

УДК 548.736.4

## ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Ho–Co–Sn ПРИ 770 К

Л. Ромака\*, Ю. Стадник, М. Коник, А. Горинь, Р. Серкіз

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

Діаграму фазових рівноваг системи Ho–Co–Sn побудовано при 770 К за результатами рентгенофазового, мікроструктурного та рентгеноспектрального аналізів у повному концентраційному інтервалі. За температури дослідження в системі Ho–Co–Sn утворюється вісім тернарних сполук: Ho<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>Sn (структурний тип Ho<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>Ga), Ho<sub>3</sub>Co<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub> (структурний тип Lu<sub>3</sub>Co<sub>7,77</sub>Sn<sub>4</sub>), HoCoSn (структурний тип TiNiSi), Ho<sub>3</sub>Co<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (структурний тип Dy<sub>3</sub>Co<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>), Ho<sub>117</sub>Co<sub>57,3</sub>Sn<sub>111,5</sub> (структурний тип Dy<sub>117</sub>Co<sub>57</sub>Sn<sub>112</sub>), HoCo<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub> (структурний тип YCo<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>), Ho<sub>5</sub>Co<sub>6</sub>Sn<sub>18</sub> (структурний тип Er<sub>4</sub>Rh<sub>6</sub>Sn<sub>19</sub>), Ho<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>Sn<sub>23</sub> (структурний тип Ho<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>Sn<sub>23</sub>). На основі бінарної сполуки HoSn<sub>2</sub> (структурний тип ZrSi<sub>2</sub>) визначено утворення твердого розчину включення HoCo<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub> до вмісту 10 ат. % Co.

*Ключові слова:* потрійна система, фазові рівноваги, рентгенофазовий, мікроструктурний аналізи.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.036>

### 1. Вступ

Сучасні магнітні матеріали ґрунтуються, головню, на сплавах або інтерметалідах, до складу яких входять рідкісноземельні (R) та перехідні метали (Mn, Fe, Co, Ni). Вимірювання магнітних властивостей багатьох сполук систем R–Co–Sn засвідчили, що сполуки R<sub>3</sub>Co<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub> характеризуються високими температурами магнітного впорядкування (~100 К) [1–3]. Станід La<sub>6</sub>Co<sub>13</sub>Sn є феромагнетиком з температурою Кюрі 190 К [4]. Для станідів структурного типу Yb<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> надпровідність за низьких температур властива для La<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> і Yb<sub>3</sub>Co<sub>4,3</sub>Sn<sub>12,7</sub> [5, 6], а сполука Ce<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> є важкоферміонною системою [5]. Під час дослідження фізичних властивостей інтерметалідів важливим етапом є побудова діаграм фазових рівноваг металічних систем для отримання необхідних відомостей про фазовий склад сплавів, температурні та концентраційні межі стабільності проміжних фаз.

Взаємодію компонентів у потрійних системах R–Co–Sn вивчено повною мірою для Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er і Y [7–13], для інших рідкісноземельних металів досліджували кристалографічні та фізичні характеристики окремих сполук. У цій праці наведено результати вивчення взаємодії компонентів у системі Ho–Co–Sn при 770 К.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Синтез зразків для дослідження виконували методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента до 99,9 мас. %) з наступним гомогенізуючим відпалюванням за температури 770 К впродовж двох місяців. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2,0М ( $FeK_{\alpha}$ -випромінювання). Для підтвердження результатів рентгенівського фазового аналізу з метою контролю хімічного складу синтезованих зразків і визначення точного вмісту компонентів у фазах використовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02. Для обчислення періодів ґратки використовували пакет програм WinCSD [14]. Диференціальний термічний аналіз проведено на синхронному термоаналізаторі LINSEIS STA RT 1600. Зразки нагрівали в атмосфері аргону до 1 000 К зі швидкістю 10 К/хв.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

Діаграму фазових рівноваг системи Ho–Co–Sn побудовано при 770 К за результатами рентгенівського фазового, мікроструктурного та рентгеноспектрального аналізів виготовлених зразків (рис. 1). Фазовий склад окремих сплавів системи Ho–Co–Sn наведено в табл. 1.

