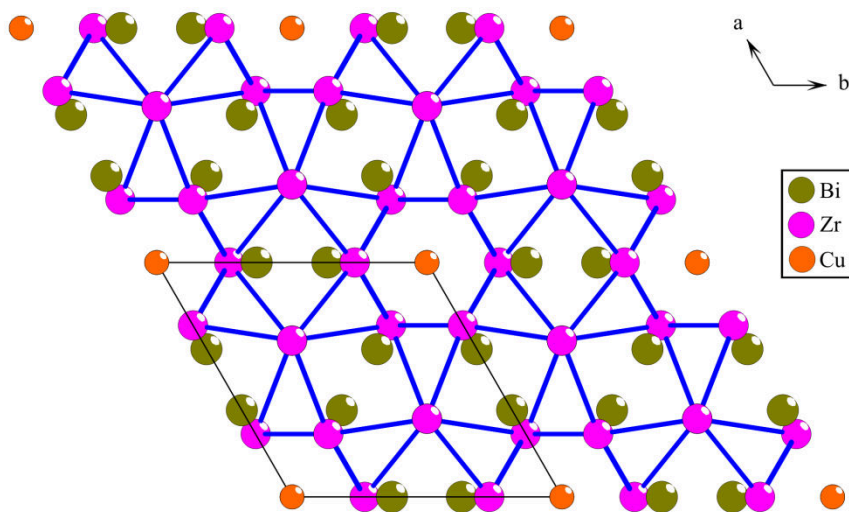
Rys. 33. Komórka elementarna związku Zr_5CuBi_3 i wielościany koordynacyjne atomów

Strefa koordynacyjna atomu bizmutu ma kształt antypryzmatu tetragonalnego z jednym dodatkowym atomem i liczbą koordynacyjną równą 9. Wielościan atomu miedzi to zdeformowany pryzmat tetragonalny z liczbą koordynacyjną 8. Po raz pierwszy identyczną koordynację atomu miedzi zaobserwowano dla związku Zr_5CuSn_3 [119]. Atom Zr1 jest zamknięty w kuboektaedr zdefektowany o liczbie koordynacyjnej 11. Wielościanem koordynacyjnym atomu Zr2 jest antypryzmat heksagonalny centrowany na podstawach z liczbą koordynacyjną 14. Rozmieszczenie atomów cyrkonu i miedzi w trójwymiarowej siatce złożonej z atomów bizmutu pokazano na Rys. 34, natomiast rozmieszczenie atomów bizmutu i miedzi w trójwymiarowej siatce złożonej z atomów cyrkonu pokazano na Rys. 35. W pierwszym przypadku atomy Bi tworzą pofałdowane siatki typu 6_3 , natomiast atomy Zr (drugi przypadek) tworzą siatkę 3_246 . Podobne siatki atomowe zostały opisane dla

związku izostrukuralnego Tb_5LiSn_3 [196]. Wszystkie rysunki zostały wykonane w programie DIAMOND 197.



Rys. 34. Rozmieszczenie atomów Zr i Cu w trójwymiarowej siatce złożonej z atomów Bi związku Zr_5CuBi_3



Rys. 35. Rozmieszczenie atomów Bi i Cu w trójwymiarowej siatce złożonej z atomów Zr związku Zr_5CuBi_3

Dane krystalograficzne, szczegóły eksperymentalne, współrzędne atomowe i izotropowe oraz anizotropowe parametry drgań termicznych dla kolejnego zbadanego związku, Zr_5CuBi_2 (τ_2) zostały zebrane odpowiednio w Tabelach 16, 17 i 18.

Tabela 16. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku Zr_5CuBi_2

Wzór empiryczny	Zr_5CuBi_2	
Typ struktury	Nb_5Sn_2Si	
Masa molowa ($g \cdot mol^{-1}$)	937,60	
Układ krystalograficzny	tetragonalny	
Grupa przestrzenna	$I4/mcm$ (Nr 140)	
Symbol Pearsona, Z	$tI32, 4$	
Rozmiar kryształu (mm)	0,07x0,03x0,02	
Parametry komórki:	a (Å)	c (Å)
	11,2980(16)	5,5350(11)
V (Å ³)	706,5(2)	
Gęstość szacunkowa D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	8,815	
Współczynnik absorpcji μ (mm^{-1})	59,52	
Dyfraktometr, typ skanowania	Oxford Diffraction Xcalibur3 CCD, ω	
Temperatura pomiaru T (K)	293(2)	
Promieniowanie	Mo $K\alpha$, $\lambda = 0,71073$ (Å)	
Zakres kąta θ (°)	2,6 – 27,4	
$F(000)$	1580	
Zakres $h k l$	$h = -14 \rightarrow 14$ $k = -14 \rightarrow 14$ $l = 0 \rightarrow 7$	
Ilość refleksów:		
zebranych	1529	
niezależnych	243 ($R_{int} = 0,070$)	
$I > 2\sigma(I)$	214 ($R_{sigma} = 0,037$)	
Ilość parametrów udokładnianych	18	
S	0,79	
Wskaźnik rozbieżności dla:		
$[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0174$	$wR_2 = 0,0218$
wszystkich refleksów	$R_1 = 0,0215$	$wR_2 = 0,0221$
Schemat ważenia	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0171P)^2]$	
Najwyższa/najniższa gęstość elektronów szcztkowych, ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	1,68 i -1,33	

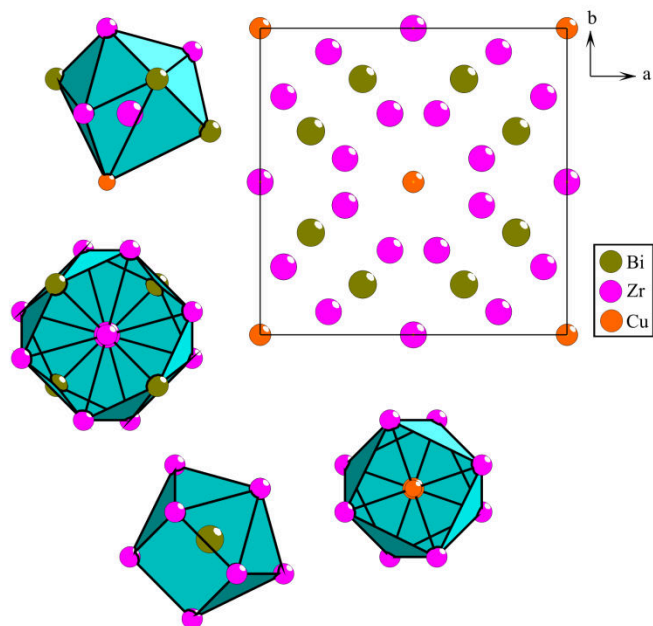
Tabela 17. Ułamkowe współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych (\AA^2) związku Zr_5CuBi_2

Atom	Pozycja Wyckoff	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
Bi	8h	$m.2m$	0,16479(3)	0,66479(3)	0	0,00273(17)
Cu	4a	422	0	0	1/4	0,0039(4)
Zr1	16k	$m..$	0,07619(8)	0,22234(8)	0	0,0079(2)
Zr2	4b	$-42m$	0	1/2	1/4	0,0058(3)

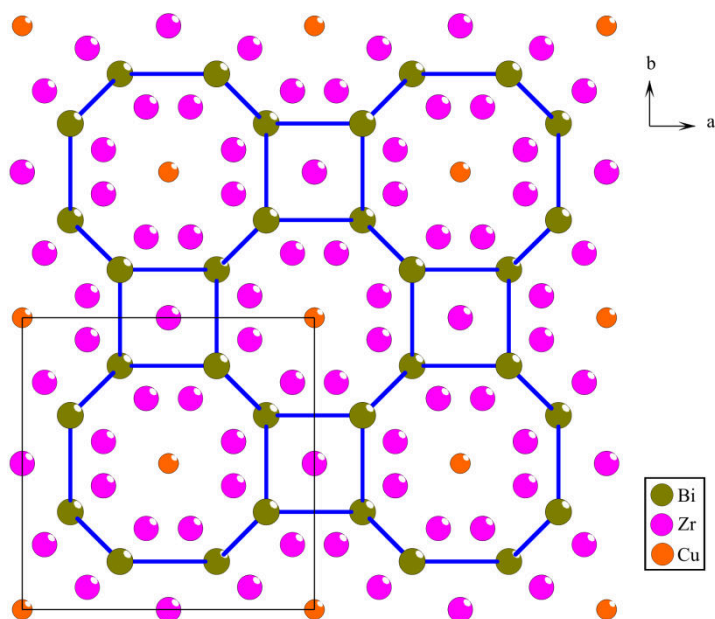
Tabela 18. Anizotropowe parametry drgań termicznych atomów związku Zr_5CuBi_2

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Bi	0,00217(19)	0,00217(19)	0,0039(2)	-0,00005(16)	0,000	0,000
Cu	0,0032(6)	0,0032(6)	0,0055(8)	0,000	0,000	0,000
Zr1	0,0058(4)	0,0063(4)	0,0116(4)	0,0002(4)	0,000	0,000
Zr2	0,0039(5)	0,0039(5)	0,0097(7)	0,000	0,000	0,000

Związek Zr_5CuBi_2 krystalizuje w układzie tetragonalnym w grupie przestrzennej $I4/mcm$, w typie struktury Nb_5CuSn_3 (nadstruktura do typu W_5Si_3). W rozdziale 1.3.4. niniejszej pracy opisano strukturę podobną $\text{Zr}_5\text{Cu}_{0,45}\text{Sb}_{2,55}$ o tetragonalnym typie struktury W_5Si_3 [112]. Na Rys. 36 przedstawiono rzut komórki elementarnej i wielościanów koordynacyjnych atomów. Wielościan koordynacyjny atomu bizmutu ma kształt pryzmatu trygonalnego centrowanego na bocznych ścianach z liczbą koordynacyjną równą 10. Strefa koordynacyjna atomu miedzi ma kształt antypryzmatu tetragonalnego centrowanego na podstawach, liczba koordynacyjna 10. Wielościan atomu Zr1 to ikosaedr zdeformowany z liczbą koordynacyjną równą 11. Atom Zr2 jest zamknięty w antypryzmat heksagonalny centrowany na podstawach, liczba koordynacyjna 14. Rozmieszczenie atomów cyrkonu i miedzi w trójwymiarowej siatce złożonej z atomów bizmutu tworzącego siatkę typu 48_2 pokazano na Rys. 37.



Rys. 36. Komórka elementarna związku Zr_5CuBi_2 i wielościany koordynacyjne atomów

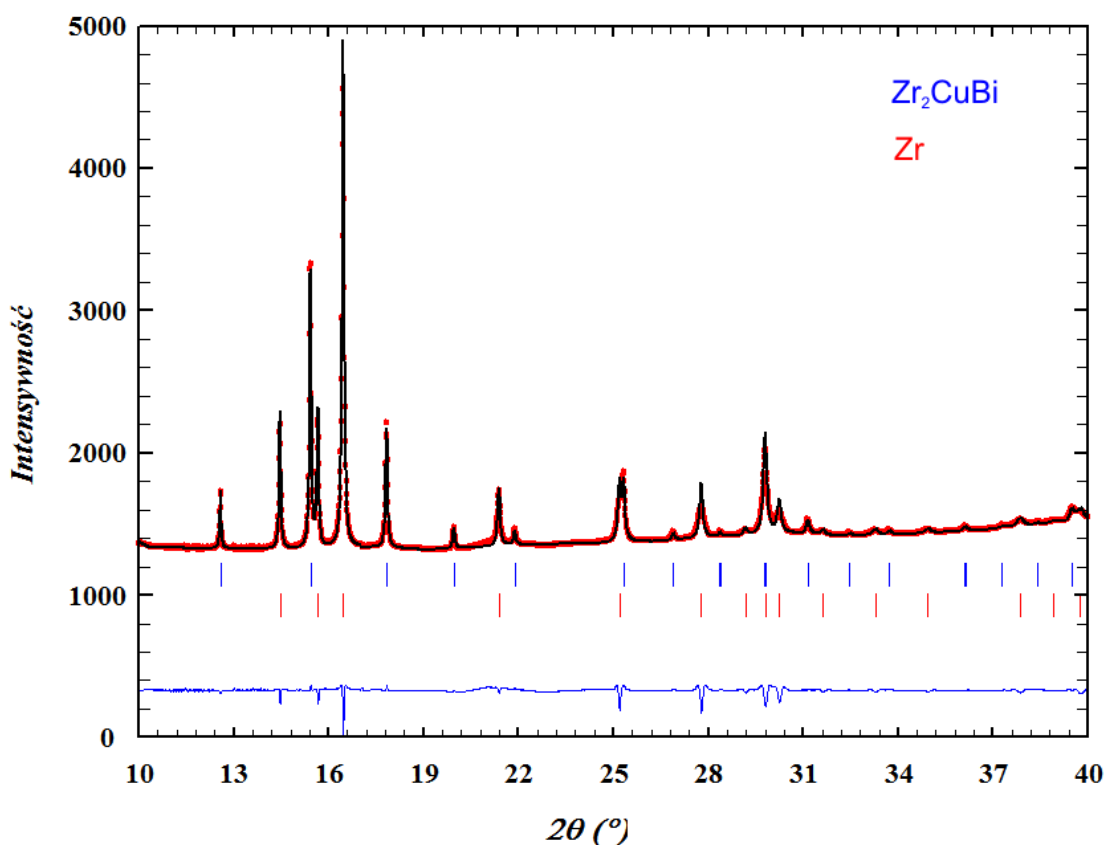


Rys. 37. Rozmieszczenie atomów Zr i Cu w trójwymiarowej siatce złożonej z atomów Bi związku Zr_5CuBi_2

Po przeprowadzeniu pomiarów rentgenowskiej analizy proszkowej, dyfraktogramy eksperymentalne porównano z dyfraktogramami teoretycznymi znajdującymi się w bazach krystalograficznych ICSD i PCD oraz poddano analizie

Rietvelda przy użyciu programu FullProf zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.1.2.6.

Na podstawie uzyskanych wyników dyfrakcji rentgenowskiej proszku ujawniono powstanie nowego związku Zr_2CuBi (τ_4). Badana próbka była dwufazowa w 87,55% Zr, a 12,45% stanowił związek Zr_2CuBi (Rys. 38).



Rys. 38. Dyfraktogram zmierzony (punkty) i wygenerowany (linie) z zaznaczonymi refleksami pochodzącymi od fazy Zr_2CuBi i Zr oraz krzywa różnicowa dla danych eksperymentalnych i wygenerowanych na podstawie udokładnionych parametrów obu faz

W Tabeli 19 zebrano dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku Zr_2CuBi , natomiast w Tabeli 20 przedstawiono współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych.

Tabela 19. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku Zr₂CuBi

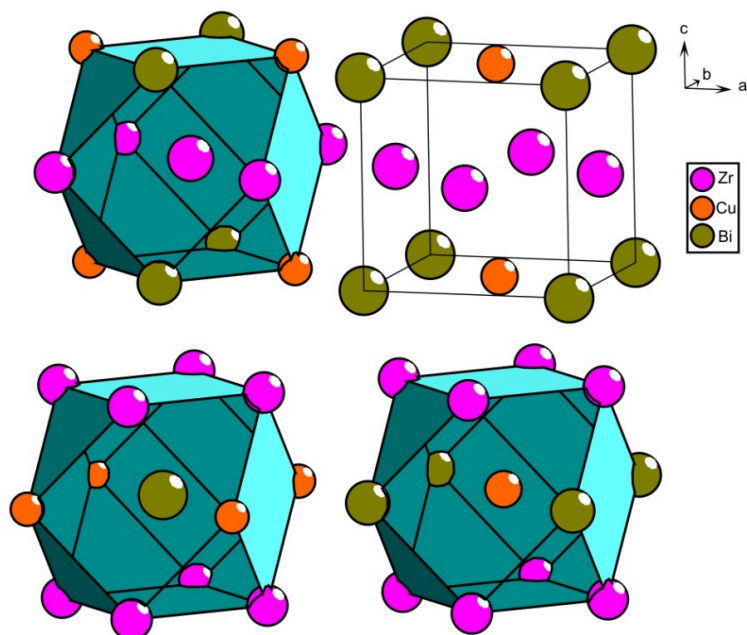
Wzór empiryczny	Zr ₂ CuBi			
Typ struktury	Pd ₂ CuSn			
Zakres kąta 2θ (°); liczba punktów	9,09 - 41,25; 2668			
Krok (°)	0,01			
Dyfraktometr	HZG-4			
Promieniowanie	Mo K _α , λ = 0,70930 (Å)			
Masa molowa (g·mol ⁻¹)	454,97			
Układ krystalograficzny	tetragonalny			
Grupa przestrzenna	P4/mmm (Nr 123)			
Symbol Pearsona, Z	tP4, 1			
Parametry komórki:	a (Å)		c (Å)	
	4,5740(4)		4,5770(7)	
V (Å ³)	95,76(2)			
Gęstość szacunkowa D _x (g·cm ⁻³)	7,889			
Wskaźnik rozbieżności:	R _F	R _B	R _P	R _{wp}
	3,78	4,58	1,50	2,91
χ ²	0,40			

Tabela 20. Ułamkowe współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych (Å²) związku Zr₂CuBi

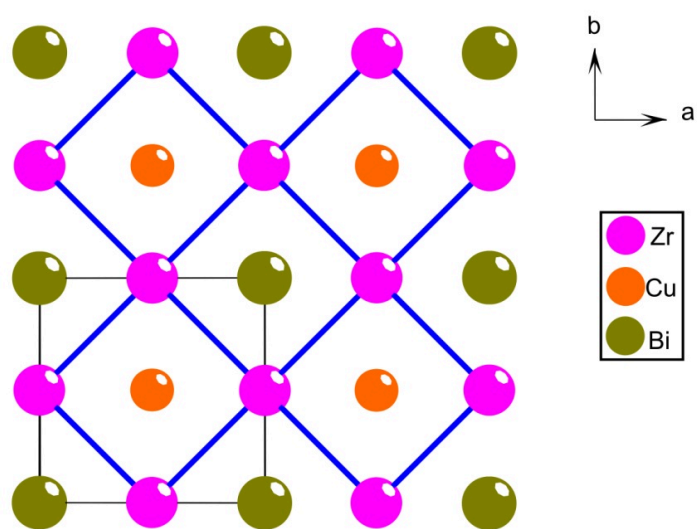
Atom	Pozycja Wyckoff	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B _{iso}	obsadzenie
Bi	1a	4/mmm	0	0	0	1,56(17)	0,5
Cu	1c	4/mmm	1/2	1/2	0	0,77(16)	0,5
Zr	2e	mmm.	0	1/2	1/2	0,77(16)	1

Strukturę typu Pd₂CuSn (nadstruktura do typu Ti₃Cu) posiada kolejny otrzymany związek Zr₂CuBi, krystalizujący w układzie tetragonalnym w grupie przestrzennej P4/mmm. Nie posiada on odpowiednika w strukturach z układów podobnych. Rzut komórki elementarnej i wielościanów koordynacyjnych atomów przedstawiono na Rys. 39. Wielościany koordynacyjne każdego z atomów związku

Zr_2CuBi posiadają tę samą liczbę koordynacyjną wynoszącą 12 i mają kształt sześcianu centrowanego na bocznych ścianach [198]. Atomy cyrkonu tworzą siatkę typu 4_2 przedstawioną na Rys. 40.

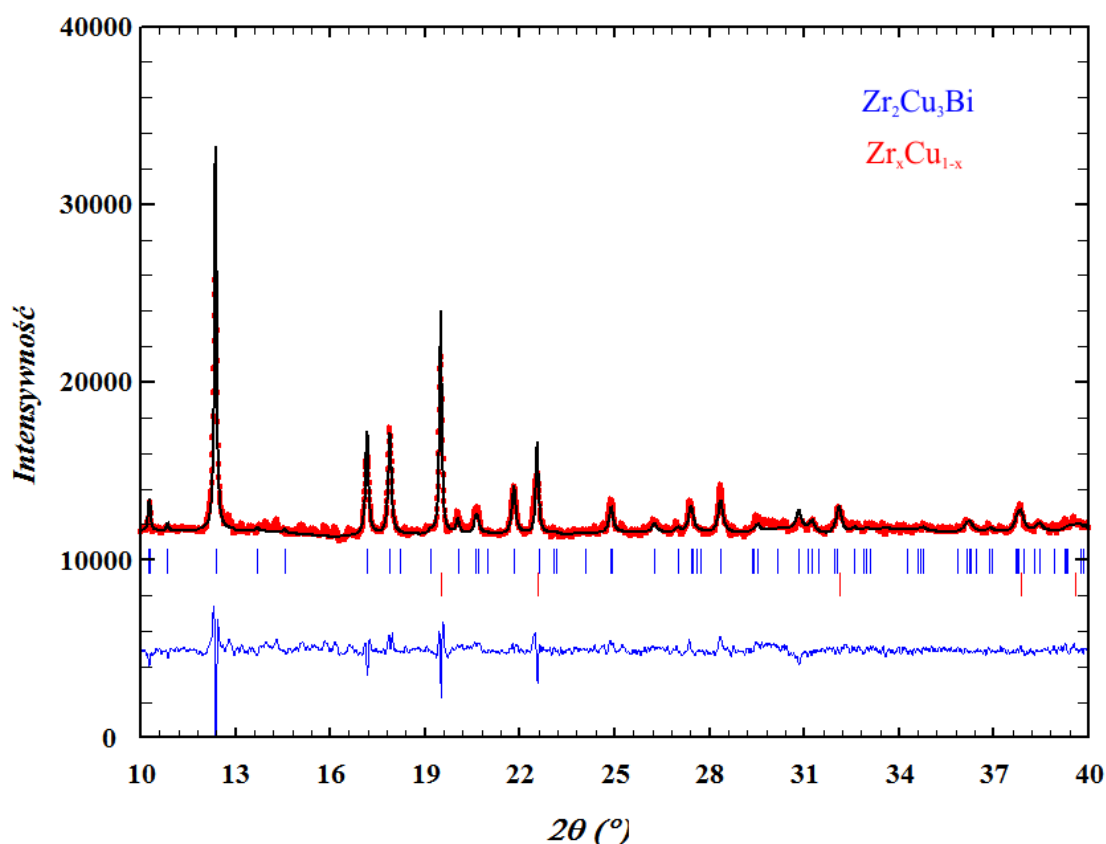


Rys. 39. Komórka elementarna związku Zr_2CuBi i wielościany koordynacyjne atomów



Rys. 40. Rozmieszczenie atomów Cu i Bi w trójwymiarowej siatce złożonej z atomów Zr związku Zr_2CuBi

Dyfrakcja rentgenowska proszku wykazała powstanie kolejnego związku o wzorze Zr_2Cu_3Bi (τ_5). Próbkę poddaną badaniom była dwufazowa; 90,39% stanowił nowo powstały związek, a 9,61% Zr_xCu_{1-x} (Rys. 41)



Rys. 41. Dyfraktogram zmierzony (punkty) i wygenerowany (linie) z zaznaczonymi refleksami pochodzącymi od fazy Zr_2Cu_3Bi i Zr_xCu_{1-x} oraz krzywa różnicowa dla danych eksperymentalnych i wygenerowanych na podstawie udokładnionych parametrów obu faz

Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku Zr_2Cu_3Bi zebrano w Tabeli 21, natomiast w Tabeli 22 przedstawiono współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych.

Związek Zr_2Cu_3Bi krystalizuje w układzie trygonalnym w grupie przestrzennej $P\bar{3}m1$. Struktura Zr_2Cu_3Bi jest zdeformowaną oraz nieuporządkowaną pochodną od typu strukturalnego $CeSiI$ [199]. Nie posiada on odpowiednika w strukturach z układów podobnych. Rzut komórki elementarnej i wielościanów koordynacyjnych atomów przedstawiono na Rys. 42. Dla związku Zr_2Cu_3Bi wielościany koordynacyjne to oktaedry identyczne dla każdego z atomów, a liczba koordynacyjna wynosi 6.

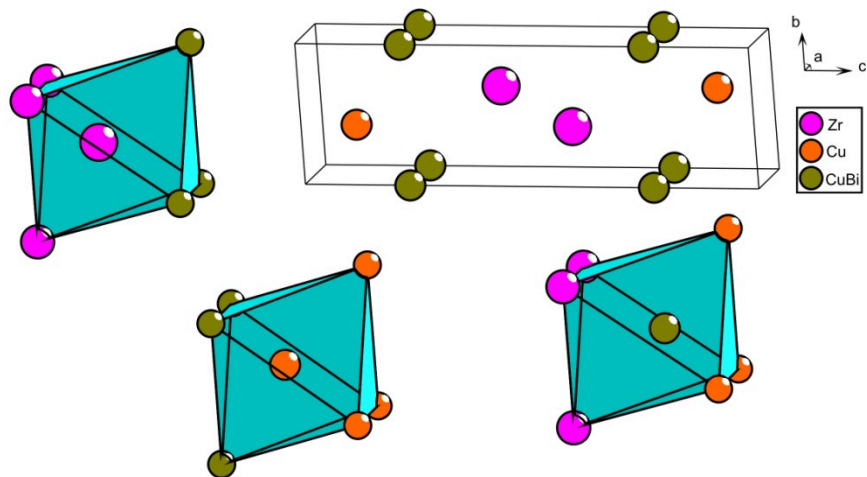
Na Rys. 43 przedstawiono rozmieszczenie atomów Cu i Bi w trójwymiarowej siatce 6_3 złożonej z atomów Zr. Identyczną siatkę tworzą również atomy miedzi.

Tabela 21. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku Zr_2Cu_3Bi

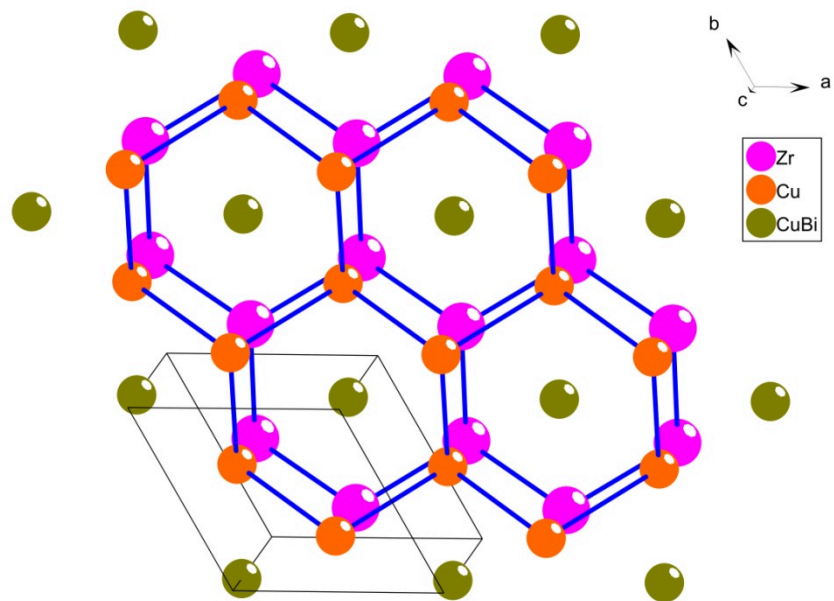
Wzór empiryczny	Zr_2Cu_3Bi			
Typ struktury	CeSiI			
Zakres kąta 2θ ($^\circ$); liczba punktów	9,17 - 41,17; 2668			
Krok ($^\circ$)	0,01			
Dyfraktometr	STOE			
Promieniowanie	Mo K_α , $\lambda = 0,70930$ (Å)			
Masa molowa ($g \cdot mol^{-1}$)	582,07			
Układ krystalograficzny	trygonalny			
Grupa przestrzenna	$P\bar{3}m1$ (Nr 164)			
Symbol Pearsona, Z	$hP6$, 1			
Parametry komórki:	a (Å)	c (Å)		
	4,5605(4)	11,8960(13)		
V (Å ³)	214,26(3)			
Gęstość szacunkowa D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	4,511			
Wskaźnik rozbieżności:	R_F	R_B	R_P	R_{wp}
	12,0	15,7	16,9	21,5
χ^2	47,4			

Tabela 22. Ułamkowe współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych (Å²) związku Zr_2Cu_3Bi

Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	obsadzenie
Bi	2c	3m.	0	0	0,2314(11)	2,0(8)	0,5
Cu1	2c	3m.	0	0	0,2314(11)	2,0(8)	0,5
Cu2	2d	3m.	1/3	2/3	0,9091(27)	1,1(1)	1
Zr	2d	3m.	1/3	2/3	0,4323(19)	1,1(1)	1

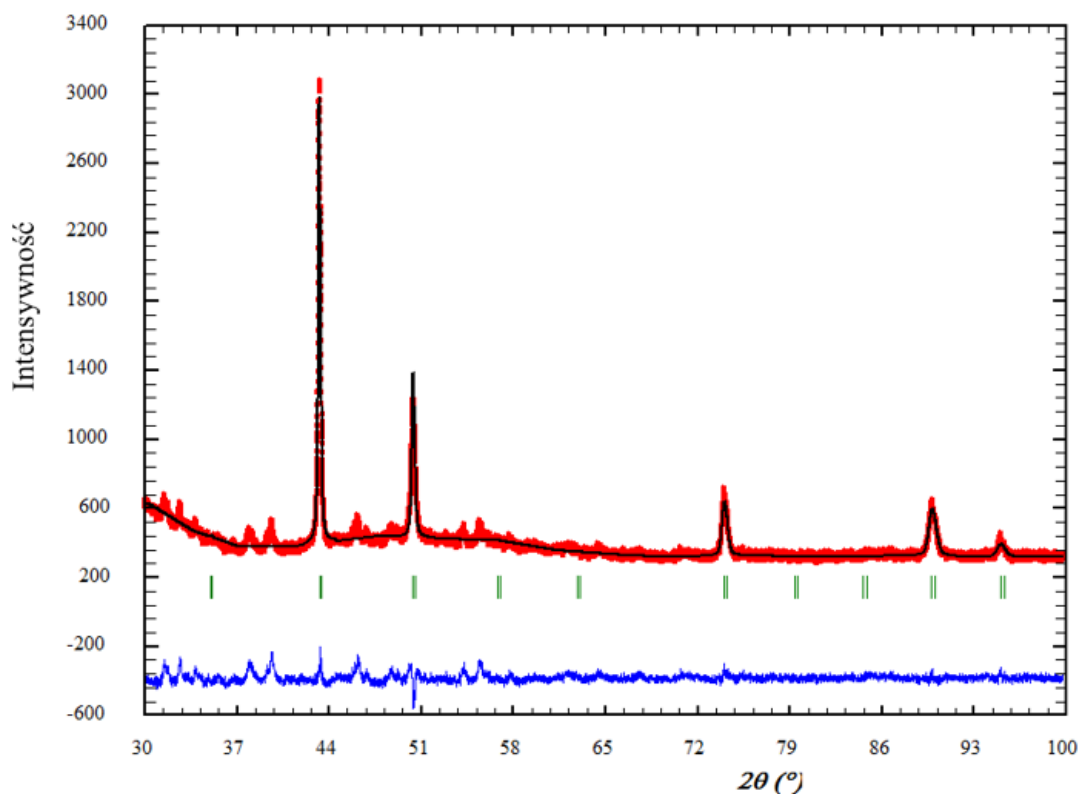


Rys. 42. Komórka elementarna związku Zr_2Cu_3Bi i wielościany koordynacyjne atomów



Rys. 43. Rozmieszczenie atomów Cu i Bi w trójwymiarowej siatce złożonej z atomów Zr związku Zr_2Cu_3Bi

Na podstawie uzyskanych wyników dyfrakcji rentgenowskiej proszku ujawniono powstanie nowego związku $ZrCu_2Bi$ (τ_6) (Rys. 44).



Rys. 44. Dyfraktogram zmierzony (punkty) i wygenerowany (linie) z zaznaczonymi refleksami pochodzącymi od fazy $ZrCu_2Bi$ oraz krzywa różnicowa dla danych eksperymentalnych i wygenerowanych na podstawie udokładnionych parametrów fazy

Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku $ZrCu_2Bi$ zebrano w Tabeli 23, współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych przedstawiono w Tabeli 24.

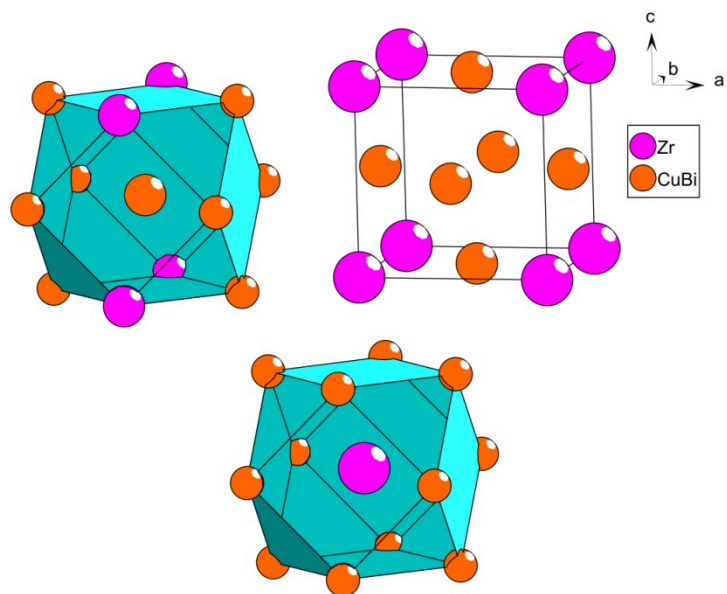
Związek $ZrCu_2Bi$ krystalizuje w układzie regularnym w grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$, w typie struktury Cu_3Au . Nie posiada on odpowiednika w strukturach z układów podobnych. Rzut komórki elementarnej i wielościanów koordynacyjnych atomów przedstawiono na Rys. 45. Wielościany koordynacyjne każdego z atomów związku $ZrCu_2Bi$ posiadają tę samą liczbę koordynacyjną wynoszącą 12 i mają kształt sześcianu centrowanego na bocznych ścianach [200].

Tabela 23. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku ZrCu₂Bi

Wzór empiryczny	ZrCu ₂ Bi			
Typ struktury	Cu ₃ Au			
Zakres kąta 2θ (°); liczba punktów	30,00 - 100,00; 14001			
Krok (°)	0,005			
Dyfraktometr	Rigaku MiniFlex			
Promieniowanie	Cu K _α , λ = 1.540593(Å)			
Masa molowa (g·mol ⁻¹)	427,29			
Układ krystalograficzny	regularny			
Grupa przestrzenna	Pm $\bar{3}m$ (Nr 221)			
Symbol Pearsona, Z	cP4, 1			
Parametry komórki:	<i>a</i> (Å)	3,6200(1)		
<i>V</i> (Å ³)	47,44(1)			
Gęstość szacunkowa D _x (g·cm ⁻³)	14,957			
Wskaźnik rozbieżności:	<i>R</i> _F	<i>R</i> _B	<i>R</i> _P	<i>R</i> _{wp}
	5,83	3,25	3,57	4,60
χ ²	0,81			

Tabela 24. Ułamkowe współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych (Å²) związku ZrCu₂Bi

Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> _{iso}	<i>obsadzenie</i>
Bi	3 <i>c</i>	4/ <i>mm.m</i>	0	1/2	1/2	0,75	0,34
Cu	3 <i>c</i>	4/ <i>mm.m</i>	0	1/2	1/2	0,75	0,66
Zr	1 <i>a</i>	<i>m-3m</i>	0	0	0	0,60	1



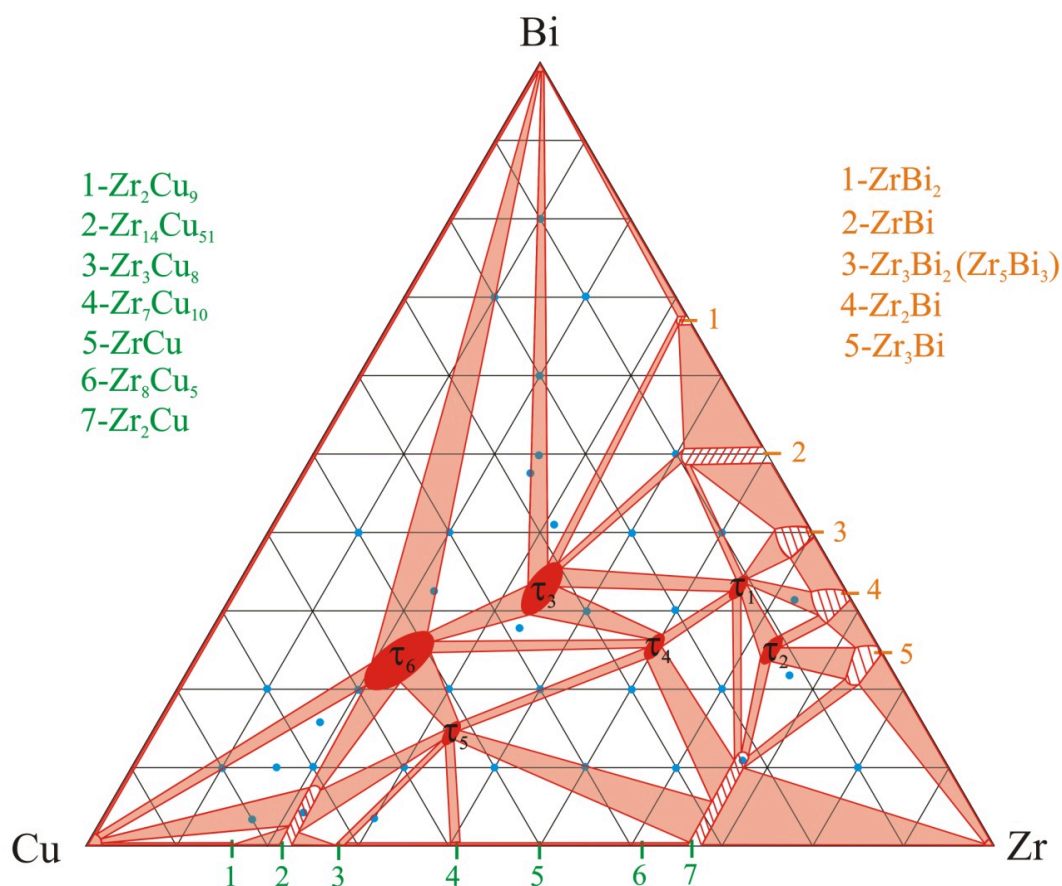
Rys. 45. Komórka elementarna związku $ZrCu_2Bi$ i wielościany koordynacyjne atomów

Dla związku $ZrCuBi$ (τ_3) krystalizującego w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2/m$, wyznaczono jedynie parametry komórki $a = 6,2741\text{\AA}$, $b = 7,5210\text{\AA}$, $c = 5,0926\text{\AA}$, $\beta = 92,27^\circ$. Pomiar wykonano na dyfraktometrze URD 6 promieniowanie $Cu K\alpha$, $\lambda = 1.540593(\text{\AA})$ w zakresie kąta $20^\circ - 100^\circ$, krok $0,03$. Struktura $ZrCuSn$ [114] z układu powiązanego krystalizuje w innej grupie przestrzennej ($Pnma$).

