

УДК 546.[46,82,811-121]+548.1.02+548.31+669.1

## ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Mg–Ti–Sn ПРИ 400 °C

В. Кордан<sup>1\*</sup>, О. Зелінська<sup>1</sup>, І. Тарасюк<sup>1</sup>, А. Зелінський<sup>1</sup>, Р. Серкіз<sup>2</sup>, В. Павлюк<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна  
e-mail: kordan50@gmail.com

Методами рентгенівської дифракції порошку й енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вивчено взаємодію компонентів потрійної системи Mg–Ti–Sn за температури 400 °C та побудовано ізотермічний переріз системи. За температури відпалу на основі бінарної сполуки  $Ti_5Sn_3$  (структурний тип  $Mn_5Si_3$ ) виявлено утворення надструктури типу  $Hf_5CuSn_3$  зі складом  $Ti_5Sn_3Mg_x$  ( $0 < x \leq 0,4$ ) шляхом упорядкованого включення атомів Mg в октаедричні пустоти структури правильної системи точок  $2b$ . Визначено, що нестабільна модифікація бінарної сполуки  $Mg_2Sn$  (структурний тип “ $Mg_3Sn_{1,67}$ ” або “ $Mg_9Sn_5$ ”) стабілізується невеликими кількостями титану і переважає у литих та відпалених сплавах. Виявлено тверді розчини невеликої протяжності на основі бінарних сполук, а саме  $Mg_2Sn_{1-x}Ti_x$  (5 ат. % Ti),  $Ti_2Sn_3Mg_x$  (6 ат. % Mg),  $\beta-Ti_6Sn_{5-x}Mg_x$  (6 ат. % Mg) і  $Ti_3SnMg_x$  (5 ат. % Mg). Сполука  $Ti_2Sn$  розчиняє не більше 2 ат. % Mg. Утворення твердих розчинів заміщення зі статистичною сумішшю (Sn, Mg) є характерним через близькість атомних радіусів компонентів.

*Ключові слова:* рентгенівська порошкова дифракція, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, ізотермічний переріз, твердий розчин, інтерметалічна сполука.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.022>

### 1. Вступ

Сплави на основі магнію та титану є відомими як корисні та затребувані конструкційні матеріали. Обидва метали мають хімічну спорідненість до Гідрогену та здатність до гідрування, тому є цікавими для пошуку нових гідрогенсорбційних матеріалів на їхній основі. Доцільним також буде отримання інформації про спосіб та умови кристалізації таких фаз, адже синтез зразків є доволі складним. Кристалохімічний аналіз споріднених сполук показав, що співвідношення атомних радіусів компонентів, електронегативність, електронна будова атомів (визначають тип хімічного зв'язку у сполуках і твердих розчинах) найбільше впливають на тип кристалізованих фаз. У системах з великою кількістю бінарних сполук справджується закономірність утворення багатьох тернарних інтерметалідів. Якщо компоненти мають подібні між собою фізико-хімічні властивості, то варто очікувати більшого утворення твердих розчинів, ніж індивідуальних сполук. Огляд літератури про системи Mg–T–P (T – перехідні 3d-елементи; P – металоїди III або IV, або V

головної підгрупи) показав, що здебільшого дослідження проводилися на предмет пошуку нових тернарних сполук. Вони найчастіше кристалізуються у структурних типах (СТ)  $MgAgAs$ ,  $PbClF$ ,  $MgCu_4Sn$ ,  $MgFe_6Ge_6$ , а також у структурах фаз Лавеса ( $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgNi_2$ ) [1]. Структура  $MgAgAs$  є досить поширеною у системах зі Sn та Sb, однак у дослідженій потрійній системі фаз такого типу у литих і відпалених сплавах знайдено не було. Складність синтезу сплавів у системах  $Mg-T-P$  пояснює, чому їх вивчено несистематично.

Серед близькоспоріднених систем, які містять перехідний метал, є система  $Mg-Cu-Sn$ , досліджена у повному концентраційному інтервалі методом моделювання [2] на основі експериментальних даних авторів [3–5]. У системі кристалізуються дві сполуки:  $MgCuSn$  (СТ  $MgAgAs$ ) та  $MgCu_4Sn$  (власний СТ), тверді розчини мають невелику протяжність, оскільки компоненти не є близькоспоріднені.

Результати дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі  $Mg-Ti-Sn$  при 400 °C наведено у цій праці вперше. У табл. 1 підсумовано кристалографічні характеристики бінарних фаз систем  $Ti-Sn$ ,  $Mg-Sn$  та  $Mg-Ti$ , одержані з літературних джерел. У системі  $Ti-Sn$  [6] утворюється шість бінарних сполук, тоді як система  $Mg-Ti$  характеризується відсутністю сполук та суттєвої розчинності компонентів, що пояснюється особливістю взаємодії (розплав титану перебуває у рівновазі з газоподібним магнієм) [7]. У системі  $Mg-Sn$  виявлено існування однієї стабільної бінарної фази  $Mg_2Sn$  та багатьох метастабільних її похідних.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для синтезу зразків використовували метали із вмістом основного компонента: титан – 99,9 мас. %; олово – 99,98 мас. %; магній – 99,8 мас. %. Уміст домішок у магнії впливає на кристалізацію нерівноважних фаз: так, за використання для синтезу порошку магнію з невеликою часткою його оксиду  $MgO$  (< 0,5 мас. %) під час синтезу бінарного інтерметаліду  $Mg_2Sn$  отримуємо також стабілізовану високотискову фазу  $Mg_3Sn_{1,67}$  (див. Розділ 3).

Зразки з вмістом магнію до 30 ат. % масою 1 г готували шляхом сплавлення шихти, що складалася з наважок чистих компонентів (точність зважування  $\pm 0,001$  г), в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону під тиском  $1,1 \cdot 10^5$  Па. Як гетер використовували пористий титан. Контроль складу сплавів проводили шляхом порівняння маси шихти з масою сплаву. Якщо втрати під час плавлення не перевищували 2 мас. %, то склад сплаву вважали рівним складу шихти. Зразки з вмістом магнію більше 30 ат. % синтезували в електродуговій печі, сплавляючи пресовану таблетку, у якій наважку Mg було розміщено в центрі та оточено зверху і знизу компонентами з вищою температурою плавлення. Завдяки кількаразовому сплавленню з перевертанням таблетки отримані сплави були гомогенні та сферичної форми. Сплави відпалювали за температури 400 °C.

Для зразків, що містили понад 60 ат. % Mg, синтез проводили методом порошкової металургії. Для цього шихту, що складалася з порошоків металів чи порошку магнію з розтертим сплавом лігатури на основі Ti зі Sn, спресовували під тиском 3 000–9 500  $kg/cm^2$  (залежно від вмісту магнію) та поміщали у кварцову ампулу, тоді створювали вакуумне середовище та запаювали. Спінання порошоків металів проводили впродовж 800 год за 400 °C у муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури. За температур вище 450 °C простежували активну взаємодію магнію зі сплавом з поверхнею кварцової ампули.

Сплави, синтезовані електродуговим способом, гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул. Контроль гомогенності і рівноважності зразків проводили рентгенографічно та за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС). Ефективність модифікації традиційних методів синтезу магнієвих сплавів без використання танталових тиглів також експериментально випробувано під час дослідження сплавів системи La–Mg–Sn [8]. Рентгенівські масиви даних одержали на автоматичному дифрактометрі ДРОН-2.0М ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок сканування –  $0,025^\circ$ ). Фазовий аналіз виконували з використанням програми PowderCell [9]. Уточнення параметрів елементарних комірок проводили методом найменших квадратів за допомогою програми LATCON [10]. СЕМ-зображення мікрошліфів та ЕДРС зразків отримували на електронному мікроскопі РЕММА-102-02.

### 3. Результати дослідження

У системі Mg–Ti–Sn синтезовано шість подвійних та 32 потрібні сплави. Кількісний склад сплавів та ізотермічний переріз діаграми стану Mg–Ti–Sn за  $400^\circ\text{C}$  наведено на рис. 1. Результати рентгенофазового аналізу вибраних сплавів наведено у табл. 2 (фазовий склад наведено для моделей бінарних сполук без урахування розчинності третього компонента; також у побудові ізотермічного перерізу не брали до уваги “нерівноважні сплави”).