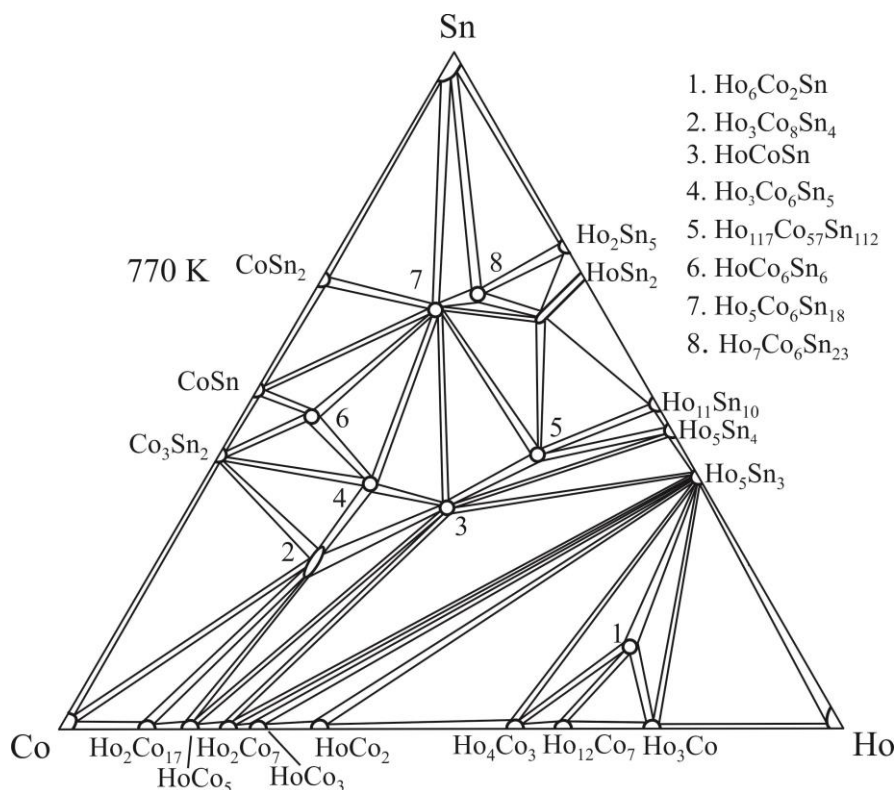


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ho–Co–Sn при 770 К

Fig. 1. Isothermal section of the Ho–Co–Sn system at 770 K

Таблиця 1

Фазовий склад окремих сплавів системи Ho–Co–Sn

Table 1

Phase composition of the selected Ho–Co–Sn alloys

№	Склад сплаву (ат. %)			Фаза		
	Ho	Co	Sn	1 фаза	2 фаза	3 фаза
1	33	62	5	HoCo <sub>2</sub> $a = 0,7155(3)$ нм	HoCo <sub>3</sub> $a = 0,4988(4)$ нм $c = 2,4297(6)$ нм	Ho <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> $a = 0,8846(4)$ нм $c = 0,6454(3)$ нм
2	20	75	5	HoCo <sub>5</sub> $a = 0,4908(3)$ нм $c = 0,3996(3)$ нм	Ho <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> $a = 0,4974(3)$ нм $c = 3,6004(4)$ нм	HoCoSn $a = 0,7163(5)$ нм $b = 0,4516(4)$ нм $c = 0,7467(5)$ нм
3	70	20	10	Ho <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Sn $a = 0,9318(3)$ нм $b = 0,9344(4)$ нм $c = 0,9806(5)$ нм	Ho <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> $a = 0,8845(3)$ нм $c = 0,6454(4)$ нм	Ho <sub>3</sub> Co $a = 0,6917(4)$ нм $b = 0,9291(5)$ нм $c = 0,6215(6)$ нм
4	60	25	15	Ho <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Sn $a = 0,9317(4)$ нм $b = 0,9345(4)$ нм $c = 0,9805(5)$ нм	Ho <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> $a = 0,8844(4)$ нм $c = 0,6452(4)$ нм	Ho <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> (сліди)
5	10	60	30	Co <sub>1,5</sub> Sn $a = 0,4096(3)$ нм $c = 0,5181(4)$ нм	Ho <sub>3</sub> Co <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub> $a = 0,8849(4)$ нм $c = 0,7466(5)$ нм	(Co) $a = 0,2497(3)$ нм $c = 0,4056(5)$ нм
6	20	50	30	Ho <sub>3</sub> Co <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub> $a = 0,8846(4)$ нм $c = 0,7464(3)$ нм	Ho <sub>3</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> $a = 0,4296(4)$ нм $b = 1,2305(4)$ нм $c = 0,9652(5)$ нм	