4.1.5. Przekrój izotermiczny diagramu fazowego układu $Zr-Cu-Bi$

W celu skonstruowania przekroju izotermicznego układu równowagi fazowej $Zr-Cu-Bi$ wykonano badania skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz rentgenowskiej analizy fazowej (XRD). Na podstawie wyżej wymienionych badań ustalono obszar istnienia sześciu faz: $\tau_1 - Zr_5CuBi_3$, $\tau_2 - Zr_5CuBi_2$, $\tau_3 - ZrCuBi$, $\tau_4 - Zr_2CuBi$, $\tau_5 - Zr_2Cu_3Bi$, $\tau_6 - ZrCu_2Bi$ oraz wyznaczono równowagi fazowe pomiędzy nimi. Nie potwierdzono istnienia fazy Zr_6CuBi_2 opisaną wcześniej w pracy Morozkina i in. [105]. W układach powiązanych [114] występowała jedynie faza $ZrCuSn$ i Zr_5CuSn_3 , z których druga została wcześniej opisana przez [119, 120]. Określono zakres występowania roztworów stałych na bazie związków dwuskładnikowych. $Zr_{14}Cu_{51-x}Bi_x$ o zawartości 8,4%at. Bi na bazie związku $Zr_{14}Cu_{51}$;

$Zr_2Cu_{1-x}Bi_x$ o zawartości 12,7%at. Bi na bazie związku Zr_2Cu ; $ZrBi_{1-x}Cu_x$ o zawartości 9,7%at. Cu na bazie związku $ZrBi$; $Zr_{3-x}Bi_{2-y}Cu_{x+y}$ o zawartości 5,3%at. Cu na bazie Zr_3Bi_2 ; $Zr_{2-x}Bi_{1-y}Cu_{x+y}$ o zawartości 5,1%at. Cu na bazie Zr_2Bi oraz $Zr_{3-x}Bi_{1-y}Cu_{x+y}$ o zawartości 7,1%at. Cu na bazie Zr_3Bi . W powiązanych układach Zr-Cu-M (M = Sn, Sb) [112, 114, 115] obserwujemy tworzenie roztworów stałych ZrCu z maksymalnym 1% rozpuszczaniem pierwiastka M.

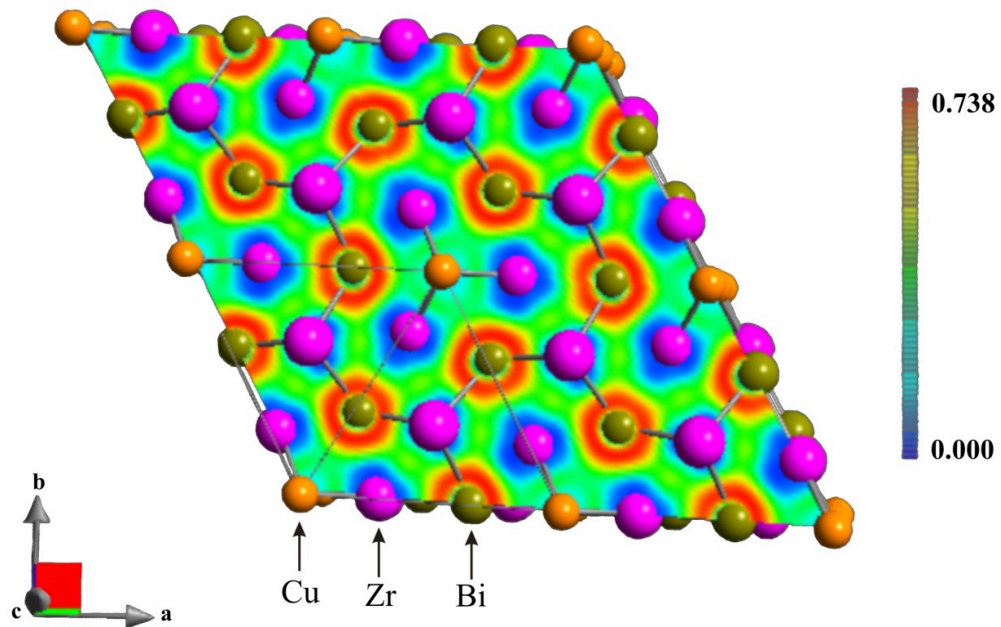


Rys. 46. Przekrój izotermiczny diagramu fazowego Zr-Cu-Bi w 400°C

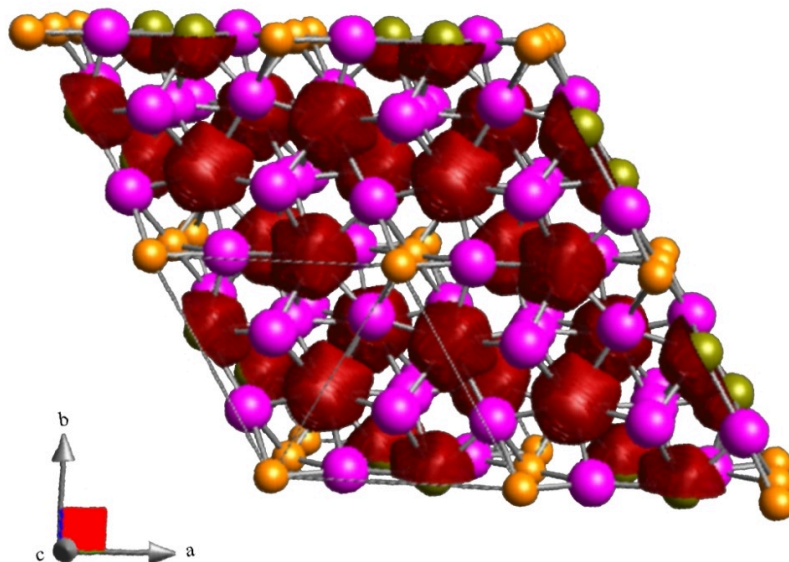
4.1.6. Obliczenia teoretyczne

Struktura elektronowa związku Zr_5CuBi_3 została obliczona metodą liniowych ciasno wiążących orbitali (ang. muffin - tin, w skrócie MT) w przybliżeniu sfery atomowej (TB-LMTO-ASA) [187-190], wykorzystując eksperymentalne dane krystalograficzne, zaprezentowane w rozdziale 4.1.4. Na Rys. 47 przedstawiono mapę funkcji lokalizacji elektronów (ELF). Atomy Zr i Cu oddają swoje elektrony atomom Bi, dlatego można zaobserwować wokół atomów pierwiastków przejściowych (Zr i Cu)

minimalne wartości ELF, a wokół atomów bizmutu ELF ma wartości maksymalne wynoszące do $ELF = 0,738$. Izopowierzchnie funkcji lokalizacji elektronów wokół atomów dla związku Zr_5CuBi_3 przedstawiono na Rys. 48.

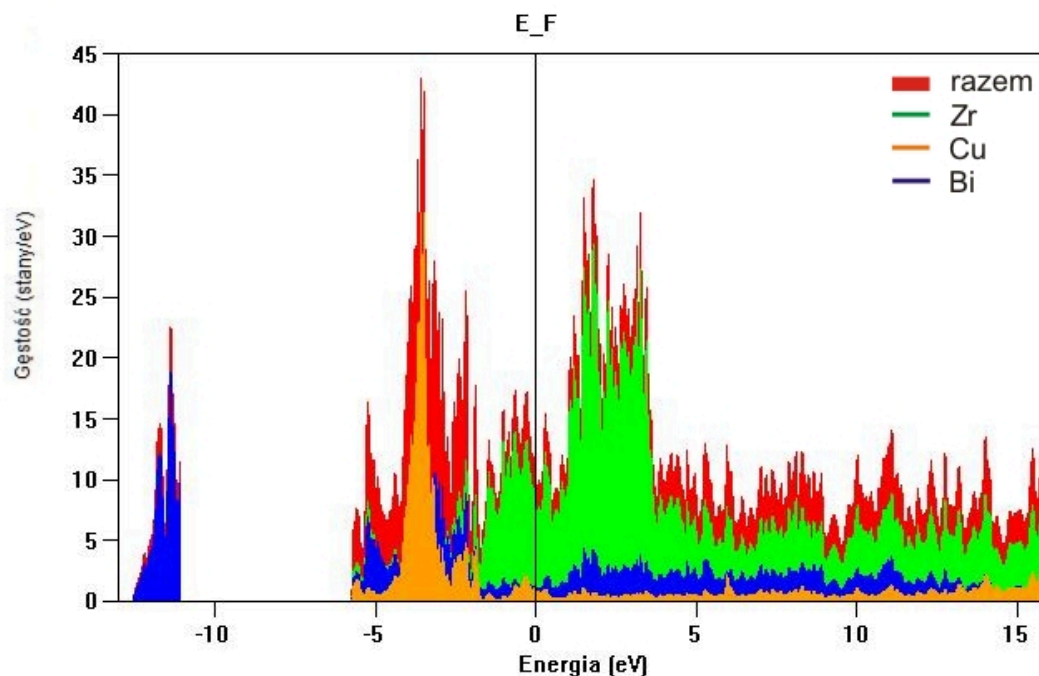


Rys. 47. Mapa funkcji lokalizacji elektronów (ELF) dla związku Zr_5CuBi_3



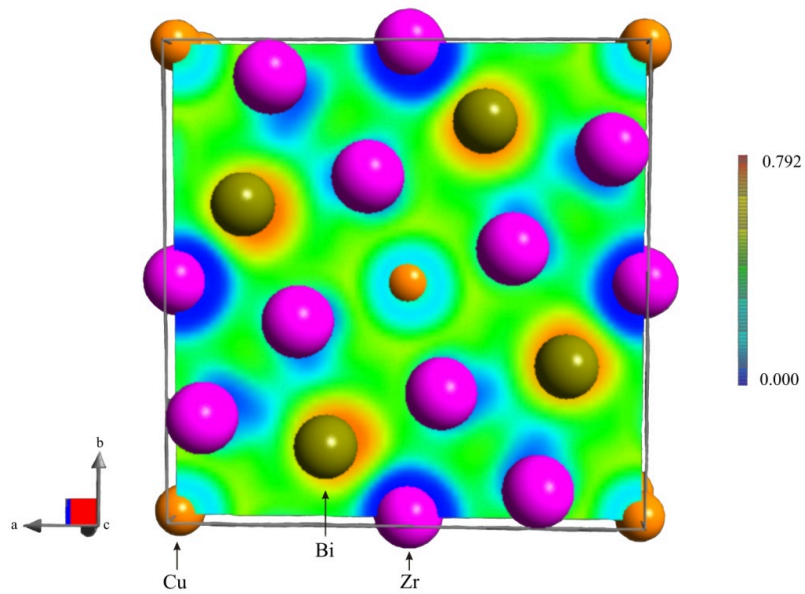
Rys. 48. Izopowierzchnia funkcji lokalizacji elektronów wokół atomów dla związku Zr_5CuBi_3

Całkowite i częściowe gęstości stanów (DOS) związku Zr_5CuBi_3 obliczone metodą TB-LMTO-ASA pokazano na Rys. 49. Poziom Fermiego (E_F) leży w ciągłym regionie DOS wskazując na metaliczny charakter badanego związku. Metaliczny typ wiązania został potwierdzony również przez analizę odległości międzyatomowych.

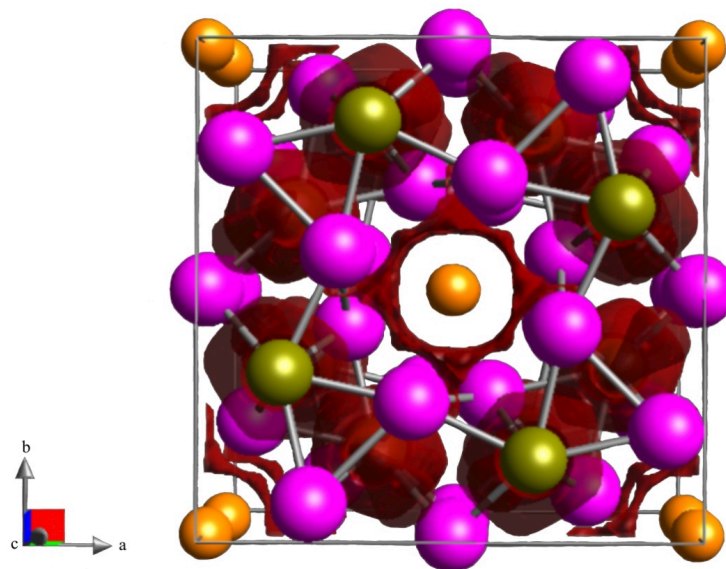


Rys. 49. Całkowite i częściowe gęstości stanów DOS związku Zr_5CuBi_3

Dla związku Zr_5CuBi_2 obserwujemy identyczne rozmieszczenie gęstości elektronowej jak w przypadku związku Zr_5CuBi_3 , czyli minimalne wartości ELF obserwujemy wokół atomów cyrkonu i miedzi, natomiast maksymalne wartości ELF (0,792) występują wokół atomu bizmutu. Atomy Zr i Cu oddają swoje elektrony atomom Bi. Na Rys. 50 przedstawiono mapę funkcji lokalizacji elektronów (ELF), a na Rys. 51 izopowierzchnie funkcji lokalizacji elektronów wokół atomów związku Zr_5CuBi_2 .

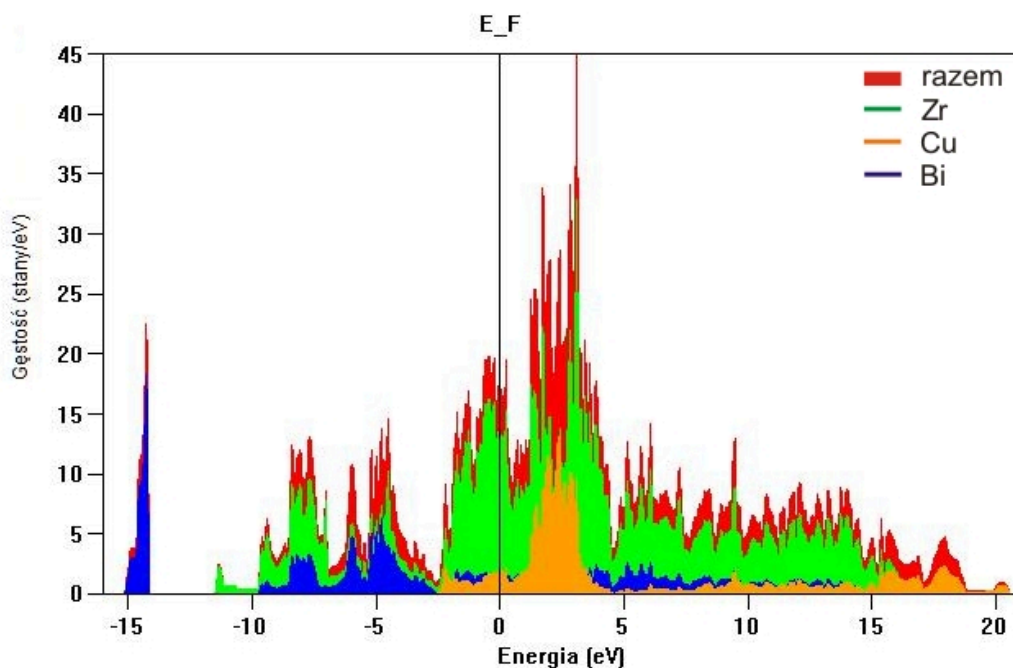


Rys. 50. Mapa funkcji lokalizacji elektronów (ELF) dla związku Zr_5CuBi_2



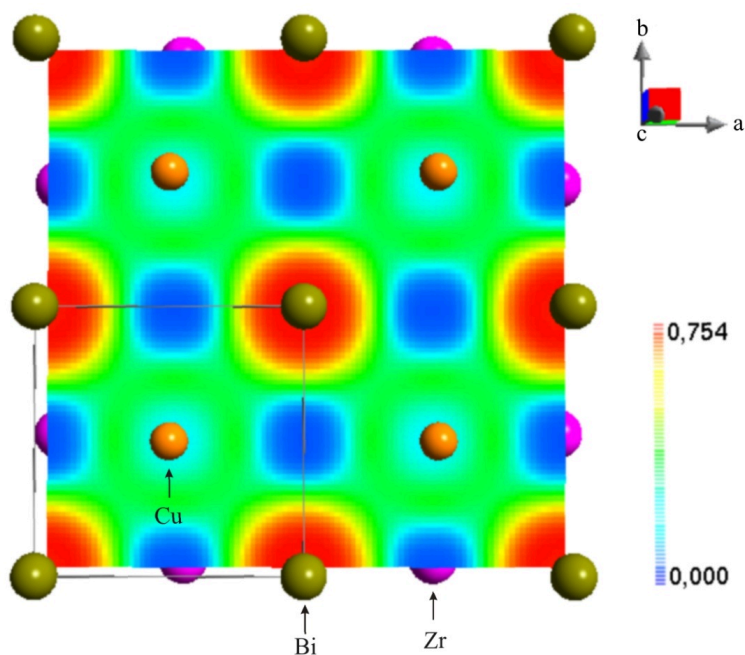
Rys. 51. Izopowierzchnia funkcji lokalizacji elektronów wokół atomów dla związku Zr_5CuBi_2

Na Rys. 52 przedstawiono całkowite i częściowe gęstości stanów (DOS) związku Zr_5CuBi_2 . Poziom Fermiego (E_F) leży w ciągłym regionie DOS wskazując na metaliczny charakter badanego związku. Metaliczny typ wiązania został potwierdzony również przez analizę odległości międzyatomowych.

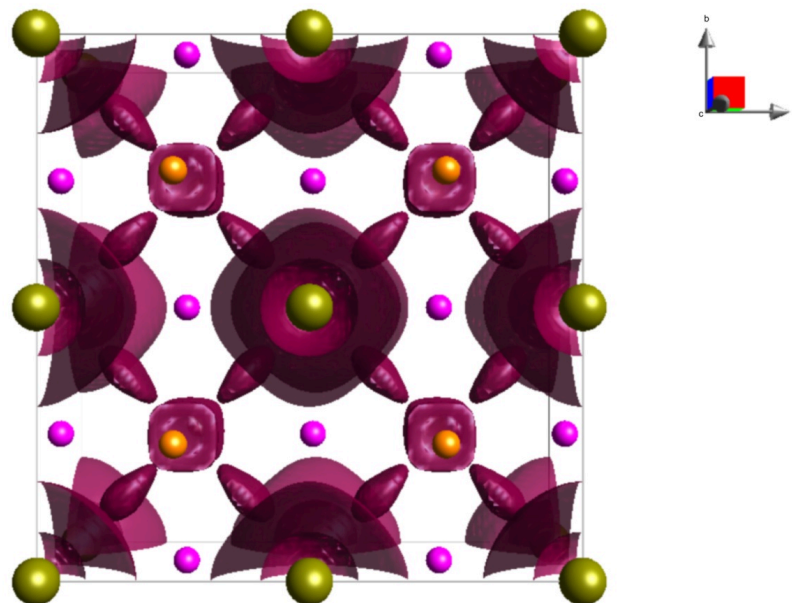


Rys. 52. Całkowite i częściowe gęstości stanów DOS związku Zr_5CuBi_2

Tak jak dla wcześniej opisanych związków cyrkonu również w przypadku Zr_2CuBi zaobserwowano, że maksymalne wartości ELF (0,754) występują wokół atomu bizmutu, natomiast wokół atomów Zr i Cu mamy do czynienia z minimalnymi wartościami ELF. Atomy Zr i Cu oddają swoje elektrony atomom Bi. Na Rys. 53 przedstawiono mapę funkcji lokalizacji elektronów (ELF), a na Rys. 54 izopowierzchnie funkcji lokalizacji elektronów wokół atomów związku Zr_2CuBi .

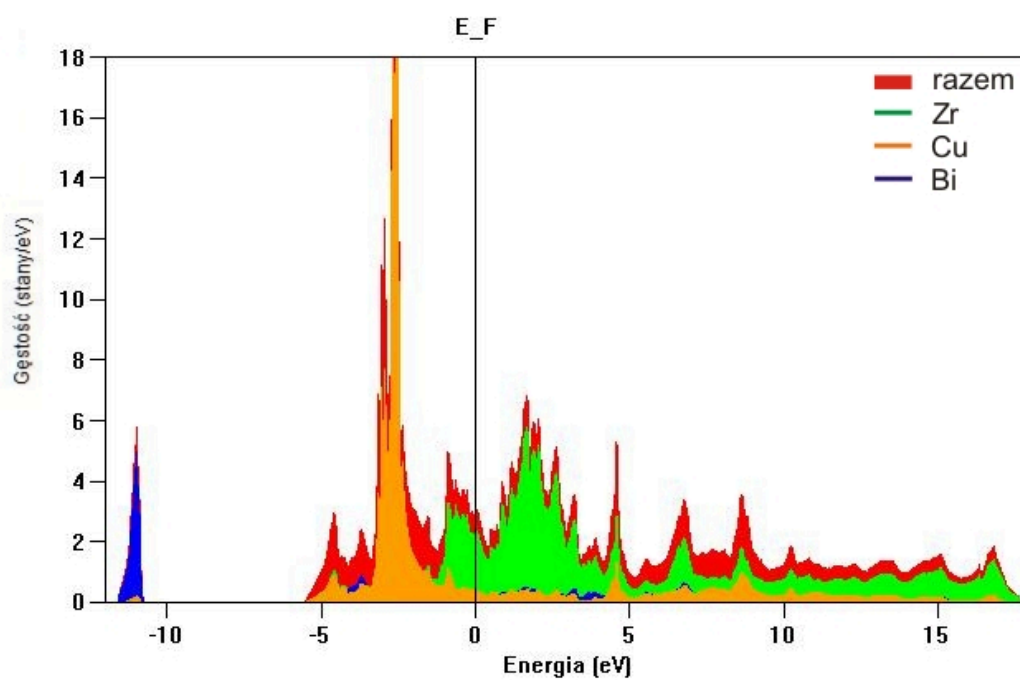


Rys. 53. Mapa funkcji lokalizacji elektronów (ELF) dla związku Zr_2CuBi



Rys. 54. Izopowierzchnia funkcji lokalizacji elektronów wokół atomów dla związku Zr_2CuBi

Na Rys. 55 przedstawiono całkowite i częściowe gęstości stanów (DOS) związku Zr_2CuBi . Poziom Fermiego (E_F) leży w ciągłym regionie DOS wskazując na metaliczny charakter badanego związku. Metaliczny typ wiązania został potwierdzony również przez analizę odległości międzyatomowych.



Rys. 55. Całkowite i częściowe gęstości stanów DOS związku Zr_2CuBi

4.2. Charakterystyka stopów układu trójskładnikowego Zr-Fe-Bi

4.2.1. Synteza stopów układu trójskładnikowego Zr-Fe-Bi

W układzie Zr-Fe-Bi zsyntezowano 15 próbek zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 3.1.2.1 Synteza. W Tabeli 25 przedstawiono składy zsyntezowanych stopów.

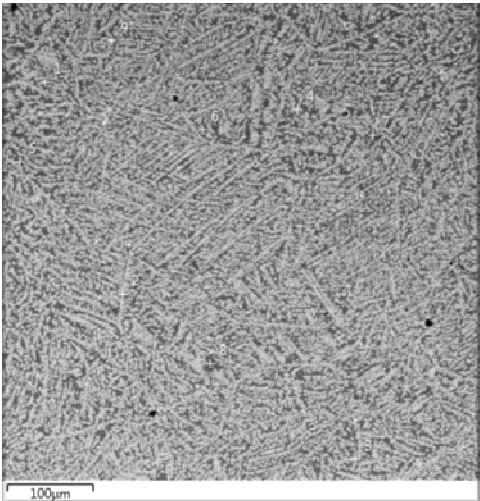
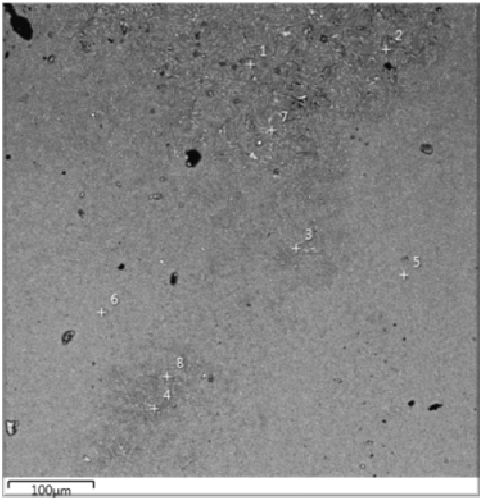
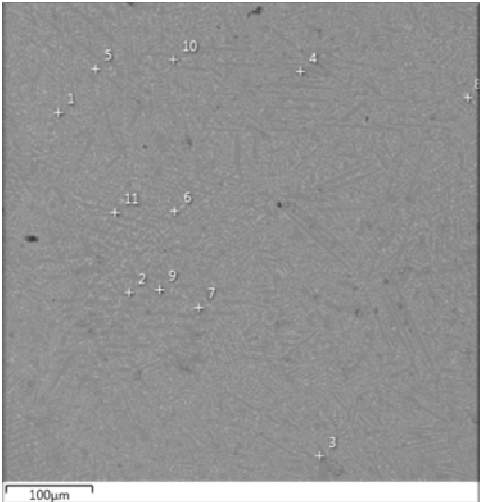
Tabela 25. Skład zsyntezowanych stopów układu Zr-Fe-Bi

$Zr_{15}Fe_{70}Bi_{15}$	$Zr_{50}Fe_{30}Bi_{20}$	$Zr_{40}Fe_{40}Bi_{20}$
$Zr_{30}Fe_{60}Bi_{10}$	$Zr_{60}Fe_{10}Bi_{30}$	$Zr_{45}Fe_{45}Bi_{10}$
$Zr_{30}Fe_{50}Bi_{20}$	$Zr_{75}Fe_{10}Bi_{15}$	$Zr_{60}Fe_{30}Bi_{10}$
$Zr_{25}Fe_{25}Bi_{50}$	$Zr_{75}Fe_{15}Bi_{10}$	$Zr_{30}Fe_{10}Bi_{60}$
$Zr_{33,3}Fe_{33,3}Bi_{33,4}$	$Zr_{49}Fe_{25}Bi_{26}$	$Zr_{40}Fe_{50}Bi_{10}$

4.2.2. Analiza mikroskopowa SEM z mikroanalizą rentgenowską EDS związków układu trójskładnikowego Zr-Fe-Bi

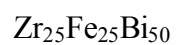
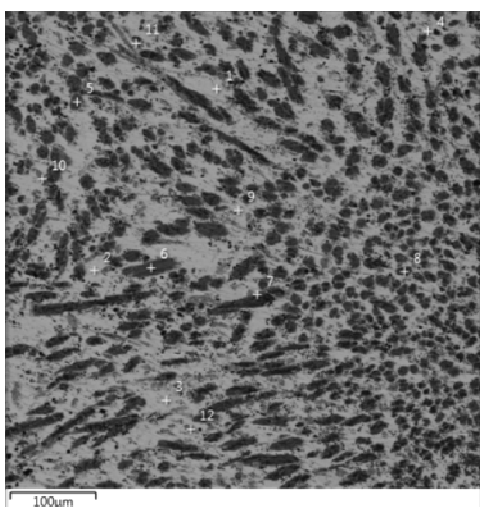
W celu określenia składu jakościowego i ilościowego ujawnionych faz, wykonano analizę wszystkich syntezowanych próbek układu badanego, przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z analizą EDS zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.1.2.2. Wyniki badań zostały przedstawione w Tabeli 26.

Tabela 26. Obrazy mikroskopowe i wyniki analizy EDS stopów układu Zr–Fe–Bi

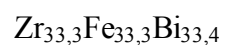
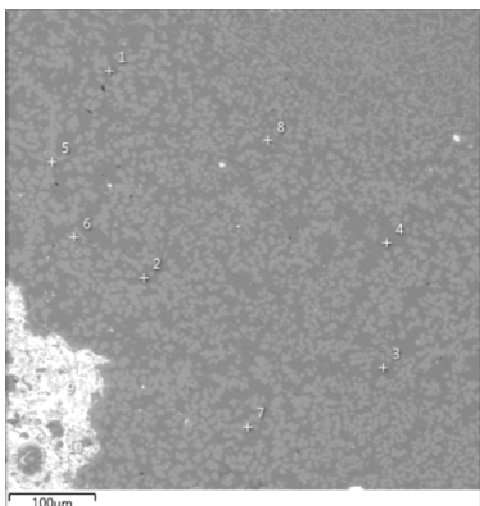
Obrazy mikroskopowe	Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)			
	$Zr_{15}Fe_{70}Bi_{15}$			
	fazy	Zr	Fe	Bi
	jasno szara	27,2	72,4	0,4
	ciemno szara	9,8	90,1	0,1
	$Zr_{30}Fe_{60}Bi_{10}$			
	fazy	Zr	Fe	Bi
	jasno szara	35,8	52,0	12,2
	szara	33,7	61,6	4,7
	$Zr_{30}Fe_{50}Bi_{20}$			
	fazy	Zr	Fe	Bi
	szara	34,4	65,5	0,1

Obrazy mikroskopowe

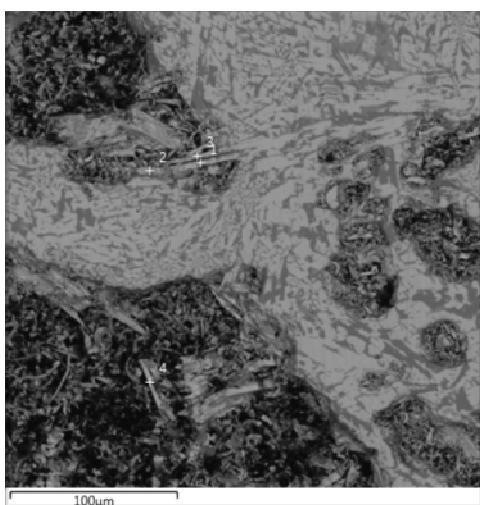
Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)



fazy	Zr	Fe	Bi
jasno szara	0	0	100
szara	27,9	0,3	71,9
ciemno szara	49,0	0,2	50,8



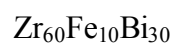
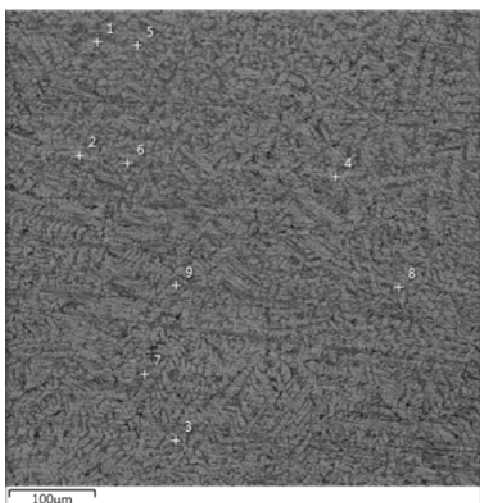
fazy	Zr	Fe	Bi
jasno szara	9,7	90,2	0,1
ciemno szara	29,2	70,6	0,2



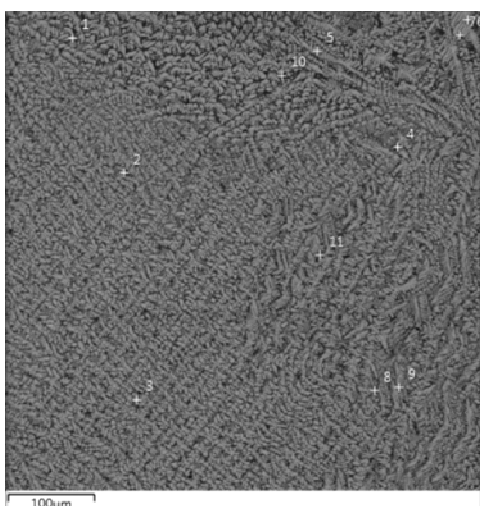
fazy	Zr	Fe	Bi
jasno szara (kryształ)	61,8	14,5	23,7
ciemno szara	35,5	64,5	0

Obrazy mikroskopowe

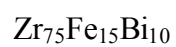
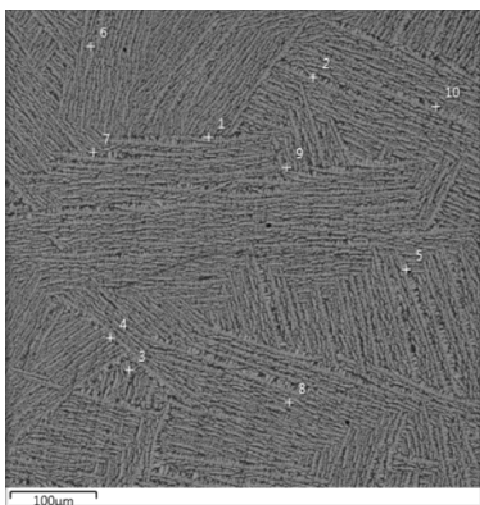
Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)



fazy	Zr	Fe	Bi
jasno szara	62,9	11,0	26,1
ciemno szara	72,5	9,4	18,1



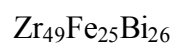
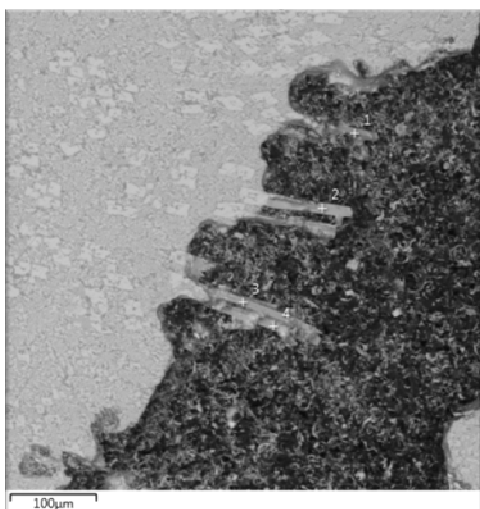
fazy	Zr	Fe	Bi
szara	66,9	10,2	22,8
ciemno szara	75,6	9,4	14,8
czarna	75,1	23,3	1,6



