

УДК 546.882

ДІАГРАМИ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Sm–{V, Mn}–Sn

Л. Ромака*, Ю. Стадник, М. Коник

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

Взаємодію компонентів у потрійних системах Sm–V–Sn (770 К) і Sm–Mn–Sn (670 К) вивчено методами рентгенівського фазового, мікроструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Діаграми фазових рівноваг систем побудовано в повному інтервалі концентрацій при 770 К (Sm–V–Sn) і 670 К (Sm–Mn–Sn). За температури 770 К у системі Sm–V–Sn тернарні сполуки не утворюються. Система Sm–Mn–Sn характеризується існуванням чотирьох тернарних сполук: SmMn₆Sn₆ (структурний тип YCo₆Ge₆), Sm₃Mn₄Sn₄ (структурний тип Gd₃Cu₄Ge₄), Sm₄Mn₄Sn₇ (структурний тип Zr₄Co₄Ge₇), SmMn_{1-x}Sn₂ (структурний тип CeNiSi₂). Визначено область гомогенності сполуки SmMn_{1-x}Sn₂, яка обмежується складами SmMn_{0,33}Sn₂ та SmMn_{0,23}Sn₂.

Ключові слова: потрійна система, інтерметаліди, фазові рівноваги.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.041>

1. Вступ

Інтерметаліди, зокрема сполуки, що містять рідкісноземельні (РЗМ, R) та *d*-метали (Mn, Fe, Co, Ni), привертають особливу увагу, що пов'язано з наявністю в цих сполуках цікавих ефектів і властивостей (важкі ферміони, Кондо-системи, співіснування магнетизму та надпровідності) [1–4]. Такі сполуки цікаві не тільки з точки зору теорії фундаментального магнетизму, а й як стартовий матеріал для високоякісних постійних магнітів. У системах R–Mn–Sn утворюються тернарні сполуки RMn₆Sn₆, які кристалізуються в структурних типах MgFe₆Ge₆, HoFe₆Sn₆, SmMn₆Sn₆ (розупорядкований варіант структурного типу HfFe₆Ge₆) [5–7]. Залежно від температури відпалювання для станіду SmMn₆Sn₆ реалізуються структурні типи HoFe₆Sn₆, YCo₆Ge₆ і SmMn₆Sn₆. Дослідження поведінки магнітних властивостей сполук RMn₆Sn₆ вказують на феро- і феримагнітне впорядкування за температур, вищих кімнатної [7–10].

За результатами вивчення магнітних властивостей станідів NdMn₆Sn₆ і SmMn₆Sn₆ визначено, що сполуки впорядковуються феромагнітно нижче температур 357 і 405 К, відповідно [10]. Нейтронографічні дослідження показали, що підгратки рідкісноземельного металу і мангану впорядковуються нижче кімнатної температури.

Сплави на основі ванадію широко використовують у технічних галузях. Сполука V₃Sn проявляє надпровідні властивості, легування її іншими компонентами дає можливість модифікувати характеристики надпровідника [11].

Чутливість фізичних властивостей інтерметалічних сполук до впливу домішкових фаз, структурних розупорядкувань, концентраційного інтервалу засвідчує необхідність вивчення діаграм фазових рівноваг відповідних металічних систем.

Відомостей про утворення тернарних сполук самарію з ванадієм і станумом у літературі немає. У системі Sm–Mn–Sn відомо про існування тернарних сполук SmMn_6Sn_6 [1, 3], $\text{Sm}_3\text{Mn}_4\text{Sn}_4$ [12], $\text{SmMn}_{1-x}\text{Sn}_{2-y}$ [13].

Результати експериментального вивчення діаграм фазових рівноваг потрійних систем Sm–V–Sn (770 K) і Sm–Mn–Sn (670 K) наведено у цій праці.

2. Матеріали та методика експерименту

Для виготовлення сплавів у досліджуваних системах використовували метали з таким вмістом основного компонента: самарій – 99,9 мас. %; ванадій – 99,85; станум (ОВЧ-000) – 99,999; манган – 99,9 мас. %. Синтез сплавів проводили методом сплавлення в електродуговій печі шихти вихідних компонентів у атмосфері очищеного аргону (з титановим геттером) на мідному водоохолоджуваному поді. Для компенсації втрат самарію і мангану під час електродугового плавлення використано надлишок 1–2 ваг. % Sm і Mn. Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні зразків системи Sm–V–Sn при 770 K, а системи Sm–Mn–Sn – при 670 K у вакуумованих кварцових ампулах упродовж чотирьох тижнів.