7	50	10	40	HoCoSn $a = 0,7162(4)$ нм $b = 0,4517(5)$ нм $c = 0,7469(5)$ нм	Ho <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> $a = 0,8843(4)$ нм $c = 0,6452(3)$ нм	Ho <sub>5</sub> Sn <sub>4</sub> $a = 0,7962(4)$ нм $b = 1,5294(5)$ нм $c = 0,8052(4)$ нм
8	20	40	40	Ho <sub>3</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> $a = 0,4297(3)$ нм $b = 1,2306(5)$ нм $c = 0,9652(4)$ нм	HoCo <sub>6</sub> Sn <sub>6</sub> $a = 0,5361(4)$ нм $c = 0,4254(4)$ нм	Ho <sub>5</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>18</sub> $a = 1,3558(4)$ нм $c = 2,7070(5)$ нм
9	40	10	50	HoCo <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> $a = 0,4394(3)$ нм $b = 1,6272(7)$ нм $c = 0,4344(4)$ нм	Ho <sub>117</sub> Co <sub>57,3</sub> Sn <sub>111,5</sub> $a = 2,9709(6)$ нм	Ho <sub>11</sub> Sn <sub>10</sub> $a = 1,1525(4)$ нм $c = 1,6761(5)$ нм
10	25	25	50	Ho <sub>117</sub> Co <sub>57,3</sub> Sn <sub>111,5</sub> $a = 2,9708(5)$ нм	HoCoSn $a = 0,7163(3)$ нм $b = 0,4516(5)$ нм $c = 0,7470(5)$ нм	Ho <sub>5</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>18</sub> $a = 1,3561(4)$ нм $c = 2,7081(5)$ нм
11	27	13	60	HoCo <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> $a = 0,4394(3)$ нм $b = 1,6272(7)$ нм $c = 0,4344(4)$ нм	Ho <sub>5</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>18</sub> $a = 1,3554(4)$ нм $c = 2,7071(5)$ нм	
12	10	25	65	CoSn <sub>2</sub> $a = 0,6357(3)$ нм $c = 0,5448(3)$ нм	Ho <sub>5</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>18</sub> $a = 1,3557(4)$ нм $c = 2,7068(4)$ нм	(Sn) $a = 0,5808(4)$ нм $c = 0,3177(5)$ нм

Для визначення елементного складу сплавів та уточнення меж фазових полів використано мікроструктурний та рентгеноспектральний аналізи, фотографії мікрошліфів для деяких зразків зображено на рис. 2.