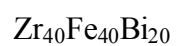
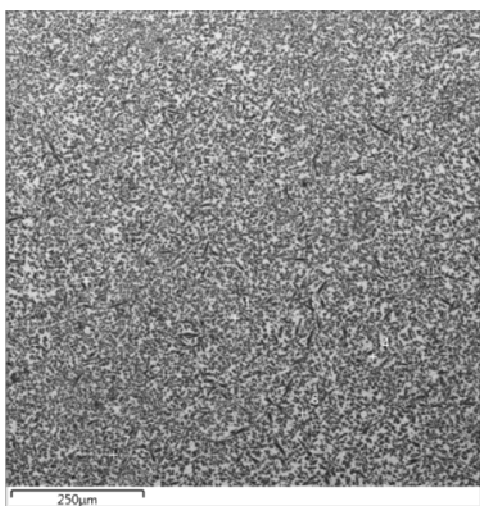
fazy	Zr	Fe	Bi
szara	68,6	10,8	20,6
ciemno szara	93	4,5	2,5
czarna	74,1	13,4	12,5

Obrazy mikroskopowe

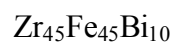
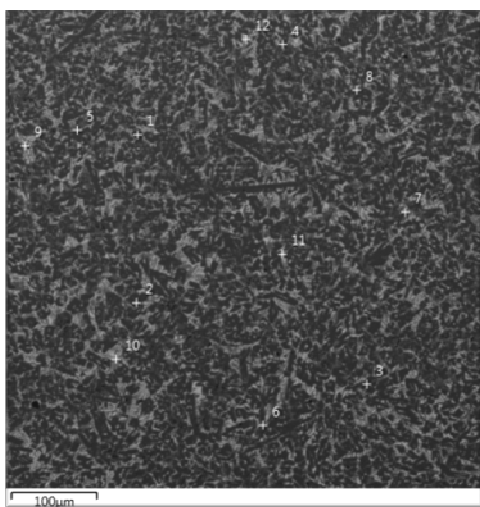
Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)



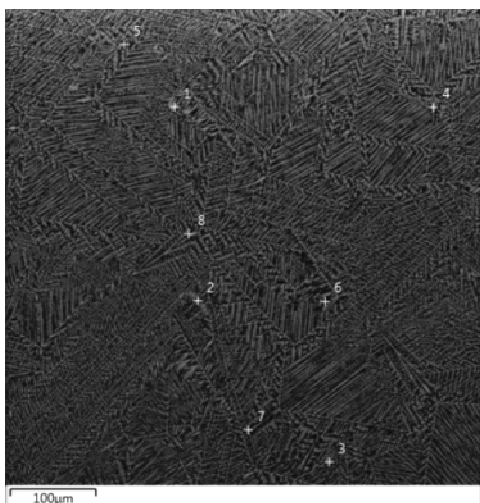
fazy	Zr	Fe	Bi
jasno szara (kryształ)	61,4	13,2	25,4
szara	56,6	25,2	18,1



fazy	Zr	Fe	Bi
szara	62,4	16,5	21,1
czarna	36,4	63,0	0,6

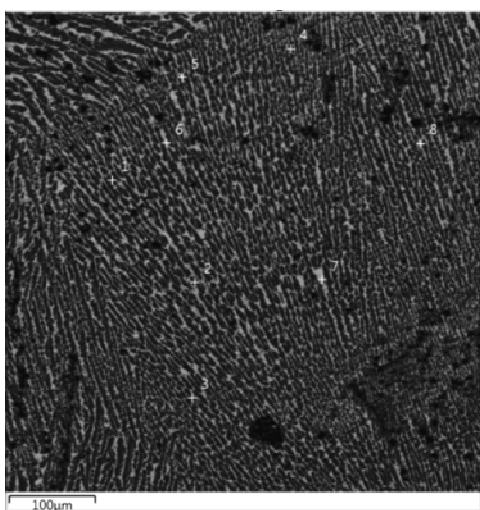


fazy	Zr	Fe	Bi
szara	58,1	25,3	16,6
czarna	36,8	63,2	0,1



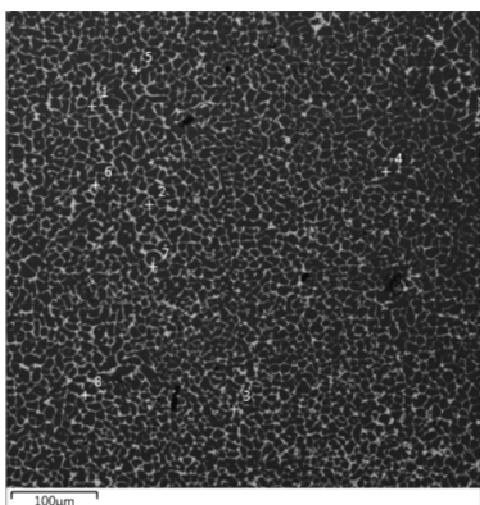
$Zr_{60}Fe_{30}Bi_{10}$

fazy	Zr	Fe	Bi
szara	59,1	24,0	16,9
czarna	39,4	60,0	0,6



$Zr_{30}Fe_{10}Bi_{60}$

fazy	Zr	Fe	Bi
szara	0	0	100
czarna	43,9	10,9	45,2



$Zr_{40}Fe_{50}Bi_{10}$

fazy	Zr	Fe	Bi
szara	59,5	17,5	23,0
czarna	34,8	64,6	0,6

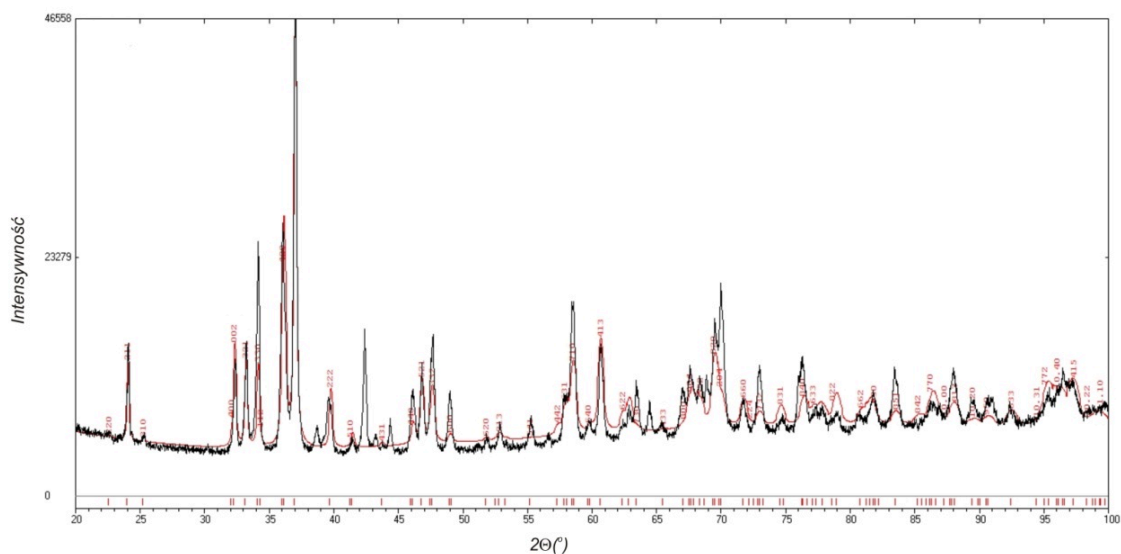
W układzie Zr-Fe-Bi potwierdzono istnienie 7 związków dwuskładnikowych: $ZrBi_2$, $ZrBi$, Zr_3Bi_2 (Zr_5Bi_3), Zr_2Bi , Zr_3Bi , $ZrFe_2$ oraz Zr_3Fe [29-33, 82-91, 94, 97-100]. Zaobserwowano tworzenie się stałych roztworów: $ZrFe_{2-x}Bi_x$ o zawartości 4,7%at. Bi na bazie związku $ZrFe_2$; $Zr_3Fe_{1-x}Bi_x$ o zawartości 12,5%at. Bi na bazie związku Zr_3Fe ; $Zr_3Bi_{1-x}Fe_x$ o zawartości 9,4%at. Fe na bazie związku Zr_3Bi ; $Zr_{1-x}Bi_{1-y}Fe_{x+y}$ o zawartości 4,0%at. Fe na bazie związku $ZrBi$. W pozostałych związkach dwuskładnikowych obserwujemy nieznaczne rozpuszczanie trzeciego składnika. Zauważono powstanie nowych związków trójskładnikowych: Zr_6FeBi_2 , Zr_5Fe_2Bi , Zr_2Fe_3Bi . W celu potwierdzenia otrzymanych faz przeprowadzono badania analizy fazowej metodą rentgenowską. Wyniki badań zamieszczono w rozdziale 4.2.3.

4.2.3. *Analiza rentgenowska fazowa związków układu trójskładnikowego Zr-Fe-Bi*

Dla wszystkich próbek układu Zr-Fe-Bi zostały przeprowadzone pomiary rentgenowskiej analizy proszkowej zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 3.1.2.5.

Na podstawie uzyskanych wyników dyfrakcji rentgenowskiej proszku potwierdzono istnienie związku Zr_6FeBi_2 (τ_1) [108], a szczegóły eksperymentalne i dane strukturalne opisano w rozdziale 1.3.3. Ujawniono powstanie dwóch nowych związków Zr_5Fe_2Bi (τ_2) i Zr_2Fe_3Bi (τ_3). Dla fazy Zr_5Fe_2Bi , ze względu na niską jakość dyfraktogramu, struktura nie została udokładniona metodą Rietvelda. Stałe sieciowe udokładniono wykorzystując program PowderCell (PCW) [201]. Na Rys. 56 przedstawiono dyfraktogram związku Zr_5Fe_2Bi , natomiast dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne zebrano w Tabeli 27, a współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych przedstawiono w Tabeli 28.

Związek Zr_5Fe_2Bi krystalizuje w układzie tetragonalnym w grupie przestrzennej $I4/mcm$, w typie struktury W_5Si_3 . W rozdziałach 1.3.3.i 1.3.5 niniejszej pracy opisano struktury podobne $Zr_5Mn_{0,5}Bi_{2,5}$ [109], $Zr_5Fe_{0,44}Sb_{2,56}$ [125] oraz $Zr_5Fe_{0,45}Sb_{2,55}$ [132] o tetragonalnym typie struktury W_5Si_3 .



Rys. 56. Dyfraktogram zmierzony (punkty) i wygenerowany (linie) z zaznaczonymi refleksami pochodzącymi od fazy Zr_5Fe_2Bi

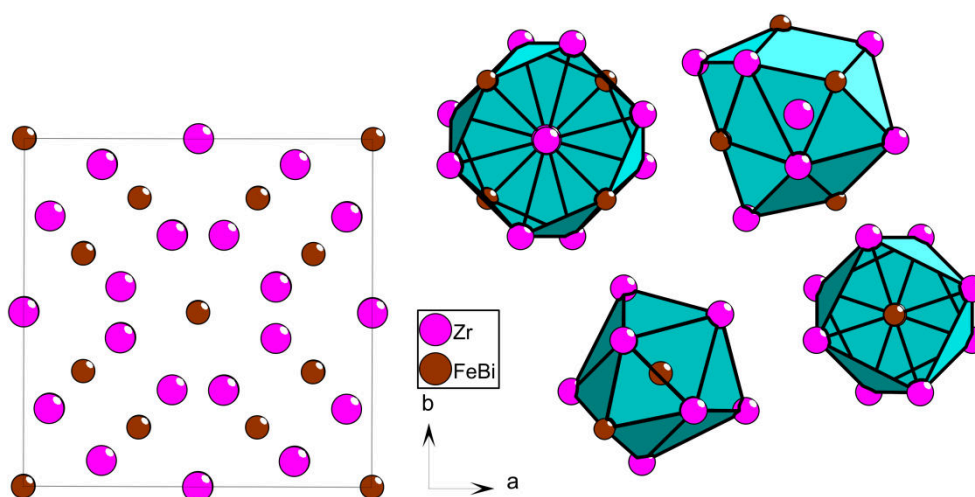
Tabela 27. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku Zr_5Fe_2Bi

Wzór empiryczny	Zr_5Fe_2Bi	
Typ struktury	W_5Si_3	
Zakres kąta 2θ (°)	20,00 - 100,00	
Krok (°)	0,02	
Dyfraktometr	Rigaku MiniFlex	
Promieniowanie	Cu K_{α} , $\lambda = 1.540593(\text{\AA})$	
Masa molowa ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	776,79	
Układ krystalograficzny	tetragonalny	
Grupa przestrzenna	$I4/mcm$ (Nr 140)	
Symbol Pearsona, Z	$tI32, 4$	
Parametry komórki:	a (Å)	c (Å)
	11,2740	5,6290
V (Å ³)	715,46	
Gęstość szacunkowa D_x ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	7,211	

Tabela 28. Ułamkowe współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych (\AA^2) związku $\text{Zr}_5\text{Fe}_2\text{Bi}$

Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B_{iso}^*	obsadzenie
Bi1	8h	$m.2m$	0,1700	0,6700	0	0,77	0,34
Fe1	8h	$m.2m$	0,1700	0,6700	0	0,77	0,66
Zr1	16k	$m..$	0,0740	0,2230	0	0,77	1
Bi2	4a	422	0	0	1/4	0,77	0,34
Fe2	4a	422	0	0	1/4	0,77	0,66
Zr2	4b	$-42m$	0	1/2	1/4	0,77	1

* współrzędnych oraz izotropowych parametrów drgań termicznych nie udokładniono

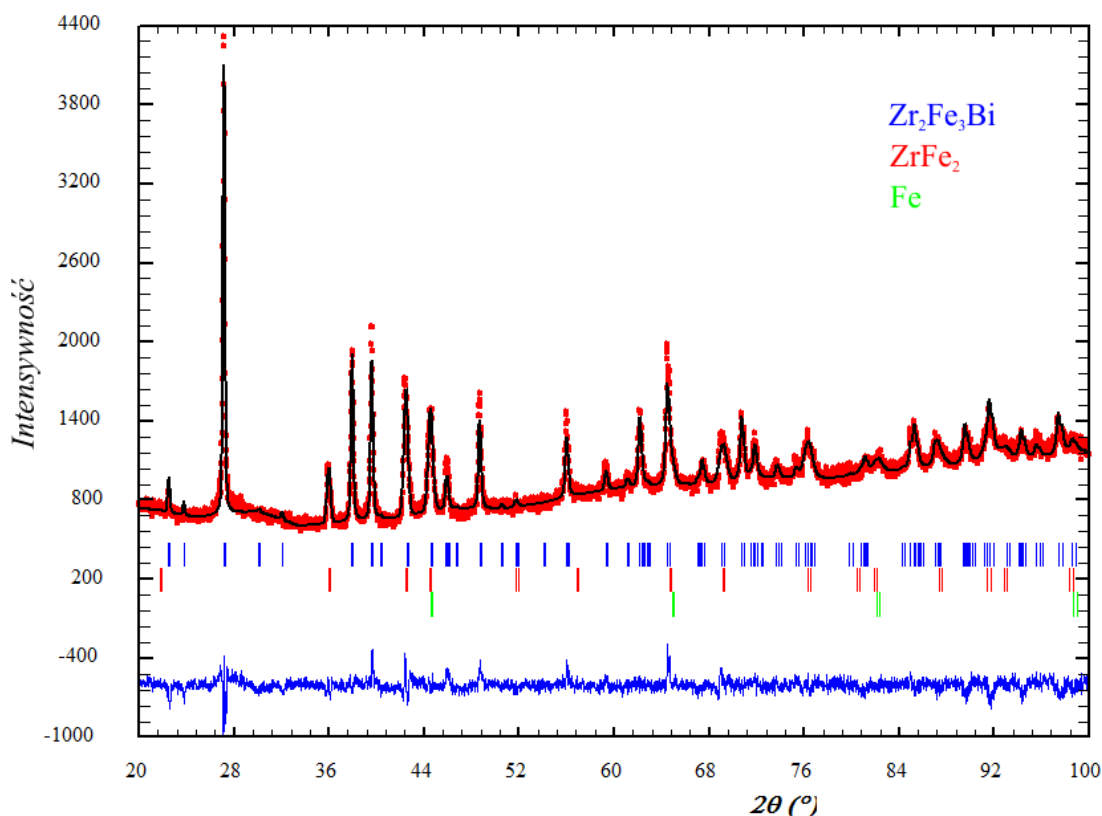


Rys. 57. Komórka elementarna związku $\text{Zr}_5\text{Fe}_2\text{Bi}$ i wielościany koordynacyjne atomów

Na Rys. 57 przedstawiono rzut komórki elementarnej i wielościanów koordynacyjnych atomów. Wielościan koordynacyjny atomu Zr1 ma kształt wielościanu Franka - Kaspera z liczbą koordynacyjną równą 15. Strefa koordynacyjna Zr2 ma kształt antypryzmatu heksagonalnego centrowanego na podstawach, liczba koordynacyjna 14. Identyczna strefa koordynacyjna atomu cyrkonu występuje w związku $\text{Zr}_5\text{Mn}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}$ [109]. Wielościan atomu Fe1/Bi1 to ikosaedr zdeformowany

z liczbą koordynacyjną równą 12. Atom Fe₂/Bi₂ jest zamknięty w antypryzmat tetragonalny centrowany na podstawach, liczba koordynacyjna 10.

Wyniki badań rentgenowskich dla związku Zr₂Fe₃Bi przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.1.2.6. Badana próbka była trzyczasowa w 57,18% związku Zr₂Fe₃Bi, 26,64% ZrFe₂ a 16,18% Fe (Rys. 58).



Rys. 58. Dyfraktogram zmierzony (punkty) i wygenerowany (linie) z zaznaczonymi refleksami pochodzącymi od fazy Zr₂Fe₃Bi, ZrFe₂ i Fe oraz krzywa różnicowa dla danych eksperymentalnych i wygenerowanych na podstawie udokładnionych parametrów faz

Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku Zr₂Fe₃Bi zebrano w Tabeli 29, natomiast w Tabeli 30 przedstawiono współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych.

Tabela 29. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku Zr_2Fe_3Bi

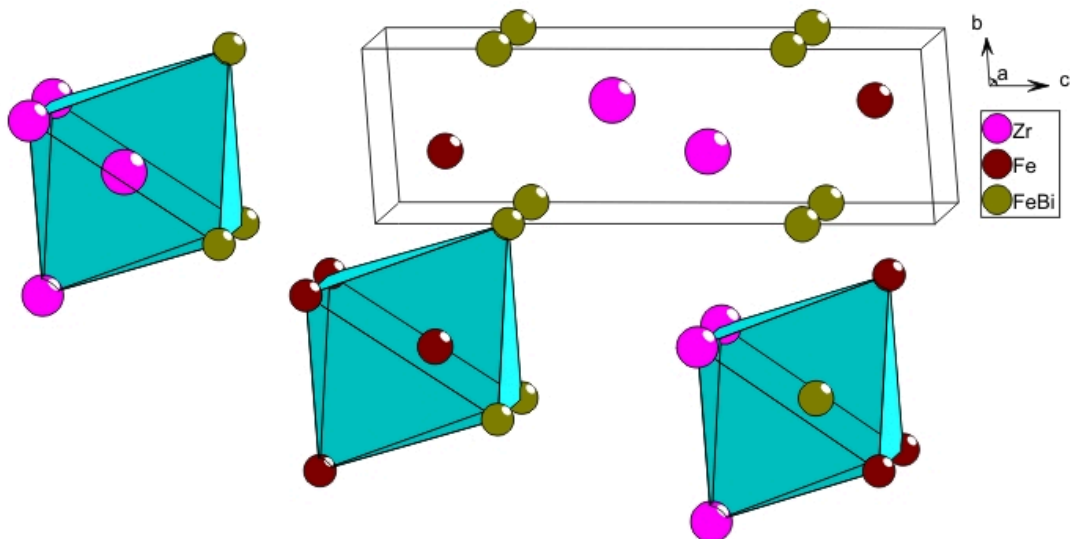
Wzór empiryczny	Zr_2Fe_3Bi			
Typ struktury	CeSiI			
Zakres kąta 2θ (°); liczba punktów	20,00 - 100,00; 4001			
Krok (°)	0,02			
Dyfraktometr	Rigaku MiniFlex			
Promieniowanie	Cu K_{α} , $\lambda = 1.540593(\text{Å})$			
Masa molowa ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	558,97			
Układ krystalograficzny	trygonalny			
Grupa przestrzenna	$P\bar{3}m1$ (Nr 164)			
Symbol Pearsona, Z	$hP6$, 1			
Parametry komórki:	a (Å)		c (Å)	
	4,5484(1)		11,8645(4)	
V (Å ³)	212,57			
Gęstość szacunkowa D_x ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4,366			
Wskaźnik rozbieżności:	R_F	R_B	R_P	R_{wp}
	11,2	9,51	3,27	4,32
χ^2	1,79			

Tabela 30. Ułamkowe współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych (Å²) związku Zr_2Fe_3Bi

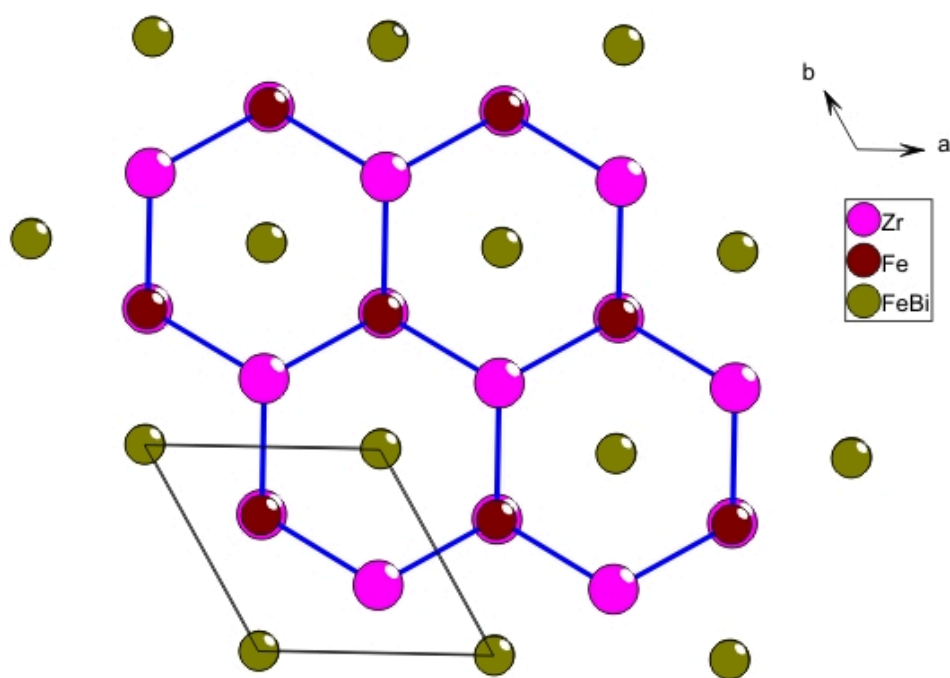
Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	obsadzenie
Bi	2c	3m.	0	0	0,2366(9)	2,0(4)	0,5
Fe2	2c	3m.	0	0	0,2366(9)	2,0(4)	0,5
Fe1	2d	3m.	1/3	2/3	0,8959(29)	1,1(1)	1
Zr	2d	3m.	1/3	2/3	0,4259(10)	1,1(1)	1

Związek Zr_2Fe_3Bi krystalizuje w układzie trygonalnym w grupie przestrzennej $P\bar{3}m1$ i jest izostrukturalny z Zr_2Cu_3Bi , który należy do typu strukturalnego CeSiI. Nie posiada on odpowiednika w strukturach z układów podobnych. Rzut komórki elementarnej i wielościanów koordynacyjnych atomów przedstawiono na Rys. 59.

Dla związku Zr_2Fe_3Bi wielościany koordynacyjne to oktaedry identyczne dla każdego z atomów, a liczba koordynacyjna wynosi 6. Na Rys. 60 przedstawiono rozmieszczenie atomów Cu i Bi w trójwymiarowej siatce 6_3 złożonej z atomów Zr.



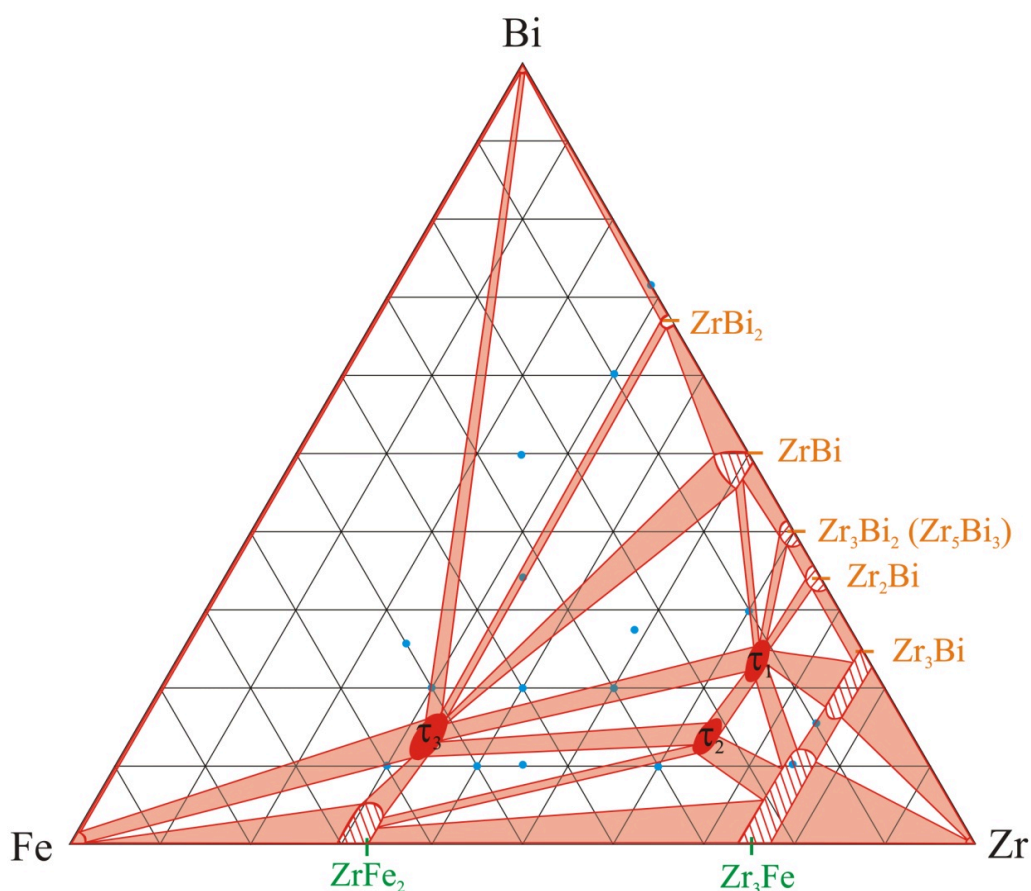
Rys. 59. Komórka elementarna związku Zr_2Fe_3Bi i wielościany koordynacyjne atomów



Rys. 60. Rozmieszczenie atomów Cu i Bi w trójwymiarowej siatce złożonej z atomów Zr związku Zr_2Fe_3Bi

4.2.4. Przekrój izotermiczny diagramu fazowego układu Zr-Fe-Bi

Wykorzystując wyniki badań skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) skonstruowano przekrój izotermiczny układu równowagi fazowej Zr-Fe-Bi. Na podstawie wyżej wymienionych badań ustalono obszar istnienia sześciu faz: τ_1 – Zr_6FeBi_2 , τ_2 – Zr_5Fe_2Bi , τ_3 – Zr_2Fe_3Bi oraz wyznaczono równowagi fazowe pomiędzy nimi. Potwierdzono istnienie fazy Zr_6FeBi_2 opisanej wcześniej w pracy Melnyk i in. [108].



Rys. 61. Przekrój izotermiczny diagramu fazowego Zr-Fe-Bi w 400⁰C

W układach powiązanych obserwuje się istnienie faz Zr_6FeSb_2 [125] oraz Zr_6FeSn_2 [129, 130]. Określono zakres występowania roztworów stałych na bazie związków dwuskładnikowych. $ZrFe_{2-x}Bi_x$ o zawartości 4,7%at. Bi na bazie związku $ZrFe_2$; $Zr_3Fe_{1-x}Bi_x$ o zawartości 12,5%at. Bi na bazie związku Zr_3Fe ; $Zr_3Bi_{1-x}Fe_x$ o zawartości 9,4%at. Fe na bazie związku Zr_3Bi ; $Zr_{1-x}Bi_{1-y}Fe_{x+y}$ o zawartości 4,0%at. Fe na bazie

związku ZrBi. W powiązanych układach Zr–Fe–M (M = Sn, Sb) [125, 129, 130] obserwujemy tworzenie roztworów stałych na bazie ZrFe₂.

4.3. Charakterystyka stopów układu Zr₂T (T = Fe, Co, Ni, Cu), Zr₂T_{1-y}M_y i Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y (M = Al, Sn, Bi)

4.3.1. Synteza stopów układu Zr₂T (T = Fe, Co, Ni, Cu), Zr₂T_{1-y}M_y i Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y (M = Al, Sn, Bi)

W układzie Zr₂T (T = Fe, Co, Ni, Cu), Zr₂T_{1-y}M_y i Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y (M = Al, Sn, Bi) zsyntezowano 20 próbek zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 3.1.2.1 Synteza. W Tabeli 31 przedstawiono składy zsyntezowanych stopów.

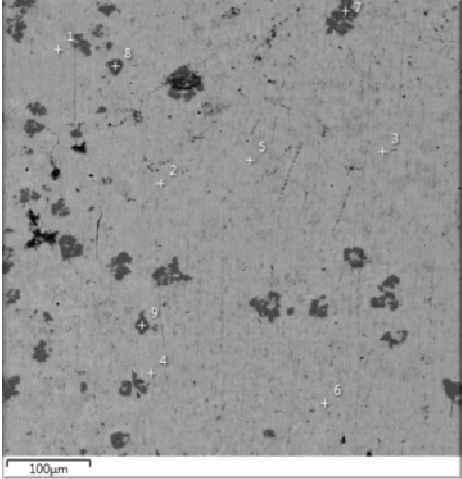
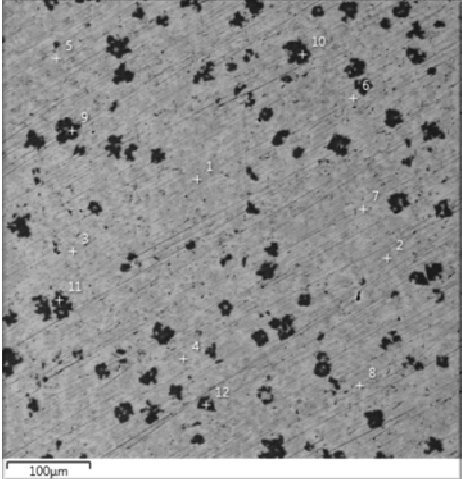
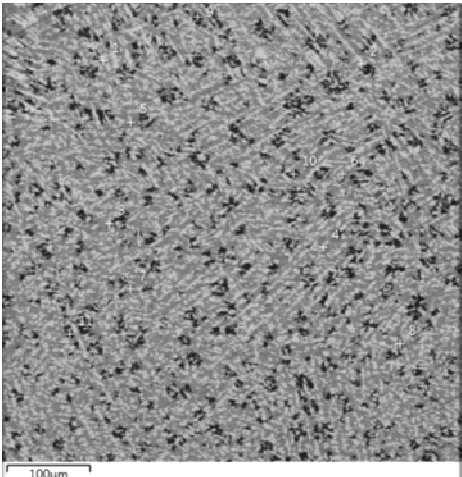
Tabela 31. Skład zsyntezowanych stopów układu Zr₂T (T = Fe, Co, Ni, Cu), Zr₂T_{1-y}M_y i Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y (M = Al, Sn, Bi)

Zr _{66,66} Fe _{33,34}	Zr _{66,66} Co _{33,34}	Zr _{66,66} Ni _{33,34}	Zr _{66,66} Cu _{33,34}
Zr _{66,67} Fe _{26,67} Al _{6,66}	Zr _{66,67} Co _{26,67} Al _{6,66}	Zr _{66,67} Ni _{26,67} Al _{6,66}	Zr _{66,67} Cu _{26,67} Al _{6,66}
Zr _{66,67} Fe _{26,67} Sn _{6,66}	Zr _{66,67} Co _{26,67} Sn _{6,66}	Zr _{66,67} Ni _{26,67} Sn _{6,66}	Zr _{66,67} Cu _{26,67} Sn _{6,66}
Zr _{66,67} Fe _{26,67} Bi _{6,66}	Zr _{66,67} Co _{26,67} Bi _{6,66}	Zr _{66,67} Ni _{26,67} Bi _{6,66}	Zr _{66,67} Cu _{26,67} Bi _{6,66}
Zr ₅₀ Mg _{16,67} Ni _{16,67} Sn _{16,66}		Zr ₅₀ Mg _{16,67} Cu _{16,67} Sn _{16,66}	
Zr ₅₀ Mg _{16,67} Ni _{16,67} Al _{16,66}		Zr ₅₀ Mg _{16,67} Cu _{16,67} Al _{16,66}	

4.3.2. Analiza mikroskopowa SEM z mikroanalizą rentgenowską EDS związków układu Zr₂T (T = Fe, Co, Ni, Cu), Zr₂T_{1-y}M_y i Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y (M = Al, Sn, Bi)

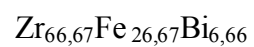
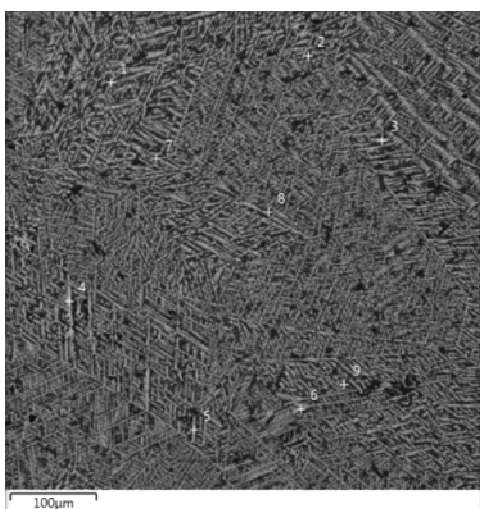
W celu określenia składu jakościowego i ilościowego ujawnionych faz, wykonano analizę wszystkich syntezowanych próbek układu badanego, przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z analizą EDS zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.1.2.2. Wyniki badań zostały przedstawione w Tabeli 32.