Для побудови діаграми фазових рівноваг проводили рентгенофазовий аналіз відпалених сплавів на основі порівняння експериментальних дифрактограм (дифрактометр ДРОН-4.0, FeK_α -випромінювання) з теоретичними дифрактограмами чистих компонентів, бінарних сполук і відомих тернарних сполук. Хімічний склад зразків і вміст компонентів у фазах визначали за результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДПС) (електронні мікроскопи Carl Zeiss DSM 962, PEMMA-102-02). Для кожної фази виконано 4–5 pomірів для отримання середнього значення. Для розрахунку кристалографічних параметрів фаз використовували пакет програм WinCSD [14].

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1. Система Sm–V–Sn

Діаграми стану подвійних систем Sm–Sn, V–Sn і Sm–V, які обмежують систему Sm–V–Sn, наведено в довідниках [15, 16]. В системі Sm–V бінарні сполуки не утворюються, взаємна розчинність компонентів незначна. У системі V–Sn за температури відпалювання підтверджено існування бінарних сполук VSn_2 і V_3Sn . Сполука V_3Sn за умов дослідження кристалізується у структурному типі Cr_3Si [17]. За температури відпалювання 770 K у системі Sm–Sn, згідно з діаграмою стану [15], підтверджено існування сполук Sm_5Sn_3 , Sm_4Sn_3 , Sm_5Sn_4 , SmSn_2 і SmSn_3 . Рентгенофазовий аналіз зразка складу Sm_2Sn_3 вказав на дві фази в рівновазі – SmSn_2 і Sm_5Sn_4 . За високого вмісту стануму ідентифіковано сполуку Sm_2Sn_5 (структурний тип Ce_2Sn_5), про яку повідомляється в праці [18].

Утворення станіду Sm_3Sn_7 за умов нашого дослідження не простежувалось, згідно з працею [18] сполуку отримано за температури відпалювання 1 073 K. Кристалографічні характеристики й уточнені у нашій праці параметри ґратки бінарних сполук систем Sm–Sn і V–Sn наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристаллографічні характеристики бінарних сполук систем Sm–Sn і V–Sn при 770 К

Table 1

Crystallographic characteristics of the binary compounds of Sm–Sn and V–Sn systems at 770 K

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
VSn ₂	Mg ₂ Cu	<i>Fddd</i>	0,9495(3)	0,5483(2)	1,8673(4)
V ₃ Sn	Cr ₃ Si	<i>Pm-3n</i>	0,4971(2)	–	–
SmSn ₃	Cu ₃ Au	<i>Pm-3m</i>	0,4677(2)	–	–
Sm ₂ Sn ₅	Ce ₂ Sn ₅	<i>Cmmm</i>	0,4529(2)	3,4859(5)	0,4579(4)
SmSn ₂	ZrGa ₂	<i>Cmmm</i>	0,4435(4)	1,5837(6)	0,4503(3)
Sm ₅ Sn ₄	Sm ₅ Ge ₄	<i>Pnma</i>	0,8125(3)	1,5672(4)	0,8291(3)
Sm ₄ Sn ₃	Th ₃ P ₄	<i>I-43d</i>	0,9002(5)	–	–
Sm ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>P6₃/mcm</i>	0,9091(3)	–	0,6626(2)

Згідно з результатами рентгенівського фазового і рентгеноспектрального аналізу у системі Sm–V–Sn при 770 К тернарні сполуки не утворюються. Ізотермічний переріз діаграми стану системи зображено на рис. 1. Розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем Sm–Sn і V–Sn не перевищує 1–2 ат. %.

На діаграмі фазових рівноваг системи Sm–V–Sn за температури 770 К наявні дев'ять трифазових полів, утворених, головню, фазовими рівновагами між бінарною сполукою V₃Sn та бінарними станідами самарію. Для підтвердження фазових складів зразків використовували метод енергодисперсійної рентгеноспектроскопії. Фотографії мікрошліфів окремих сплавів наведено на рис. 2.