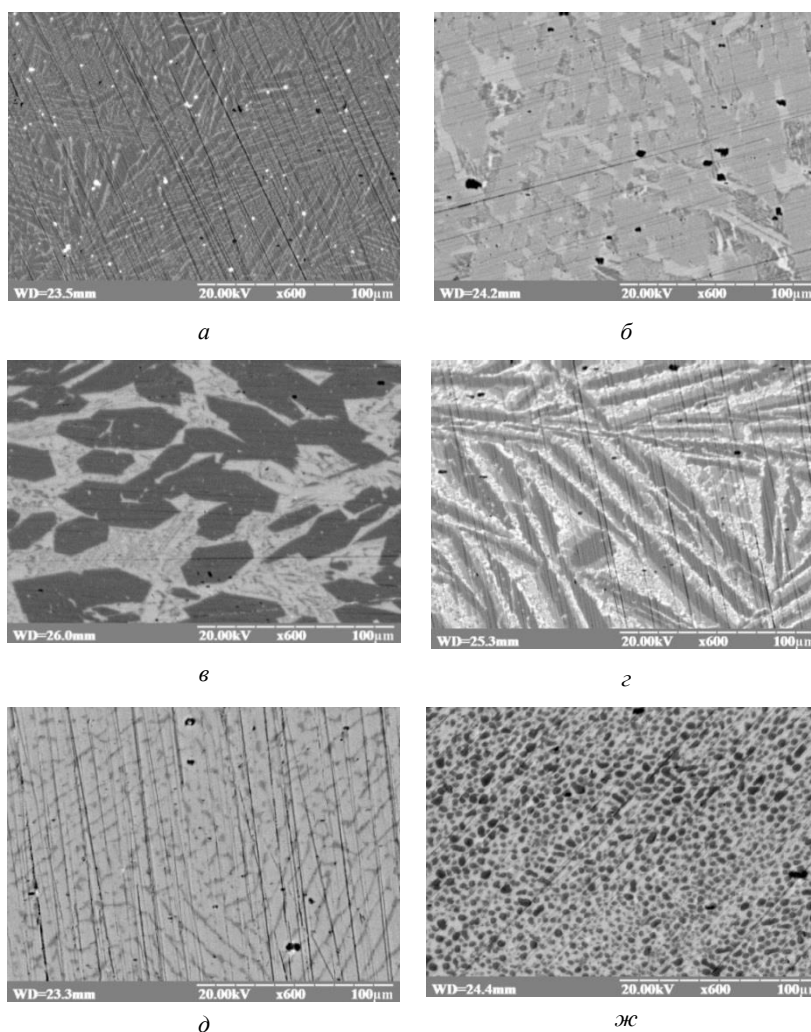


Рис. 2. Мікроструктури сплавів: *а)*  $\text{Ho}_{14}\text{Co}_{86}$  ( $\text{HoCo}_5$  – сіра фаза;  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$  – світла фаза);  
*б)*  $\text{Ho}_{20}\text{Co}_{40}\text{Sn}_{40}$  ( $\text{Ho}_3\text{Co}_6\text{Sn}_5$  – сіра фаза;  $\text{HoCo}_6\text{Sn}_6$  – темна фаза;  $\text{Ho}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$  – світла фаза);  
*в)*  $\text{Ho}_{10}\text{Co}_{40}\text{Sn}_{50}$  ( $\text{Ho}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$  – світла фаза;  $\text{HoCo}_6\text{Sn}_6$  – темна фаза); *г)*  $\text{Ho}_{33}\text{Co}_{62}\text{Sn}_5$  ( $\text{HoCo}_2$  – світлосіра фаза;  $\text{HoCo}_3$  – сіра фаза;  $\text{Ho}_5\text{Sn}_3$  – світла фаза); *д)*  $\text{Ho}_{28}\text{Co}_{12}\text{Sn}_{60}$  ( $\text{HoCo}_x\text{Sn}_2$  – світла фаза;  $\text{Ho}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$  – сіра фаза); *е)*  $\text{Ho}_{50}\text{Co}_{10}\text{Sn}_{40}$  ( $\text{Ho}_5\text{Sn}_3$  – сіра фаза;  $\text{HoCoSn}$  – темна фаза;  $\text{Ho}_5\text{Sn}_4$  – світла фаза)  
 Fig. 2. Microphotographs of the alloys: *a)*  $\text{Ho}_{14}\text{Co}_{86}$  ( $\text{HoCo}_5$  – grey phase;  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$  – light phase);  
*б)*  $\text{Ho}_{20}\text{Co}_{40}\text{Sn}_{40}$  ( $\text{Ho}_3\text{Co}_6\text{Sn}_5$  – grey phase;  $\text{HoCo}_6\text{Sn}_6$  – dark phase;  $\text{Ho}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$  – light phase);  
*в)*  $\text{Ho}_{10}\text{Co}_{40}\text{Sn}_{50}$  ( $\text{Ho}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$  – light phase;  $\text{HoCo}_6\text{Sn}_6$  – dark phase); *г)*  $\text{Ho}_{33}\text{Co}_{62}\text{Sn}_5$  ( $\text{HoCo}_2$  – light grey phase;  $\text{HoCo}_3$  – grey phase;  $\text{Ho}_5\text{Sn}_3$  – light phase); *д)*  $\text{Ho}_{28}\text{Co}_{12}\text{Sn}_{60}$  ( $\text{HoCo}_x\text{Sn}_2$  – light phase;  $\text{Ho}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$  – grey phase); *е)*  $\text{Ho}_{50}\text{Co}_{10}\text{Sn}_{40}$  ( $\text{Ho}_5\text{Sn}_3$  – grey phase;  $\text{HoCoSn}$  – dark phase;  $\text{Ho}_5\text{Sn}_4$  – light phase)

За результатами рентгенофазового та рентгеноспектрального аналізів у системі Ho–Co–Sn за температури 770 K підтверджено існування восьми раніше досліджених сполук [15, 16] та уточнено для них періоди ґратки. Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Ho–Co–Sn наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Ho–Co–Sn