Tabela 32. Obrazy mikroskopowe i wyniki analizy EDS stopów układu Zr_2T ($T = Fe, Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)

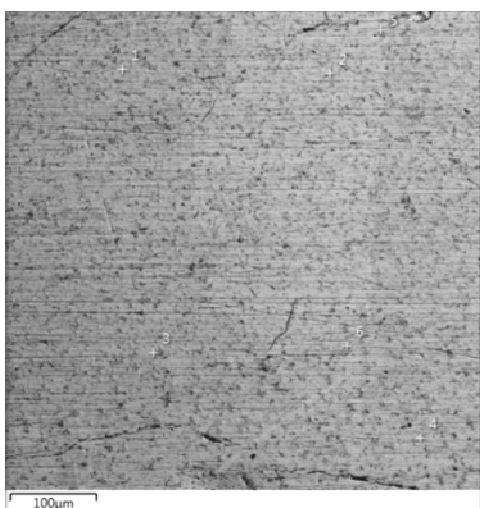
Obrazy mikroskopowe	Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)																	
	$Zr_{66,66}Fe_{33,34}$																	
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>fazy</th> <th>Zr</th> <th>Fe</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>jasna</td> <td>68,6</td> <td>31,4</td> </tr> <tr> <td>ciemna</td> <td>74,7</td> <td>25,3</td> </tr> </tbody> </table>	fazy	Zr	Fe	jasna	68,6	31,4	ciemna	74,7	25,3								
fazy	Zr	Fe																
jasna	68,6	31,4																
ciemna	74,7	25,3																
	$Zr_{66,67}Fe_{26,67}Al_{6,66}$																	
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>fazy</th> <th>Zr</th> <th>Fe</th> <th>Al</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>jasny szary</td> <td>70,7</td> <td>13,7</td> <td>15,6</td> </tr> <tr> <td>ciemny szary</td> <td>72,6</td> <td>23,2</td> <td>4,2</td> </tr> <tr> <td>czarna</td> <td>36,9</td> <td>52,9</td> <td>10,2</td> </tr> </tbody> </table>	fazy	Zr	Fe	Al	jasny szary	70,7	13,7	15,6	ciemny szary	72,6	23,2	4,2	czarna	36,9	52,9	10,2	
fazy	Zr	Fe	Al															
jasny szary	70,7	13,7	15,6															
ciemny szary	72,6	23,2	4,2															
czarna	36,9	52,9	10,2															
	$Zr_{66,67}Fe_{26,67}Sn_{6,66}$																	
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>fazy</th> <th>Zr</th> <th>Fe</th> <th>Sn</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>jasny szary</td> <td>69,6</td> <td>12,5</td> <td>17,9</td> </tr> <tr> <td>ciemny szary</td> <td>76,6</td> <td>23,2</td> <td>0,2</td> </tr> <tr> <td>czarna</td> <td>37,9</td> <td>61,8</td> <td>0,3</td> </tr> </tbody> </table>	fazy	Zr	Fe	Sn	jasny szary	69,6	12,5	17,9	ciemny szary	76,6	23,2	0,2	czarna	37,9	61,8	0,3	
fazy	Zr	Fe	Sn															
jasny szary	69,6	12,5	17,9															
ciemny szary	76,6	23,2	0,2															
czarna	37,9	61,8	0,3															

Obrazy mikroskopowe

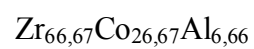
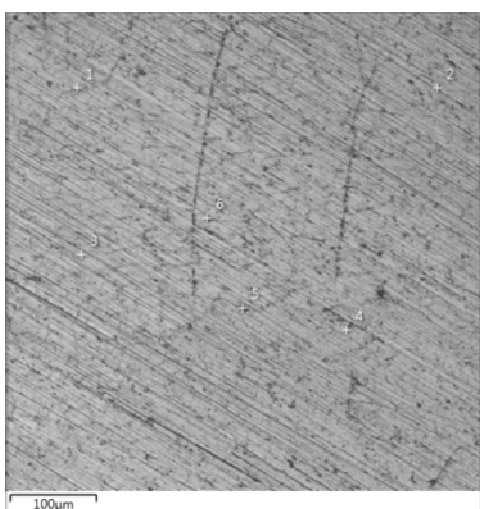
Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)



fazy	Zr	Fe	Bi
jasny szary	66,6	18,3	15,1
ciemny szary	69,1	30,2	0,7



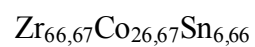
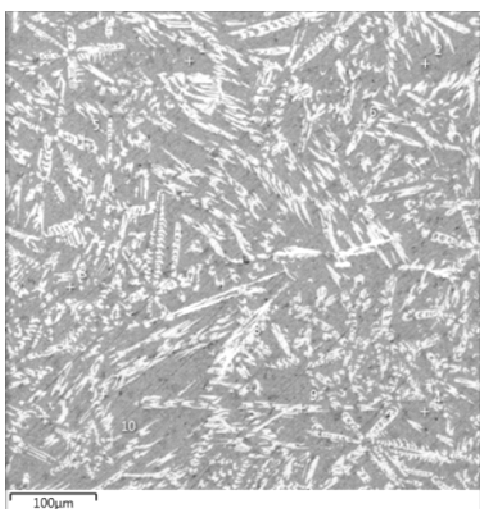
fazy	Zr	Co
szary	69,9	30,1



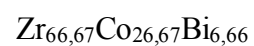
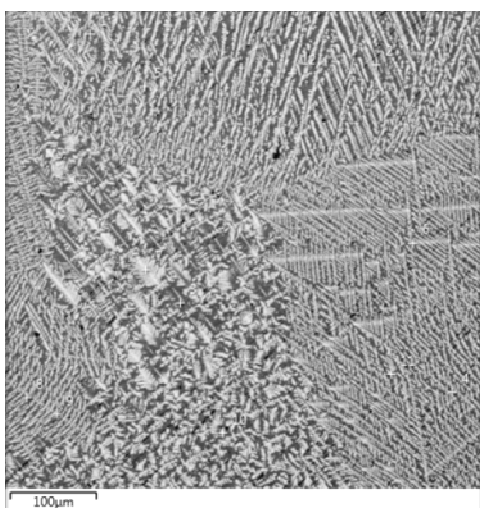
fazy	Zr	Co	Al
szary	67,9	25,6	6,5

Obrazy mikroskopowe

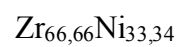
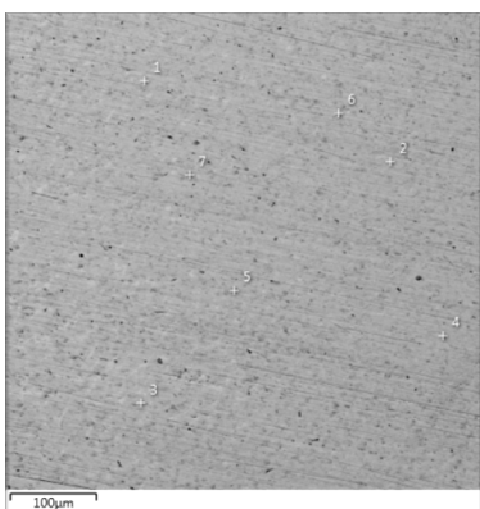
Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)



fazy	Zr	Co	Sn
jasny szary	68,5	12,0	19,5
ciemny szary	69,6	29,0	1,4



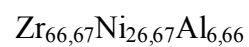
fazy	Zr	Co	Bi
jasny szary	68,2	13,4	18,4
ciemny szary	76,2	23,8	0



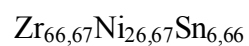
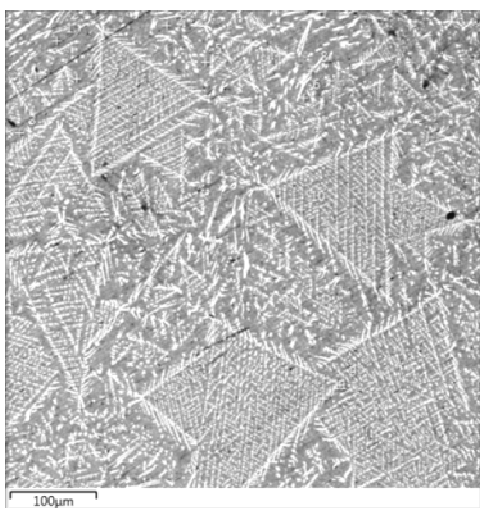
fazy	Zr	Ni
szary	69,8	30,2

Obrazy mikroskopowe

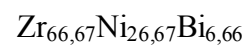
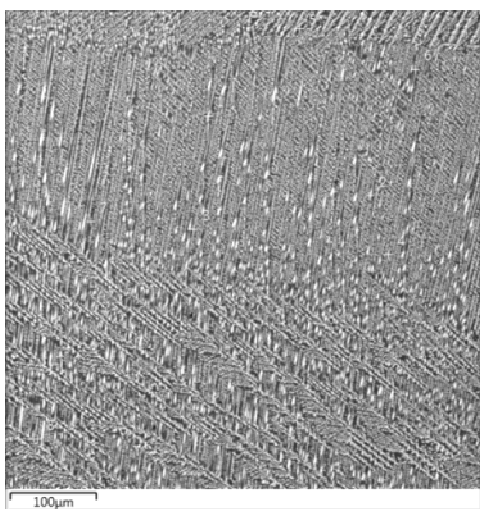
Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)



fazy	Zr	Ni	Al
szary	68,8	23,8	7,4



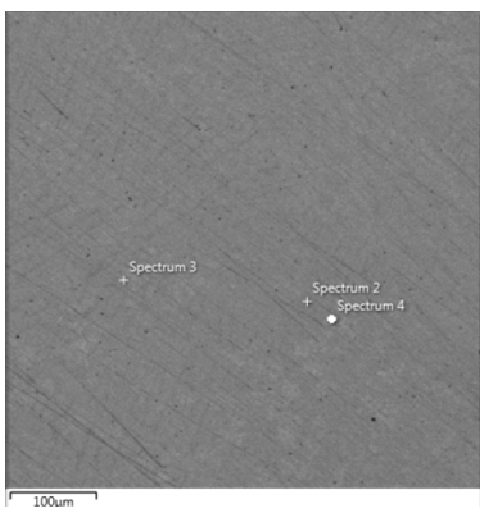
fazy	Zr	Ni	Sn
jasny szary	63,5	12,1	24,4
ciemny szary	67,7	31,6	0,7



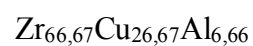
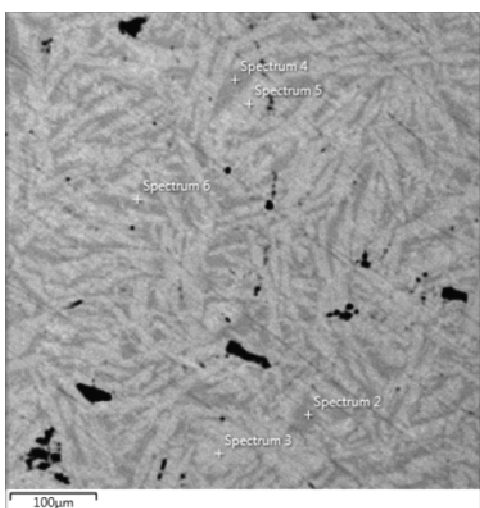
fazy	Zr	Ni	Bi
jasny szary	67,8	15,2	17,0
ciemny szary	69,9	30	0,1

Obrazy mikroskopowe

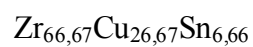
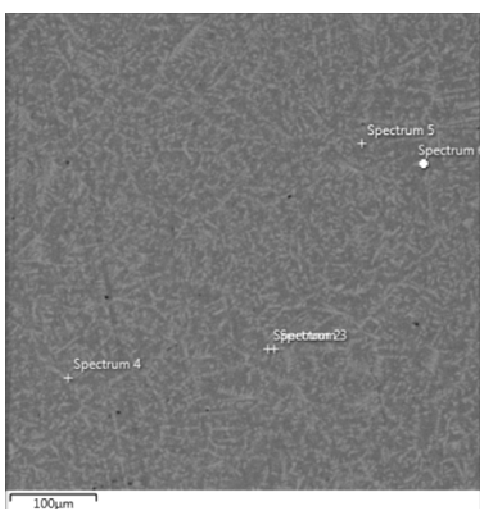
Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)



fazy	Zr	Cu
szary	67,9	32,1



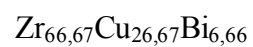
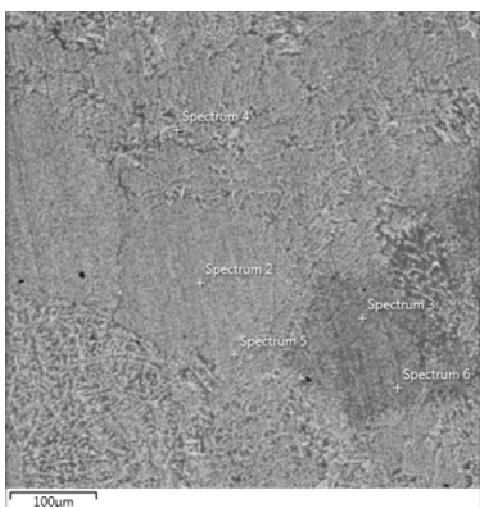
fazy	Zr	Cu	Al
jasny szary	69,7	22,9	7,4
ciemny szary	63,1	23,4	13,5



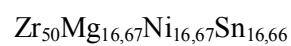
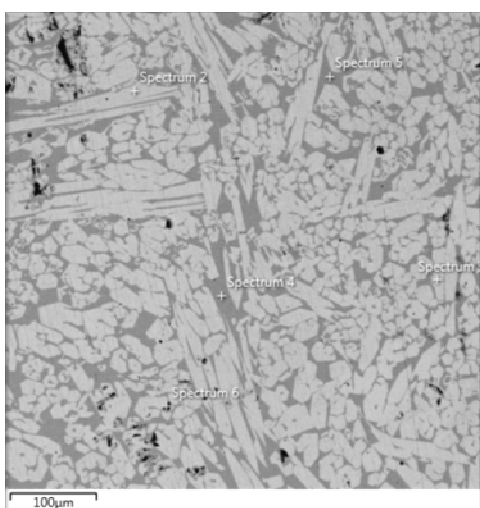
fazy	Zr	Cu	Sn
jasny szary	69,9	22,7	7,4
ciemny szary	62,1	21,4	16,5

Obrazy mikroskopowe

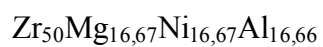
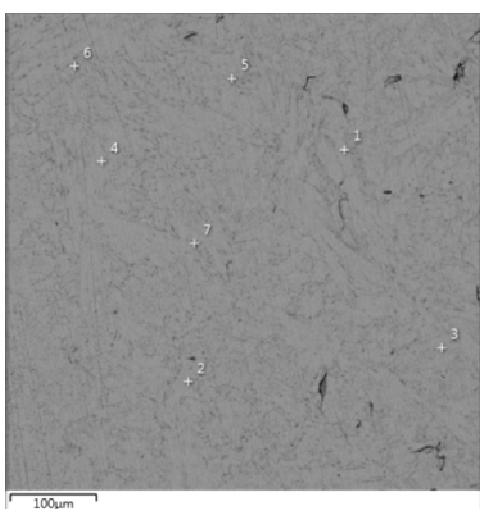
Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)



fazy	Zr	Cu	Bi
jasny szary	68,7	24,3	7,0
ciemny szary	67,5	30,0	2,5



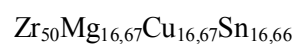
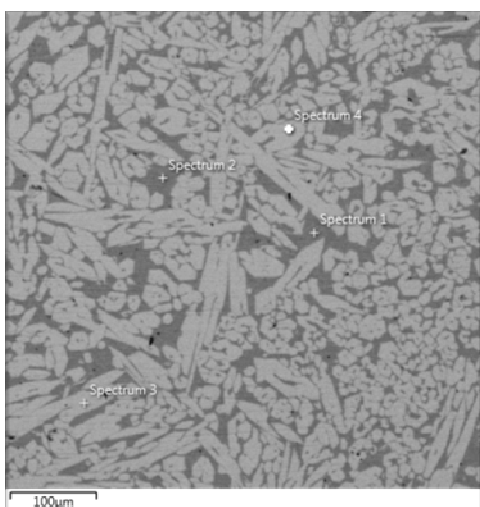
fazy	Zr	Mg	Ni	Sn
jasny szary	59,7	0,1	5,2	35,0
ciemny szary	64,5	0,6	32,7	2,2



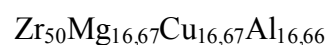
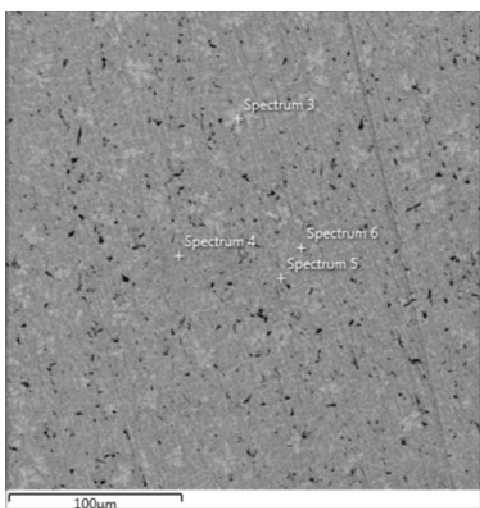
fazy	Zr	Mg	Ni	Al
szary	60,1	0,7	22,1	17,2

Obrazy mikroskopowe

Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)



fazy	Zr	Mg	Cu	Sn
jasny szary	58,7	0,3	7,8	33,2
ciemny szary	65,1	0,7	32,9	1,4



fazy	Zr	Mg	Cu	Al
szary	63,6	0,4	25,3	10,7

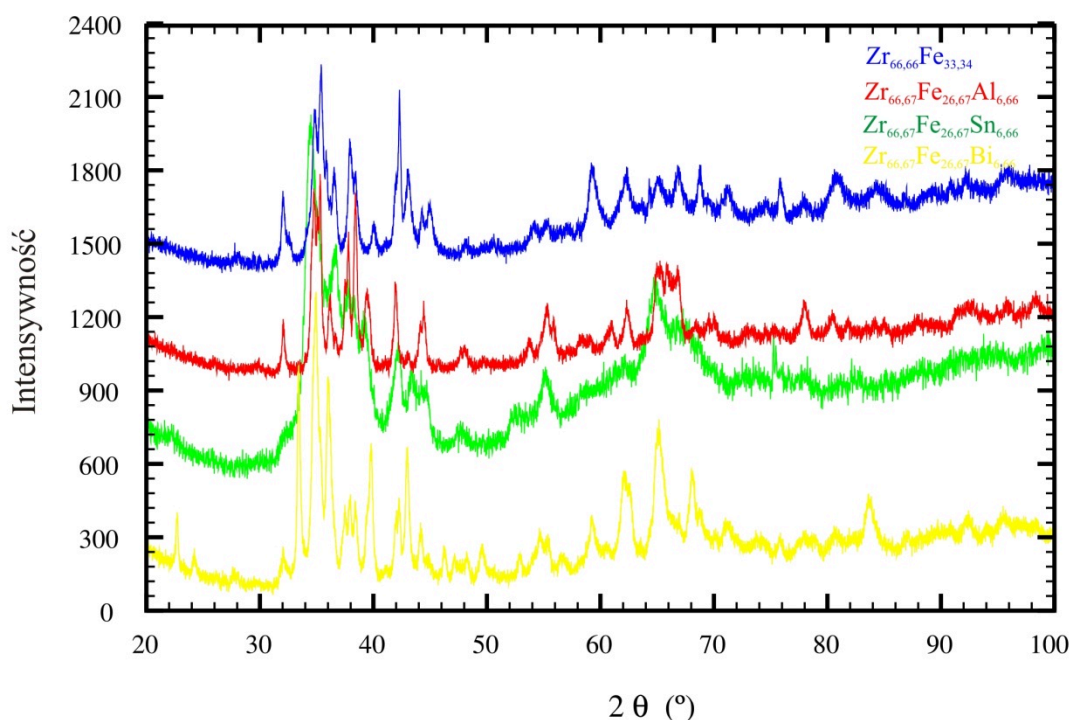
W próbce $\text{Zr}_{66,66}\text{Fe}_{33,34}$ zaobserwowano tworzenie się dwóch faz Zr_2Fe [84, 95, 96] i Zr_3Fe [82-91]. Próbka $\text{Zr}_{66,67}\text{Fe}_{26,67}\text{Al}_{6,66}$ i $\text{Zr}_{66,67}\text{Fe}_{26,67}\text{Sn}_{6,66}$ jest trójfazowa, natomiast $\text{Zr}_{66,67}\text{Fe}_{26,67}\text{Bi}_{6,66}$ dwufazowa. W żadnej z nich nie otrzymano oczekiwanego podstawienia atomu żelaza pierwiastkami p-elektronowymi. W kolejnym badanym układzie $\text{Zr}_2\text{Co}_{1-y}\text{M}_y$ ($M = \text{Al}, \text{Sn}, \text{Bi}$), otrzymano fazę Zr_2Co [202, 203] oraz $\text{Zr}_2\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}$. Próbka $\text{Zr}_{66,67}\text{Co}_{26,67}\text{Sn}_{6,66}$ oraz $\text{Zr}_{66,67}\text{Co}_{26,67}\text{Bi}_{6,66}$ jest dwufazowa i zaobserwowano tworzenie się następujących faz: Zr_6CoSn_2 [133], stałego roztworu $\text{Zr}_2\text{Co}_{1-x}\text{Sn}_x$ o zawartości 1,4%Sn na bazie Zr_2Co , Zr_6CoBi_2 [108], oraz Zr_3Bi [29]. Dla układu $\text{Zr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y$ ($M = \text{Al}, \text{Sn}, \text{Bi}$) zaobserwowano tworzenie się fazy Zr_2Ni oraz $\text{Zr}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,2}$. W próbkach $\text{Zr}_{66,67}\text{Ni}_{26,67}\text{Sn}_{6,66}$ oraz $\text{Zr}_{66,67}\text{Ni}_{26,67}\text{Bi}_{6,66}$, które są

dwufazowe obserwuje się powstanie Zr_6NiSn_2 [133], stałego roztworu $Zr_2Ni_{1-x}Sn_x$ o zawartości 0,7%Sn na bazie Zr_2Ni [204, 205]. W kolejnym badanym układzie $Zr_2Cu_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$), zaobserwowano tworzenie się faz: Zr_2Cu [41, 62], $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$, $Zr_2Cu_{0,8}Sn_{0,2}$ i $Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$. W ostatnim badanym układzie $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($T = Ni, Cu, M = Al, Sn$) próbki $Zr_{50}Mg_{16,67}Ni_{16,67}Al_{16,66}$, $Zr_{50}Mg_{16,67}Cu_{16,67}Al_{16,66}$ są jednofazowe i obserwuje się tworzenie fazy $Zr_{6-x}Mg_xCu(Ni)_{1+y}Al_{2-y}$. Natomiast dla próbek $Zr_{50}Mg_{16,67}Ni_{16,67}Sn_{16,66}$, $Zr_{50}Mg_{16,67}Cu_{16,67}Sn_{16,66}$, które są dwufazowe, główna faza to $Zr_{5-x}Mg_xCu(Ni)Sn_3$. W celu potwierdzenia otrzymanych faz przeprowadzono badania analizy fazowej metodą rentgenowską. Wyniki badań zamieszczono w rozdziale 4.3.3.

4.3.3. Analiza fazowa i strukturalna związków układu Zr_2T ($T = Fe, Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)

Dla wszystkich próbek układu Zr_2T ($T = Fe, Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$) zostały przeprowadzone pomiary rentgenowskiej analizy proszkowej zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 3.1.2.5.

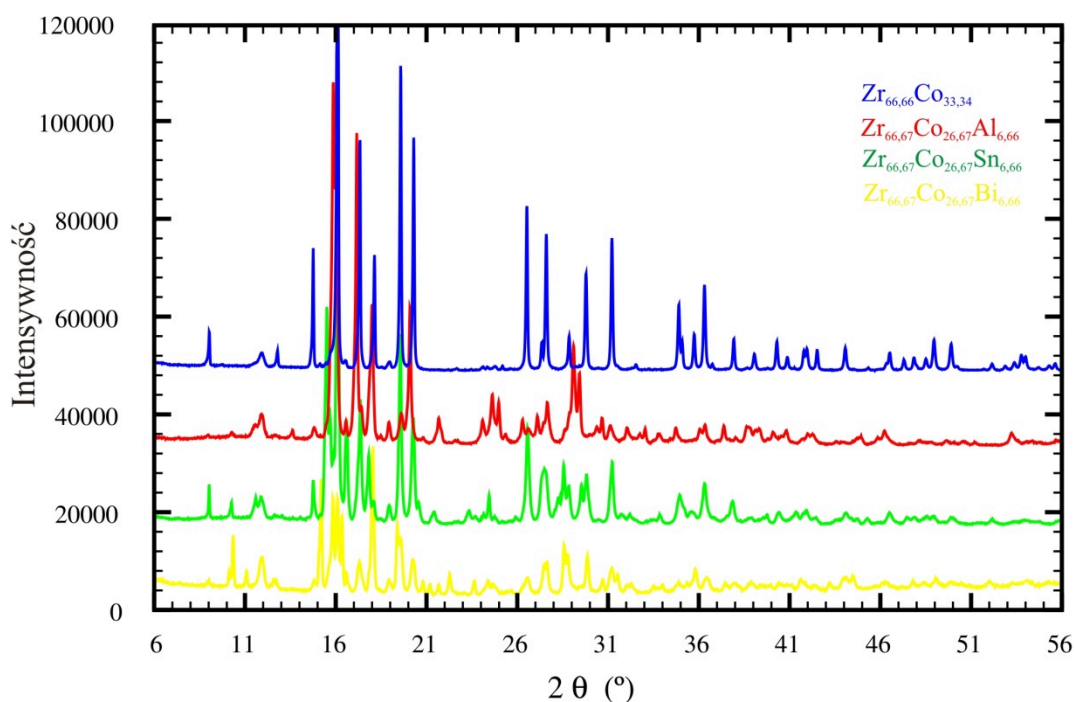
Pomiary dla stopów układu $Zr_2Fe_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$) wykonano na dyfraktometrze Rigaku MiniFlex promieniowanie $Cu K\alpha$, $\lambda = 1.540593(\text{\AA})$ w zakresie kąta $2\theta^\circ - 100^\circ$, krok 0,01.



Rys. 62. Dyfraktogramy rentgenowskie stopów układu $Zr_2Fe_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)

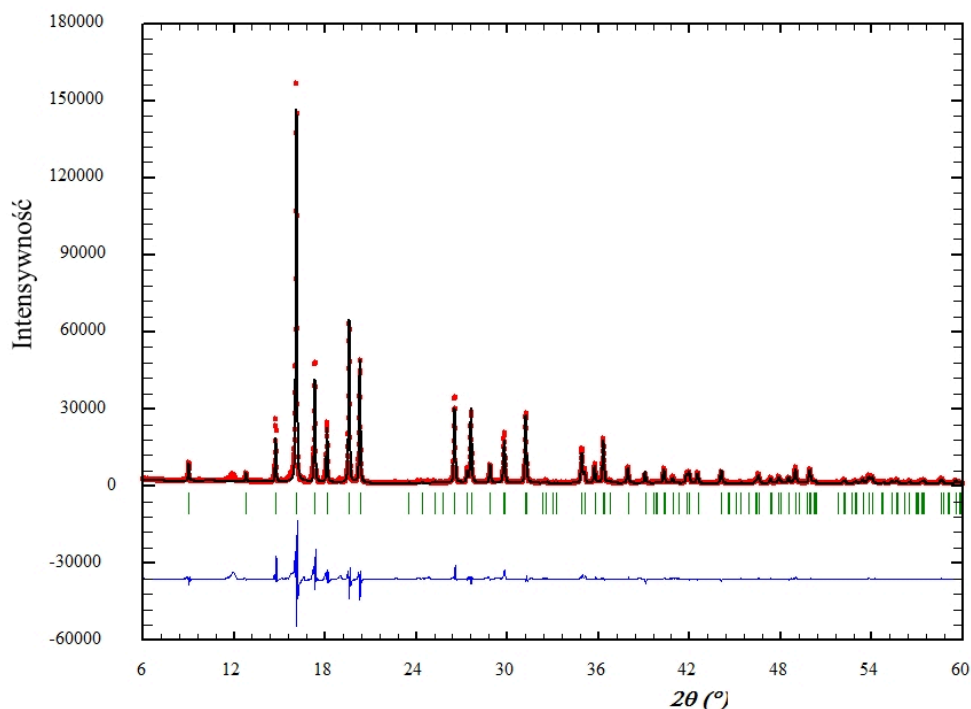
Porównanie dyfraktogramów eksperymentalnych przedstawiono na Rys. 62. Refleksy dla poszczególnych faz nie występują na tych samych kątach 2θ co potwierdza, że nie doszło do podstawienia atomu żelaza pierwiastkami p-elektronowymi. Wyniki są zgodne z otrzymanymi na podstawie badań EDS, przedstawionymi w rozdziale 4.3.2.

Pomiary rentgenowskiej analizy fazowej dla stopów układu $Zr_2Co_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$) wykonano na dyfraktohemrze STOE STADI P promieniowanie $Mo K_{\alpha}$, $\lambda = 0,70930$ (Å) w zakresie kąta $6,00^{\circ} - 61,92^{\circ}$, krok $0,015$. Porównanie dyfraktogramów eksperymentalnych przedstawiono na Rys. 63. Część refleksów poszczególnych faz występuje na tych samych kątach 2θ , dlatego też podjęto próbę i poddano wyniki dyfrakcji rentgenowskiej analizie Rietvelda przy użyciu programu FullProf.



Rys. 63. Dyfraktogramy rentgenowskie stopów układu $Zr_2Co_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)

Potwierdzono istnienie związków Zr_2Co (Rys. 64) i $Zr_2Co_{0,8}Al_{0,2}$. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku Zr_2Co zebrano w Tabeli 33, natomiast w Tabeli 34 przedstawiono, współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych. Związek Zr_2Co krystalizuje w układzie tetragonalnym w grupie przestrzennej $I4/mcm$, w typie struktury $CuAl_2$. Po raz pierwszy pełne rozwiązanie struktury zaprezentował Bailey i Smith [206].



Rys. 64. Dyfraktogram zmierzony (punkty) i wygenerowany (linie) z zaznaczonymi refleksami i pochodzącymi od fazy Zr_2Co oraz krzywa różnicowa dla danych eksperymentalnych i wygenerowanych na podstawie udokładnionych parametrów fazy

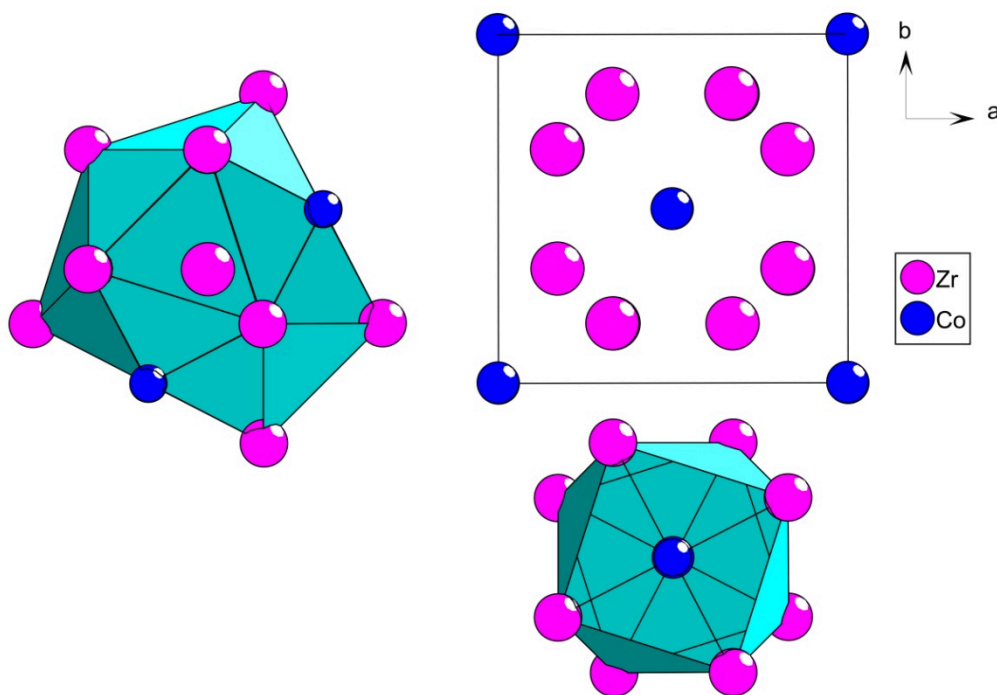
Tabela 33. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związku Zr_2Co

Wzór empiryczny	Zr_2Co			
Typ struktury	$CuAl_2$			
Zakres kąta 2θ (°); liczba punktów, Krok (°)	6,00 - 61,92 3729, 0,015			
Dyfraktometr	STOE STADI P			
Promieniowanie	$Mo K_{\alpha}$, $\lambda = 0,70930$ (Å)			
Masa molowa ($g \cdot mol^{-1}$)	241,38			
Układ krystalograficzny	tetragonalny			
Grupa przestrzenna	$I4/mcm$ (Nr 140)			
Symbol Pearsona, Z, χ^2	$tI12$, 4, 60,7			
Parametry komórki:	a (Å)	c (Å)		
	6,3600(1)	5,5181(1)		
V (Å ³) Gęstość szacunkowa D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	223,20	7,183		
Wskaźnik rozbieżności:	R_F	R_B	R_P	R_{wp}
	5,17	6,89	10,2	14,4

Tabela 34. Ułamkowe współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych (\AA^2) związku Zr_2Co

Atom	pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	obsadzenie
Zr	$8h$	$m.2m$	0,1707(2)	0,6707(2)	0	0,51	1
Co	$4a$	422	0	0	1/4	0,42	1

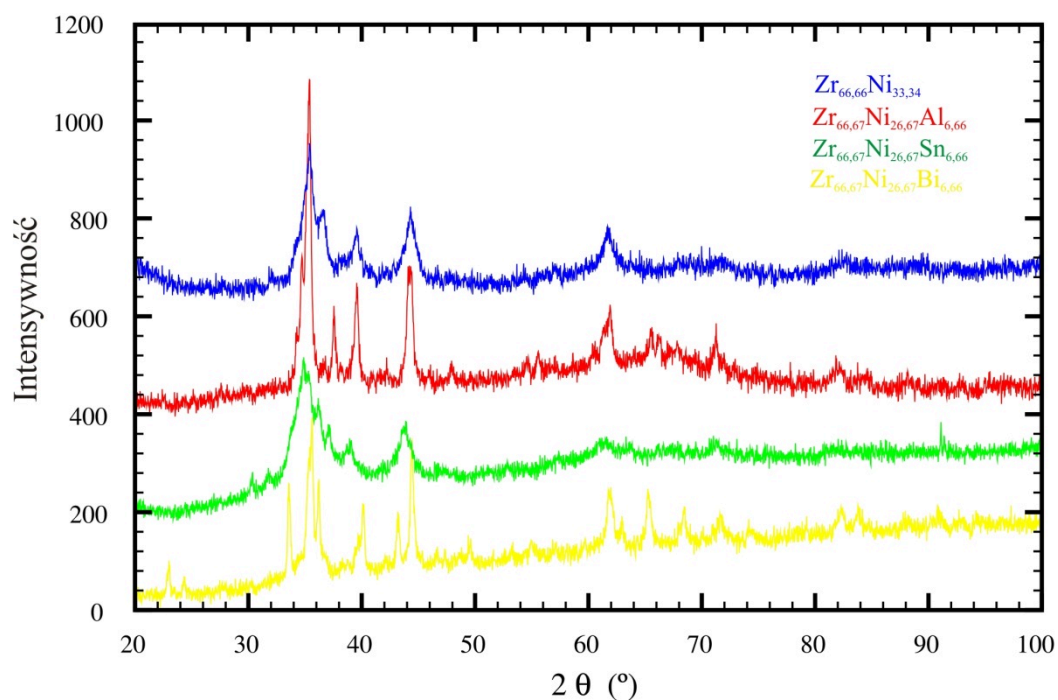
Na Rys. 65 przedstawiono rzut komórki elementarnej i wielościanów koordynacyjnych atomów. Wielościan koordynacyjny atomu Zr ma kształt wielościanu Franka - Kaspera z liczbą koordynacyjną równą 15. Strefa koordynacyjna Co ma kształt antypryzmatu tetragonalnego centrowanego na podstawach, liczba koordynacyjna 10.



Rys. 65. Komórka elementarna związku Zr_2Co i wielościany koordynacyjne atomów

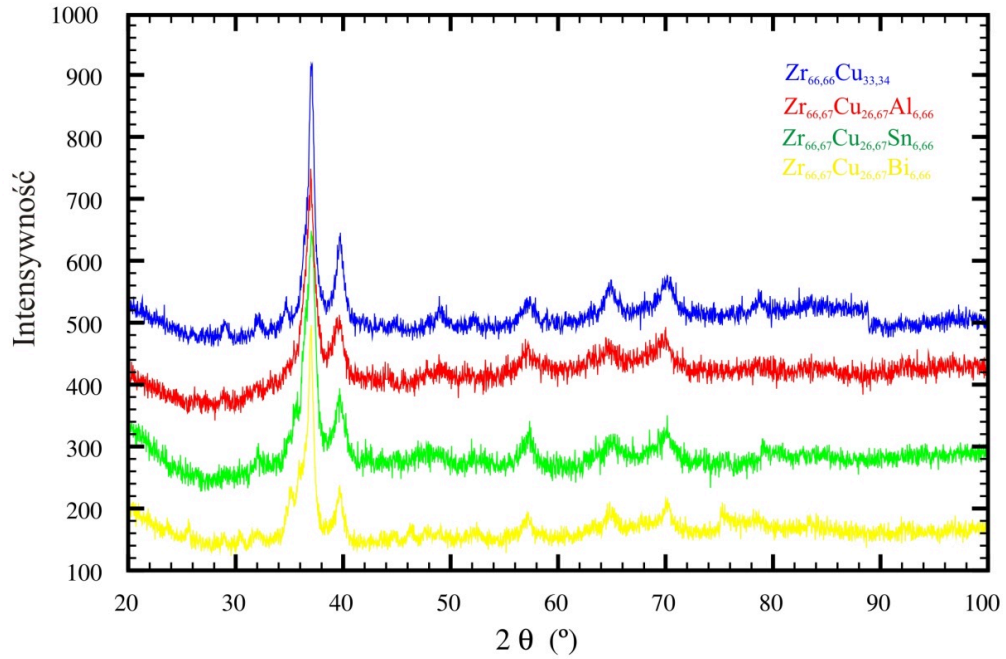
Kolejny badany związek $\text{Zr}_2\text{Co}_{0,8}\text{Al}_{0,2}$ krystalizuje w układzie tetragonalnym w grupie przestrzennej $I4/mcm$ (Nr 140) i wyznaczono dla niego jedynie parametry komórki $a = 6,3660(12)$ (\AA), $c = 5,4817(11)$ (\AA). Nie potwierdzono istnienia związków $\text{Zr}_2\text{Co}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ oraz $\text{Zr}_2\text{Co}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}$. Wszystkie otrzymane wyniki z rentgenowskiej analizy fazowej dla układu $\text{Zr}_2\text{Co}_{1-y}\text{M}_y$ ($M = \text{Al}, \text{Sn}, \text{Bi}$) są zgodne z badaniami EDS opisanymi w rozdziale 4.3.2.