Виявлено впорядкований твердий розчин  $\text{Ti}_5\text{Sn}_3\text{Mg}_x$  ( $0 < x \leq 0,4$ ), стабілізовану невеликим вмістом титану “високотискову” модифікацію бінарної сполуки  $\text{Mg}_2\text{Sn} - \text{Mg}_3\text{Sn}_{1,67}\text{Ti}_x$  ( $0 < x \leq 0,2$ ) і тверді розчини невеликої протяжності на основі бінарних сполук  $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x$  ( $0 \leq x < 0,16$ ),  $\text{Ti}_2\text{Sn}_3\text{Mg}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ),  $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_{5-x}\text{Mg}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ) та  $\text{Ti}_3\text{SnMg}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ). Сполука  $\text{Ti}_2\text{Sn}$  розчиняє до 2,0 ат. % Mg.

Тверді розчини  $\text{Ti}_5\text{Sn}_3\text{Mg}_x$ ,  $\text{Ti}_2\text{Sn}_3\text{Mg}_x$  і  $\text{Ti}_3\text{SnMg}_x$  утворюються шляхом включення атомів магнію в октаедричні пустоти структур бінарних сполук. Щодо чистих компонентів, то помітну розчинність Sn та Mg виявили у  $\alpha\text{-Ti}$  (до 12 та 2 ат. %, відповідно), магній розчиняє близько 1 ат. % Ti та 6–7 ат. % Sn, у  $\beta\text{-Sn}$  розчинність Ti та Mg є меншою за 1 ат. % (згідно з ЕДРС).

Таблиця 1

Кристаллографічні характеристики бінарних фаз системи Mg–Ti–Sn

Table 1

Crystallographic characteristics of the binary phases of the system Mg–Ti–Sn

Сполука	ПГ	СП	СТ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP2</i>	Mg	2,956	–	4,736	11
$\text{Ti}_2\text{Sn}$	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP6</i>	$\text{Co}_{1,75}\text{Ge}$	4,658	–	5,700	11
$\text{Ti}_2\text{Sn}_3$	<i>Cmce</i>	<i>oS40</i>	$\text{Ti}_2\text{Sn}_3$	5,9541	19,948	7,021	11,12
$\text{Ti}_3\text{Sn}$ ( <i>hp</i> )	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>cP4</i>	$\text{Au}_3\text{Cu}$	4,176	–	–	13
$\text{Ti}_3\text{Sn}$	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP8</i>	$\text{Mg}_3\text{Cd}$	5,9162	–	4,7627	13
$\text{Ti}_5\text{Sn}_3$	<i>P6<sub>3</sub>/mcm</i>	<i>hP16</i>	$\text{Mn}_5\text{Si}_3$	8,017	–	5,421	14
$\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP22</i>	$\text{Ti}_6\text{Sn}_5$	9,253	–	5,718	14
$\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$	<i>Immm</i>	<i>oI44</i>	$\text{Nb}_6\text{Sn}_5$	5,735	9,144	16,930	11,14
$\text{Mg}_2\text{Sn}$	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>cF12</i>	$\text{CaF}_2$	6,7645	–	–	15
$\text{Mg}_3\text{Sn}_{1,67}$ ( <i>hp</i> )	<i>R</i> $\bar{3}$	<i>hR90</i>	$\text{Mg}_3\text{Sn}_{1,67}$	13,21	–	13,32	16
$\text{Mg}_9\text{Sn}_5$ ( <i>hp</i> )	<i>R</i> $\bar{3}$	<i>hR84</i>	$\text{Mg}_9\text{Sn}_5$	13,222	–	13,15	16,17
$\text{Mg}_{0,15}\text{Sn}_{0,85}$ ( <i>m</i> )	<i>P6/mmm</i>	<i>hP1</i>	$\text{Hg}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}$	3,186	–	3,011	18

*hp* – високотискова модифікація; *m* – метастабільна фаза.

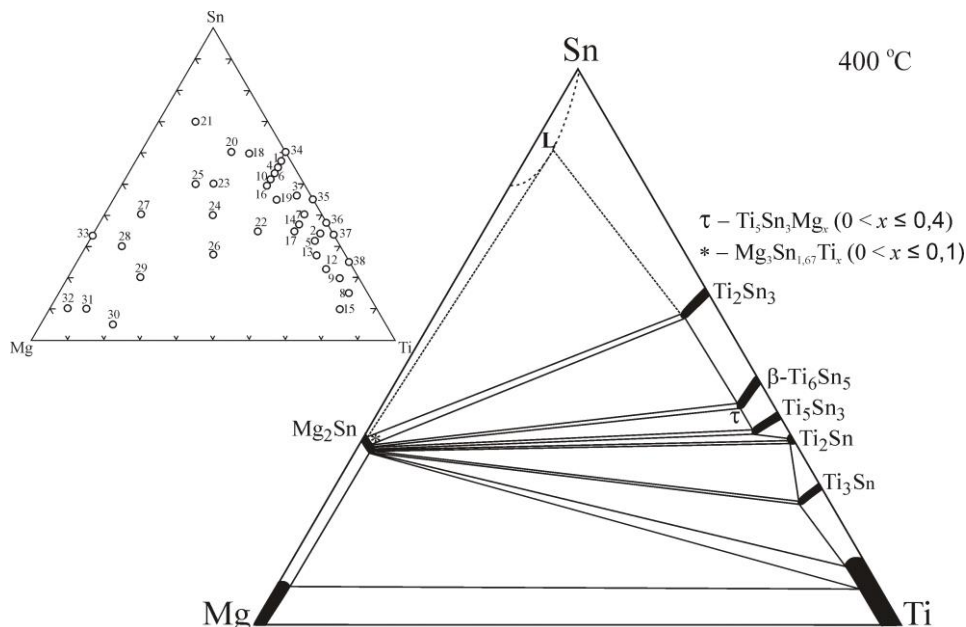


Рис. 1. Кількісний склад с системи Mg–плавівTi–Sn та ізотермічний переріз діаграми стану системи Mg–Ti–Sn за 400 °C

Fig. 1. Compositions of the alloys of the Mg–Ti–Sn system and isothermal section of the Mg–Ti–Sn phase diagram at 400 °C

#### Упорядкований твердий розчин включення $Ti_5Sn_3Mg_x$

На основі бінарної сполуки  $Ti_5Sn_3$  (СТ  $Mn_5Si_3$ , ПГ  $P6_3/mcm$ ) утворюється впорядкований твердий розчин включення  $Ti_5Sn_3Mg_x$ ,  $0 < x \leq 0,4$ . На рис. 2 наведено дифрактограму зразка складу  $Mg_4Ti_{60}Sn_{36}$ , в якому основною фазою є твердий розчин  $Ti_5Sn_3Mg_x$ . Параметри елементарної комірки для твердого розчину  $Ti_5Sn_3Mg_x$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) змінюються в межах:  $a = 7,996(3)–8,0708(7)$  Å,  $c = 5,420(3)–5,4902(9)$  Å,  $V = 300,1(2)–309,71(6)$  Å<sup>3</sup>. Твердий розчин утворюється шляхом включення атомів Mg в октадричні порожнечі правильної системи точок  $2b(0, 0, 1/2)$ , утворені шістьма атомами Ti.

Кристалічну структуру твердого розчину  $Ti_5Sn_3Mg_x$ ,  $0 < x \leq 0,4$  наведено на рис. 3, координаційним многогранником для атомів Mg є октадр  $[MgTi_6]$ . Впорядковане включення Mg у порожнечі призводить до утворення надструктури типу  $Hf_5CuSn_3$ . Аналогічно утворюються надструктури типу  $Zr_5Sn_3Mg_{0,4}$  [19],  $Y_5Sn_3Mg_{0,8}$  і  $Gd_5Sn_3Mg_{0,8}$  [20]. На рис. 5, а зображено фотографію мікрошліфа зразка  $Mg_4Ti_{60}Sn_{36}$ , у якому темній фазі відповідає склад  $Ti_{59,7}Sn_{35,8}Mg_{4,5}$  з області гомогенності твердого розчину  $Ti_5Sn_3Mg_x$ , а сірій – склад  $Ti_{54,7}Sn_{44,1}Mg_{1,2}$  з області гомогенності твердого розчину  $\beta-Ti_6Sn_{5-x}Mg_x$ .

#### Стабілізована високотискова модифікація сполуки $Mg_2Sn$

У деяких трикомпонентних сплавах системи Mg–Ti–Sn виявлено фазу  $Mg_3Sn_{1,67}$  (СТ  $Mg_3Sn_{1,67}$  або  $Mg_9Sn_5$ , ПГ  $R\bar{3}$ ), яка є високотисковою модифікацією бінарної сполуки  $Mg_2Sn$ . На рис. 4, а зображено стабілізовану високотискову модифікацію  $Mg_3Sn_{1,67}$  у трикомпонентному сплаві складу  $Mg_{50}Ti_{10}Sn_{40}$ , у якому в рівновазі перебувають фази  $Ti_2Sn_3$ ,  $\beta-Ti_6Sn_5$  та  $Mg_2Sn$ .