Table 2

Crystallographic characteristics of the ternary compounds in the Ho–Co–Sn system

№	Сполуки	Структурний тип	Просторова група	Періоди ґратки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	Ho <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> Sn	Ho <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> Ga	<i>Immm</i>	0,9457(4)	0,9461(4)	0,9906(4)
2	Ho <sub>3</sub> Co <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub>	Lu <sub>3</sub> Co <sub>7,77</sub> Sn <sub>4</sub>	<i>P6<sub>3</sub>mc</i>	0,8887(5)	–	0,7465(4)
3	HoCoSn	TiNiSi	<i>Pnma</i>	0,7201(4)	0,4517(4)	0,7525(6)
4	Ho <sub>3</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	Dy <sub>3</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	<i>Immm</i>	0,4308(3)	1,2366(6)	0,9705(5)
5	Ho <sub>117</sub> Co <sub>57,3</sub> Sn <sub>111,5</sub>	Dy <sub>117</sub> Co <sub>57</sub> Sn <sub>112</sub>	<i>Fm-3m</i>	2,9869(5)	–	–
6	HoCo <sub>6</sub> Sn <sub>6</sub>	YCo <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub>	<i>P6/mmm</i>	0,53841(9)	–	0,4279(1)
7	Ho <sub>5</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>18</sub>	Er <sub>4</sub> Rh <sub>6</sub> Sn <sub>19</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	1,3572(5)	–	1,3572(5)
8	Ho <sub>7</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>23</sub>	Ho <sub>7</sub> Co <sub>6</sub> Sn <sub>23</sub>	<i>P-3m1</i>	0,9651(3)	–	0,9871(3)

Під час аналізу сплавів уздовж ізоконцентрати Ho 20 ат. % для сполуки Ho<sub>3</sub>Co<sub>8</sub>Sn<sub>4</sub> визначено існування невеликої області гомогенності до 4 ат. % Sn (*a* = 0,8838(3)–0,8856(2) нм; *c* = 0,7413(3)–0,7437(4) нм). Згідно з даними ЕДРС аналізу область гомогенності сполуки обмежується складами Ho<sub>20,58</sub>Co<sub>52,31</sub>Sn<sub>27,11</sub> і Ho<sub>21,06</sub>Co<sub>56,78</sub>Sn<sub>22,16</sub>.

З метою перевірки літературних відомостей про сполуки подвійних систем Ho–Co, Co–Sn і Ho–Sn виготовлено сплави, склади яких відповідають описаним у літературі бінарним сполукам [17, 18]. За температури відпалювання 770 K у системі Co–Sn підтверджено існування сполук Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> (структурний тип (СТ) Ni<sub>2</sub>In), CoSn (СТ CoSn) і CoSn<sub>2</sub> (СТ CuAl<sub>2</sub>). У системі Ho–Sn за температури 770 K підтверджено існування сполук Ho<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> (СТ Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), Ho<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub> (СТ Sm<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>), Ho<sub>11</sub>Sn<sub>10</sub> (СТ Ho<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub>), HoSn<sub>2</sub> (СТ ZrSi<sub>2</sub>) і Ho<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> (СТ Er<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub>). Сполука HoSn<sub>3</sub> (структурний тип GdSn<sub>2,75</sub>) за температури 770 K не ідентифікована, що узгоджується з даними праці [17], згідно з якими сполука HoSn<sub>3</sub> існує до температури 700 K. За умов дослідження зразок Ho<sub>25</sub>Sn<sub>75</sub> містить дві фази – сполуку Ho<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> і Sn. У подвійній системі Ho–Co підтверджено існування усіх сполук, що відповідають літературним даним, їхні склади наведено на рис. 1: Ho<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>), Ho<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> (СТ Gd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>), HoCo<sub>3</sub> (СТ PuNi<sub>3</sub>), HoCo<sub>2</sub> (СТ MgCu<sub>2</sub>), Ho<sub>4</sub>Co<sub>3</sub> (СТ Ho<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>), Ho<sub>12</sub>Co<sub>7</sub> (СТ Ho<sub>12</sub>Co<sub>7</sub>), Ho<sub>3</sub>Co (СТ Fe<sub>3</sub>C). Фазовий аналіз зразка Ho<sub>17</sub>Co<sub>83</sub> без відпалу та відпаленого за температури 770 K указав на присутність сполуки HoCo<sub>5</sub> (СТ CaCu<sub>5</sub>, *a* = 0,4905(3), *c* = 0,4004(3) нм), яка, згідно з діаграмою стану системи Ho–Co [18], існує вище 1 300 K. Існування сполуки HoCo<sub>5</sub> підтверджено результатами рентгеноспектрального аналізу зразка Ho<sub>14</sub>Co<sub>86</sub>, який містить основну фазу HoCo<sub>5</sub> у рівновазі з Ho<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> (рис. 2, *a*). На основі бінарної сполуки HoSn<sub>2</sub> (СТ ZrSi<sub>2</sub>) визначено утворення твердого розчину включення HoCo<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub> до вмісту 10 ат. % Co, що відповідає формулі HoCo<sub>0,33</sub>Sn<sub>2</sub>. Періоди ґратки змінюються від *a* = 0,4382(2), *b* = 1,6193(4), *c* = 0,4291(2) нм (для станіду HoSn<sub>2</sub>) до *a* = 0,4393(2), *b* = 1,6273(7), *c* = 0,4334(4) нм (для зразка складу Ho<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Sn<sub>60</sub>). Граничний