Dla stopów układu $Zr_2Ni_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$) pomiary rentgenowskiej analizy fazowej wykonano na dyfraktometrze URD 6 promieniowanie $Cu K_{\alpha}$, $\lambda = 1.540593(\text{\AA})$ w zakresie kąta $10^\circ - 100^\circ$, krok $0,03$. Porównanie dyfraktogramów eksperymentalnych przedstawiono na Rys. 66. Po przeprowadzeniu analizy Rietvelda potwierdzono istnienie związku Zr_2Ni i $Zr_2Ni_{0,8}Al_{0,2}$. Związki Zr_2Ni i $Zr_2Ni_{0,8}Al_{0,2}$ krystalizują w układzie tetragonalnym, grupie przestrzennej $I4/mcm$ (Nr 140). Parametry komórki wynoszą odpowiednio $a = 6.5270(13)$ (\AA), $c = 5.3437(11)$ (\AA) i $a = 6.4613(21)$ (\AA), $c = 5.3300(18)$ (\AA). Dane na temat struktury związku Zr_2Ni po raz pierwszy podał Kirkpatrick i in. [207]. Nie potwierdzono istnienia związków $Zr_2Ni_{0,8}Sn_{0,2}$ oraz $Zr_2Ni_{0,8}Bi_{0,2}$ a wyniki są zgodne z badaniami EDS opisanymi w rozdziale 4.3.2.

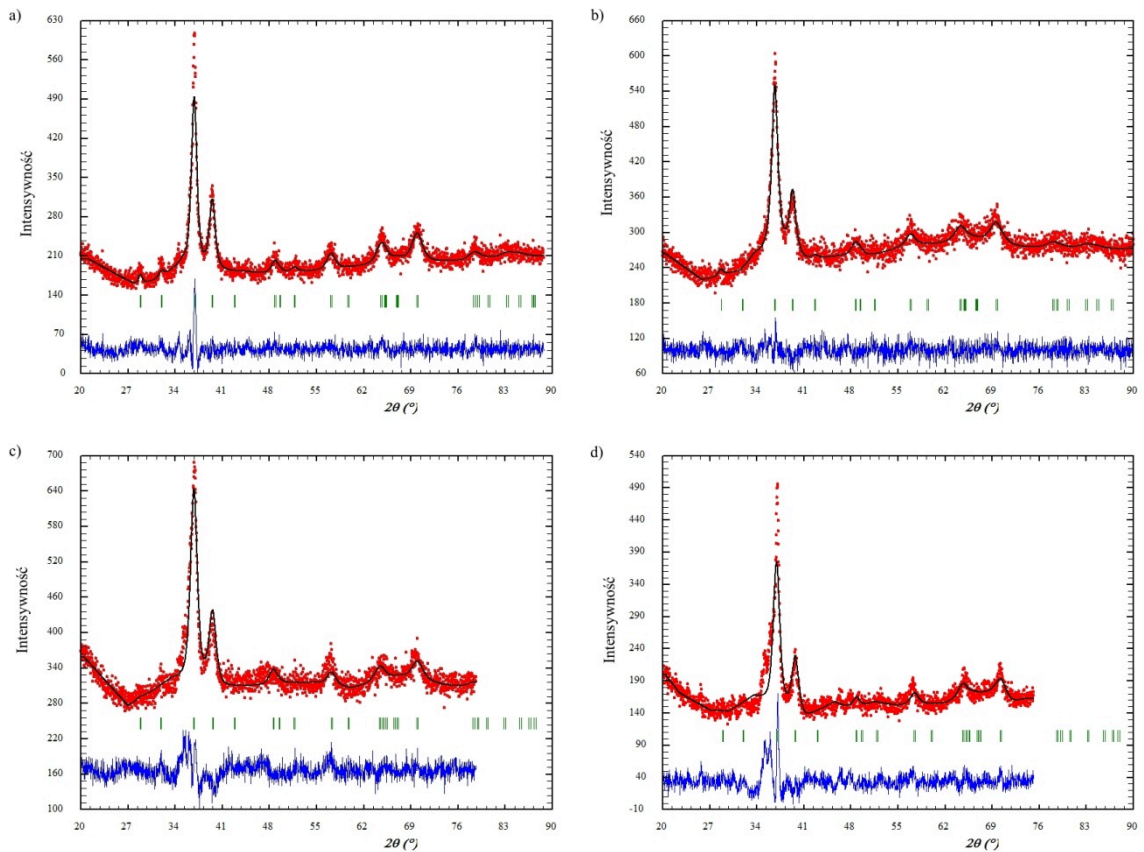


Rys. 66. Dyfraktogramy rentgenowskie stopów układu $Zr_2Ni_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)

Pomiary rentgenowskiej analizy fazowej dla stopów układu $Zr_2Cu_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$) wykonano na dyfraktometrze URD 6 promieniowanie $Cu K_{\alpha}$, $\lambda = 1.540593(\text{\AA})$. Porównanie dyfraktogramów eksperymentalnych przedstawiono na Rys. 67. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej poddano analizie Rietvelda przy użyciu programu FullProf. Potwierdzono istnienie związków Zr_2Cu (Rys. 68 a), $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$ (Rys. 68 b), $Zr_2Cu_{0,8}Sn_{0,2}$ (Rys. 68 c), $Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$ (Rys. 68 d).



Rys. 67. Dyfraktogramy rentgenowskie stopów układu $Zr_2Cu_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)



Rys. 68. Dyfraktogram zmierzony (punkty) i wygenerowany (linie) z zaznaczonymi refleksami pochodzącymi od faz (a) Zr_2Cu , (b) $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$, (c) $Zr_2Cu_{0,8}Sn_{0,2}$, (d) $Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$ oraz krzywa różnicowa dla danych eksperymentalnych i wygenerowanych na podstawie udokładnionych parametrów faz

Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związków Zr_2Cu i $Zr_2Cu_{0,8}M_{0,2}$ ($M = Al, Sn, Bi$) zebrano w Tabeli 35, natomiast w Tabeli 36 przedstawiono, współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych.

Tabela 35. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne związków Zr_2Cu i $Zr_2Cu_{0,8}M_{0,2}$ ($M = Al, Sn, Bi$)

Wzór empiryczny	Zr_2Cu	$Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$	$Zr_2Cu_{0,8}Sn_{0,2}$	$Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$
Typ struktury	Zr_2Cu			
Zakres kąta 2θ ($^\circ$); liczba punktów	20,00 - 88,85 2296	20,00 - 99,98 2667	20,00 - 78,83 1962	20,00 - 75,08 1837
Krok ($^\circ$)	0,03			
Dyfraktometr	URD 6			
Promieniowanie	Cu K_α , $\lambda = 1.540593$ (Å)			
Masa molowa ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	245,99	238,68	257,03	275,08
Układ krystalograficzny	tetragonalny			
Grupa przestrzenna	$I4/mmm$ (Nr 139)			
Symbol Pearsona, Z	tI6, 2			
Parametry komórki				
a (Å)	3,224(2)	3,239(3)	3,221(3)	3,209(3)
c (Å)	11,194(8)	11,222(13)	11,241(14)	11,206(14)
V (Å^3)	116,38(12)	117,75(20)	116,67(22)	115,38(21)
D_x ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	7,019	6,731	7,316	7,918
Wskaźnik rozbieżności				
R_F	2,76	5,36	9,52	10,6
R_B	4,48	9,68	9,99	9,05
R_P	3,80	3,07	3,26	5,52
R_{wp}	4,91	3,84	4,17	7,47
χ^2	0,51	0,41	0,58	0,94

Tabela 36. Ułamkowe współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych (\AA^2) związków Zr_2Cu i $\text{Zr}_2\text{Cu}_{0,8}\text{M}_{0,2}$ (M = Al, Sn, Bi)

Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	obsadzenie
Zr	4e	4mm	0	0	0,3466(17)	1	1
Cu	2a	4/mmm	0	0	0	1	1

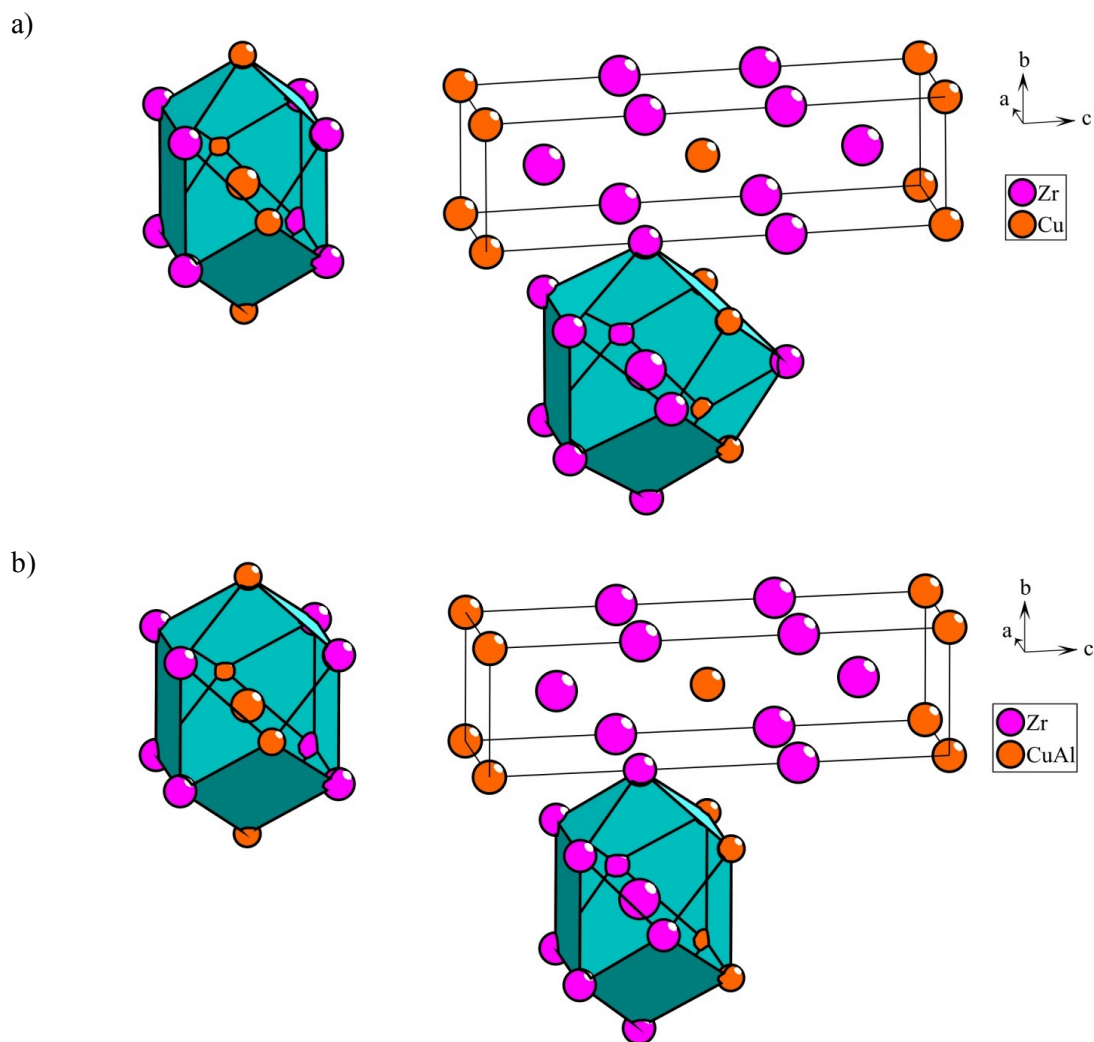
Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	obsadzenie
Zr	4e	4mm	0	0	0,3278(31)	1	1
Cu	2a	4/mmm	0	0	0	1	0,8
Al	2a	4/mmm	0	0	0	1	0,2

Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	obsadzenie
Zr	4e	4mm	0	0	0,3470(68)	1	1
Cu	2a	4/mmm	0	0	0	1	0,8
Sn	2a	4/mmm	0	0	0	1	0,2

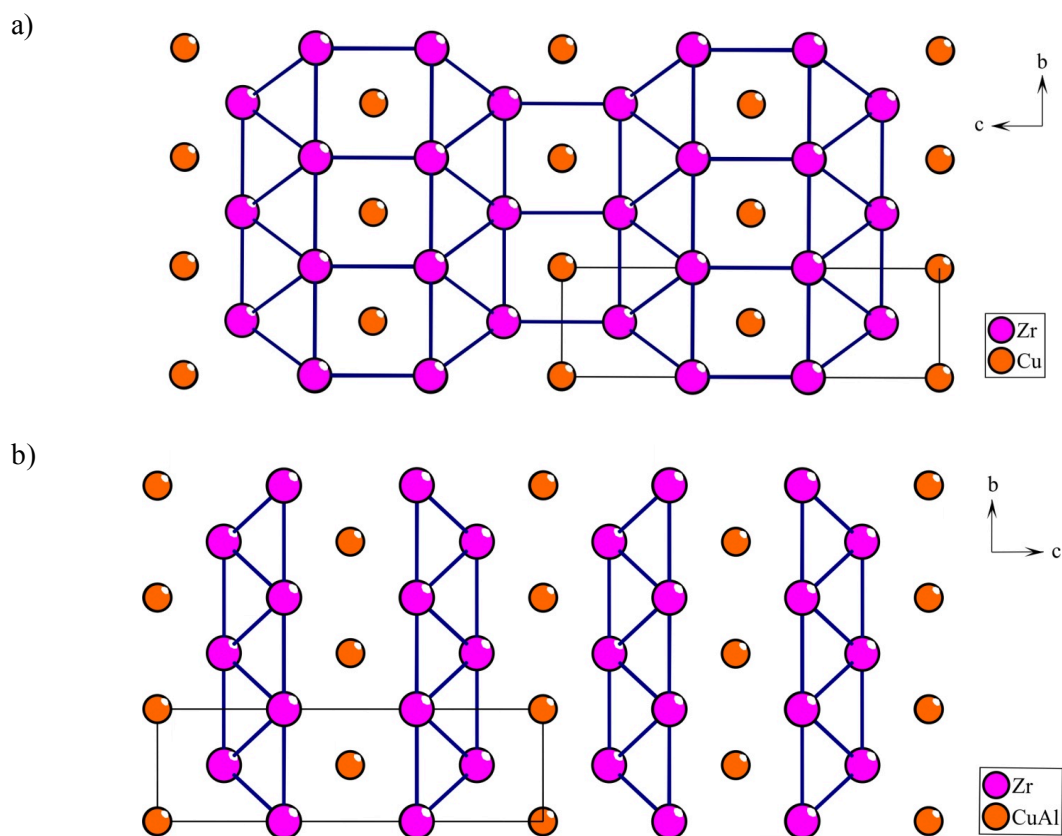
Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	obsadzenie
Zr	4e	4mm	0	0	0,3418(68)	1	1
Cu	2a	4/mmm	0	0	0	1	0,8
Bi	2a	4/mmm	0	0	0	1	0,2

Związki Zr_2Cu i $\text{Zr}_2\text{Cu}_{0,8}\text{M}_{0,2}$ (M = Al, Sn, Bi) krystalizują w układzie tetragonalnym w grupie przestrzennej $I4/mmm$, w typie struktury Zr_2Cu . Po raz pierwszy pełne rozwiązanie struktury Zr_2Cu zaprezentował Nevitt i Downey [208]. Na Rys. 69 przedstawiono rzut komórki elementarnej i wielościanów koordynacyjnych atomów. Wielościan koordynacyjny atomu Cu omawianych związków to kuboooktaedr z liczbą koordynacyjną równą 12. Strefa koordynacyjna Zr ma kształt kuboooktaedru dla $\text{Zr}_2\text{Cu}_{0,8}\text{Al}_{0,2}$ z liczbą koordynacyjną 12, natomiast dla pozostałych badanych związków atom Zr jest zamknięty w kuboooktaedr z jednym dodatkowym atomem, liczba

koordynacyjna wynosi 13. Na Rys. 70 przedstawiono rozmieszczenie mieszaniny statystycznej złożonej z atomów Cu oraz Al w trójwymiarowej siatce 3_3 zawierającej atomy Zr związków (a) Zr_2Cu , $Zr_2Cu_{0,8}M_{0,2}$ ($M = Sn, Bi$), (b) $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$. Wszystkie otrzymane wyniki z rentgenowskiej analizy fazowej dla związków Zr_2Cu i $Zr_2Cu_{0,8}M_{0,2}$ ($M = Al, Sn, Bi$) są zgodne z badaniami EDS opisanymi w rozdziale 4.3.2.

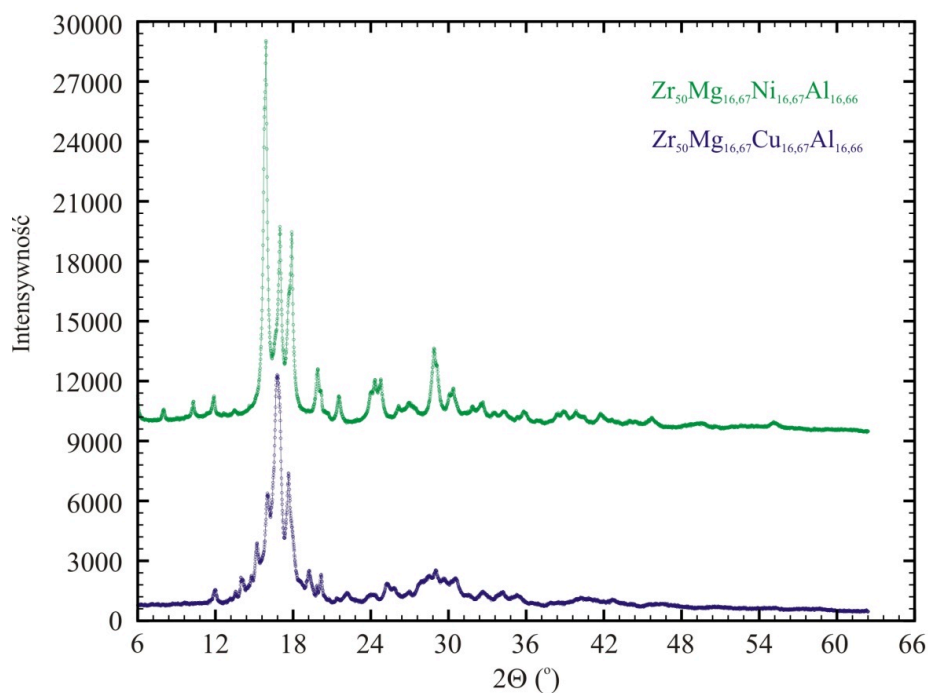


Rys. 69. Komórka elementarna związków (a) Zr_2Cu , $Zr_2Cu_{0,8}M_{0,2}$ ($M = Sn, Bi$),
(b) $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$ i wielościany koordynacyjne atomów

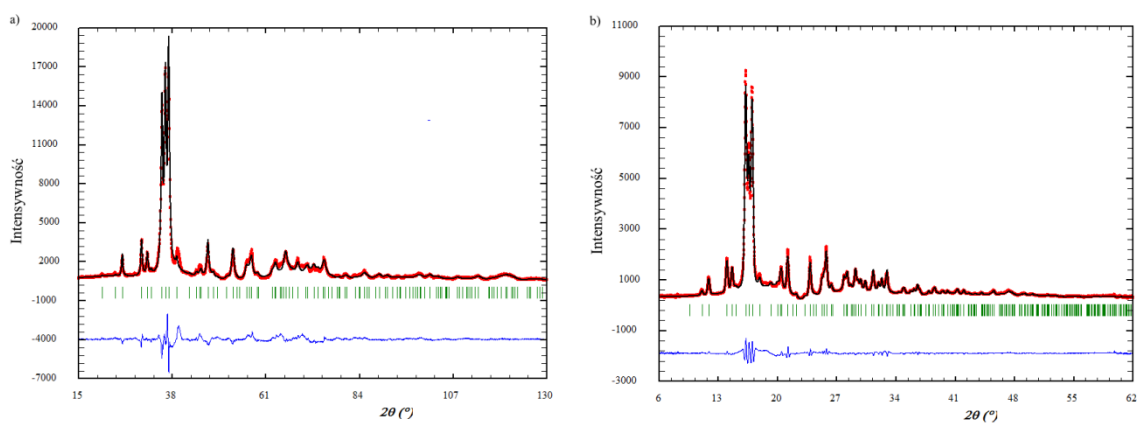


Rys. 70. Rozmieszczenie mieszaniny statystycznej złożonej z atomów Cu oraz Al w trójwymiarowej siatce zawierającej atomy Zr związków (a) Zr_2Cu , $Zr_2Cu_{0,8}M_{0,2}$ ($M = Sn, Bi$), (b) $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$

Pomiary dla stopów układu $Zr_{2-x}Mg_xCu(Ni)_{1-y}Al_y$ wykonano na dyfraktometrze STOE promieniowanie Mo K_{α} , $\lambda = 0,70930$ (Å), w zakresie kąta $6,00^{\circ} - 62,41^{\circ}$, krok 0,015. Porównanie dyfraktogramów eksperymentalnych przedstawiono na Rys. 71. Podstawienie d-elektronowego pierwiastka, jakim jest cyrkon, pierwiastkiem s-elektronowym w stopach $Zr_{2-x}Mg_xCu(Ni)_{1-y}Al_y$ prowadzi do utworzenia innej fazy i posiada strukturę typu F_6UK_2 . Wzorem według typu struktury będzie $Zr_{6-x}Mg_xCu(Ni)_{1+y}Al_{2-y}$. Natomiast dla układu $Zr_{2-x}Mg_xCu(Ni)_{1-y}Sn_y$ doszło do utworzenia struktury typu Hf_5CuSn_3 a wzór według typu struktury to $Zr_{5-x}Mg_xCu(Ni)Sn_3$. Po przeprowadzeniu analizy Rietvela stwierdzono istnienie dwóch nowych faz (Rys. 72).



Rys. 71. Dyfraktogramy rentgenowskie stopów układu $Zr_{6-x}Mg_xCu(Ni)_{1+y}Al_{2-y}$



Rys. 72. Dyfraktogram zmierzony (punkty) i wygenerowany (linie) z zaznaczonymi refleksami pochodzącymi od faz (a) $Zr_{5-x}Mg_xCuSn_3$, (b) $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$ oraz krzywa różnicowa dla danych eksperymentalnych i wygenerowanych na podstawie udokładnionych parametrów faz

Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne faz $Zr_{5-x}Mg_xCu(Ni)Sn_3$ zebrano w Tabeli 37, natomiast w Tabeli 38 przedstawiono, współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych.

Tabela 37. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne $Zr_{5-x}Mg_xCu(Ni)Sn_3$

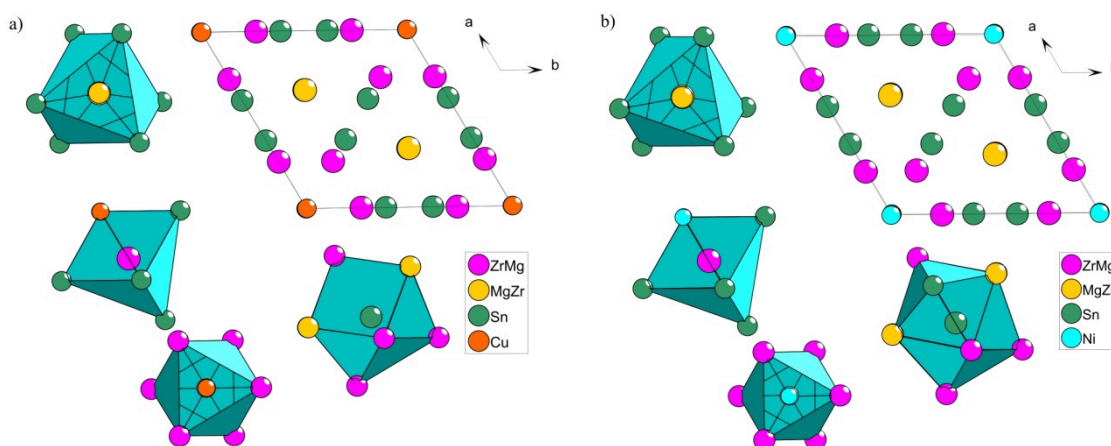
Wzór empiryczny	$Zr_{4,34}Mg_{0,66}CuSn_3$	$Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$
Typ struktury	Hf ₅ CuSn ₃	
Zakres kąta 2θ (°); liczba punktów	13,05 - 129,98 2292	6,00 - 62,42 3762
Krok (°)	0,05	0,015
Dyfraktometr	STOE STADI P	
Promieniowanie	Cu K _α , λ = 1,540593 (Å)	Mo K _α , λ = 0,70930 (Å)
Masa molowa (g·mol ⁻¹)	831,62	800,66
Układ krystalograficzny	heksagonalny	
Grupa przestrzenna	<i>P6₃/mcm</i> (Nr 193)	
Symbol Pearsona, Z	hP18, 2	
Parametry komórki		
<i>a</i> (Å)	8,5631(8)	8.5054(5)
<i>c</i> (Å)	5,8626(6)	5.8137(4)
<i>V</i> (Å ³)	372,29(6)	364,22(4)
D _x (g·cm ⁻³)	7,42	7,30
Wskaźnik rozbieżności		
<i>R_F</i>	4,93	4,90
<i>R_B</i>	7,27	11,2
<i>R_P</i>	7,17	6,60
<i>R_{wp}</i>	9,65	9,64
χ ²	12,6	6,48

Tabela 38. Ułamkowe współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych (\AA^2) $\text{Zr}_{5-x}\text{Mg}_x\text{CuSn}_3$ i $\text{Zr}_{5-x}\text{Mg}_x\text{NiSn}_3$

Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	obsadzenie
Zr1	6g	$m2m$	0,2663(5)	0	1/4	1	0,864
Mg1	6g	$m2m$	0,2663(5)	0	1/4	1	0,136
Zr1	4d	3.2	1/3	2/3	0	1	0,875
Mg1	4d	3.2	1/3	2/3	0	1	0,125
Sn	6g	$m2m$	0,6143(3)	0	1/4	1,2	1
Cu	2b	$-3.m$	0	0	0	1,7	1

Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	obsadzenie
Zr1	6g	$m2m$	0,2470(3)	0	1/4	1	0,784
Mg1	6g	$m2m$	0,2470(3)	0	1/4	1	0,216
Zr1	4d	3.2	1/3	2/3	0	1	0,8
Mg1	4d	3.2	1/3	2/3	0	1	0,2
Sn	6g	$m2m$	0,6061(2)	0	1/4	1,2	1
Ni	2b	$-3.m$	0	0	0	1,7	1

$\text{Zr}_{4,34}\text{Mg}_{0,66}\text{CuSn}_3$ i $\text{Zr}_{3,95}\text{Mg}_{1,05}\text{NiSn}_3$ krystalizują w układzie heksagonalnym w grupie przestrzennej $P6_3/mcm$. Na Rys. 73 przedstawiono rzut komórki elementarnej i wielościanów koordynacyjnych atomów. Wielościan koordynacyjny atomu Zr1/Mg1 omawianych faz to bipiramida pentagonalna, liczba koordynacyjna 7. Strefa koordynacyjna Mg2/Zr2 ma kształt silnie zdeformowanego pryzmatu tetragonalnego z liczbą koordynacyjną 8. Wielościan koordynacyjny atomu Sn $\text{Zr}_{4,34}\text{Mg}_{0,66}\text{CuSn}_3$ ma kształt antypryzmatu tetragonalnego z jednym dodatkowym atomem i liczbą koordynacyjną równą 9, natomiast dla $\text{Zr}_{3,95}\text{Mg}_{1,05}\text{NiSn}_3$ atom cyny jest zamknięty w zdefektowny ikosaedr z liczbą koordynacyjną równą 11 (12-1). Strefa koordynacyjna Cu w $\text{Zr}_{4,34}\text{Mg}_{0,66}\text{CuSn}_3$ oraz Ni w $\text{Zr}_{3,95}\text{Mg}_{1,05}\text{NiSn}_3$ ma kształt zdeformowanego pryzmatu tetragonalnego z liczbą koordynacyjną 8. Identyczna strefa koordynacyjna atomu miedzi występuje w związku Zr_5CuSn_3 [119] oraz opisanym w niniejszej pracy Zr_5CuBi_3 [195].

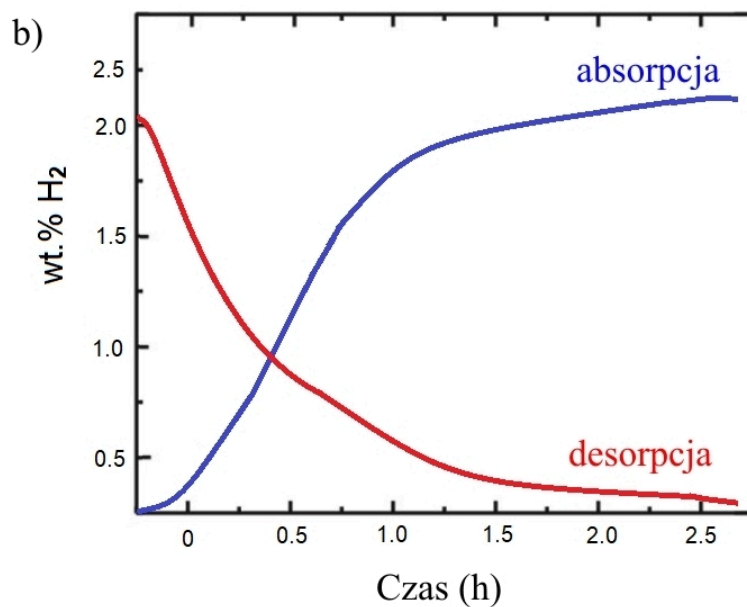
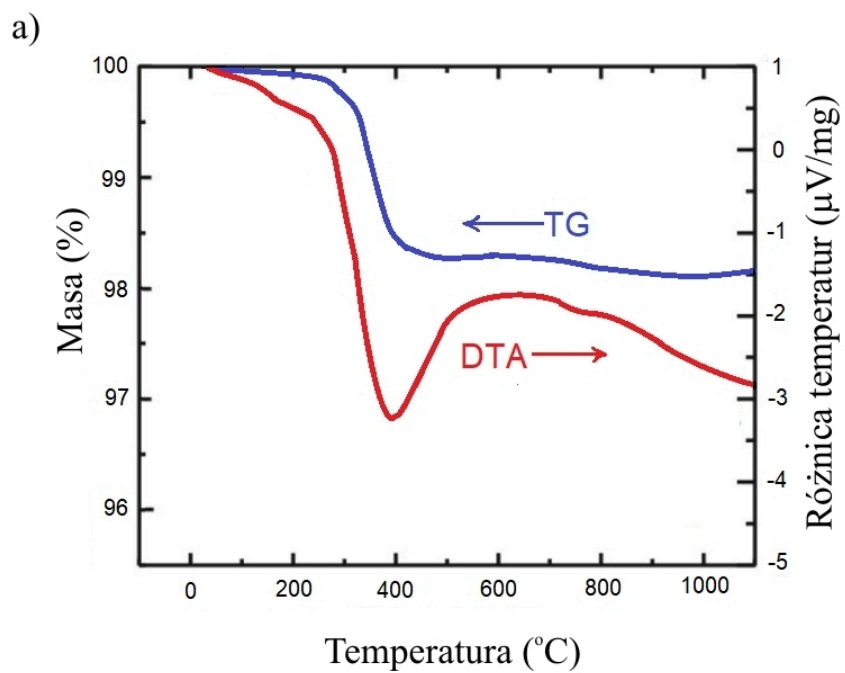


Rys. 73. Komórka elementarna (a) $Zr_{5-x}Mg_xCuSn_3$, (b) $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$ i wielościany koordynacyjne atomów

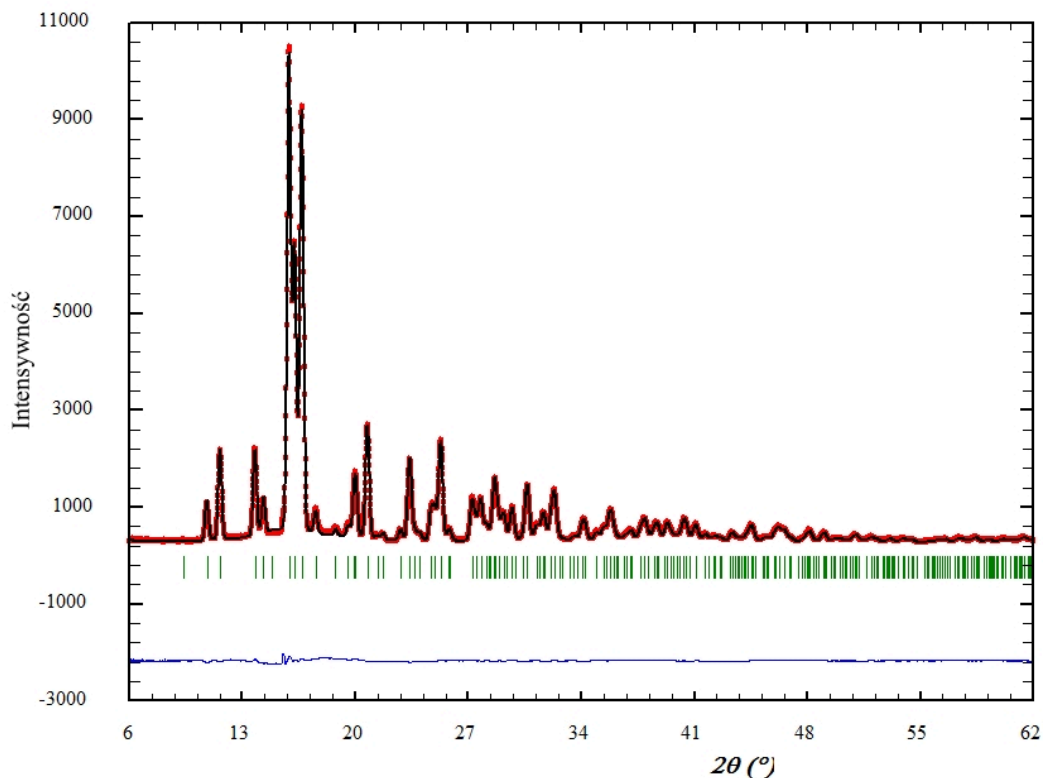
4.3.4. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej stopów układu Zr_2T ($T = Fe, Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)

Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej wykonano dla czterech wybranych próbek: $Zr_{40}Cu_{30}Bi_{30}$, $Zr_{66,67}Co_{26,67}Bi_{6,66}$, $Zr_{66,67}Ni_{26,67}Al_{6,66}$, $Zr_{50}Mg_{16,67}Ni_{16,67}Sn_{16,66}$. Pierwszym krokiem przed faktyczną próbą zmierzenia termodynamiki i kinetyki próbki jest proces aktywacji, który został przeprowadzony w temperaturze $400^\circ C$ i pod ciśnieniem wodoru 200bar, wykorzystując aparat IMI-HTP Hiden Isochema oparty na metodzie Sieverta (Rozdział 3.1.2.8.). Proces aktywacji został opisany w rozdziale 1.4. Wodorki metali. Proces ten pokazał, że próbki $Zr_{40}Cu_{30}Bi_{30}$, $Zr_{66,67}Co_{26,67}Bi_{6,66}$, $Zr_{66,67}Ni_{26,67}Al_{6,66}$ nie wykazały zdolności do pochłaniania wodoru.

Dla fazy $Zr_{50}Mg_{16,67}Ni_{16,67}Sn_{16,66}$ badania pochłaniania wodoru zostały przeprowadzone z wykorzystaniem grawimetrycznego analizatora sorpcji IGA firmy Hiden Isochema, będącego na wyposażeniu Instytutu Technologii w Karlsruhe (KIT), Niemcy. Analizę termogravimetryczną (TGA) przeprowadzono w warunkach statycznego ciśnienia H_2 (5 bar), próbkę ogrzewano z prędkością $5^\circ C/min$ w zakresie temperatur od 30 do $500^\circ C$. Na Rys. 74. przedstawiono krzywą TG i DTA (a) oraz wykres sorpcji i desorpcji wodoru (b). Następnie produkt reakcji zamknięto w kapilarę i analizowano metodą XRD na dyfraktometrze STOE STADI P. Dyfraktogram fazy przed uwodornieniem przedstawiono na Rys. 72 (b) (rozdział 4.3.3.), natomiast dyfraktogram fazy po uwodornieniu zaprezentowano na Rys. 75.