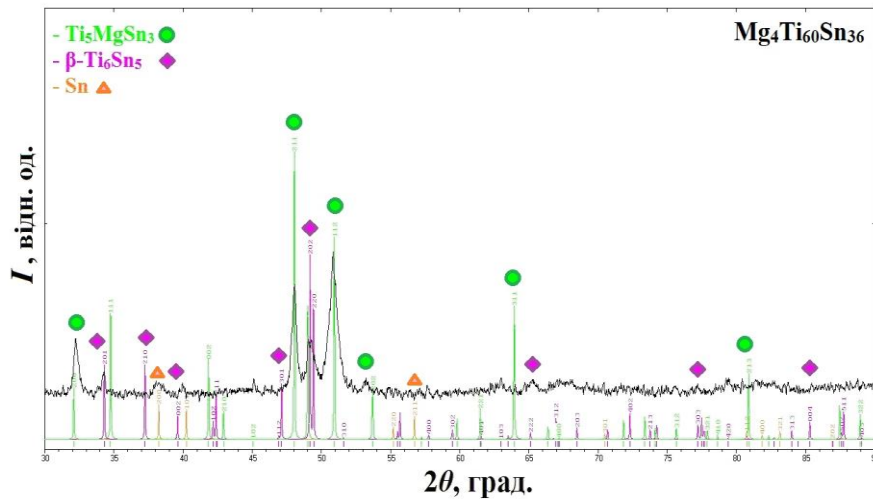


Рис. 2. Порошкова дифрактограма сплаву  $Mg_4Ti_{60}Sn_{36}$   
Fig. 2. XRD powder pattern of the  $Mg_4Ti_{60}Sn_{36}$  alloy

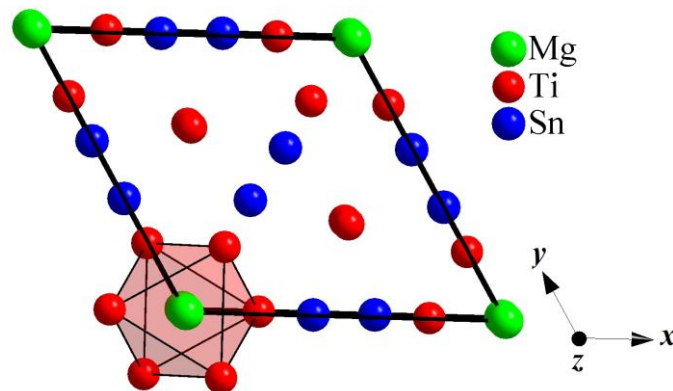
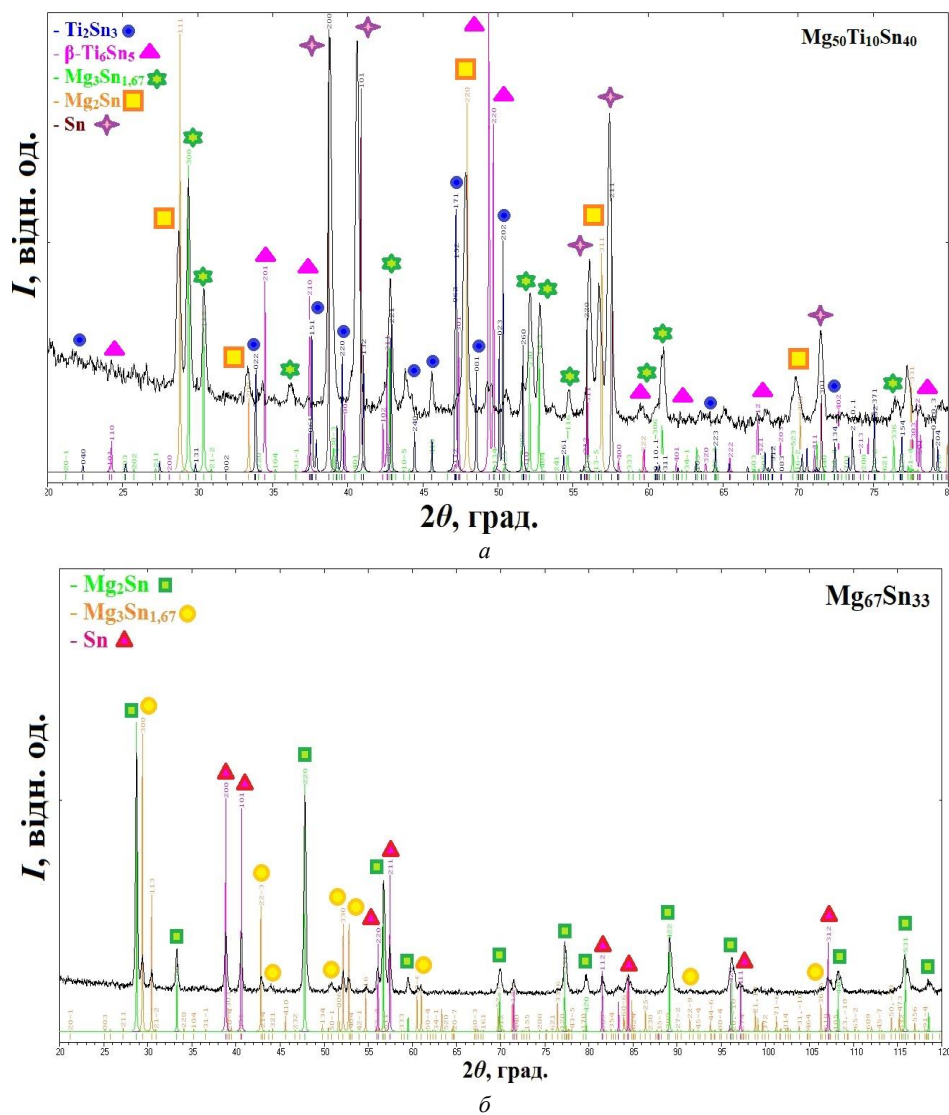


Рис. 3. Кристалічна структура твердого розчину  $Ti_5Sn_3Mg_x$ ,  $0 < x \leq 0,4$   
Fig. 3. Crystal structure of the  $Ti_5Sn_3Mg_x$ ,  $0 < x \leq 0.4$  solid solution

Невеликий вміст фази  $\beta$ -Sn (до 3 мас. %) завдяки високому значенню функції атомного розсіювання створює піки досить великої інтенсивності. Зміна параметрів елементарної комірки для бінарної фази та легованої невеликим вмістом Ti (5 ат. %):  $a = 13,2150(9) - 13,252(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,3391(8) - 13,3901(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 2017,4(3) - 2036,7(3) \text{ \AA}^3$ . Варто зауважити, що зі збільшенням вмісту Ti зростають параметри елементарної комірки для високотискової фази, отже, відбувається включення атомів титану у порожнечу структури. На рис. 4, б зображено дифрактограму сплаву  $Mg_{67}Sn_{33}$ , синтезованого із магнію, який містив невелику кількість його оксиду. Основною фазою у цьому сплаві є бінарна сполука  $Mg_2Sn$  (СТ  $CaF_2$ , ПГ  $Fm\bar{3}m$ ), другою фазою – високотискова модифікація цієї сполуки  $Mg_3Sn_{1,67}$ . Припускаємо, що високотискова модифікація стабілізується невеликою кількістю домішки (~0,5 %) або Ti, що включається у порожнечу структури. За повторного синтезу з використанням магнію (99,9 мас. %) утворювалися лише  $Mg_2Sn$  та сліди  $\beta$ -Sn.

Рис. 4. Дифрактограми сплавів складу  $Mg_{50}Ti_{10}Sn_{40}$  (а) і  $Mg_{67}Sn_{33}$  (б)Fig. 4. XRD patterns of  $Mg_{50}Ti_{10}Sn_{40}$  (a) and  $Mg_{67}Sn_{33}$  (b) alloys*Твердий розчин на основі  $\beta-Ti_6Sn_5$* 

Бінарний інтерметалід зі стехіометрією 6:5 кристалізується у двох структурних типах – ромбічному типу  $Nb_6Sn_5$  і гексагональному типу  $Ti_6Sn_5$  (низько- і високотемпературна модифікації, відповідно). Автори [21] стверджують, що ці поліморфні модифікації можуть співіснувати. За температури відпау 400 °C ми простежували утворення лише сполуки з гексагональною симетрією комірки. На основі бінарного інтерметаліду  $\beta-Ti_6Sn_5$  утворюється твердий розчин заміщення невеликої протяжності  $\beta-Ti_6Sn_{5-x}Mg_x$ ,  $0 \leq x \leq 0,7$ . Внаслідок часткового заміщення у

структурі атомів Sn на Mg простежуємо закономірне зменшення параметрів елементарної комірки:  $a = 9,2259(3)–9,201(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,7047(3)–5,684(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 420,52(3)–416,8(1) \text{ \AA}^3$ . Склад сплаву  $\text{Mg}_{10}\text{Ti}_{40}\text{Sn}_{50}$  визначений методом ЕДРС (рис. 5, б): світла фаза (основна) –  $\text{Ti}_{39,0}\text{Mg}_{3,4}\text{Sn}_{57,6}$ , що відповідає твердому розчину  $\text{Ti}_2\text{Sn}_3\text{Mg}_x$ ; сіра фаза –  $\text{Ti}_{54,6}\text{Sn}_{40,7}\text{Mg}_{4,7}$ , що відповідає твердому розчину  $\text{Ti}_6\text{Sn}_{5-x}\text{Mg}_x$ .