склад твердого розчину підтверджений результатами рентгеноспектрального аналізу зразка  $\text{Ho}_{27}\text{Co}_{13}\text{Sn}_{60}$ , який містить основну фазу  $\text{HoCo}_{0,33}\text{Sn}_2$  ( $\text{Ho}_{28,87}\text{Co}_{10,31}\text{Sn}_{60,82}$ ) у рівновазі зі сполукою  $\text{Ho}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$  (рис. 2, *д*). Розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках не перевищує 1–1,5 ат. %.

З огляду на невисоку температуру плавлення Sn (505 K) для сполуки  $\text{Ho}_7\text{Co}_6\text{Sn}_{23}$ , в якій вміст стануму є найвищим серед інших сполук системи, проведено диференціальний термічний аналіз (ДТА) (термоаналізатор LINSEIS STA RT 1600). На кривій ДТА (рис. 3), отриманій у режимі нагрівання, є наявний пік за температури 980 K, який свідчить про розпад сполуки вищезазначеної температури.

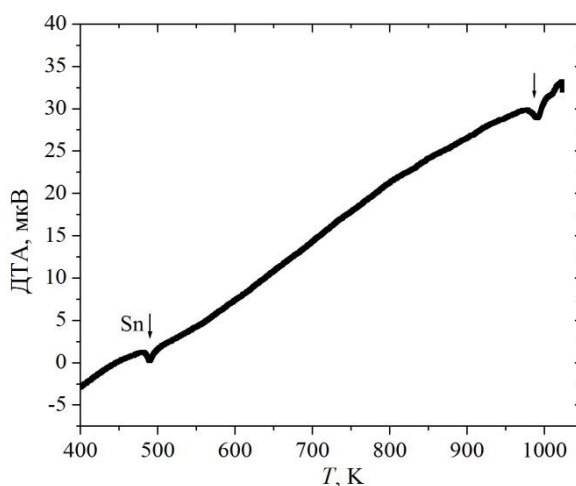


Рис. 3. Крива ДТА сполуки  $\text{Ho}_7\text{Co}_6\text{Sn}_{23}$   
Fig. 3. DTA plot of the  $\text{Ho}_7\text{Co}_6\text{Sn}_{23}$  compound

#### 4. Висновки

Порівняльний аналіз дослідженої потрійної системи Ho–Co–Sn з раніше вивченими {Y, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er}–Co–Sn [7–13, 16] показав, що для всіх систем характерне існування значної кількості тернарних сполук, які утворюються як в області зі значним вмістом Кобальту, так і в областях з високим вмістом Стануму та рідкісноземельних металів. Виняток становить система Ce–Co–Sn [7], яка за характером фазових рівноваг та кількістю сполук відрізняється від інших досліджених систем R–Co–Sn. У системі Ce–Co–Sn утворюються чотири тернарні сполуки за вмісту стануму 40 ат. % і більше. Найбільш характерними для систем R–Co–Sn є сполуки  $R_3\text{Co}_6\text{Sn}_5$  (СТ  $\text{Dy}_3\text{Co}_6\text{Sn}_5$ ),  $R_3\text{Co}_8\text{Sn}_4$  (СТ  $\text{Lu}_3\text{Co}_{7,77}\text{Sn}_4$ ) та  $R_{117}\text{Co}_{54+x}\text{Sn}_{112+y}$  (СТ  $\text{Dy}_{117}\text{Co}_{57}\text{Sn}_{112}$ ). За високого вмісту Sn у системах з рідкісноземельними металами  $R = \text{La–Tb}$  реалізуються сполуки зі структурою типу  $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$  (просторова група  $Pm\bar{3}n$ ), а для  $R = \text{Dy–Lu}$  – зі структурою типу  $\text{Er}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{19}$  (просторова група  $I4_1/acd$ ). Взаємодія компонентів у дослідженій системі Ho–Co–Sn (кількість, стехіометрія та кристалічні структури тернарних сполук) є подібною до систем Y–Co–Sn, Dy–Co–Sn і Er–Co–Sn [11–13].