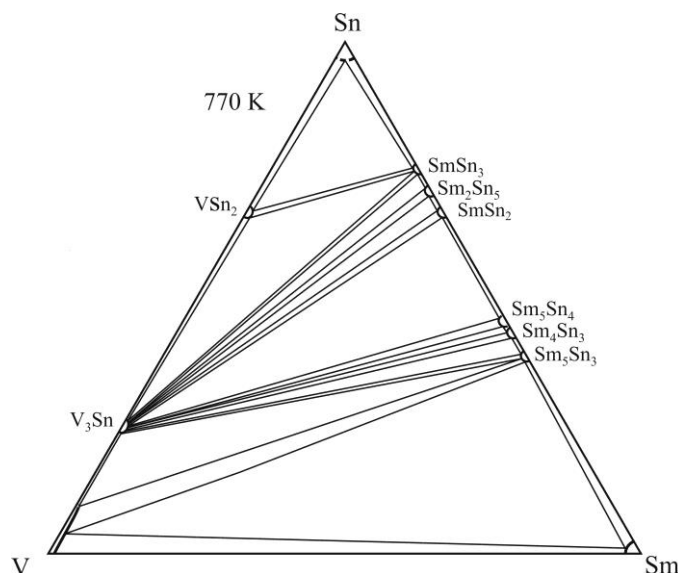


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm–V–Sn при 770 К
 Fig. 1. Isothermal section of the Sm–V–Sn system at 770 K

Згідно з літературними відомостями з рідкісноземельними металами підгрупи ітрію утворюються сполуки RV_6Sn_6 , які належать до структурного типу $SmMn_6Sn_6$ [19]. У досліджуваній системі $Sm-V-Sn$, за результатами рентгенофазового і рентгенспектрального аналізів відповідних зразків, утворення сполуки зі стехіометрією 1:6:6 не виявлено. Зразок $Sm_8V_{46}Sn_{46}$ належить до трифазного поля і містить бінарні сполуки V_3Sn , VSn_2 і $SmSn_3$ у рівновазі.

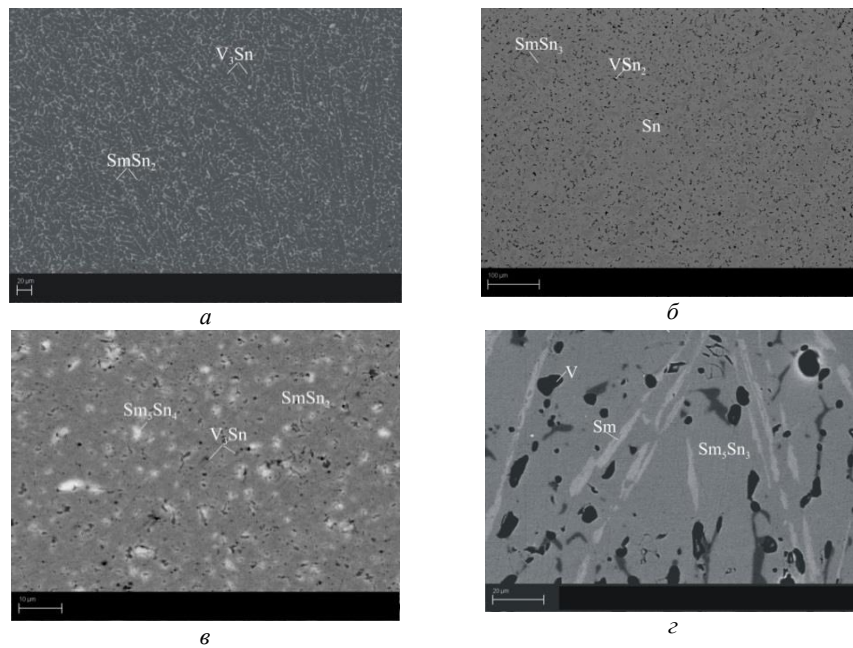


Рис. 2. Фотографії мікрошліфів сплавів $Sm_5V_{65}Sn_{30}$ (а); $Sm_{10}V_{20}Sn_{70}$ (б); $Sm_{30}V_{20}Sn_{50}$ (в); $Sm_{50}V_{30}Sn_{20}$ (г)

Fig. 2. Electron microphotographs of alloys $Sm_5V_{65}Sn_{30}$ (a); $Sm_{10}V_{20}Sn_{70}$ (b); $Sm_{30}V_{20}Sn_{50}$ (c); $Sm_{50}V_{30}Sn_{20}$ (d)