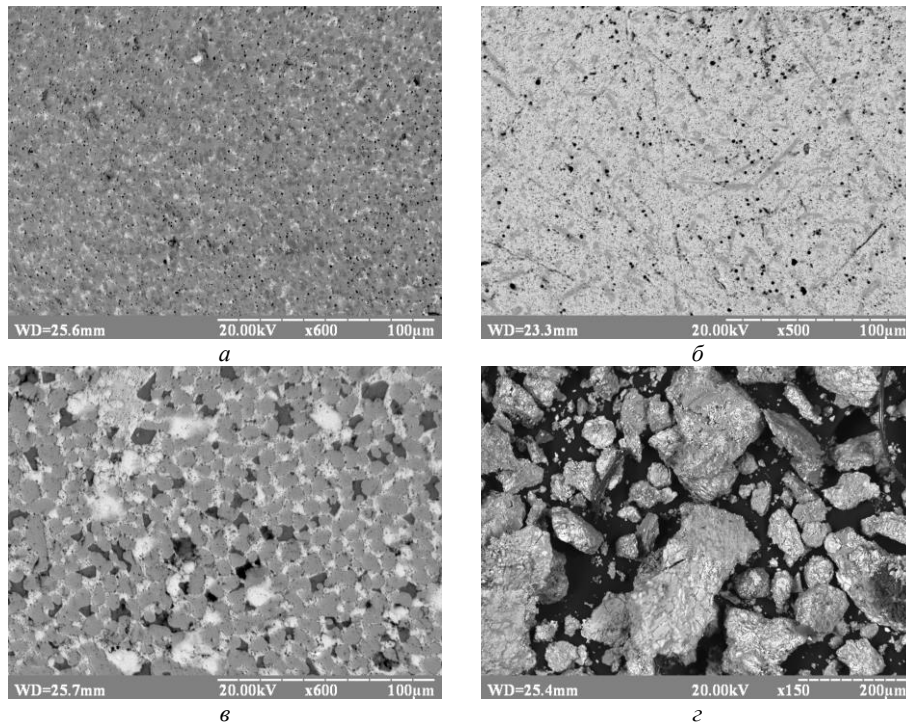


Рис. 5. Фотографії мікрощліфів та морфологія поверхні сплавів:

$\text{Mg}_4\text{Ti}_{60}\text{Sn}_{36}$  (а) (темна фаза  $\text{Ti}_{59,7}\text{Sn}_{35,8}\text{Mg}_{4,5} - \text{Ti}_5\text{Sn}_3\text{Mg}_x$ ; сіра фаза  $\text{Ti}_{54,7}\text{Sn}_{44,1}\text{Mg}_{1,2} - \text{Ti}_6\text{Sn}_{5-x}\text{Mg}_x$ ),  
 $\text{Mg}_{10}\text{Ti}_{40}\text{Sn}_{50}$  (б) (світла фаза  $\text{Ti}_{39,0}\text{Sn}_{57,6}\text{Mg}_{3,4} - \text{Ti}_2\text{Sn}_3\text{Mg}_x$ ; сіра фаза  $\text{Ti}_{54,6}\text{Sn}_{40,7}\text{Mg}_{4,7} - \text{Ti}_6\text{Sn}_{5-x}\text{Mg}_x$ ),  
 $\text{Mg}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Sn}_{20}$  (в) (світла фаза  $\text{Ti}_{55,0}\text{Sn}_{40,3}\text{Mg}_{4,7} - \text{Ti}_6\text{Sn}_{5-x}\text{Mg}_x$ ;  
сіра фаза  $\text{Mg}_{67,4}\text{Sn}_{29,4}\text{Ti}_{3,2} - \text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x$ ; темна фаза – Mg),  
 $\text{Mg}_{60}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_{30}$  (г) (основна фаза  $\text{Mg}_{66,1}\text{Sn}_{29,8}\text{Ti}_{4,1} - \text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x$ ; світлі ділянки – Sn)

Fig. 5. SEM-images of the alloys:

$\text{Mg}_4\text{Ti}_{60}\text{Sn}_{36}$  (а) (dark phase  $\text{Ti}_{59,7}\text{Sn}_{35,8}\text{Mg}_{4,5} - \text{Ti}_5\text{Sn}_3\text{Mg}_x$ ; gray phase  $\text{Ti}_{54,7}\text{Sn}_{44,1}\text{Mg}_{1,2} - \text{Ti}_6\text{Sn}_{5-x}\text{Mg}_x$ ),  
 $\text{Mg}_{10}\text{Ti}_{40}\text{Sn}_{50}$  (б) (light phase  $\text{Ti}_{39,0}\text{Sn}_{57,6}\text{Mg}_{3,4} - \text{Ti}_2\text{Sn}_3\text{Mg}_x$ ; gray phase  $\text{Ti}_{54,6}\text{Sn}_{40,7}\text{Mg}_{4,7} - \text{Ti}_6\text{Sn}_{5-x}\text{Mg}_x$ ),  
 $\text{Mg}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Sn}_{20}$  (в) (light phase  $\text{Ti}_{55,0}\text{Sn}_{40,3}\text{Mg}_{4,7} - \text{Ti}_6\text{Sn}_{5-x}\text{Mg}_x$ ;  
gray phase  $\text{Mg}_{67,4}\text{Sn}_{29,4}\text{Ti}_{3,2} - \text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x$ ; dark phase – Mg),  
 $\text{Mg}_{60}\text{Ti}_{10}\text{Sn}_{30}$  (г) (main phase  $\text{Mg}_{66,1}\text{Sn}_{29,8}\text{Ti}_{4,1} - \text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x$ ; light area – Sn)

#### Твердий розчин на основі $\text{Mg}_2\text{Sn}$

На основі бінарного інтерметаліду  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  утворюється твердий розчин заміщення невеликої протяжності  $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x$ ,  $0 \leq x \leq 0,16$ , максимальна розчинність Титану сягає 5 ат. %. Параметри елементарної комірки зі збільшенням вмісту титану закономірно зменшуються ( $a = 6,7585(1)–6,7272(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 308,71(1)–304,45(9) \text{ \AA}^3$ ), оскільки атомний радіус Ti є меншим за атомний радіус Sn. Кількісний склад фази та

протяжність твердого розчину визначали за результатами ЕДРС. На рис. 5, в зображено фотографію мікрошліфа сплаву, а на рис. 5 з – порошкоподібного зразка, що містили згадану вище фазу.

*Твердий розчин на основі  $Ti_2Sn_3$*

На основі бінарного інтерметаліду  $Ti_2Sn_3$  утворюється твердий розчин включення невеликої протяжності  $Ti_2Sn_3Mg_x$ ,  $0 \leq x \leq 0,3$ . Максимальна розчинність Mg сягає 6 ат. %. Зміна параметрів елементарної комірки:  $a = 5,9422(4)–5,978(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,907(1)–20,01(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,0130(9)–7,050(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 829,6(1)–843,5(9) \text{ \AA}^3$ . Кількісний склад фази та протяжність твердого розчину визначали за результатами ЕДРС та зміною параметрів елементарної комірки. Фазовий склад сплавів, що містять цей твердий розчин, був таким:  $Mg_{10}Ti_{45}Sn_{45}$  (рис. 6, а): сіра фаза –  $Ti_{37,2}Sn_{54,1}Mg_{5,7}$ , яка є твердим розчином включення атомів магнію у структуру  $Ti_2Sn_3$ ; світла фаза –  $Ti_{1,6}Sn_{98,4}$ ,  $(Sn_{1-x}Ti_x)$ .  $Ti_{20}Mg_{30}Sn_{50}$  (рис. 6, б): сіра фаза –  $Ti_{0,4}Mg_{67,2}Sn_{32,4}$  з області гомогенності твердого розчину  $MgSn_{2-x}Ti_x$ ; світла фаза –  $Ti_{37,0}Sn_{58,5}Mg_{4,5}$  з області гомогенності твердого розчину  $Ti_2Sn_3Mg_x$ .