1. *Canepa F., Napolitano M., Manfrinetti P., Cirafici S.* Magnetism in  $R_3\text{Co}_8\text{Sn}_4$  compounds ( $R = \text{Pr, Nd, Sm}$ ) // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 314. P. 29–36. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01246-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01246-9)
2. *Canepa F., Manfrinetti P., Napolitano M., Cirafici S.* Ferrimagnetism in  $\text{Tb}_3\text{Co}_8\text{Sn}_4$  intermetallic compound // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 317–318. P. 556–559. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01387-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01387-6)
3. *Canepa F., Napolitano M.* Magnetic properties of  $\text{Dy}_3\text{Co}_8\text{Sn}_4$  // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 325. P. L4–L6. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01271-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01271-3)
4. *Weitzer F., Leithe Jasper A., Rogl P., Hiebl K., Noel H., Wiesinger G., Steiner W.* Magnetism of (Fe,Co)-based alloys with the  $\text{La}_6\text{Co}_{11}\text{Ga}_3$ -type // *J. Solid State Chem.* 1993. Vol. 104. P. 368–376. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1172>
5. *Israel C., Bittar E. M., Aguero O. E., Urbano R. R., Rettori C., Torriani I., Pagliuso P. G., Moreno N. O., Thompson J. D., Hundley M. F., Sarrao J. L., Borges H. A.* Crystal structure and low-temperature physical properties of  $R_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$  ( $R = \text{Ce, La; M=Ir, Co}$ ) intermetallics // *Phys. B.* 2005. Vol. 359–361. P. 251–253. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.01.053>
6. *Mudryk Ya., Kaczorowski D., Romaka L. P., Bodak O. I., Grytsiv A., Rogl P., Dusek A., Galatunu A., Idr E., Michor H., Bauer E., Godart C.* Physical properties and superconductivity of skutterudite-related  $\text{Yb}_3\text{Co}_{4.3}\text{Sn}_{12.7}$  and  $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Ge}_{13}$  // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. Vol. 13. P. 7391–7402. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/33/319>
7. *Romaka L., Konyk M., Romaka V. V., Stadnyk Yu.* Phase equilibria in Ce–Co–Sn system at 770 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Vol. 59. P. 28–35 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.028>
8. *Babyuk V., Bodak O., Romaka L., Tkachuk A., Gorelenko Yu.* Isothermal cross-sections of the Nd–Co–Sn ternary system at 670 K and 770 K // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 441. P. 107–110. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.078>
9. *Romaka L., Romaka V. V., Konyk M., Melnychenko-Koblyuk N.* Phase equilibria in the Sm–Co–Sn ternary system at 870 K and 770 K // *Chem. Met. Alloys.* 2008. Vol. 1(2). P. 198–203.
10. *Romaka L., Melnychenko N.* Interaction of the components in Gd–Co–Sn system at 770 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2009. Vol. 50. P. 66–71 (in Ukrainian).
11. *Romaka V., Gladyshevskii R., Gorelenko Yu.* Interaction of the components in Dy–Co–Sn system at 870 K and 770 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2008. Vol. 49. P. 21–25 (in Ukrainian).
12. *Skolozdra R. V., Mudryk Ya. S., Romaka L. P.* The ternary Er–Co–Sn system // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 296. P. 290–292. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00545-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00545-9)
13. *Romaka L., Stadnyk Yu., Serkiz R.* Interaction of the components in the Y–Co–Sn system at 770 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Vol. 58. P. 27–33 (in Ukrainian).
14. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
15. *Skolozdra R. V.* Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths; K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (eds.) // North-Holland. Amsterdam, 1997. Vol. 24.

16. Romaka V. V., Romaka L. P., Krajovskyj V. Ya., Stadnyk Yu. V. Stannides of rare earth and transition metals // Lviv Polytech. Univ. 2015. 221 p. (in Ukrainian).
17. Palenzona A., Manfrinetti P. The tin-rich side of the rare earth-tin systems ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$  and  $\text{Y}$ ) // J. Alloys Compd. 1993. Vol. 201. P. 43–47. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90859-L](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90859-L)
18. Massalski T. B. Binary Alloys Phase Diagrams // ASM International, Metals Park, Ohio, 1990. Vol. 2. P. 1196–1197.