Rys. 74. Krzywą TG i DTA (a), krzywa sorpcji i desorpcji wodoru (b)



Rys. 75. Dyfraktogram zmierzony (punkty) i wygenerowany (linie) z zaznaczonymi refleksami pochodzącymi od fazy $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3H_{12}$ oraz krzywa różnicowa dla danych eksperymentalnych i wygenerowanych na podstawie udokładnionych parametrów fazy

Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne dla fazy $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3H_{12}$ zebrano w Tabeli 39, natomiast w Tabeli 40 przedstawiono, współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych.

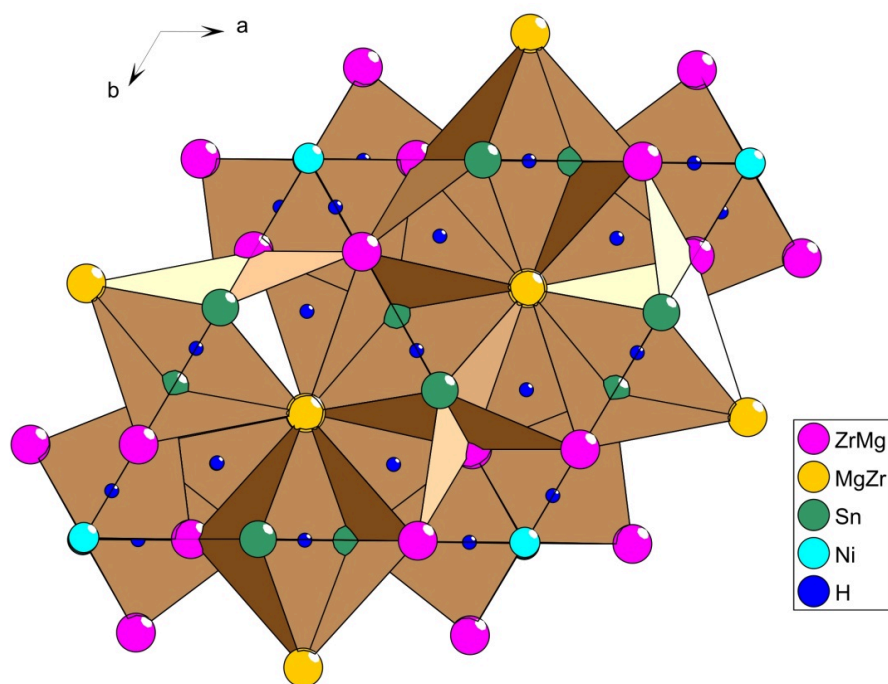
Wodorki cyrkonu, które są powszechnie stosowane w systemach magazynowania wodoru mają zdolności magazynowe poniżej 2% wagowych H_2 [166-169]. Nowa otrzymana faza $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$ wykazuje zdolność do absorpcji ponad 2% wagowych H_2 (Rys. 74). Wyniki badań struktury pokazują wzrost objętości komórki dla fazy $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$ z $364,22(4)$ do $386,41(\text{\AA}^3)$ po uwodornieniu, co wskazuje na absorpcję wodoru. Na Rys. 76. przedstawiono rzut komórki elementarnej i wielościanów koordynacyjnych atomów – atomy wodoru znajdują się w środku oktaedrów i tetraedrów.

Tabela 39. Dane krystalograficzne i szczegóły eksperymentalne fazy $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3H_{12}$

Wzór empiryczny	$Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3H_{12}$			
Typ struktury	Hf_5CuSn_3			
Zakres kąta 2θ ($^\circ$); liczba punktów	5,72 - 62,14; 3762			
Krok ($^\circ$)	0,015			
Dyfraktometr	STOE STADI P			
Promieniowanie	Mo K_α , $\lambda = 0,70930$ (Å)			
Masa molowa ($g \cdot mol^{-1}$)	812,78			
Układ krystalograficzny	heksagonalny			
Grupa przestrzenna	$P6_3/mcm$ (Nr 193)			
Symbol Pearsona, Z	hP42, 2			
Parametry komórki:	a (Å)		c (Å)	
	8.6905(2)		5.9079(1)	
V (Å ³)	386,41			
Gęstość szacunkowa D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	6,99			
Wskaźnik rozbieżności:	R_F	R_B	R_P	R_{wp}
	1,23	1,64	1,34	2,76
χ^2	0,50			

Tabela 40. Ułamkowe współrzędne atomowe i izotropowe parametry drgań termicznych (Å²) fazy $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3H_{12}$

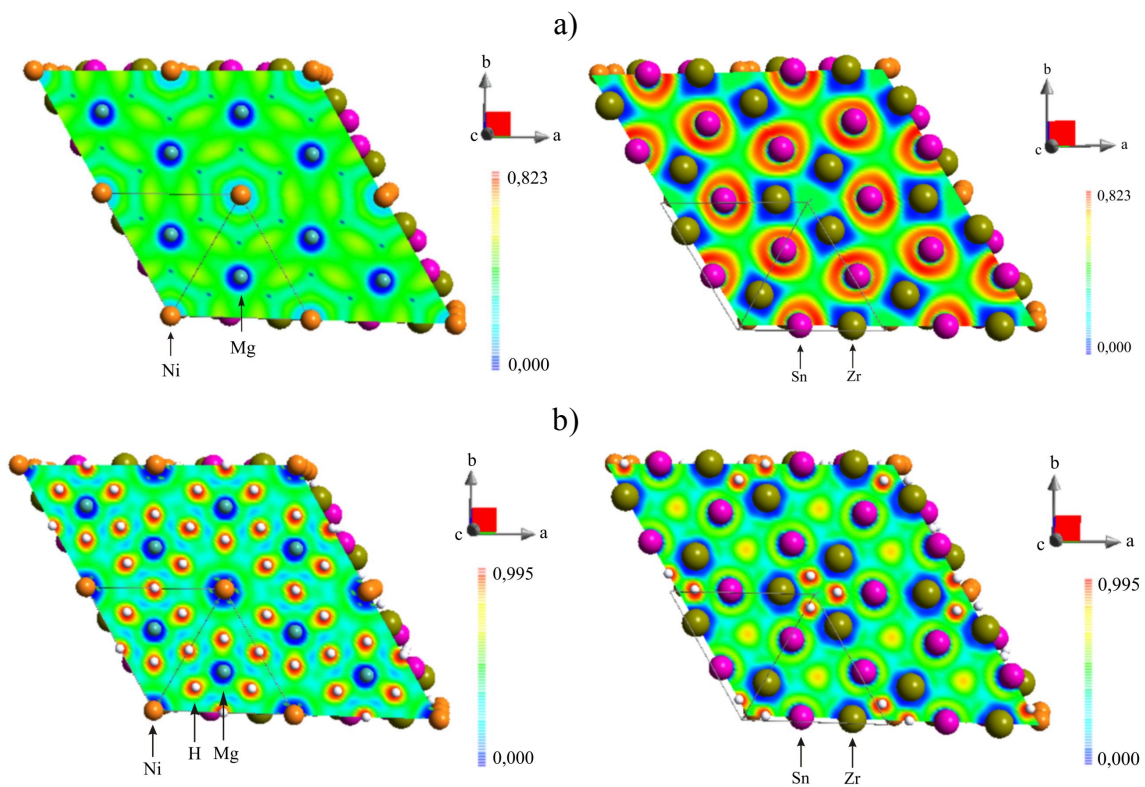
Atom	Pozycja Wyckoffa	Symetria węzła	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	obsadzenie
Zr1	6g	$m2m$	0,2435(1)	0	1/4	1	0,784
Mg1	6g	$m2m$	0,2435(1)	0	1/4	1	0,216
Zr1	4d	3.2	1/3	2/3	0	1	0,8
Mg1	4d	3.2	1/3	2/3	0	1	0,2
Sn	6g	$m2m$	0,6054(1)	0	1/4	1,2	1
Ni	2b	$-3.m$	0	0	0	1,7	1
H1	12i	..2	0,2	0,4	0	1	1
H2	6g	$m2m$	1/8	0	3/4	1,2	1
H3	6f	..2/m	1/2	0	1/2	1,7	1



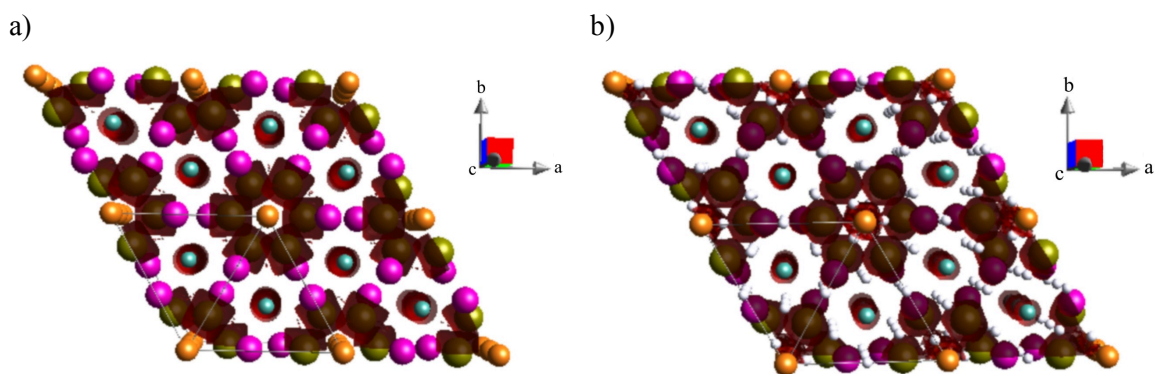
Rys. 76. Komórka elementarna fazy $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3H_{12}$ i wielościany koordynacyjne atomów

Obecnie wiązanie chemiczne w związkach międzymetalicznych jest często określone na podstawie obliczeń struktury elektronicznej i wizualizowane za pomocą funkcji lokalizacji elektronów (ELF). Dla faz $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$ i $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3H_{12}$ obliczenia TB-LMTO-ASA przeprowadzono dla składu stechiometrycznego " $Zr_4MgNiSn_3$ " i " $Zr_4MgNiSn_3H_{12}$ ", dla atomu Zr przyjęto pozycję 6g, natomiast dla atomu Mg pozycję 4d.

Na Rys. 77 a) przedstawiono mapę funkcji lokalizacji elektronów (ELF) dla fazy $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$. Atomy Zr i Mg oddają swoje elektrony atomom Sn, dlatego można zaobserwować wokół atomów magnezu i cyrkonu minimalne wartości ELF, a wokół atomów cyny ELF ma wartości maksymalne wynoszące do $ELF = 0,823$. Rys. 77 b) przedstawia mapę funkcji lokalizacji elektronów (ELF) dla fazy $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3H_{12}$. Minimalne wartości ELF obserwujemy wokół atomów Zr, Mg i Ni, co wskazuje, że atomy te są dodatnio spolaryzowane, natomiast koncentracja elektronów jest najwyższa wokół atomu wodoru $ELF = 0,995$. Izopowierzchnie funkcji lokalizacji elektronów wokół atomów dla badanych faz przedstawiono na Rys. 78.



Rys. 77. Mapa funkcji lokalizacji elektronów (ELF) dla $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$ (a) i $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3H_{12}$ (b)

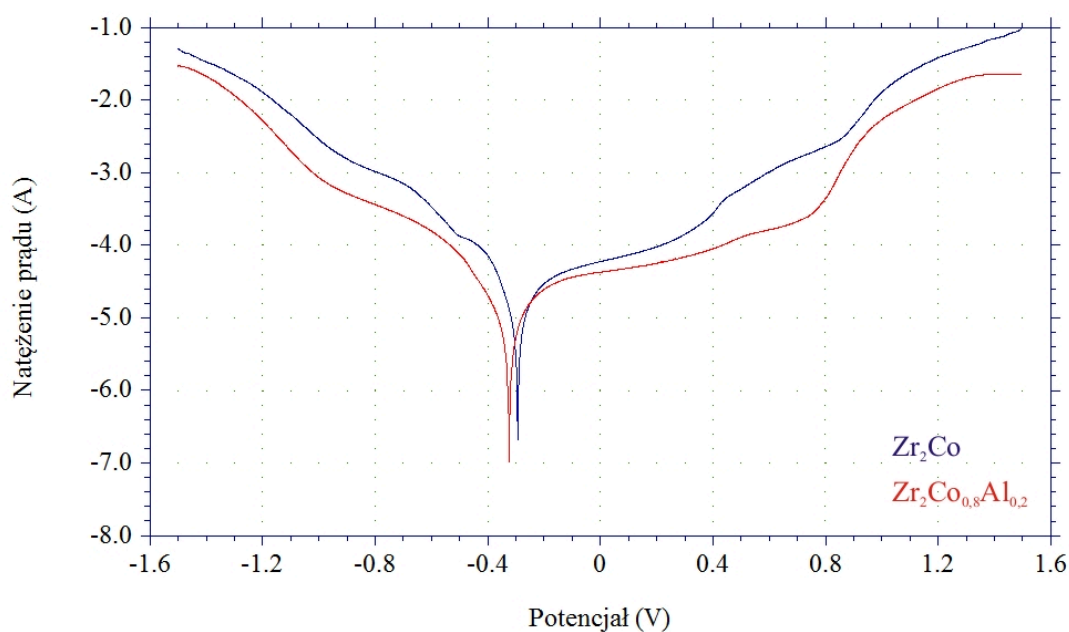


Rys. 78. Izopowierzchnia funkcji lokalizacji elektronów wokół atomów dla $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$ (a) i $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3H_{12}$ (b)

4.3.5. *Badania elektrochemiczne stopów układu Zr_2T ($T = Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)*

4.3.5.1. **Elektrochemiczne uwodornienie**

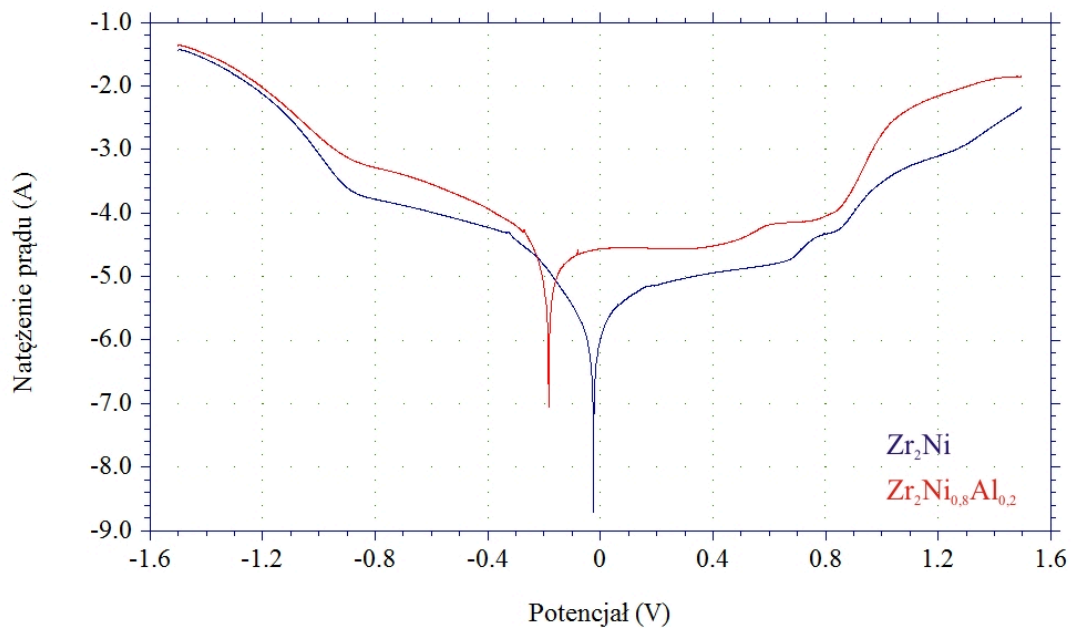
Badaniom elektrochemicznym zostały poddane próbki zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 3.1.2.9., dla których doszło do podstawienia pierwiastka p-elektronowego w układzie A_2B oraz związku podstawione magnezem. Wyznaczenie potencjałów korozyjnych E_{kor} przeprowadzono w zakresie potencjałów od -1,5 do 1,5 V z szybkością skanowania $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Wyniki badań zostały przedstawione na wykresach w skali półlogarytmicznej (Rys. 79 - 82), wartości potencjałów korozyjnych E_{kor} dla poszczególnych związków zestawiono w Tabelach 40 - 43.



Rys. 79. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji dla Zr_2Co i $Zr_2Co_{0,8}Al_{0,2}$

Tabela 41. Wartości potencjałów korozyjnych E_{kor} dla Zr_2Co i $Zr_2Co_{0,8}Al_{0,2}$

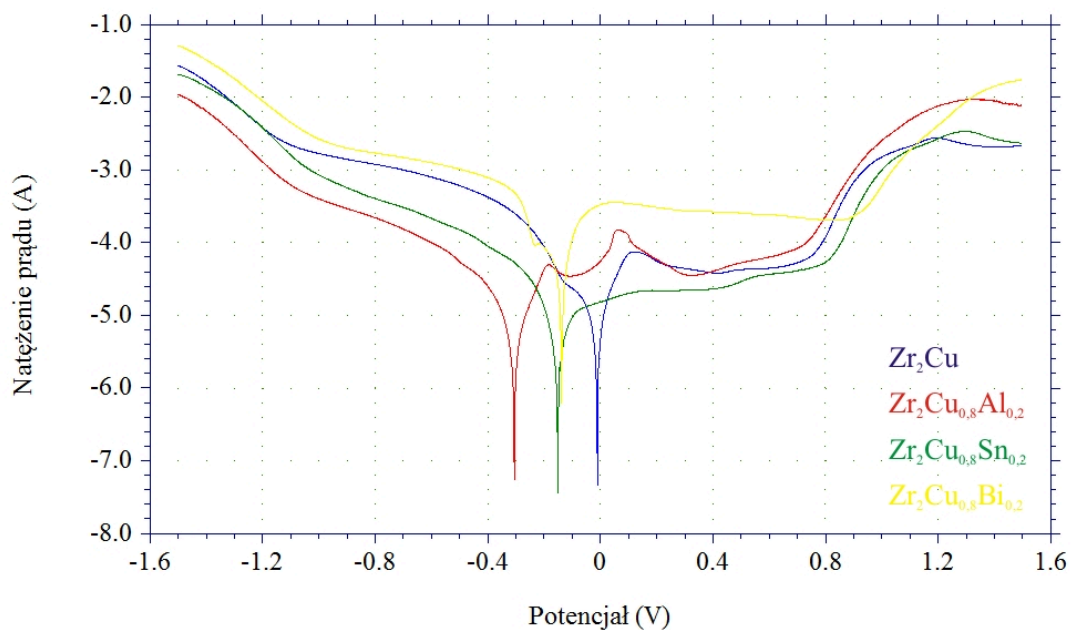
Badana próbka	Potencjał korozyjny (V)
Zr_2Co	-0,294
$Zr_2Co_{0,8}Al_{0,2}$	-0,323



Rys. 80. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji dla Zr_2Ni i $Zr_2Ni_{0,8}Al_{0,2}$

Tabela 42. Wartości potencjałów korozyjnych E_{kor} dla Zr_2Ni i $Zr_2Ni_{0,8}Al_{0,2}$

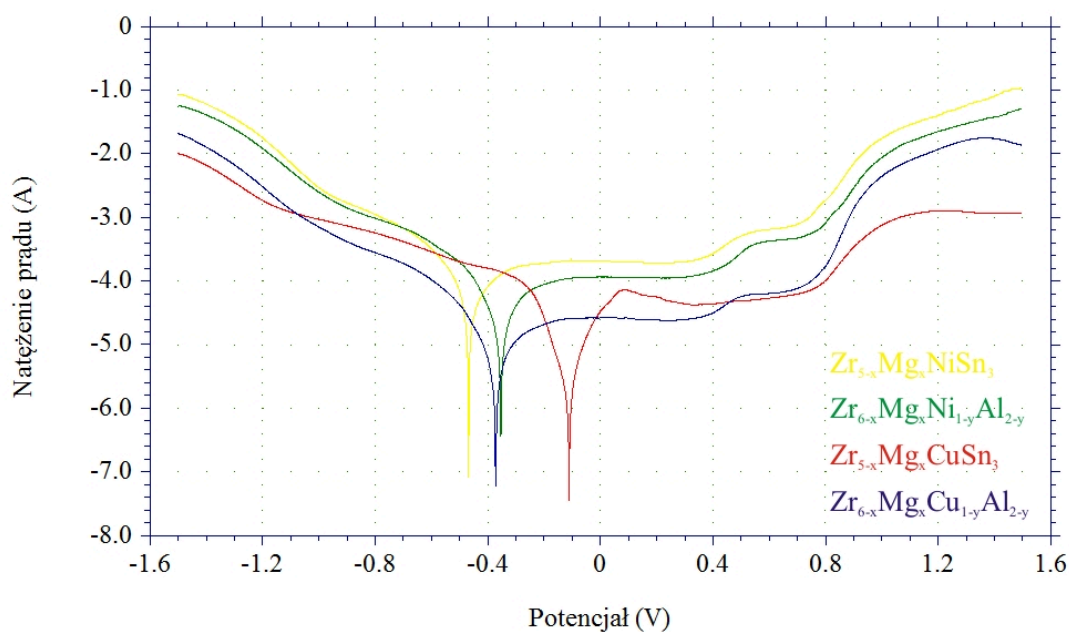
Badana próbka	Potencjał korozyjny (V)
Zr_2Ni	-0,024
$Zr_2Ni_{0,8}Al_{0,2}$	-0,184



Rys. 81. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji dla Zr_2Cu , $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$, $Zr_2Cu_{0,8}Sn_{0,2}$ i $Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$

Tabela 43. Wartości potencjałów korozyjnych E_{kor} dla Zr_2Cu , $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$, $Zr_2Cu_{0,8}Sn_{0,2}$ i $Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$

Badana próbka	Potencjał korozyjny (V)
Zr_2Cu	-0,011
$Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$	-0,306
$Zr_2Cu_{0,8}Sn_{0,2}$	-0,151
$Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$	-0,135



Rys. 82. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji dla faz $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$, $Zr_{6-x}Mg_xNi_{1-y}Al_{2-y}$, $Zr_{5-x}Mg_xCuSn_3$ i $Zr_{6-x}Mg_xCu_{1-y}Al_{2-y}$

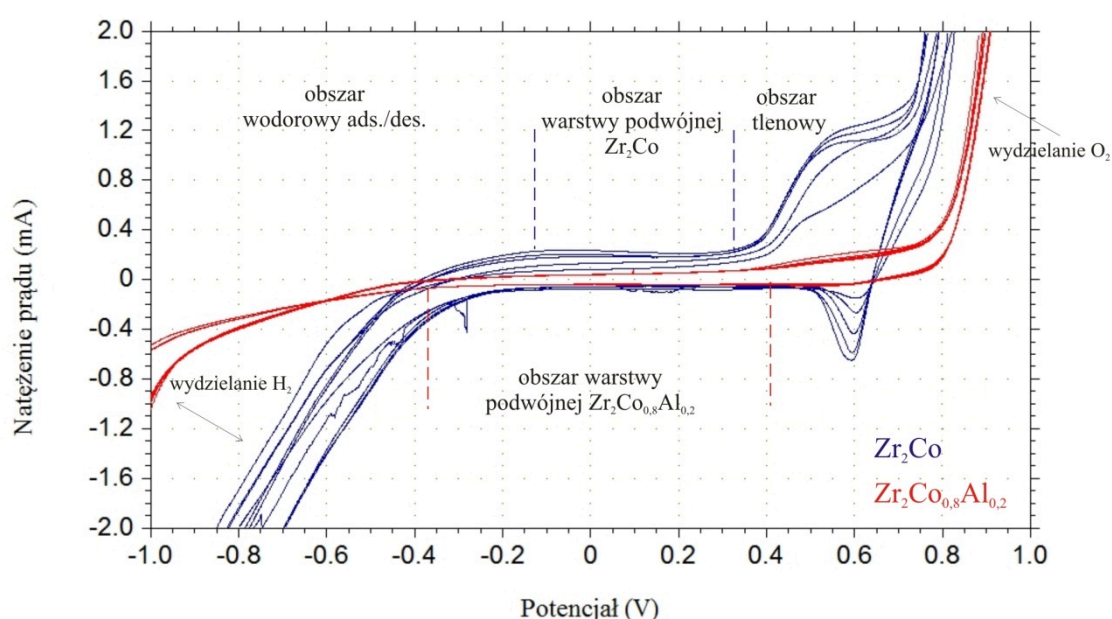
Tabela 44. Wartości potencjałów korozyjnych E_{kor} dla faz $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$, $Zr_{6-x}Mg_xNi_{1-y}Al_{2-y}$, $Zr_{5-x}Mg_xCuSn_3$ i $Zr_{6-x}Mg_xCu_{1-y}Al_{2-y}$

Badana próbka	Potencjał korozyjny (V)
$Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$	-0,468
$Zr_{6-x}Mg_xNi_{1-y}Al_{2-y}$	-0,354
$Zr_{5-x}Mg_xCuSn_3$	-0,111
$Zr_{6-x}Mg_xCu_{1-y}Al_{2-y}$	-0,372

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że podstawienie stopów układu Zr_2T ($T = Co, Ni, Cu$), pierwiastkami p-elektronowymi powoduje

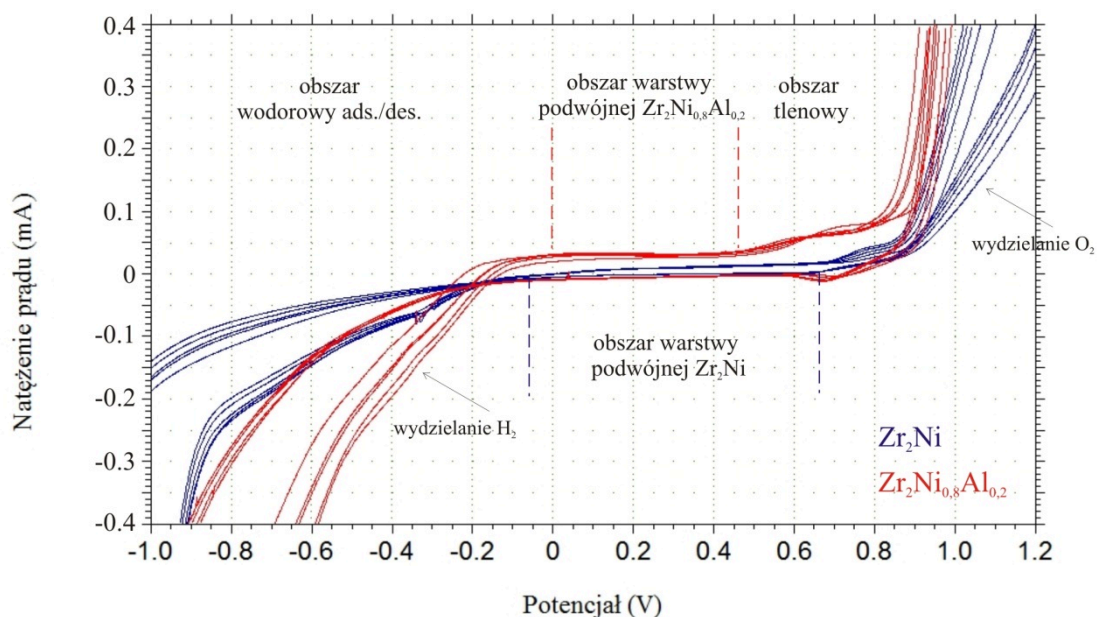
zmniejszenie wartości potencjałów korozyjnych. Taką samą zależność obserwujemy dla stopów układu $Zr_{6-x}Mg_x(Ni)Cu_{1-y}Al_{2-y}$. Natomiast podstawienie magnezem związku $Zr_{2-x}Mg_xCu_{1-y}Sn_y$ powoduje nieznaczny wzrost wartości potencjału korozyjnego, co może być spowodowane tworzeniem się innej fazy ($Zr_{5-x}Mg_xCuSn_3$).

Badania woltamperometrii cyklicznej przeprowadzono w zakresie potencjałów od -1,5 do 1,5 V z szybkością skanowania $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. W celu oceny stabilności i powtarzalności pracy ogniwa pomiary przeprowadzono dla 10 cykli.



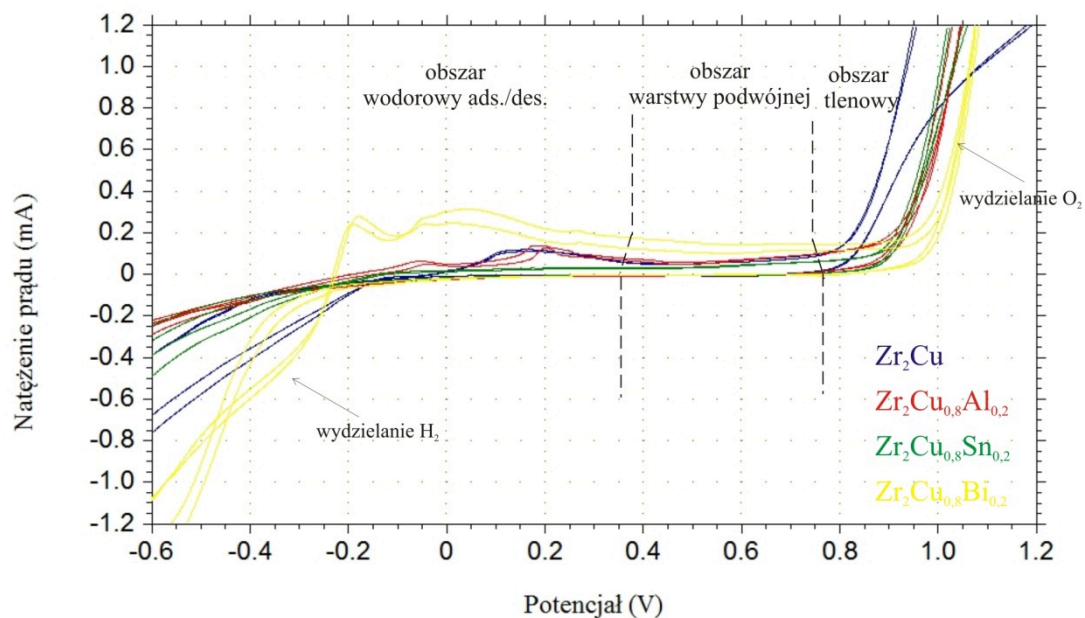
Rys. 83. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii (10 cykli) dla związku Zr_2Co (linia niebieska) i $Zr_2Co_{0,8}Al_{0,2}$ (linia czerwona)

Podstawienie glinem związku Zr_2Co (Rys. 83) spowodowało prawie dwukrotne poszerzenie obszaru warstwy podwójnej i znacznej poprawy stabilności i powtarzalności pracy elektrody.



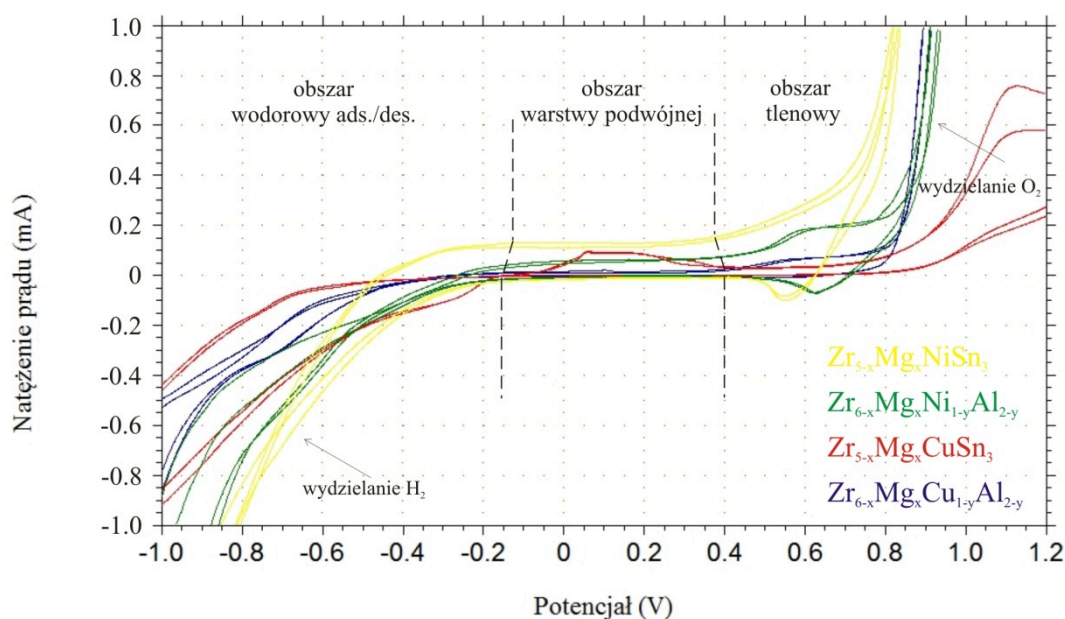
Rys. 84. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii (10 cykli) dla związku Zr_2Ni (linia niebieska) i $Zr_2Co_{0,8}Ni_{0,2}$ (linia czerwona)

W przeciwieństwie do układu Zr_2Co , podstawienie Al związku Zr_2Ni (Rys. 84) spowodowało zmniejszenie obszaru warstwy podwójnej o około 50%. Obydwie elektrody pracują stabilnie i powtarzalnie.



Rys. 85. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii (4 cykle) dla związku Zr_2Cu (linia niebieska), $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$ (linia czerwona), $Zr_2Cu_{0,8}Sn_{0,2}$ (linia zielona) i $Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$ (linia żółta)

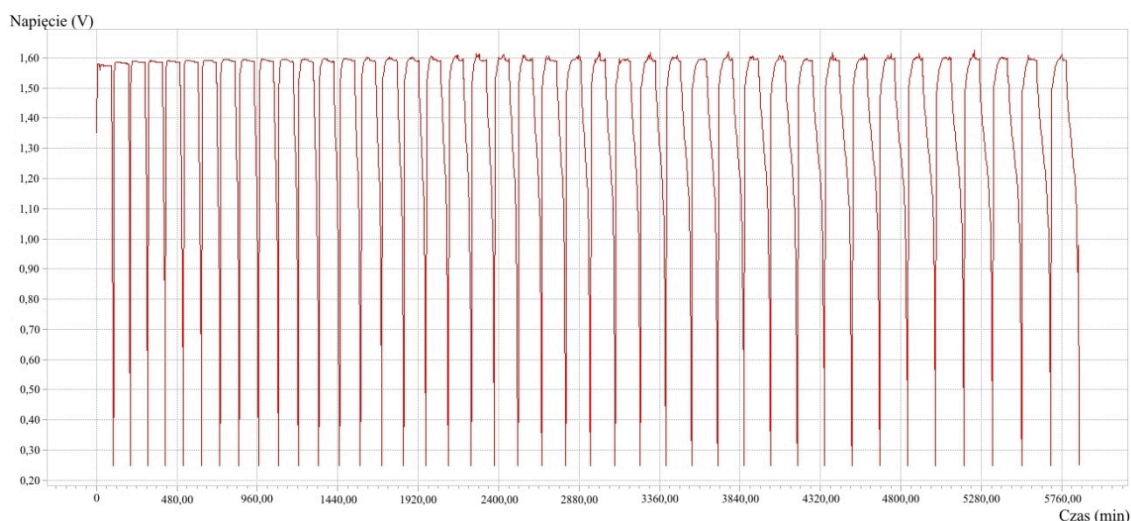
Dla stopów układu $Zr_2Cu_{0,8}M_{0,2}$ ($M = Al, Sn, Bi$) pomiary przeprowadzono dla 10 cykli, dla zachowania czytelności wyników na wykresie (Rys. 85) przedstawiono 4 cykle pracy ogniwa. Obszar warstwy podwójnej zaznaczony został w postaci uśrednionej. Najszerszy obszar warstwy podwójnej występuje dla fazy $Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$. Zr_2Cu i $Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$ od pierwszego cyklu pracowały stabilnie i powtarzalnie każdy kolejny cykl był prawie identyczny jak poprzedni, natomiast dla faz $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$ i $Zr_2Cu_{0,8}Sn_{0,2}$ stabilizacja pracy ogniwa następowała po 4 cyklach.