Таблиця 2

Результати рентгенофазового аналізу для вибраних сплавів системи Mg–Ti–Sn

Table 2

Results of the X-ray phase analysis for the selected alloys of the system Mg–Ti–Sn

№ спл.	Склад сплаву, ат. %	Спостережувані фази		
		I	II	III
1	$Mg_3Ti_{40}Sn_{57}$	<b><math>Ti_2Sn_3</math></b> $a = 5,969(3) \text{ \AA}$ , $b = 20,02(1) \text{ \AA}$ , $c = 7,044(4) \text{ \AA}$ , $V = 842,1(7) \text{ \AA}^3$	<b><math>\beta-Ti_6Sn_5</math></b> $a = 9,216(4) \text{ \AA}$ , $c = 5,700(2) \text{ \AA}$ , $V = 419,3(3) \text{ \AA}^3$	–
2	$Mg_4Ti_{60}Sn_{36}$	<b><math>Ti_5Sn_3</math></b> $a = 8,038(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,435(1) \text{ \AA}$ , $V = 304,13(9) \text{ \AA}^3$	<b><math>Ti_2Sn</math></b> $a = 4,6614(8) \text{ \AA}$ , $c = 5,692(1) \text{ \AA}$ , $V = 107,11(4) \text{ \AA}^3$	–
4	$Mg_4Ti_{40}Sn_{56}$	<b><math>Ti_2Sn_3</math></b> $a = 5,969(3) \text{ \AA}$ , $b = 20,02(1) \text{ \AA}$ , $c = 7,044(4) \text{ \AA}$ , $V = 842,1(7) \text{ \AA}^3$	<b><math>\beta-Ti_6Sn_5</math></b> $a = 9,216(4) \text{ \AA}$ , $c = 5,700(2) \text{ \AA}$ , $V = 419,3(3) \text{ \AA}^3$	–
5	$Mg_5Ti_{62,5}Sn_{32,5}$	<b><math>Ti_5Sn_3</math></b> $a = 8,050(2) \text{ \AA}$ , $c = 5,442(2) \text{ \AA}$ , $V = 305,4(1) \text{ \AA}^3$	<b><math>Ti_2Sn</math></b> $a = 4,657(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,707(5) \text{ \AA}$ , $V = 107,2(1) \text{ \AA}^3$	<b><math>\beta-Ti_6Sn_5^*</math></b> $a = 9,247(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,706(2) \text{ \AA}$ , $V = 422,5(1) \text{ \AA}^3$
6	$Mg_5Ti_{40}Sn_{55}$	<b><math>\beta-Ti_6Sn_5</math></b> $a = 9,244(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,709(2) \text{ \AA}$ , $V = 422,5(1) \text{ \AA}^3$	<b><math>Ti_2Sn_3</math></b> $a = 5,967(1) \text{ \AA}$ , $b = 20,031(5) \text{ \AA}$ , $c = 7,034(2) \text{ \AA}$ , $V = 840,8(3) \text{ \AA}^3$	<b><math>Mg_2Sn</math></b> $a = 6,734(2) \text{ \AA}$ , $V = 305,4(2) \text{ \AA}^3$
7	$Mg_5Ti_{55}Sn_{40}$	<b><math>Ti_5Sn_3</math></b> $a = 8,024(2) \text{ \AA}$ , $c = 5,442(2) \text{ \AA}$ , $V = 303,5(2) \text{ \AA}^3$	<b><math>\beta-Ti_6Sn_5</math></b> $a = 9,234(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,707(2) \text{ \AA}$ , $V = 421,4(1) \text{ \AA}^3$	<b><math>Mg_2Sn</math></b> $a = 6,730(1) \text{ \AA}$ , $V = 304,9(1) \text{ \AA}^3$



Продовження табл. 2  
Continuation of the Table 2

8	Mg <sub>5</sub> Ti <sub>80</sub> Sn <sub>15</sub>	<b>Ti<sub>3</sub>Sn</b> $a = 5,911(1) \text{ \AA}$ , $c = 4,755(1) \text{ \AA}$ , $V = 143,9(1) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Ti</b> $a = 2,965(1) \text{ \AA}$ , $c = 4,745(2) \text{ \AA}$ , $V = 36,1(1) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,746(1) \text{ \AA}$ , $V = 307,1(2) \text{ \AA}^3$
9	Mg <sub>5</sub> Ti <sub>75</sub> Sn <sub>20</sub>	<b>Ti<sub>3</sub>Sn</b> $a = 5,9266(9) \text{ \AA}$ , $c = 4,7712(8) \text{ \AA}$ , $V = 145,14(5) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Ti</b> $a = 2,9588(5) \text{ \AA}$ , $c = 4,749(1) \text{ \AA}$ , $V = 36,00(1) \text{ \AA}^3$	–
10	Mg <sub>6</sub> Ti <sub>40</sub> Sn <sub>54</sub>	<b>Ti<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub></b> $a = 5,970(2) \text{ \AA}$ , $b = 20,045(5) \text{ \AA}$ , $c = 7,033(4) \text{ \AA}$ , $V = 841,7(3) \text{ \AA}^3$	<b><math>\beta</math>-Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub></b> $a = 9,234(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,704(1) \text{ \AA}$ , $V = 421,2(1) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,746(1) \text{ \AA}$ , $V = 307,0(1) \text{ \AA}^3$
11	Mg <sub>6</sub> Ti <sub>64</sub> Sn <sub>30</sub>	<b>Ti<sub>2</sub>Sn</b> $a = 4,657(4) \text{ \AA}$ , $c = 5,708(3) \text{ \AA}$ , $V = 107,2(2) \text{ \AA}^3$	<b>Ti<sub>3</sub>Sn</b> $a = 5,959(3) \text{ \AA}$ , $c = 4,751(3) \text{ \AA}$ , $V = 146,1(1) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,752(2) \text{ \AA}$ , $V = 307,8(2) \text{ \AA}^3$
13	Mg <sub>7</sub> Ti <sub>65</sub> Sn <sub>28</sub>	<b>Ti<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub></b> $a = 8,046(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,438(1) \text{ \AA}$ , $V = 304,96(9) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,7526(9) \text{ \AA}$ , $V = 307,9(1) \text{ \AA}^3$	<b>Ti<sub>2</sub>Sn</b> $a = 4,6623(8) \text{ \AA}$ , $c = 5,693(1) \text{ \AA}$ , $V = 107,18(4) \text{ \AA}^3$
14	Mg <sub>7</sub> Ti <sub>55</sub> Sn <sub>42</sub>	<b><math>\beta</math>-Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub></b> $a = 420,06(7) \text{ \AA}$ , $c = 5,7028(7) \text{ \AA}$ , $V = 420,06(7) \text{ \AA}^3$	<b>Ti<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub></b> $a = 8,1026(8) \text{ \AA}$ , $c = 5,5059(8) \text{ \AA}$ , $V = 313,05(6) \text{ \AA}^3$	–
15	Mg <sub>10</sub> Ti <sub>80</sub> Sn <sub>10</sub>	<b>Ti<sub>3</sub>Sn</b> $a = 5,9290(8) \text{ \AA}$ , $c = 4,7595(7) \text{ \AA}$ , $V = 144,89(4) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Ti</b> $a = 2,9588(5) \text{ \AA}$ , $c = 4,747(1) \text{ \AA}$ , $V = 35,99(1) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,7272(7) \text{ \AA}$ , $V = 304,45(9) \text{ \AA}^3$
19	Mg <sub>10</sub> Ti <sub>45</sub> Sn <sub>45</sub>	<b>Ti<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub></b> $a = 5,952(1) \text{ \AA}$ , $b = 19,978(4) \text{ \AA}$ , $c = 7,032(3) \text{ \AA}$ , $V = 836,3(3) \text{ \AA}^3$	<b><math>\beta</math>-Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub></b> $a = 9,211(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,682(2) \text{ \AA}$ , $V = 417,5(1) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,7396(9) \text{ \AA}$ , $V = 306,1(1) \text{ \AA}^3$
22	Mg <sub>20</sub> Ti <sub>45</sub> Sn <sub>35</sub>	<b>Ti<sub>2</sub>Sn</b> $a = 4,660(4) \text{ \AA}$ , $c = 5,685(6) \text{ \AA}$ , $V = 106,9(2) \text{ \AA}^3$	<b>Ti<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub></b> $a = 8,058(8) \text{ \AA}$ , $c = 5,454(1) \text{ \AA}$ , $V = 306,7(7) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,752(1) \text{ \AA}$ , $V = 307,9(1) \text{ \AA}^3$
26	Mg <sub>34</sub> Ti <sub>33</sub> Sn <sub>33</sub>	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,7518(2) \text{ \AA}$ , $V = 307,98(6) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>3</sub>Sn<sub>1,67</sub></b> $a = 13,252(1) \text{ \AA}$ , $c = 13,3901(9) \text{ \AA}$ , $V = 2036,7(3) \text{ \AA}^3$	<b>Ti<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub></b> $a = 8,0708(7) \text{ \AA}$ , $c = 5,4902(9) \text{ \AA}$ , $V = 309,71(6) \text{ \AA}^3$ ; Sn*
27	Mg <sub>50</sub> Ti <sub>10</sub> Sn <sub>40</sub>	<b>Ti<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub></b> $a = 5,9621(5) \text{ \AA}$ , $b = 19,981(1) \text{ \AA}$ , $c = 7,0490(8) \text{ \AA}$ , $V = 839,78(9) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>3</sub>Sn<sub>1,67</sub></b> $a = 13,223(1) \text{ \AA}$ , $c = 13,3516(9) \text{ \AA}$ , $V = 2021,9(3) \text{ \AA}^3$	<b><math>\beta</math>-Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub></b> $a = 9,2147(8) \text{ \AA}$ , $c = 5,690(1) \text{ \AA}$ , $V = 418,43(8) \text{ \AA}^3$ ; Mg <sub>2</sub> Sn*