## ISOTHERMAL SECTION OF THE Ho–Co–Sn SYSTEM AT 770 K

L. Romaka\*, Yu. Stadnyk, M. Konyk, A. Horyn, R. Serkiz

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua

The phase equilibrium diagram of the Ho–Co–Sn ternary system was constructed over the whole concentration range at 770 K using methods of powder X-ray diffractometry, metallography and electron microprobe analysis. The alloys for investigation were prepared by direct arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements under high purity Ti-gettered argon atmosphere on a water-cooled copper bottom. The arc-melted ingots were then annealed at 770 K in evacuated quartz glass tubes for two months and subsequently cold water quenched. The synthesized and annealed samples are stable in atmospheric conditions. For the characterization of the annealed samples X-ray powder diffraction on DRON-2.0m diffractometer with  $\text{FeK}\alpha$ -radiation was performed. The chemical and phase compositions of the obtained samples were examined by Scanning Electron Microscopy REMMA-102-02 electron microscope. Interaction of holmium with nickel and tin at 770 K resulted in the formation of eight ternary intermetallic compounds:  $\text{Ho}_6\text{Co}_2\text{Sn}$  ( $\text{Ho}_6\text{Co}_2\text{Ga}$ -type),  $\text{Ho}_3\text{Co}_8\text{Sn}_4$  ( $\text{Lu}_3\text{Co}_{7.77}\text{Sn}_4$ -type),  $\text{HoCoSn}$  ( $\text{TiNiSi}$ -type),  $\text{Ho}_3\text{Co}_6\text{Sn}_5$  ( $\text{Dy}_3\text{Co}_6\text{Sn}_5$ -type),  $\text{Ho}_{117}\text{Co}_{57.3}\text{Sn}_{111.5}$  ( $\text{Dy}_{117}\text{Co}_{57}\text{Sn}_{112}$ -type),  $\text{HoCo}_6\text{Sn}_6$  ( $\text{YCo}_6\text{Ge}_6$ -type),  $\text{Ho}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$  ( $\text{Er}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{19}$ -type), and  $\text{Ho}_7\text{Co}_6\text{Sn}_{23}$  ( $\text{Ho}_7\text{Co}_6\text{Sn}_{23}$ -type). The  $\text{Ho}_3\text{Co}_8\text{Sn}_4$  compound is characterized by small homogeneity range along isoconcentrate of Ho up to 4 at. % Sn. According to EPMA data the homogeneity range of the  $\text{Ho}_3\text{Co}_8\text{Sn}_4$  compound is limited by  $\text{Ho}_{20.58}\text{Co}_{52.31}\text{Sn}_{27.11}$  and  $\text{Ho}_{21.06}\text{Co}_{56.78}\text{Sn}_{22.16}$  compositions.

$\text{Ho}_7\text{Co}_6\text{Sn}_{23}$  compound was checked using differential thermal analysis (LINSEIS STA PT 1600 device). The DTA curve measured in the heating regime shows the thermal peak at about 980 K which can be associated with the decomposition of the  $\text{Ho}_7\text{Co}_6\text{Sn}_{23}$  phase.

In the Ho–Sn, Co–Sn and Ho–Co systems a formation of the all binaries reported in the literature was confirmed. Additionally under used conditions the  $\text{HoCo}_5$  binary with  $\text{CaCu}_5$ -type was identified in the Ho–Co system. The formation of the interstitial-type solid solution  $\text{HoCo}_x\text{Sn}_2$  based on  $\text{HoSn}_2$  ( $\text{ZrSi}_2$ -type) binary compound was found up to 10 at. % Co ( $a = 0.4382(2)$ ,  $b = 1.6193(4)$ ,  $c = 0.4291(2)$  nm for  $\text{HoSn}_2$ ;  $a = 0.4393(2)$ ,  $b = 1.6273(7)$ ,  $c = 0.4334(4)$  nm for  $\text{Ho}_{30}\text{Co}_{10}\text{Sn}_{60}$  sample. Solubility of the third component in other binary compounds is less than 1–2 at. %. With regard on the stoichiometry and crystal structure of the formed intermediate phases the investigated Ho–Co–Sn ternary system is similar to the Y–Co–Sn, Dy–Co–Sn and Er–Co–Sn systems.

*Keywords:* intermetallics, ternary system, phase equilibria.

Стаття надійшла до редколегії 22.10.2019

Прийнята до друку 14.01.2020