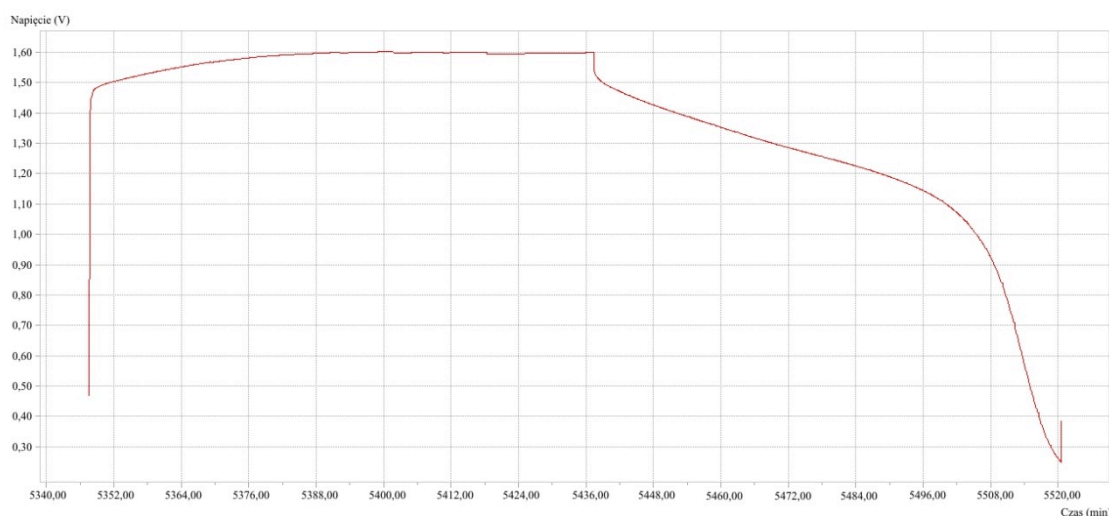
Rys. 86. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii (4 cykle) dla faz $Zr_{6-x}Mg_xCu_{1-y}Al_{2-y}$ (linia niebieska), $Zr_{5-x}Mg_xCuSn_3$ (linia czerwona), $Zr_{6-x}Mg_xNi_{1-y}Al_{2-y}$ (linia zielona) i $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$ (linia żółta)

Tak jak dla wcześniej opisanych układów, dla stopów $Zr_{6-x}Mg_xCu(Ni)_{1+y}Al_{2-y}$ oraz $Zr_{5-x}Mg_xCu(Ni)Sn_3$ przeprowadzono pomiary dla 10 cykli, dla zachowania czytelności wyników na wykresie (Rys. 86) przedstawiono 4 cykle pracy ogniwa. Obszar warstwy podwójnej zaznaczony został w postaci uśrednionej. Najszerszy obszar warstwy podwójnej występuje dla fazy $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$. $Zr_{5-x}Mg_xCuSn_3$, $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$ oraz $Zr_{6-x}Mg_xNi_{1-y}Al_{2-y}$ od pierwszego cyklu pracowały stabilnie i powtarzalnie, a każdy kolejny cykl był prawie identyczny jak poprzedni, natomiast dla fazy $Zr_{6-x}Mg_xCu_{1-y}Al_{2-y}$ stabilizacja pracy ogniwa nastąpiła po 4 cyklach.

Badania chronopotencjometrii cyklicznej zostały przeprowadzone w następujących warunkach: 42 cykle ładowania/rozładowania, ładowanie dla każdego ogniwa wynosiło 90 minut, prąd ładowania równał się 0,5mA, a prąd rozładowania 0,1mA. Ograniczenia pracującej elektrody były następujące: wartość maksymalna napięcia wynosiła 1,8V, a minimalne napięcie rozładowania 0,2V. W niniejszej pracy przedstawiono krzywą ładowania/rozładowania dla najlepiej pracującego ogniwa (Rys. 87) oraz pojedynczy cykl ładowania-rozładowanie (Rys. 88). W Tabeli zostały zebrane wyniki: wartości pojemności ładowania, rozładowania oraz wydajności energetycznej. Wartość pojemności rozładowania została wyliczona osobno dla każdej z próbek, za masę aktywną przyjęto 0,2g.



Rys. 87. Krzywe ładowania/rozładowania otrzymane dla fazy $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$ (42 cykle)



Rys. 88. Pojedynczy cykl ładowania-rozładowanie dla fazy $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$ (cykl 40)

Tabela 45. Wartości pojemności ładowania, rozładowania oraz wydajności energetycznej dla badanych stopów

Badana próbka	Pojemność ładowania [mAh·g ⁻¹]	Pojemność rozładowania [mAh·g ⁻¹]	Wydajność energetyczna [%]
Zr ₂ Co	0,375	0,005	1,33
Zr ₂ Co _{0,8} Al _{0,2}	0,375	0,050	13,33
Zr ₂ Ni	0,375	0,225	60,00
Zr ₂ Ni _{0,8} Al _{0,2}	0,375	0,045	12,00
Zr ₂ Cu	0,375	0,045	12,61
Zr ₂ Cu _{0,8} Al _{0,2}	0,375	0,005	1,33
Zr ₂ Cu _{0,8} Sn _{0,2}	0,375	0,020	5,33
Zr ₂ Cu _{0,8} Bi _{0,2}	0,625	0,100	16,00
Zr _{6-x} Mg _x Cu _{1-y} Al _{2-y}	0,625	0,065	10,40
Zr _{5-x} Mg _x CuSn ₃	0,625	0,100	16,00
Zr _{6-x} Mg _x Ni _{1-y} Al _{2-y}	0,625	0,275	44,00
Zr _{5-x} Mg _x NiSn ₃	0,625	0,440	70,40

Każde z badanych ogniw wykazywało stabilność pracy. W pierwszych dwóch cyklach ładowania osiągały maksymalne wartości pojemności. Podstawienie pierwiastków d-elektronowych (Co, Ni, Cu) glinem dla układu A₂B wpłynęło na poprawę właściwości sorpcyjnych tylko w przypadku fazy Zr₂Co_{0,8}Al_{0,2}. Wydajność energetyczna zwiększyła się dziesięciokrotnie w stosunku do związku niepodstawionego Zr₂Co. Zaobserwowano również prawie 30% wzrost wydajności w wyniku podstawienia Zr₂Cu bizmutem [171]. Znaczny wzrost wydajności energetycznej obserwowano dla stopów podstawionych magnezem Zr_{6-x}Mg_xNi_{1-y}Al_{2-y}, Zr_{5-x}Mg_xNiSn₃, a wydajność energetyczna wyniosła odpowiednio 44,00% i 70,40%.

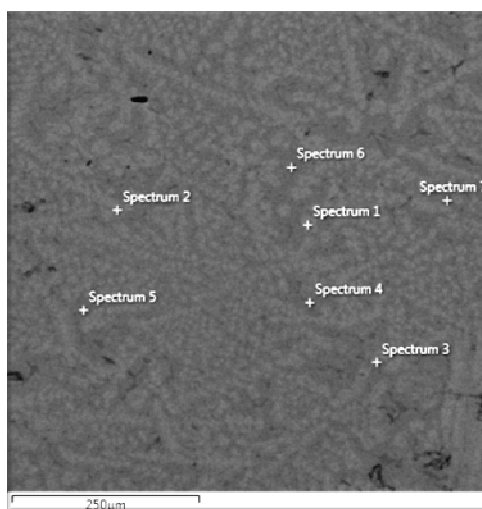
4.3.5.2. Elektrochemiczne magnezowanie

Od lat rośnie zainteresowanie wpływem składników domieszkujących na właściwości elektrochemiczne związków międzymetalicznych lub roztworów stałych jako materiałów elektrodowych [209, 210, 211, 212]. W niniejszej pracy stopy zawierające cyrkon były domieszkowane magnezem, a następnie tak otrzymany stop był wykorzystywany jako anoda w ogniwach wodorkowych. Ogniwa te wykazywały dobrą odporność na korozję, pracowały stabilnie i powtarzalnie wykazując dużą wydajność energetyczną (70,40%). Dlatego podjęto próbę domieszkowania stopów zawierających cyrkon magnezem z wykorzystaniem metod elektrochemicznych.

Pierwszym krokiem badań było otrzymanie związku Zr_5Sn_3 . Czyste metale były wytapiane łukowo w atmosferze argonu z dodatkiem tytanu, następnie stop był wyżarzany w temperaturze 597°C przez 240 godzin w ampułach kwarcowych. Analiza ilościowa i jakościowa została przeprowadzona przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (TESCAN) z przystawką EDS (Tabela 46). Pomiar dyfrakcji rentgenowskiej wykonano na dyfraktometrze HZG-4 Cu K_α . Kolejnym krokiem było przeprowadzenie analizy Rietvela przy użyciu pakietu programów FullProf.

Tabela 46. Obrazy mikroskopowe i wyniki analizy EDS związku Zr_5Sn_3

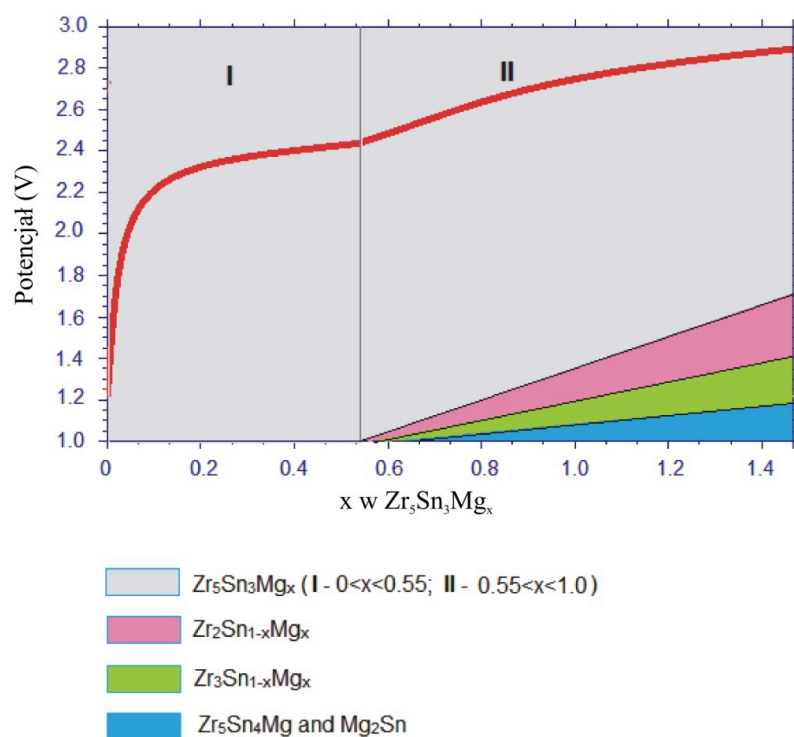
Obrazy mikroskopowe



Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy)

Zr_5Sn_3		
fazy	Zr	Sn
jasno szara	62,8	37,2
ciemno szara	63,4	36,6

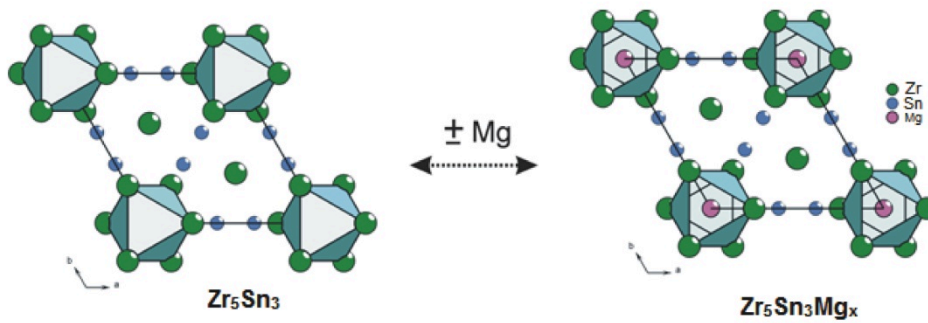
Otrzymany związek Zr_5Sn_3 krystalizuje w grupie przestrzennej $P6_3/mcm$, w typie struktury Mn_5Si_3 , parametry komórki wynoszą $a = 8,4576(4)$, $c = 5,7797(3)$. Atomy Zr zlokalizowane są w pozycjach $4d$ i $6g$, natomiast atomy Sn w pozycji $6g$. Po wykonaniu powyższych badań przeprowadzono domieszkowanie elektrochemiczne. W tym celu stop Zr_5Sn_3 został rozdrobniony i wymieszany z grafitem oraz PVDF (polifluorek winylidenu) w stosunku 8:1:1 (elektroda robocza). Przeciwelektrodę stanowił $MgCoO_2$, a magnez był elektrodą odniesienia. Bezwodna mieszanina węgla etylenu z węglanem dimetylenem zawierająca jony Mg^{2+} stanowiła elektrolit. Jako separator użyto membranę Celgard 2320. Badania elektrochemiczne przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Na Rys. 89 przedstawiono krzywą pierwszego ładowania przy niskiej gęstości prądu ($0,1 mA \cdot cm^{-2}$), która została wykorzystana do dokładnego i szczegółowego określenia maksymalnego zakresu w jakim Zr_5Sn_3 reaguje elektrochemicznie z magnezem.



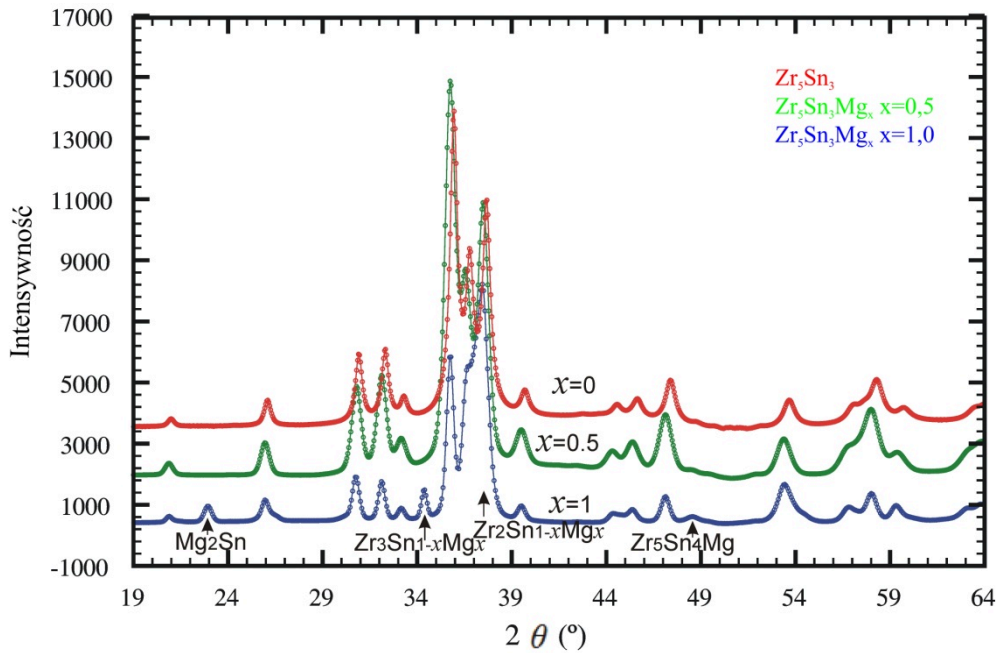
Rys. 89. Krzywa pierwszego ładowania dla $Zr_5Sn_3Mg_x$ oraz zawartość faz

Pierwsze plateau odpowiada elektrochemicznemu wprowadzeniu magnezu w puste przestrzenie oktaedryczne (Rys. 90). Rentgenowskie wzorce proszkowe $Zr_5Sn_3Mg_x$ (Rys. 91) przy $x = 0$ i $x = 0,5$ wskazują jedynie na fazę heksagonalną typu Mn_5Si_3 . Przy plateau II następuje rozkład fazy heksagonalnej $Zr_5Sn_3Mg_x$, a przy $x = 1$

próbka zawiera dodatkowe fazy $Zr_2Sn_{1-x}Mg_x$, $Zr_3Sn_{1-x}Mg$, Zr_5Sn_4Mg , Mg_2Sn . Dane XRD zostały potwierdzone skaningową mikroskopią elektronową (Tabela 47).



Rys. 90. Schemat ilustrujący wprowadzenie Mg do oktaedrów



Rys. 91. Dyfraktogram proszkowy dla trzech różnych procesów ładowania przy $x = 0$, $x = 0,5$ i $x = 1$

Proces magnezowania możemy zapisać w następujący sposób:

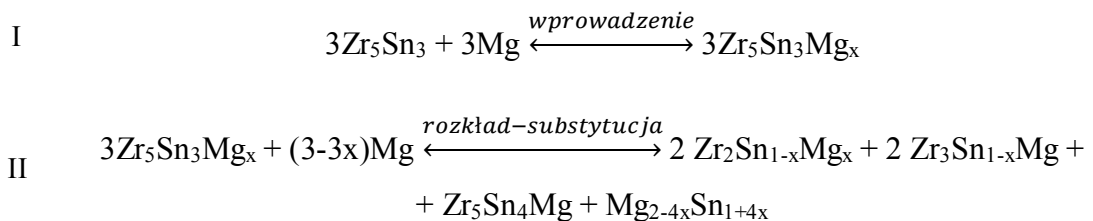
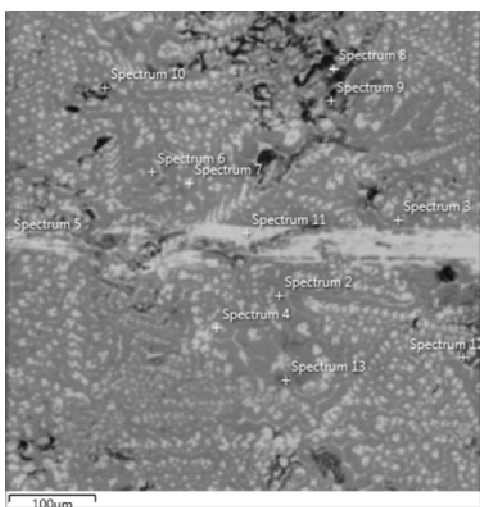


Tabela 47. Obrazy mikroskopowe i wyniki analizy EDS związku $Zr_5Sn_3Mg_{0,5}$



$Zr_5Sn_3Mg_{0,5}$

fazy	Zr	Sn	Mg
2, 3, 6	61,8	32,7	5,4
4, 5, 11	66,1	33,3	0,6
8, 10	74,4	24,4	1,2
9	49,2	38,3	12,5
12, 13	66,5	33,5	-

W publikacji [209] zawarto dodatkowe badania, które zostały pominięte ze względu na brak powiązania z tematem niniejszej pracy.

5. WNIOSKI

W oparciu o przeprowadzone kompleksowe badania z wykorzystaniem nowoczesnych technik doświadczalnych sformułowano następujące wnioski:

Układ trójskładnikowy Zr-Cu-Bi

- Potwierdzono istnienie 12 związków dwuskładnikowych: Zr_2Cu_9 , $Zr_{14}Cu_{51}$, Zr_3Cu_8 , Zr_7Cu_{10} , $ZrCu$, Zr_8Cu_5 , Zr_2Cu , $ZrBi_2$, $ZrBi$, Zr_3Bi_2 (Zr_5Bi_3), Zr_2Bi oraz Zr_3Bi .
- Zaobserwowano tworzenie się stałych roztworów: $Zr_{14}Cu_{51-x}Bi_x$ o zawartości 8,4%at. Bi na bazie związku $Zr_{14}Cu_{51}$; $Zr_2Cu_{1-x}Bi_x$ o zawartości 12,7%at. Bi na bazie związku Zr_2Cu ; $ZrBi_{1-x}Cu_x$ o zawartości 9,7%at. Cu na bazie związku $ZrBi$; $Zr_{3-x}Bi_{2-y}Cu_{x+y}$ o zawartości 5,3%at. Cu na bazie Zr_3Bi_2 ; $Zr_{2-x}Bi_{1-y}Cu_{x+y}$ o zawartości 5,1%at. Cu na bazie Zr_2Bi oraz $Zr_{3-x}Bi_{1-y}Cu_{x+y}$ o zawartości 7,1%at. Cu na bazie Zr_3Bi .
- Otrzymano nowe związki trójskładnikowe: Zr_5CuBi_3 , Zr_5CuBi_2 , $ZrCuBi$, Zr_2CuBi , Zr_2Cu_3Bi , $ZrCu_2Bi$.
- Sposób tworzenia faz oraz równowagi pomiędzy nimi pozwoliły ustalić diagram fazowy.

Układ trójskładnikowy Zr-Fe-Bi

- Potwierdzono istnienie 7 związków dwuskładnikowych: $ZrBi_2$, $ZrBi$, Zr_3Bi_2 (Zr_5Bi_3), Zr_2Bi , Zr_3Bi , $ZrFe_2$ oraz Zr_3Fe .
- Zaobserwowano tworzenie się stałych roztworów: $ZrFe_{2-x}Bi_x$ o zawartości 4,7%at. Bi na bazie związku $ZrFe_2$; $Zr_3Fe_{1-x}Bi_x$ o zawartości 12,5%at. Bi na bazie związku Zr_3Fe ; $Zr_3Bi_{1-x}Fe_x$ o zawartości 9,4%at. Fe na bazie związku Zr_3Bi ; $Zr_{1-x}Bi_{1-y}Fe_{x+y}$ o zawartości 4,0%at. Fe na bazie związku $ZrBi$.
- Potwierdzono istnienie związku trójskładnikowego Zr_6FeBi_2 .
- Otrzymano nowe związki trójskładnikowe: Zr_5Fe_2Bi , Zr_2Fe_3Bi .
- Sposób tworzenia faz oraz równowagi pomiędzy nimi pozwoliły ustalić diagram fazowy.

Układ Zr_2T ($T = Fe, Co, Ni, Cu$), $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$)

- Podstawienie pierwiastków d-elektronowych (Fe, Co, Ni, Cu) pierwiastkami p-elektronowymi (Al, Sn, Bi) spowodowało utworzenie nowych faz międzymetalicznych: $Zr_2Co_{0,8}Al_{0,2}$, $Zr_2Ni_{0,8}Al_{0,2}$, $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$, $Zr_2Cu_{0,8}Sn_{0,2}$, $Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$.
- Podstawienie cyrkonu magnezem spowodowało utworzenie czterech nowych faz: $Zr_{6-x}Mg_xCu(Ni)_{1+y}Al_{2-y}$, $Zr_{4,34}Mg_{0,66}CuSn_3$, $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$.
- Po przeprowadzeniu badań sorpcji wodoru dla stopu o wzorze $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$ stwierdzono, że wykazuje on zdolność do efektywnego pochłaniania wodoru
- Po przeprowadzeniu badań elektrochemicznych stwierdzono, że podstawienie stopów pierwiastkami p-elektronowymi, a cyrkonu magnezem powoduje dla większości z nich zmniejszenie wartości potencjałów korozyjnych i poprawy stabilności i powtarzalności pracy elektrody. Dla fazy $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$ wydajność energetyczna wyniosła aż 70,40%.
- Potwierdzono, że magnezowanie elektrochemiczne jest techniką umożliwiającą domieszkowanie stopów magnezem.

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej:

1. **Balińska A.**, Tarasiuk I., Pavlyuk V., Pentazirconium copper tribismuth, *Acta Cryst.*, **2013**, E69, i51.
2. **Balińska A.**, Kordan V., Misztal R., Pavlyuk V., Electrochemical and thermal insertion of Lithium and Magnesium into Zr_5Sn_3 , *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2015**, 19(8), 2481-2490.

Konferencje naukowe - postery:

1. **Balińska A.**, Prochwicz W., Pavlyuk V., Crystal and electronic structure of Zr_5CuBi_2 , XIX-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and advanced materials, Częstochowa, June 12-15, 2013.
2. **Balińska A.**, Pavlyuk V., Crystal and electronic structure of Zr_5CuBi_3 , XII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22-26, 2013.
3. **Balińska A.**, Prochwicz W., Pavlyuk V., Stały roztwór $Zr_2Cu_{1-x}M_x$ (M = Al, Sn, Bi), 57 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa, Wrzesień 14-18, 2014.
4. Pavlyuk V., Kordan V., **Balińska A.**, Misztal R., Thermal and electrochemical insertion of magnesium into Zr_5Sn_3 , XIV Scientific conference "Lviv Chemical Reading - 2015", 24-27 maja 2015.
5. **Balińska A.**, Pavlyuk V., New ternary phases from Zr-Cu-Bi system, The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, September 13 – 16, 2015.
6. **Balińska A.**, Pavlyuk V., The phase diagram of Zr-Cu-Bi, XVI Scientific conference "Lviv Chemical Reading - 2017", 2017, 28-31.05.2017.
7. **Balińska A.**, Pavlyuk V., Crystal, electronic structure and hydrogenation properties of $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$, The XXIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, June 17 – 19, 2020.

Zgłoszenia patentowe:

europeskie:

V. Pavlyuk, **A. Balińska**, G. Kowalczyk, W. Ciesielski, "Alloy of the rare earth elements, method for its preparation and its application", Numer zgłoszenia: PL2015041125920150212

polskie:

V. Pavlyuk, **A. Balińska**, G. Kowalczyk, W. Ciesielski "Stop układu pierwiastków ziem rzadkich, sposób jego wytwarzania oraz jego zastosowanie", Numer zgłoszenia: PL2015041125920150212

Udział w projektach badawczych:

1. Wykonawca w projekcie: *Zaawansowane materiały dla systemów magazynowania wodoru na bazie nowych super - lekkich stopów litu*. Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu OPUS 8 nr. projektu 2014/15/B/ST8/00101, okres realizacji 2015 - 2018
2. Wykonawca w projekcie: *Nowe materiały elektrodowe REM2 oraz RE5M3 (gdzie RE = pierwiastki ziem rzadkich, M = Sn, Pb, Sb) o zwiększonej wydajności i stabilności cyklicznej ogniwo litowo oraz sodowo - jonowych*, Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu OPUS 13 nr. projektu 2017/25/B/ST8/02179, okres realizacji 2018 - 2021

Inne artykuły naukowe:

1. Frej H., **Balińska A.**, Jakubczyk M., Density and Viscosity of Undersaturated, Saturated, and Supersaturated Aqueous Ammonium Oxalate Solutions from 287 K to 325 K; *J. Chem. Eng. Data*, **2000**, 45(3); 415-418.
2. Marciniak B., Różycka-Sokołowska E., **Balińska A.**, Davydov W., Pavlyuk V., Crystal Structure and Morphology of Vapour Grown Anthracene Crystals, *Visnyk of Lviv University. Series Physical*, **2000**, 33, 277.
3. Marciniak B., Różycka-Sokołowska E., **Balińska A.**, Pavlyuk V., Morphology and X-ray Characterization of Acenaphthene, Fluoranthene and Pyrene Crystals Grown by Sublimation, *The International Society for Optical Engineering SPIE*, **2001**, 4413, 408.

4. Kończyk J., **Balińska A.**, Marciniak B., Badanie szerokości obszaru metastabilnego roztworów wzrostowych fluorantenu w trichloroetylenie, *Prace Naukowe, Chemia*, WSP Częstochowa, **2001**, 5, 47.
5. Różycka-Sokołowska E., Szyrej M., Kończyk J., **Balińska A.**, Marciniak B., Nucleation behaviour of the growth solutions of fluoranthene in 1,2-dichloroethane, *Prace Naukowe Chemia*, WSP Częstochowa, **2003**, 7, 85.
6. Bałczewski P., Szadowiak A., Białas T., Wieczorek W. M., **Balińska A.**, Synthesis of both *R_P* and *S_P* enantiomers of unsymmetrical methylphosphonates based on a new approach utilizing a P-ester bond with α -hydroxyacids, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, 17, 1209–1216.
7. Bałczewski P., Bachowska B., Białas T., Biczak R., Wieczorek W.M., **Balińska A.**, Synthesis and Phytotoxicity of New Ionic Liquids Incorporating Chiral Cations and/or Chiral Anions, *J. Agric. Food Chem.*, **2007**, 55, 1881 – 1892.
8. Petrovic A. G., Polavarapu P. L., Drabowicz J., Łyżwa P., Mikołajczyk M., Wieczorek W., **Balińska A.**, Diastereomers of *N*- α -Phenylethyl-*t*-butylsulfonamide: Absolute Configurations and Predominant Conformations, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73 (8), 3120–3129.
9. Owsianik K., Chauvin R., **Balińska A.**, Wieczorek M., Cypryk M., Mikołajczyk M., Boronation of 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalene: Formation of Cyclic Boronium Salts, *Organometallics*, **2009**, 28 (17), 4929–4937.
10. Owsianik K., Wieczorek W., **Balińska A.**, Mikołajczyk M., Synthesis of New Sulfonium Ylides Bearing the Chiral Diazaphospholidine Group as Reagents for Asymmetric Cyclopropanation, *Heteroatom Chemistry*, **2014**, 25(6), 690–697.
11. Misztal R., **Balińska A.**, Kulawik D., Pavlyuk V., Ciesielski W., Chromium substitution effect on structural and electrochemical behavior of Li-Cr-Ni-O oxides, *Ionics*, **2015**, 21, 3039–3049.
12. Kordan V., Nytko V., Kowalczyk G., **Balinska A.**, Zelinska O., Serkiz R., Pavlyuk V., Influence of doping elements on the electrochemical hydrogenation efficiency of Tb₂Ni₁₇-based phases, *Chemistry of Metals and Alloys*, **2017**, 10, 61-68.
13. Pavlyuk V., Ciesielski W., Pavlyuk N., Kulawik D., Kowalczyk G., **Balińska A.**, Szyrej M., Roździńska-Kiełbik B., Folentarska A., Kordan V., Hydrogenation and structural properties of Mg_{100-2x}Li_xAl_x (x=12) limited solid solution, *Materials Chemistry and Physics*, **2019**, 223, 503–511.

14. Gil A., Baran S., Jaworska-Gołąb T., Hoser A., **Balińska A.**, Pavlyuk V., Szytuła A., Structural and magnetic properties of the $RA_{0.2}Ge_2$ compounds (R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm), *Journal of Alloys and Compounds*, **2019**, 792, 142-150.
15. Imiolczyk, E, Zabinski, G, Goryczka, T, Aniolek, K, **Balińska, A**, Mista-Jakubowska, E, An Armour from a finery?-a late medieval couter from Ogrodzieniec Castle in the Krakow-Czestochowa Jura, *Archaeological and anthropological sciences*, **2020**, 12, 60.
16. Pavlyuk, V., **Balińska, A.**, Rożdżynska-Kielbk, B., Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Stetskiy, A., Indris, S., Schwarz, B., Ehrenberg, H., New maximally disordered-High entropy intermetallic phases (MD- HEIP) of the $Gd_{1-x}La_xSn_{2-y}Sb_yM_z$ (M=Li, Na, Mg): Synthesis, structure and some properties, *Journal of alloys and compounds*, **2020**, 838, 155643.
17. Vu, T.V., Lavrentyev, A.A., Gabrelian, B.V., Sabov, V.I., Sabov, M.Y., Pogodin, A.I., Barchiy, I.E., Fedorchuk, A.O., **Balińska, A.**, Bak, Z., Khyzhun, O.Y., Piasecki, M., $TlSbP_2Se_6$ - a new layered single crystal: growth, structure and electronic properties, *Journal of alloys and compounds*, **2020**, 848, 156485.
18. Pavlyuk V., Ciesielski W., Pavlyuk N., Dmytriv H., Kulawik D., **Balińska A.**, Kluziak K., The $Y_{1-x}Dy_xSn_{2-y}M_y$ (M=Sb, Pb) electrode materials activated by CNT and Mg-T-Ga (T=Co, Ni) phases for Lithium- and Sodium-Ion Batteries, **2020**, 14, 70-77.
19. Pavlyuk V., Ciesielski W., Pavlyuk N., Kulawik D., **Balińska A.**, Kluziak K., Enhancement of $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ (M = Sn, Pb) Electrodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries by Structure Disordering and CNTs Additives, **2021**, 14, 4331.
20. Chamerski K., Filipecki J., **Balińska A.**, Jeleń P., Sitarz M., Spectroscopic characterization of calcium phosphate precipitated under human eye conditions: An in vitro study, **2023**, 297, 122716.

LITERATURA

1. Haynes W.M., ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 95th Edition, Internet Version **2015**, accessed December 2014.
2. Vairikh T.E., The Crystal Structure of Zr₂Se Reinvestigated by Electron Diffraction and X-ray Powder Diffraction, *Kristallografiya*, **2004**, 49, 445-455.
3. Yasohama K., Ogasawara T., Specific Heat and Superconducting Properties of Zr-Mo Alloys, *J. Phys. Soc Jpn.*, **1974**, 36, 1349-1355.
4. Robinson R.A., Movshovich R., Purwanto A., Kohgi M., Canfield P.C., Kamiyama T., Ishigaki T., Lynn J.W., Erwin R., Crystallography and magnetism of the heavy-fermion compound YbBiPt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1994**, 50, 9595-9598.
5. Demchyna R.O., Chykhrij S.I., Kuz'ma Y.B., Y-Cu-P system, *J. Alloys Compd.*, **2002**, 345, 170-174.
6. Karen P., Chemistry and Thermodynamics of the Twin Charge-Ordering Transitions in RBaFe₂O_{5+z} Series, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 281-292.
7. Li F., Yang J., Xue D., Zhou R., X-ray diffraction and Mossbauer studies of the (Fe_{1-x}Ni_x)₄ compounds (0≤x≤0.5), *J. Magn. Magn. Mater.*, **1995**, 151, 221-224.
8. Basiński Z.S., Hume-Rothery W., Sutton A.L., The lattice expansion of iron, Proceedings of the Royal Society of London, *Series A: Mathematical and Physical Sciences*, **1955**, 76, 1906.
9. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E., The Bi-Cu (Bismuth-Copper) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **1984**, 5(2), 148-155.
10. Heycock C.T., Neville F.H., Complete Freezing Point Curves of Binary Alloys Containing Ag or Cu Together with Another Metal, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **1897**, 189, 25-69
11. Kleppa O.J., A Thermodynamic Study of Liquid Metallic Solutions. Approximate Thermodynamic Data from Phase Diagram for Systems Cu-Bi, Cu-Pb, and Cu-Tr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 6047-6051.
12. Nathans M.W., Leider M., Studies on Bi Alloys. Liquidus Curves of Bi-Cu, Bi-Ag, and Bi-Au Systems, *J. Phys. Chem.*, **1962**, 66, 2012-2015.
13. Taskinen P., Niemela J., Thermodynamics and Liquidus Equilibria in Cu-Bi Alloys at 700-1100⁰C, *Scand. J. Metall.*, **1981**, 10, 195-200.

-
14. Covington A.K., Groenwolt K., Howlett B.W., A Metastable Compound in the System Cu-Bi, *J. Inst. Met.*, **1960-1961**, 89, 291-292.
 15. Clarke S.M., Walsh J.P.S., Amsler M., Malliakas C.D., Yu T., Goedecker S., Wang Y., Wolverton C., Freedman D.E., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2016**, 55, 1-5.
 16. Clarke S.M., Amsler M., Walsh J.P.S., Yu T., Wang Y., Meng Y., Jacobsen S.D., Wolverton C., Freedman D.E., *Chem.Mater.*, **2017**, 29, 5276-5285.
 17. Amsler M., Wolverton C., Dense superconducting phases of copper-bismuth at high pressure, *Physical Review Materials*, **2017**, 1, 031801, 1-5.
 18. *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition Plus Updates, ASM International, **1990**.
 19. Haegg G., Funke G., *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie, **1929**, 6, 272-283.
 20. Guo K., Akselrud L., Bobnar M., Burkhardt U., Schmidt M., Zhao J.-T., Schwarz U., Grin Y., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2017**, 56, 1-6.
 21. Hamilton C.B., Wilhelm H.A., The Bismuth-Zirconium Alloy System, *U.S. At. Energy Comm.*, **1964**, IS-1269
 22. Matthias B.T., Jayaraman A., Geballe T.H., Andres K., Corenzwit E., Many More Superconducting Bismuth Phases, *Phys. Rev. Lett.*, **1966**, 17(12), 640-643.
 23. Badaeva T.A., Rybakova L.I., Ivanov O.S., The Structure of Binary Alloys of Zirconium and Lead in the Solid State, Structures and Properties of Uranium, Thorium, and Zirconium Alloys, Moscow, 303-308 in Russian; TR: *U.S. At. Energy Comm.*, **1963**, AEC-tr-6367 (1964).
 24. Hamilton C.B., Wilhelm H.A., The Bismuth-Zirconium Alloy System, *U.S. At. Energy Comm.*, **1964**, IS-1269.
 25. Wilhelm H.A., Hamilton C.B., Bismuth-Zirconium Alloy Studies, *U.S. At. Energy Comm.*, **1964**, IS-900, M35-M36.
 26. Weeks J.R., Klamut C.J., Silberberg M., Miller W.E., Gurinsky D.H., Corrosion Problems with Bismuth Uranium Fuels, *Proc. U.N. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, Geneva, **1955**, Vol. 9, 341-355.
 27. Schweitzer D.G., Weeks J.R., Liquid-Metal Fuel Constitutions -III; Liquidus Curves of the Bismuth Fission-Product System, *Trans. ASM*, **1961**, 54, 185-200.
 28. Okamoto, H., *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **1990**, 11, 3, 295-297.