Закінчення табл. 2

End of the Table 2

28	Mg <sub>60</sub> Ti <sub>10</sub> Sn <sub>30</sub>	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,7559(5) \text{ \AA}$ , $V = 308,35(6) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>3</sub>Sn<sub>1,67</sub></b> $a = 13,212(1) \text{ \AA}$ , $c = 13,302(2) \text{ \AA}$ , $V = 2011,0(4) \text{ \AA}^3$	<b><math>\beta</math>-Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub></b> $a = 9,211(1) \text{ \AA}$ , $c = 5,688(2) \text{ \AA}$ , $V = 417,9(1) \text{ \AA}^3$ ; Ti <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> *
29	Mg <sub>60</sub> Ti <sub>20</sub> Sn <sub>20</sub>	<b>Mg<sub>3</sub>Sn<sub>1,67</sub>*</b> $a = 13,185(3) \text{ \AA}$ , $c = 13,300(3) \text{ \AA}$ , $V = 2002,5(9) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,749(1) \text{ \AA}$ , $V = 307,4(1) \text{ \AA}^3$	<b>Ti<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub></b> $a = 5,947(2) \text{ \AA}$ , $b = 19,946(5) \text{ \AA}$ , $c = 7,024(2) \text{ \AA}$ , $V = 833,2(3) \text{ \AA}^3$ ; <b><math>\beta</math>-Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>*</b>
30	Mg <sub>75</sub> Ti <sub>20</sub> Sn <sub>5</sub>	<b>Mg</b> $a = 3,2021(4) \text{ \AA}$ , $c = 5,198(1) \text{ \AA}$ , $V = 46,16(1) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,7470(8) \text{ \AA}$ , $V = 307,1(1) \text{ \AA}^3$	<b>Ti<sub>3</sub>Sn</b> $a = 5,930(1) \text{ \AA}$ , $c = 4,7678(9) \text{ \AA}$ , $V = 145,20(5) \text{ \AA}^3$
31	Mg <sub>80</sub> Ti <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub>	<b>Mg</b> $a = 3,2075(4) \text{ \AA}$ , $c = 5,193(1) \text{ \AA}$ , $V = 46,27(1) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b> $a = 6,7420(5) \text{ \AA}$ , $V = 306,46(7) \text{ \AA}^3$	<b>Mg<sub>3</sub>Sn<sub>1,67</sub>*</b> $a = 13,2352(9) \text{ \AA}$ , $c = 13,3620(9) \text{ \AA}$ , $V = 2027,0(3) \text{ \AA}^3$
35	Ti <sub>54,5</sub> Sn <sub>45,5</sub>	<b><math>\beta</math>-Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub></b> $a = 9,2259(3) \text{ \AA}$ , $c = 5,7047(3) \text{ \AA}$ , $V = 420,52(3) \text{ \AA}^3$	–	–
36	Ti <sub>62,5</sub> Sn <sub>37,5</sub>	<b>Ti<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub></b> $a = 7,998(3) \text{ \AA}$ , $c = 5,420(3) \text{ \AA}$ , $V = 300,3(2) \text{ \AA}^3$	<b><math>\beta</math>-Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>*</b> $a = 9,210(2) \text{ \AA}$ , $c = 5,697(2) \text{ \AA}$ , $V = 418,6(2) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Ti*</b> $a = 2,940(6) \text{ \AA}$ , $c = 4,696(1) \text{ \AA}$ , $V = 35,1(5) \text{ \AA}^3$
38	Ti <sub>75</sub> Sn <sub>25</sub>	<b>Ti<sub>3</sub>Sn</b> $a = 5,901(1) \text{ \AA}$ , $c = 4,745(1) \text{ \AA}$ , $V = 143,1(1) \text{ \AA}^3$	<b><math>\alpha</math>-Ti*</b> $a = 2,949(1) \text{ \AA}$ , $c = 4,709(2) \text{ \AA}$ , $V = 35,5(2) \text{ \AA}^3$	–

\* Фази, які є стабілізованими або не є у стані рівноваги.

*Твердий розчин на основі Ti<sub>3</sub>Sn*

Бінарний інтерметалід Ti<sub>3</sub>Sn хоч і характеризується щільною укладкою атомів, однак утворює невеликої протяжності твердий розчин включення атомів Mg у структуру сполуки – Ti<sub>3</sub>SnMg<sub>x</sub>,  $0 \leq x \leq 0,2$ ; кількість Mg сягає 5 ат. %. Зміна параметрів елементарної комірки для бінарної та тернарної фази:  $a = 5,901(1)–5,959(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,745(1)–4,751(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 143,1(1)–146,1(1) \text{ \AA}^3$ . Включення магнію, ймовірно, відбувається у деформовані октаедри, що є у положенні 6g, з утворенням поліедрів складу [MgTi<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>]. Аналогічної будови тернарна фаза утворюється за електрохімічного літування бінарної сполуки Ti<sub>3</sub>Sn – [LiTi<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>] [22, 23]. На фотографії мікрошліфа зразка складу Mg<sub>5</sub>Ti<sub>80</sub>Sn<sub>15</sub> (рис. 6, в) цей твердий розчин характеризується світлими ділянками (Ti<sub>74,5</sub>Sn<sub>22,3</sub>Mg<sub>2,7</sub>), тоді як сіра і темна фази підтверджують розчинність Mg та Sn у  $\alpha$ -Ti (Ti<sub>88,3</sub>Sn<sub>10,9</sub>Mg<sub>0,8</sub> та Ti<sub>95,1</sub>Sn<sub>4,2</sub>Mg<sub>0,7</sub>, відповідно).

*Розчинність магнію у сполуці Ti<sub>2</sub>Sn*

Бінарний інтерметалід Ti<sub>2</sub>Sn (СТ Co<sub>1,75</sub>Ge, ПГ P6<sub>3</sub>/mmc) не розчиняє багато магнію – до 2 ат. %. Внаслідок незначної розчинності параметри елементарної комірки

закономірно зменшуються, оскільки утворюється статистична суміш (Mg,Sn), типова для досліджених систем. Зміна параметрів елементарної комірки для бінарної ( $Ti_2Sn$ ) і тернарної ( $Ti_2Sn_{1-x}Mg_x$ ) фаз:  $a = 4,6596(3)–4,655(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,6918(6)–5,687(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 107,02(2)–106,7(3) \text{ \AA}^3$ . На рис. 6, з зображено фотографію мікроструктури шліфа сплаву  $Mg_6Ti_{64}Sn_{30}$ . ЕДРС демонструє невелику розчинність Mg у сполуці  $Ti_2Sn$ , що підтверджує склад основної фази –  $Ti_{66,9}Sn_{31,5}Mg_{1,6}$ ; темні точки (вкраплення) складу  $Ti_{74,8}Sn_{24,5}Mg_{0,7}$  відповідають твердому розчину на основі  $Ti_3Sn$  [24].

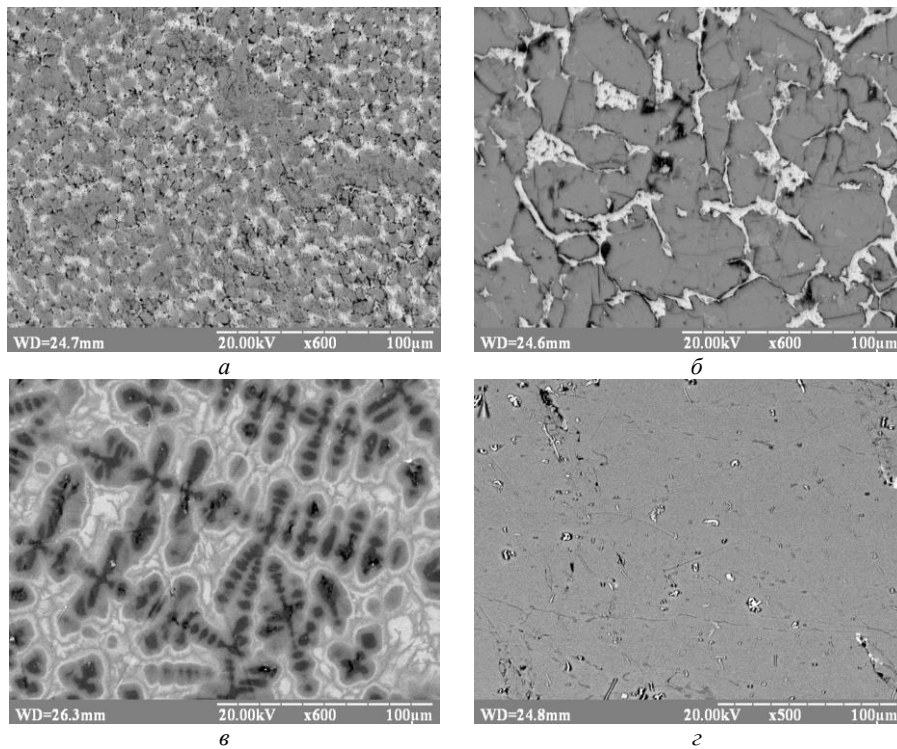


Рис. 6. Фотографії мікрошліфів сплавів

$Mg_{10}Ti_{45}Sn_{45}$  (а) (сіра фаза  $Ti_{37,2}Sn_{54,1}Mg_{5,7} - Ti_2Sn_3Mg_x$ ; світла фаза  $Sn_{98,4}Ti_{1,6} - Sn_{1-x}Ti_x$ ),  
 $Mg_{30}Ti_{20}Sn_{50}$  (б) (сіра фаза  $Mg_{67,2}Sn_{32,4}Ti_{0,4} - MgSn_{2-x}Ti_x$ ;  
світла фаза  $Ti_{37,0}Sn_{58,5}Mg_{4,5} - Ti_2Sn_3Mg_x$ ),  
 $Mg_5Ti_{80}Sn_{15}$  (в) (світла фаза  $Ti_{74,5}Sn_{22,3}Mg_{2,7} - Ti_3SnMg_x$ ;  
сіра фаза  $Ti_{88,3}Mg_{0,8}Sn_{10,9} - Ti_{1-x-y}Mg_xSn_y$ ; темна фаза  $Ti_{95,1}Mg_{0,7}Sn_{4,2} - Ti_{1-x-y}Mg_xSn_y$ ),  
 $Mg_6Ti_{64}Sn_{30}$  (г) (основна фаза  $Ti_{66,9}Sn_{31,5}Mg_{1,6} - Ti_2Sn_{1-x}Mg_x$ ;  
темні точки  $Ti_{74,8}Sn_{24,5}Mg_{0,7} - Ti_3SnMg_x$ )

Fig. 6. SEM-images of alloys

$Mg_{10}Ti_{45}Sn_{45}$  (а) (gray phase  $Ti_{37,2}Sn_{54,1}Mg_{5,7} - Ti_2Sn_3Mg_x$ ; light phase  $Sn_{98,4}Ti_{1,6} - Sn_{1-x}Ti_x$ ),  
 $Mg_{30}Ti_{20}Sn_{50}$  (б) (gray phase  $Mg_{67,2}Sn_{32,4}Ti_{0,4} - MgSn_{2-x}Ti_x$ ;  
light phase  $Ti_{37,0}Sn_{58,5}Mg_{4,5} - Ti_2Sn_3Mg_x$ ),  
 $Mg_5Ti_{80}Sn_{15}$  (в) (light phase  $Ti_{74,5}Sn_{22,3}Mg_{2,7} - Ti_3SnMg_x$ ;  
gray phase  $Ti_{88,3}Mg_{0,8}Sn_{10,9} - Ti_{1-x-y}Mg_xSn_y$ ; dark phase  $Ti_{95,1}Mg_{0,7}Sn_{4,2} - Ti_{1-x-y}Mg_xSn_y$ ),  
 $Mg_6Ti_{64}Sn_{30}$  (г) (main phase  $Ti_{66,9}Sn_{31,5}Mg_{1,6} - Ti_2Sn_{1-x}Mg_x$ ;  
dark points  $Ti_{74,8}Sn_{24,5}Mg_{0,7} - Ti_3SnMg_x$ )

#### 4. Обговорення результатів та висновки

Система Mg–Ti–Sn характеризується утворенням твердих розчинів на основі бінарних інтерметалідів. Якщо октаедрична порожнина має достатній розмір для включення атома магнію, як, наприклад, у структурах бінарних сполук типу  $Mn_5Si_3$ ,  $Mg_3Cd$  чи  $Ti_2Sn_3$ , то це призводить до утворення твердих розчинів включення. Якщо ж розмір порожнини є меншим, ніж потрібно для включення атома магнію, то утворюються тверді розчини заміщення, наприклад, на основі сполук  $\beta$ - $Ti_6Sn_5$  і  $Ti_2Sn$ . Утворення статистичної суміші (Mg,Sn) є досить характерним для систем R–Mg–Sn (R – перехідний d- або f-метал). Різниця в атомних радіусах є незначною ( $r_{Mg} = 1,60 \text{ \AA}$ ;  $r_{Sn} = 1,62 \text{ \AA}$ ), що мало б сприяти утворенню твердих розчинів значної протяжності. Однак тип хімічного зв'язку у сполуках цих систем є не завжди повністю металічний, а з часткою ковалентного зв'язування, що призводить до перерозподілу електронної густини у структурі. Літій як метал є дуже подібним до магнію і, відповідно, типи утворених твердих розчинів є аналогічними, як і з магнієм. Наприклад, за електрохімічного літування утворюються тверді розчини включення  $Ti_5Sn_3Li_x$  і  $Ti_3SnLi_x$  [22, 23] та заміщення  $\beta$ - $Ti_6Sn_{5-x}Li_x$  [24]. Закономірно, що фази з більшим вмістом стануму можуть характеризуватися напівпровідниковим типом провідності. Якщо порівняти ковалентні радіуси цих елементів ( $R_{Mg} = 1,36 \text{ \AA}$ ;  $R_{Sn} = 1,41 \text{ \AA}$ ) для характеристики фаз зі змішаним типом хімічного зв'язку, то бачимо вже більшу різницю в значеннях. Додатковим фактором слугує значна різниця у значеннях електронегативності ( $\chi_{Mg} = 1,31$ ;  $\chi_{Ti} = 1,54$ ;  $\chi_{Sn} = 1,96$ , за Полінгом), що демонструє зменшення електронної густини до атомів Стануму, яке унеможливорює утворення твердих розчинів заміщення великої протяжності. Наприклад, у структурі  $LaMgSn$  (СТ  $TiNiSi$ ) електронна густина зміщена до пари атомів Mg і Sn, а в сполуці з більшим вмістом Стануму  $LaMgSn_2$  (власний СТ) електронна густина сконцентрована переважно між парами атомів Sn [25]. Щодо пошуку нових тернарних сполук у подібних системах, то доцільним є використання диференціального термічного аналізу, оскільки такі сполуки можуть існувати в обмеженому температурному інтервалі та утворюватися за складними твердофазними реакціями.

Роботу виконано в рамках теми ХН-64Нр (номер державної реєстрації 0117U007192).

1. Villars P., Cenzual K. (Eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2017/18.
2. Miettinen J., Vassilev G. Thermodynamic re-optimization of the Cu–Mg–Sn system at the Cu–Mg side // J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 2012. Vol. 48(1). P. 53–62. DOI: <https://doi.org/10.2298/JMMB110731008M>
3. Gladyshevsky E. I., Kripyakevich P. I., Teslyuk M. Yu. The crystal structure of the  $Cu_4MgSn$  ternary phase // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1952. Vol. 85(1). P. 81–84 (in Russian).
4. Gladyshevsky E. I., Kripyakevich P. I. Position of the Cu and Mg atoms in the structure of  $CuMgSn$  // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1955. Vol. 102(4). P. 743–746 (in Russian).
5. Cherkashin E. E., Gladyshevsky E. I., Teslyuk M. Yu. Investigation of the Cu–Mg–Sn system in the Cu– $Cu_2Mg$ – $CuMgSn$  region // Izv. Sekt. Fiz.-Khim. Anal., Akad. Nauk SSSR. 1956. Vol. 27. P. 212–216 (in Russian).