-
29. Eberle D., Schubert K., Strukturuntersuchungen im System Zirkon-Wismut und einigen quasihomologen Legierungen, *Zeitschrift fuer Metallkunde*, **1968**, 59, 306-308.
 30. Arunsingh B., Dayal B., On Intermetallic Compound Bi_2Zr , *Solid State Commun.*, **1969**, 7, 1803-1804.
 31. Bykov V.N., Kazarnikov V.V., On the structure of an intermetallic compound of Zr, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **1960**, 4, 880-881.
 32. Bostroem M., Prots' Yu., Grin' Yu., Refinement of the crystal structure of zirconium monobismuthide, *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures*, **2004**, 219, 3-4.
 33. Haase M.G., Block H., Jeitschko W., Preparation and crystal Structure of some binary Pnictides of Scandium, Zirconium, and Hafnium: Sc_5Bi_3 , ZrBi , $\alpha\text{-HfBi}$, HfBi_2 , and the compounds $\text{Zr}_5\text{Bi}_3\text{X}_{1-x}$, possibly stabilized by an impurity (X), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 1941-1948.
 34. Arias D., Abriata J.P., The Cu-Zr (Copper-Zirconium) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **1990**, 11(5), 452-459.
 35. Lundin C.E., McPherson D.J., Hansen M., System Zirconium-Copper, *Trans. AIME*, **1953**, 197, 273-278.
 36. Perry A.J., Hugi W., A Contribution to the Copper-Rich Copper-Zirconium Phase Diagram, *J. Inst. Met.*, **1972**, 100, 378-380.
 37. Bsenko L., Crystallographic Data for Intermediate Phases in the Copper-Zirconium and Copper-Hafnium Systems, *J. Less-Common Met.*, **1975**, 40, 365-366.
 38. Kuznetsov G.M., Fedorov V.N., Rodnyanskaya A.L., Nikonova A.V., Investigation of the phase diagram of the Cu-Zr System, *Sov. Non-Ferrous Met. Res.*, **1978**, 6, 267-268.
 39. Glimois J.L., Forey P., Feron J.L., Structural and Physical Studies of Copper-Rich Alloys in the Cu-Zr System, *J. Less-Common Met.*, **1985**, 113, 213-224, in French.
 40. Okamoto H., Cu-Zr (Copper-Zirconium), *J. Phase Equilib. Diffus.*, **2008**, 29(2), 204.
 41. Kneller E., Khan Y., Gorres U., The Alloy System Copper-Zinc, *Z. Metallkd.*, **1986**, 77, 43-48.
 42. Braga M.H., Malheiros L.F., Castro F., Soares D., Experimental Liquidus Points and Invariant Reactions in the Cu-Zr system, *Z. Metallkd.*, **1998**, 89, 541-545.

-
43. Wang N., Li C., Du Z., Wang F., Zhan W., The Thermodynamic Re-assessment of the Cu-Zr System, *Calphad*, **2006**, 30, 461-469.
 44. Okamoto H., Cu-Zr (Copper-Zirconium), *J. Phase Equilib. Diffus.*, **2012**, 33(5), 417-418.
 45. Turchanin M.A., Agraval P.G., Abdulov A.R., Thermodynamic Assessment of the Cu-Ti-Zr System. II. Cu-Zr and Ti-Zr Systems, *Poroshk. Metall.*, **2008**, 47(7-8), 69-90, in Russian, TR: *Powder Metall. Met. Ceram.*, **2008**, 47(7-8), 428-446.
 46. Yamaguchi K., Song Y.C., Yoshida T., Itagaki K., Thermodynamic Investigation of the Cu-Zr System, *J. Alloys Compd.*, **2008**, 452, 73-79.
 47. Kang D.H., Jung I.H., Critical Thermodynamic Evaluation and Optimization of the Ag-Zr, Cu-Zr and Ag-Cu-Zr Systems and Its Application to Amorphous Cu-Zr-Ag Alloys, *Intermetallics*, **2010**, 18, 815-833.
 48. Zhou S.H., Napolitano R.E., Phase Stability for the Cu-Zr System: First Principles, Experiments and Solution-Based Modeling, *Acta Mater.*, **2010**, 58, 2186-2196.
 49. Gierlotka W., Zhang K.C., Chang Y.P., Thermodynamic Description of the Binary Cu-Zr System, *J. Alloys Compd.*, **2011**, 509, 8313-8318.
 50. Forey P., Glimois J.L.; Feron J.L., Develey G., Becele C., Cristallographie. Preparation, identification et structure cristalline de Cu₅Zr, Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, *Sciences Chimiques*, **1980**, 291, 177-178.
 51. Gabathuler J.P., White P., Parthe E., Zr₁₄Cu₅₁ and Hf₁₄Cu₅₁ with GdAg_{3.6} structure type, *Acta Crystallographica B*, **1975**, 31, 608-610.
 52. Bsenko L., Crystallographic data for intermediate phases in the copper-zirconium and copper-hafnium system, *Journal of the Less-Common Metals*, **1975**, 40, 365-366.
 53. Bsenko L., The crystal structure of Hf₃Cu₈ and Zr₃Cu₈, *Acta Crystallogr. B*, **1976**, 32, 2220-2224.
 54. Takeuchi A., Yubuta K., Makino A., Inoue A., Evaluation of glass-forming ability of binary metallic glasses with liquidus temperature, crystallographic data from binary phase diagrams and molecular dynamics simulations, *Journal of Alloys Compd.*, **2009**, 483, 102-106.
 55. Glimois J.L., Forey P., Feron J.L., Becele C., Structural investigation of the pseudo-binary compounds Ni_{10-x}Cu_xZr₇, *J. Less-Common Met.*, **1981**, 78, 45-50.

-
56. Carvalho E.M., Harris I.R., Constitutional and structural studies of the intermetallic phase ZrCu, *Journal of Materials Science*, **1980**, 15, 1224-1230.
57. Hossain D., Harris I.R., Barraclough K.G., A study of ZrCo and related ternary phases represented by the general formula, $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$, *J. Less-Common Met.*, **1974**, 37, 35-37.
58. Cui S.X., Xiao X.G, Hu H.Q., Lv Z.T., Zhang G.Q., Gong Z.Z., First principles study of structural, electronic and elastic properties of single crystal CuZr, *Physica B: Condensed Matter*, **2011**, 406(18), 3389-3391.
59. Firstov G.S., Koval Yu.N, Timoshevskii A.N., Van Humbeeck J., Electronic and crystal structure of the intermetallic compound ZrCu, *Dopov. Nats. Akad. Nauk. Ukr.*, **2010**, 1, 103-109.
60. Nevitt M.V., Downey J.W., A family of intermediate phases having the Si₂Mo-type structure, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **1962**, 224, 195-196.
61. Chebotnikov V.N., Molokanov V.V., Structures and properties of amorphous and crystalline alloys in the Ti₂Cu-Zr₂Cu section in the Ti-Zr-Cu system, *Neorganicheskie Materialy*, **1990**, 26(5), 960-964.
62. Sviridova T.A., Diakonova N.P., Shelekhov E.V., Glazkov V.P., Change of crystal structure of Zr₂Cu after a treatment in ball mill and annealing, *Poverkhnostnyye Fizika, Khimiya, Mekhanika*, **2004**, 10, 28-32.
63. Karlsson N., An X-ray study of the phases in the copper - titanium system, *Journal of the Institute of Metals*, **1951**, 79, 391-405.
64. Isaac E., Tammann G., On the behavior of iron towards lead, bismuth, thallium and cadmium, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1907**, 55, 58-61.
65. Ageew N.W., Zamotorin M., *Izv. Leningrad, Politekh. Inst. Otdel. Mat. Fiz. Nauk*, **1928**, 31, 183-196, in Russian; abstract in *J. Inst. Met.*, **1930**, 44, 556.
66. Tammann G., Ruthenbeck A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1935**, 223(2), 192-196.
67. Weeks J.R., Liquidus curves of nineteen dilute binary alloys of Bi, *Trans. ASM*, **1965**, 58(9), 302-322.
68. Weeks J.R., *Trans. ASM*, **1965**, 58(9), 426-428.
69. Walsh J.P.S., Clarke S.M., Meng Y., Jacobsen S.D., Freedman D.E., Discovery of FeBi₂, *ACS Cent. Sci.*, **2016**, 2, 11, 867-871.
70. Okamoto H., Bi-Fe (Bismuth-Iron), *Binary Alloys Phase Diagrams*, 2nd Ed., ASM International, **1990**, 1749.

-
71. Hayes E.T, Robertson A.H., O'Brien W.L., Constitution and Mechanical Properties of Zirconium-Iron Alloys, *Trans. ASM*, **1951**, 43, 888-897.
 72. Arias D., Abriata J.P., The Fe-Zr System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **1988**, 9(5), 597-604.
 73. Okamoto H., Fe-Zr (Iron-Zirconium), *J. Phase Equilibria*, **1993**, 14, 652-53.
 74. Okamoto H., Fe-Zr (Iron-Zirconium), *J. Phase Equilibria*, **1997**, 18, 316.
 75. Stein F., Sauthoff G., Palm M., Experimental Determination of Intermetallic Phases, Phase Equilibria, and Invariant Reaction Temperatures in the Fe-Zr System, *J. Phase Equilibria*, **2002**, 23(6), 480-494.
 76. Okamoto H., Fe-Zr (Iron-Zirconium), *J. Phase Equilibria and Diffusion*, **2006**, 27(5), 543-544.
 77. Okamoto H., Fe-Zr (Iron-Zirconium), *J. Phase Equilibria and Diffusion*, **2007**, 28(6), 502.
 78. Svechnikov V.N., Pan V.M., Spektor A.T., Intermediate phases in the iron-zirconium system, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1963**, 8, 1106-1109.
 79. Krypyakevych P.I., Protasov V.S., Cherkashin E.E., Crystal structure of the compound $ZrFe_3$, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1965**, 10, 151-152.
 80. Mahdouk K., Gachon J.C., Investigation of the Iron-Rich Corner of the Fe-Hf-Zr System, *J. Phase Equilibria*, **1996**, 17, 218-27.
 81. Abraham D.P., Richardson Jr J.W., Mc-Deavitt S.M., Formation of the $Fe_{23}Zr_6$ Phase in an Fe-Zr Alloy, *Scr. Mater.*, **1997**, 37, 239-44.
 82. Yartys V.A., Fjellvag H., Hauback B.C., Riabov A.B., Sorby M.H., Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered hydrogen sublattice. III. Orthorhombic Zr_3FeD_x ($x=1.3, 2.5, \text{ and } 5.0$) with partially filled Re_3B -type structure, *J. Alloys Compd.*, **1999**, 287, 189-194.
 83. Ardisson J.D., Mansur R.A., Da Silva E.G., A study of structural and electronic properties of the alloy systems $(Zr_{1-x}Ti_x)_2Fe$ and $(Zr_{1-x}Ti_x)_3Fe$ in the range $0 \leq x \leq 0.2$, *Scr. Metall. Mater.*, **1991**, 25, 1327-1331.
 84. Buschow K.H.J., Thermal stability and magnetic properties of amorphous $Zr_{1-x}Fe_x$ alloys, *J. Less-Common Met.*, **1981**, 79, 243-253.
 85. Boller H., Uber den aufgefullten Re_3B - typ in den systemen (Zr, Hf)-(Fe, Co, Ni)-O, *Monatsh. Chem.*, **1973**, 104, 545-549.

-
86. Aubertin F., Whittle G.L., Campbell S.J., Gonser U., Hydrogen - induced magnetism in Zr_3Fe hydrides, *Phys. Status Solidi A*, **1987**, 104, 397-402.
87. Aubertin F., Gonser U., Campbell S.J., Wagner H.G., An appraisal of the phases of the zirconium-iron system, *Z. Metallkd.*, **1985**, 76, 237-244.
88. Alekseeva Z.M., Korotkova M.V., The Zr-Fe phase diagram, *Russ. Metall.*, **1989**, 4, 197-203.
89. Matkovic P., Matkovic T., Vickovic I., Crystalline structure of the intermetallic compound $FeZr_3$, *Metalurgija (Zagreb)*, **1990**, 29, 3-6.
90. Yartys V.A., Fjellvag H., Hauback B.C., Riabov A.B., Sorby M.H., Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered hydrogen sublattice. II. Orthorhombic $Zr_3FeD_{6.7}$ with filled Re_3B -type structure, *J. Alloys Compd.*, **1998**, 278, 252-259.
91. Van Der Kraan A.M., Buschow K.H.J., The ^{57}Fe Mossbauer isomer shift in intermetallic compounds of iron, *Physica B+C (Amsterdam)*, **1986**, 138, 55-62.
92. Havinga E.E., Damsma H., Hokkeling P., Compounds and pseudo-binary alloys with the $CuAl_2(C16)$ - type structure. I. Preparation and X-ray results, *J. Less-Common Met.*, **1972**, 27, 169-186.
93. Raj P., Suryanarayana P., Sathyamoorthy A., Shashikala K., Iyer R.M., Zr_2FeH_x system hydrided at low temperatures: structural aspects by Mossbauer and X-ray diffraction studies, *J. Alloys Compd.*, **1992**, 178, 393-401.
94. Yartys V.A., Fjellvag H., Hauback B.C., Riabov A.B., Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered hydrogen sublattice. I. Crystal structure of Zr_2FeD_5 , *J. Alloys Compd.*, **1998**, 274, 217-221.
95. Kuzma Y.B., Markiv V.Y., Voroshilov Y.V., Skolozdra R.V., X-ray structural investigation of some alloys of the Zr-Fe and Zr-Co systems, *Inorg. Mater.*, **1966**, 2, 222-225.
96. Kuzma Y.B., Lakh V.I., Voroshilov Y.V., Stadnyk B.I., Markov V.Y., Constitution diagram of the Zr-Fe-B system, *Russ. Metall.*, **1965**, 6, 88-90
97. Zamora S., Da Silva C.M., Schmidt J.E., Livi F.P., Gomes A.A., Laves-phase pseudobinaries $A(Fe_{1-x}B_x)_2$ ($A = Zr, Hf$; $B = Al, Si$): Some structural and magnetic properties, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 70, 6553-6555.

-
98. Warren P., Forsyth J.B., McIntyre G.J., Bernhoeft N., A single-crystal neutron diffraction study of the magnetization density in Fe₂Zr, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1992**, 4, 5795-5800.
99. Israel A., Jacob I., Soubeyroux J.L., Fruchart D., Pinto H., Melamud M., Neutron diffraction study of atomic bonding properties in the hydrogen-absorbing Zr(Al_xFe_{1-x})₂ system, *J. Alloys Compd.*, **1997**, 253-254, 265-267.
100. Boncour V.P., Bouree-Vigneron F., Filipek S.M., Marchuk I., Jacob I., Percheron-Guegan A., Neutron diffraction study of ZrM₂D_x deuterides (M = Fe, Co), *J. Alloys Compd.*, **2003**, 356, 69-72.
101. Kai K., Nakamichi T., Yamamoto M., Crystal structures and Magnetic properties of the intermetallic compound Fe₂Zr, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1968**, 25, 1192.
102. Wallbaum H.J., Ergebnisse der rontgenographischen strukturuntersuchung von legierungen der zusammensetzung AB₂ der eisenmetalle mit titan, zirkon, niob und tantal, *Z. Kristallogr.*, **1941**, 103, 391-402.
103. Petkov V.V., Cherkashin E.E., Interaction between the laves phases in quasi-binary sections of ZrFe₂-{NbFe₃, TaFe₂} and ZrCo₂-{NbCo₂, TaCo₂}, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR (Ser. A)*, **1972**, 32, 3, 276.
104. Abrahamson E.P.II, Lopata S.L., The lattice parameters and solubility limits of alpha iron as affected by some binary transition-element additions, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **1966**, 236, 76-87.
105. Morozkin A.V., Nirmala R., Malik S.K., Structural and magnetic properties of Fe₂P-type R₆TX₂ compounds (R = Zr, Dy, Ho, Er, T = Mn, Fe, Co, Cu, Ru, Rh, X = Sb, Bi, Te), *Intermetallics*, **2011**, 19, 1250-1264.
106. Richter C.G., Jeitschko W., Kunnen B., Gerdes M.H., The ternary titanium transition metal bismuthides Ti₄TBi₂ with T=Cr, Mn, Fe, Co, and Ni, *J. Solid State Chem*, **1997**, 133, 400-406.
107. Morozkin A.V., New Zr₆CoAs₂-type R₆FeBi₂ (R=Y, Lu, Gd, Dy, Er, Tm) compounds, *J. Alloys Compd.*, **2003**, 358, L9-L10.
108. Melnyk G., Bauer E., Rogl P., Skolozdra R.V., Seidl E., Thermoelectric properties of ternary transition metal antimonides, *J. Alloys Compd.*, **2000**, 296, 235-242.
109. Tkachuk A.V., Mar A., Structure and physical properties of ternary W₅Si₃-type antimonides and bismuthides Zr₅M_{1-x}Pn_{2+x} (M = Cr, Mn; Pn = Sb, Bi), *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 4136-4141.

-
110. Bolotaev A.G., Koroliuk A.L., Morozkin A.V., Nikiforov V.N., New Zr_6CoAs_2 -type R_6MnBi_2 compounds ($R = Er, Tm, Zr$) and their magnetic properties, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 373, L1-L2.
111. Evers C.B.H., Richter C.G., Hartjes K., Jeitschko W., Ternary transition metal antimonides and bismuthides with MgAgAs-type and filled NiAs-type structure, *J. Alloys Compd.*, **1997**, 252, 93-97.
- 112 Melnychenko N., Romaka L.P., Stadnyk Y.V., Fruchart D., Bodak O.I., Zr-Cu-Sb ternary system and the crystal structure of new ternary compounds, *J. Alloys Compd.*, **2003**, 352, 89-91.
- 113 Koblyuk N., Melnyk G., Romaka L.P., Bodak O.I., Fruchart D., Crystal structure of Zr_2CuSb_3 and related compounds, *J. Alloys Compd.*, **2001**, 317-318, 284-286.
- 114 Romaka L.P., Koblyuk N.O., Stadnyk Yu.V., Frankevych D.P., Skolozdra R.V., Phase equilibria in the Zr-Cu-Sn system and crystal structure of $ZrCuSn$ and $ZrCuSn_2$, *Polish J. Chem.*, **1998**, 72, 1154-1159.
115. Yuan G., Luo W., Ouyang Y., Liang J., The isothermal section of the Zr-Sn-Cu ternary system at 700°C, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **2018**, 39, 196-203.
116. Garcia E., Corbett J.D., Chemistry in the polar intermetallic host Zr_5Sb_3 . Fifteen interstitial compounds, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3274-3282.
117. Rieger W., Parthe E., Antimonides with D_{8h} and Hf_5Sn_3Cu structure types, *Acta Crystallogr. B*, **1968**, 24, 456-458.
118. Koblyuk N., Davydov V.M., Fruchart D., Romaka L.P., Skolozdra R.V., Tobola J., Crystal and electronic structure of the new compound $ZrCuSn_2$, *J. Alloys Compd.*, **1998**, 269, 29-33.
119. Pottgen R., The stannide Zr_5CuSn_3 , *Z. Naturforsch. B*, **1997**, 52, 141-144.
120. Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F., Phasen mit oktaedrischen Bauelementen des Übergangsmetalls, *Monatsh. Chem.*, **1965**, 96, 232-241.
121. Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F., Verbindungen mit aufgefülltem Mn_5Si_3 -typ. $\{V_5Ge_3B, Nb_5Ga_3B_x, Nb_5Ge_3B, Ta_5Ga_3B_x \text{ und } Hf_5(Cu,Sn)_4\}$, *Monatsh. Chem.*, **1965**, 96, 98-103.
122. Keane P.M., Ibers J.A., Synthesis, structure, and physical properties of the new group IV ternary tellurides, Cu_2MTe_3 ($M = Ti, Zr, Hf$), *J. Solid State Chem.*, **1991**, 93, 291-297.

-
123. Keane P.M., Ibers J.A., Synthesis and structure of a new ternary telluride, $\text{Cu}_{1.85}\text{Zr}_2\text{Te}_6$, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3096-3098.
124. Kwon Y.U., Corbett J.D., The lead-zirconium system: Binary phases and a series of interstitial compounds of the host Zr_5Pb_3 , *J. Alloys Compd.*, **1993**, 190, 219-227.
125. Melnyk G., Leithe-Jasper A., Rogl P., Skolozdra R., The antimony - iron - zirconium (Sb - Fe - Zr) system, *J. Phase Equilibria*, **1999**, 20, 5, 497-507
126. Tanner, L. E., Levinson D. W., The system Zr-Fe-Sn, *Trans. ASM*, **1960**, 52, 1115-1136.
127. Korotkova, N. V, The zirconium corner of the phase diagram Zr-Sn-Fe, *Russ. Metall.*, **1990**, 5, 201-208.
128. Nieva N, Arias D, Experimental partial phase diagram of the Zr-Sn-Fe system, *J. Nucl. Mater.*, **2006**, 359, 29-40.
129. Savidan J. C., Joubert J. M., Toffolon-Masclat C., An experimental study of the Fe-Sn-Zr ternary system at 900°C, *Intermetallics*, **2010**, 18, (11), 2224-2228.
130. Nieva N., Corvalan C., Jimenez M. J., Gomez A., Arreguez C., Joubert J. M., Arias D., Phase diagram of the Fe-Sn-Zr system at 800°C, *J. Nucl. Mater.*, **2017**, 487, 186-191.
131. Mazet T, Malaman B. Local chemical and magnetic disorder within the HfFe_6Ge_6 -type RFe_6Sn_6 compounds (R = Sc, Tm, Lu and Zr). *J. Magn. Magn. Mater*, **2000**, 219, 33-40.
132. Kwon Y.U., Sevov S.C., Corbett J.D., Substituted W_5Si_3 - and $\text{Zr}_6\text{Al}_2\text{Co}$ -type phases formed in the zirconium-antimony and zirconium-tin systems with iron group metals, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 550-556.
133. Zavalii P.Y., Pecharsky V.K., Miller G.J., Akselrud L.G., Hydrogenation of Zr_6MeX_2 intermetallic compounds (Me = Fe, Co, Ni; X = Al, Ga, Sn): Crystallographic and theoretical analysis, *J. Alloys Compd.*, **1999**, 283, 106-116.
134. Kleinke H., Felser C., Differences and similarities between the isotopic antimonides $\text{MFe}_{1-x}\text{Sb}$, $\text{ScCo}_{1-x}\text{Sb}$, and MNiSb (M=Zr, Hf), *J. Solid State Chem*, **1999**, 144, 330-338.
135. Garcia E., Ku H.C., Shelton R.N., Corbett J.D., Magnetic susceptibility study of the ferromagnetic $\text{Zr}_5\text{Sb}_3\text{Fe}$ and of the contrasting cobalt and nickel analogues, *Solid State Commun*, **1988**, 65, 757-760.

-
136. Melnyk G.A., Fruchart D., Romaka L.P., Stadnyk Y.V., Skolozdra R.V., Tobola J., Crystal structure of new $M'_6M''_{1.5+x}X_{1.5-x}$ compounds ($M' = \text{Zr, Hf}$; $M'' = \text{Fe, Co, Ni}$; $X = \text{Sn, Sb}$) and electronic structure of $\text{Zr}_6\text{Co}_{1.65}\text{Sn}_{1.35}$, *J. Alloys Compd.*, **1998**, 267, L1–L3.
137. Kleinke H., Franzen H.F., Crystal structures, bonding and electronic structures of $\text{MM}'\text{As}$, a series of new ternary arsenides ($M=\text{Zr, Hf}$; $M'=\text{Fe, Co, Ni}$), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 51–56.
138. Satyapal S., Petrovic J., Read C., Thomas G., and Ordaz G., The U.S. department of energy's national hydrogen storage project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements, *Catalysis Today*, **2007**, 120, 246–256.
139. Gerard N., Ono S., Hydride formation and decomposition kinetics, in *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*, L. Schlapbach, Editor., **1992**, Springer-Verlag: Berlin. Chapter 4.
140. Leon A., *Hydrogen Technology, Mobile and portable applications*, **2008**, Springer-Verlag: Berlin, Chapter 16.
141. Schlapbach, L., Surface properties and activation, in *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*, L. Schlapbach, Editor. **1992**, Springer-Verlag: Berlin, p. 15–95.
142. Wiswall, R., Hydrogen storage in metals, in *Hydrogen in Metals II*, G. Alefeld and J. Völkl, Editors. **1978**, Springer-Verlag: Berlin, p. 201.
143. Fukai, Y., The metal-hydrogen system, in *Springer Series in Materials Science*, U. Gonser, Editor. **1993**, Springer-Verlag: Berlin, p. 248.
144. Besehard J.O., *Handbook of battery materials*, **1999**, Wiley-VCH, New York, Chapter 1.
145. Kortüm G., *Elektrochemia*, PWN, **1970**, dział XIV.
146. Bagotsky V.S., *Fundamentals of electrochemistry*, **2006**, Wiley Interscience, New Jersey, Chapter 15.
147. Linden D., Reddy T.B., *Handbook of batteries*, **2008**, McGraw-Hill, New York, Chapter 29.
148. Shi L.Q., Yan G.Q., Zhou J.Y., Luo S.Z., Peng S.M., Ding W., Long X.G., Investigation of the hydrogenation properties of Zr films under unclean plasma conditions, *J. Vac. Sci. Technol.*, **2002**, A 20, 1840–1845.
149. Wang W.E., Olander D.R., Thermodynamics of the Zr-H system, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, 78, 3323–3328.

-
150. Grib A., Khadzhay G., Merisov B., Vinogradov D., Tikhonovsky M., Kinetics of hydrogen in Zr-H and Zr-D systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 5442–5447.
151. Beck R.L., Zirconium-hydrogen phase system, *Am. Soc. Metals, Trans. Quart.*, **1962**, 55, 542.
152. Zuzek E., Abriata J.P., San-Martin A., Manchester F.D., The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **1990**, 11, p. 385–395.
153. Mishra S., Sivaramakrishnan K.S., Asundi M.K., Formation of the gamma phase by a peritectoid reaction in the zirconium-hydrogen system, *J. Nucl. Mater.*, **1972/73**, 45, 235–244.
154. Bashkin I.O., Malyshev V.Yu., Myshlyaev M.M., Reversible $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ transformation in zirconium deuteride, *Sov. Phys. Solid State*, **1992**, 34, 1182–1184.
155. Bashkin I.O., Latynin A.I., Malyshev V.Yu., Phase transformations in the system Zr-H(D) at high pressures, *Sov. Phys. Solid State*, **1995**, 37, 1146–1151.
156. Dupin N., Ansara I., Servant C., Toffolon C., Lemaignan C., Brachet J.C., A thermodynamic database for zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials*, **1999**, 275, 287–295.
157. Bowman R.C., Craft B.D., Cantrell J.S., Venturini E.L., Effects of thermal treatments on the lattice properties and electronic structure of ZrH_x , *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1985**, 31, 5604–5615.
158. Dolukhanyan S.K., Synthesis of novel compounds by hydrogen combustion, *J. Alloys Compd.*, **1997**, 253/254, 10–12.
159. Semenenko K.N., Verbetskii V.N., Mitrokhin S.V., Burnasheva V.V., Reaction of hydrogen with intermetallic zirconium compounds crystallising with Laves phase structures, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1980**, 25, 961–964.
160. Kobayashi K.I., Kanematsu K., Magnetic properties and crystal structure of Laves phase $(Y_xZr_{1-x})Fe_2$ and their hydrides, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1986**, 55, 1336–1340.
161. Zavalii P.Y., Effect of oxygen content on hydrogen storage capacity of Zr-based η -phases, *J. Alloys Compd.*, **1999**, 291, 102–109.
162. Raj P., Suryanarayan P., Sathyamoorthy A., Shashikala K., Iyer R.M., Zr_2FeH_x system hydrided at low temperatures: structural aspects by Mössbauer and X-ray diffraction studies, *J. Alloys Compd.*, **1992**, 178, 393–401.

-
163. Kost M.E., Padurets L.N., Chertkov A.A., Mikheeva V.I., Dissociation isotherms in the ZrNi-H₂(D₂) and ZrCo-H₂(D₂) systems, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1980**, 25, 471-473.
164. Li X.F., Hu Z.Y., Huang B, Phase diagram and superconductivity of compressed zirconium hydrides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 3538-3543.
165. Zhao X.Y., Yang X.B., Ouyang L., Zhao Y.J., Theoretical study of M-H (M=Ti, V, Zr or Nb) structure phase diagram at high pressures, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2019**, 44, 13592-13605.
166. Hara M., Hayakawa R., Watanabe K., Hydrogen-Induced disproportionation of Zr₂Co, *Mater. Trans. JIM*, **2000**, 41, 1146-1149.
167. Hara, M.; Hayakawa, R.; Kaneko, Y.; Watanabe, K. Hydrogen induced disproportionation of Zr₂M (M=Fe, Co, Ni) and reproporationation, *J. Alloys Compd.*, **2003**, 352, 218–225.
168. Han L., Huang H., Zhang P., Ma C., Wang X., Sang G., Luo W., Hydrogen storage properties of Zr₂Co crystalline and amorphous alloys, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2021**, 46, 2312-2321.
169. Song J., Wang J., Hu X., Meng D., Wang S., Activation and disproportionation of Zr₂Fe alloy as hydrogen storage material, *Molecules*, **2019**, 24, 1542.
170. Dantzer P., Millet P., Flanagan T.B., Thermodynamic characterization of hydride phase growth in ZrNi-H₂, *Metall. Mater. Trans. A*, **2001**, 32A, 29-38.
171. Giza K., Bala H., Pavlyuk V.V., Electrochemical characteristics of ZrNi_{4.8}M_{0.2} alloys in strong alkaline solution, *Materials Chemistry and Physics*, **2009**, 114, 742–745.
172. Nakano H., Wakao S., Substitution effect of elements in Zr-based alloys with Laves phase for nickel-hydride battery, *J. Alloys Compd.*, **1995**, 231, 587-593.
173. Matsuyama A., Mizutani H., Kozuka T., Inoue H., Effect of surface treatment with boiling alkaline solution on electrochemical properties of the ZrNi alloy electrode, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2016**, 41, 9908–9913.
174. Matsuyama, A., Mizutani, H., Kozuka, T., Inoue, H., Charge-discharge properties of the surface-modified ZrNi alloy electrode with differential degrees of boiling alkaline treatment, *Batteries*, **2016**, 2, 30.

-
175. Zhao X., Zhou J, Shen X., Yang M., Ma L., Structure and electrochemical hydrogen storage properties, of A2B-type Ti-Zr-Ni alloys, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2012**, 37, 5050-5055.
176. Fukagawa T., Saito Y., Matsuyama A., Effect of varying Ni content on hydrogen absorption–desorption and electrochemical properties of Zr-Ti-Ni-Cr-Mn high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, **2022**, 896, 163118.
177. International Tables for Crystallography, Vol. A, Space-group symmetry. 6th edition / Ed. Aroyo M.I., Wiley, **2016**.
178. CrysAlis RED, CCD data reduction GUI, version 1.171.29.2, Oxford Diffraction Poland Sp. **2005**.
179. Karle J., Hauptman H., A Theorey of Phase Determinationa for the Four Types of Non-Centrosymmetric Space Groups 1P222, 2P221, 3P12, 3P22, *Acta Cyst.*, **1956**, 9, 635.
180. Sheldrick G. M., SHELXL–97, Program for Crystal Structure Refinement and SHELXS–97, Program for the Solution of Crystal Structures. Germany: University of Göttingen, **1997**.
181. Bergerhoff, G., Brown, I.D., Crystallographic Databases, edited by Allen F.H., Bergerhoff G., Sievers R., Chester: International Union of Crystallography, **1987**.
182. Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V.L., Luksch P., New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design, *Acta Crystallographica B*, **2002**, 58, 364-369.
183. Allmann R., Hinek R., The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD, *Acta Crystallographica A*, **2007**, 63, 412-417.
184. Villars P., Cenzual K., Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (CD-ROM), ASM International®, Materials Park, Ohio, USA, **2013**.
185. Rietveld H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.*, **1969**, 2, 65-71.
186. Rodríguez–Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, **1990**, 127.
187. Andersen O.K., Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B*, **1975**, 12, 3060-3083.

-
188. Andersen O.K., Jepsen O., Explicit, first-principles tight-binding theory, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, 2571–2574.
189. Andersen O.K., Jepsen O., Glötzel D., Highlights of Condensed Matter Theory, edited by Bassani F., Fumi F., Tosi M. P., New York: North-Holland, **1985**, 59–176.
190. Andersen O.K., Pawłowska Z., Jepsen O., Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge in Si, *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 5253–5269.
191. Bard A.J., Inzelt G., Scholz F., Electrochemical dictionary, 2nd Edition, Springer, New York, **2012**.
192. Bala H., Wstęp do chemii materiałów, WNT, Warszawa, **2003**.
193. Bard A.J., Faulkner L.R., White H.S., Electrochemical methods, 3rd Edition, John Wiley & Sons, **2022**.
194. Pyun S.I., Shin H.C., Lee J.W., Go J.Y., Electrochemistry of insertion materials for hydrogen and lithium, Springer, **2012**.
195. Balińska A., Tarasiuk I., Pavlyuk V., Pentazirconium copper tribismuth, *Acta Cryst.*, **2013**, E69, i51.
196. Stetskiv A., Tarasiuk I., Misztal R., Pavlyuk V., Pentaterbium lithium tristannide, *Acta Cryst.*, **2011**, E67, i61.
197. Brandenburg K., DIAMOND, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2006**.
198. Evstigneeva T.L., Genkin A.D., Cabriite Pd₂SnCu, a new species in the mineral group of palladium, tin and copper compounds, *Can. Mineral.*, **1983**, 21, 481-487.
199. Mattausch H., Simon A., Si₆, Si₁₄, and Si₂₂ Rings in Iodide Silicides of Rare Earth Metals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 499-502.
200. Stein F., Sauthoff G., Palm M., Phases and phase equilibria in the Fe-Al-Zr system, *Z. Metallkd.*, **2004**, 95, 469-485.
201. Kraus W., Nolze G., POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns, *J. Appl. Cryst.*, **1996**, 29, 301–303
202. Bonhomme F., Yvon K., Zolliker M., Tetragonal Zr₂CoD₅ with filled Al₂Cu-type structure and ordered deuterium distribution, *J. Alloys Compd.*, **1993**, 199, 129-132.

-
203. Riabov A.B., Yartys V.A., Fjellvag H., Hauback B.C., Sorby M.H., Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered hydrogen sublattice. V. Orthorhombic $Zr_3CoD_{6.9}$ with filled Re_3B -type structure, *J. Alloys Compd.*, **2000**, 296, 312-316.
204. Chikdene A., Baudry A., Boyer P., Miraglia S., Fruchart D., Soubeyroux J.L., Neutron diffraction studies of $Zr_2NiH(D)_x$ hydrides, *Z. Phys. Chem.*, **1989**, 163, 219-224.
205. Dolukhanyan S.K., Synthesis of novel compounds by hydrogen combustion, *J. Alloys Compd.*, **1997**, 253/254, 10-12.
206. Bailey D.M., Smith J.F., A note on the structure of Zr_2Co , *Acta Crystallogr.*, **1961**, 14, 1084.
207. Kirkpatrick M.E., Bailey D.M., Smith J.F., The structures of $NiZr_2$, $NiZr$ and their hafnium analogs, *Acta Crystallogr.*, **1962**, 15, 252-255.
208. Nevitt M.V., Downey J.W., A family of intermediate phases having the Si_2Mo -type structure, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **1962**, 224, 195-196.
209. Balińska A., Kordan V., Misztal R., Pavlyuk V., Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr_5Sn_3 , *J. Solid State Electrochem.*, **2015**, 19(8), 2481.
210. Kowalczyk G., Kordan V., Stetskiv A., Pavlyuk V., Lithiation and magnesianation of R_5Sn_3 ($R = Y$ and Gd) alloys, *Intermetallics*, **2016**, 70, 53.
211. Pavlyuk V., Ciesielski W., Pavlyuk N., Kulawik D., Szyrej M., Rożdżyńska-Kielbik B., Kordan V., Electrochemical hydrogenation of $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}$ solid solution phase, *Ionics*, **2019**, 25(6), 2701.
212. Chorna N.O., Kordan V.M., Mykhailevych A.M., Zelinska O.Ya., Zelinskiy A.V., Kluziak K., Serkiz R.Ya., Pavlyuk V.V., Electrochemical hydrogenation, lithiation and sodiation of the $GdFe_2$ - XMx and $GdMn_2$ - XMx intermetallics, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, **2021**, 2, 139.