6. *Okamoto H.* Sn–Ti (Tin–Titanium) // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2010. Vol. 31(2). P. 202–203. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9663-2>
7. *Fincher L. C., Desy D. H.* The magnesium-titanium phase diagram to 1.0 % titanium // *Trans. AIME.* 1968. Vol. 242. P. 2069–2073.
8. *Кордан В.* Синтез, структурні та електрохімічні характеристики інтерметалідів систем {La, Tb, Ti, Zr}–Mg–{Sn, Sb} та твердих розчинів на основі Tb<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>: дис. канд. хім. наук: 02.00.01 / ЛНУ імені Івана Франка. Львів, 2018. 249 с.
9. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
10. *King G., Schwarzenbach D.* Latcon. Xtal3.7 System. University of Western Australia, 2000.
11. *Chunlei L., Klotz U. E., Uggowitzer P. J., Löffler J. F.* Thermodynamic assessment of the Sn–Ti System // *Monatsh. Chem.* 2005. Vol. 136(11). P. 1921–1930. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00706-005-0392-x>
12. *Künnen B., Jeitschko W., Kotzyba G., Mosel B. D.* Crystal structure and properties of the titanium stannide Ti<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> // *Z. Naturforsch.* 2000. Vol. 55. P. 425–429. DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.200034006>
13. *Vennström M., Grechnev A., Eriksson O., Andersson Y.* Phase relations in the Ti<sub>3</sub>Sn–D system // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 364(1/2). P. 127–131. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00494-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00494-8)
14. *Pietzka M. A.* Phase equilibria of the quaternary system Ti–Al–Sn–N at 900 °C // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 247. P. 198–201. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02608-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02608-4)
15. *Ganguli A. K., Corbett A. M.* Concerning the Ca<sub>2-x</sub>Mg<sub>x</sub>Tt systems, Tt = Sn, Pb // *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 152. P. 474–477. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8715>
16. *Kane R. H., Giessen B. C., Grant N. J.* New metastable phases in binary tin alloy systems // *Acta Metallurg.* 1966. Vol. 14. P. 605–609. DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(66\)90068-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(66)90068-X)
17. *Bolotina N. B., Zhurova E. A., Simonov V. I., Dyuzheva T. I., Bendeliani N. A.* Crystal structure of the high-pressure Mg<sub>2</sub>Sn<sub>1,1</sub> phase // *Crystallogr. Rep.* 1996. Vol. 41. P. 614–621. DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/1.170458>
18. *Range K. J., Grosch G. H., Andratschke M.* Studies on AB<sub>2</sub>-type intermetallic compounds. Part VI. The crystal structure of Mg<sub>9</sub>Sn<sub>5</sub>, a supposed high-pressure modification of Mg<sub>2</sub>Sn // *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 244. P. 170–174. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02432-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02432-2)
19. *Balińska A., Kordan V., Misztal R., Pavlyuk V.* Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> // *J. Solid State Electrochem.* 2015. Vol. 19(8). P. 2481–2490. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2895-7>
20. *Kowalczyk G., Kordan V., Stetskiv A., Pavlyuk V.* Lithiation and magnesianation of R<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> (R = Y and Gd) alloys // *Intermetallics.* 2016. Vol. 70. P. 53–60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.12.004>
21. *Oni A. A., Hook D., Maria J. P., LeBeau J. M.* Phase coexistence in Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetallics // *Intermetallics.* 2014. Vol. 51. P. 48–52. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.03.002>
22. *Kordan V., Zelinska O., Pavlyuk V., Oshchapovsky I., Serkiz R.* Electrochemical lithiation of the Ti<sub>5</sub>M<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>M and Zr<sub>3</sub>M (M = Sn, Sb) binary intermetallics // *Chem. Met. Alloys.* 2016. Vol. 9(1/2). P. 84–91.

23. Kordan V. M., Prokopyuk O. I., Pavlyuk V. V., Zelinska O. Ya., Serkiz R. Ya. Electrochemical insertion of lithium into  $Ti_3Sn$  // Book of Abstr. VIII Ukr. Sci. Conf. Stud. PhD-stud. "Karazin's Chemical Reading – 2016". Kharkiv, 2016. P. 15–16.
24. Kordan V., Prokopyuk O., Ganzha D., Zelinska O., Pavlyuk V., Serkiz R. Mg–Ti–Sn system at 400 °C, electrochemical properties of the some binary alloys // Book of Abstr. XV Ukr. Sci. Conf. "Lviv Chemical Reading – 2017", Lviv, 2017. P. U17 (in Ukrainian).
25. Kordan V. M., Zelinska O. Ya., Pavlyuk V. V. Electronic structure of  $LaMgSn$  and  $LaMgSn_2$  compounds // Book of Abstr. XX Ukr. Conf. Inorg. Chem. Int. Particip., Dnipro, 2018. P. 167 (in Ukrainian)

### ISOTHERMAL SECTION OF THE Mg–Ti–Sn PHASE DIAGRAM AT 400 °C

V. Kordan<sup>1</sup>, O. Zelinska<sup>1</sup>, I. Tarasiuk<sup>1</sup>, A. Zelinskiy<sup>1</sup>, R. Serkiz<sup>2</sup>, V. Pavlyuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: kordan50@gmail.com;

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
Drahomanova Str., 50, 79005 Lviv, Ukraine

The interaction of the components in the ternary Mg–Ti–Sn system was investigated by means of X-ray powder diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy. The isothermal section of the Mg–Ti–Sn phase diagram was constructed at 400 °C in whole concentration range for the first time.

Synthesis of alloys was complex and consisted of the traditional arc-melting and powder metallurgy procedures depending on the content of magnesium. For the alloys with Mg-content less than 60 at. % the arc-melting with the following annealing at 400 °C prevailed. The alloys with high content of Mg (more than 60 at.%) were synthesized by powder metallurgy (sintering of the powders of Mg and  $Ti_xSn_y$  ligature in evacuated silica ampules at 400 °C for 800 h).

$Hf_5CuSn_3$ -type superstructure with the composition  $Ti_5Sn_3Mg_x$ ,  $0 < x \leq 0.4$  on the basis of the binary compound  $Ti_5Sn_3$  (structure type  $Mn_5Si_3$ , space group  $P6_3/mcm$ ) was detected at annealing temperature. In this structure the atoms of Mg occupy octahedral voids formed by 6 Ti atoms (site 2b) forming an ordered solid solution of the inclusion. Stabilized by small amounts Ti phase on the basis of unstable modification of the  $Mg_2Sn$  with " $Mg_3Sn_{1.67}$ " or " $Mg_9Sn_5$ " type structure was found. It has a small homogeneity range (4 at. % Ti) and was observed in as-cast and annealed alloys.

On the basis of some binary phases we observed the formation of solid solutions of the substitution with small homogeneity ranges:  $Mg_2Sn_{1-x}Ti_x$  (5 at. % Ti,  $CaF_2$  structure type,  $Fm-3m$  space group),  $\beta$ - $Ti_6Sn_{5-x}Mg_x$  (6 at. % Mg, own structure type,  $P6_3/mmc$  space group);  $Ti_2Sn_{1-x}Mg_x$  dissolves no more than 2 at. % Mg ( $Co_{1.75}Ge$  structure type,  $P6_3/mmc$  space group). On the basis of the binary phases containing large voids for inclusion of Mg-atoms we observed the formation of solid solutions of inclusion:  $Ti_2Sn_3Mg_x$  (6 at. % Mg, own structure type,  $Cmce$  space group),  $Ti_3SnMg_x$  (5 at. % Mg,  $Mg_3Cd$  structure type,  $P6_3/mmc$  space group). Pure components such as Sn and Mg are characterized by small solubility of other components (magnesium dissolves no more than 1 at. % of Ti and 7 at. % of Sn;  $\beta$ -Sn dissolves less than 1 at. % of Ti and Mg).  $\alpha$ -Ti forms the solid solution of substitution with Mg and Sn ( $Ti_{1-x}Mg_xSn_y$ ) up to 12 and 2 at. % of the components, respectively.

*Key words:* X-ray powder diffraction, energy dispersion X-ray spectroscopy, isothermal section, solid solution, intermetallic compound.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2019

Прийнята до друку 19.02.2020