3.2. Система $Sm-Mn-Sn$

У подвійних системах $Sm-Mn$ і $Mn-Sn$, які обмежують досліджувану систему $Sm-Mn-Sn$, за результатами рентгенофазового аналізу підтверджено утворення всіх бінарних сполук згідно з літературними відомостями [15, 16], що реалізуються за температури відпалювання (табл. 2). Область гомогенності бінарної сполуки Mn_2Sn , яка визначена за результатами локального спектрального аналізу, обмежується складами $Mn_{67,81}Sn_{32,19}$ і $Mn_{63,87}Sn_{36,13}$. У системі $Sm-Sn$ при 670 К підтверджено утворення бінарних сполук, які реалізуються й за температури 770 К (табл. 1).

Таблиця 2

Кристаллографічні характеристики бінарних сполук систем
 Sm–Mn та Mn–Sn при 670 К

Table 2

Crystallographic characteristics of the binary compounds
 of the Sm–Mn and Mn–Sn system

Сполука	СТ	ПГ	*Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Sm ₆ Mn ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃	<i>Fm-3m</i>	1,2677(5)		
SmMn ₂	MgZn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	0,5499(3)		0,8927(4)
Mn ₃ Sn	Mg ₃ Cd	<i>P6₃/mmc</i>	0,5667(4)		0,4526(3)
Mn ₂ Sn	Ni ₂ In	<i>P6₃/mmc</i>	0,4403(2)		0,5527(3)
MnSn ₂	CuAl ₂	<i>I4/mcm</i>	0,6648(4)		0,5433(2)

*Дані авторів.

На основі результатів рентгенівського фазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) синтезованих зразків побудовано діаграму фазових рівноваг системи Sm–Mn–Sn за температури 670 К (рис. 3). Під час дослідження у системі Sm–Mn–Sn за температури 670 К підтверджено існування тернарних сполук SmMn₆Sn₆, Sm₃Mn₄Sn₄, і SmMn_{1-x}Sn₂. Згідно з літературними даними [13] і результатами нашого дослідження у наведених складах сполуки SmMn_{1-x}Sn₂ зі структурою типу CeNiSi₂ існують певні відмінності. Детальне дослідження зразків у цій області системи показало, що сполука SmMn_{1-x}Sn₂ за умов дослідження характеризується невеликою областю гомогенності, що обмежується складами SmMn_{0,33}Sn₂ та SmMn_{0,23}Sn₂.

Аналіз літературних відомостей засвідчує вплив методів синтезу і режимів температурного відпалювання на структуру станіду SmMn₆Sn₆, для якого реалізуються гексагональні структурні типи (YCo₆Ge₆, SmMn₆Sn₆, просторова група *P6/mmm*) або ромбічний HoFe₆Sn₆ (просторова група *Immm*) [5, 7, 10]. Під час нашого дослідження з'ясовано, що за використаних умов сполука SmMn₆Sn₆ кристалізується у структурному типі YCo₆Ge₆ з періодами ґратки *a*=0,5534(1), *c*=0,4521(1) нм.

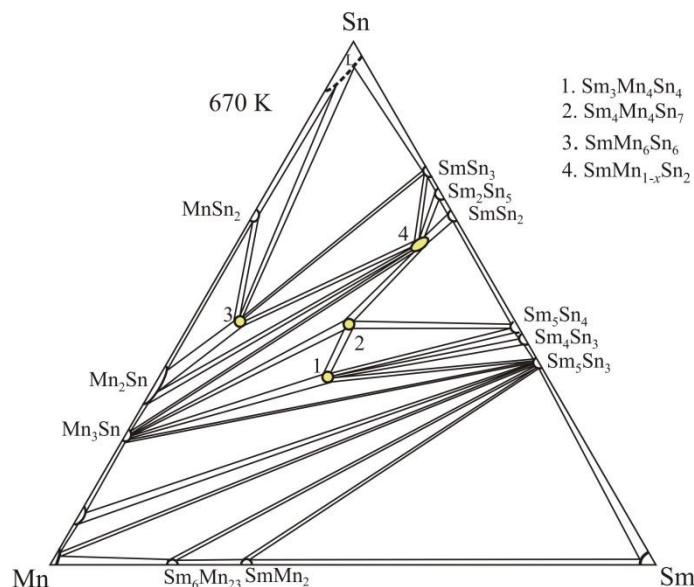


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm–Mn–Sn при 670 К

Fig. 3. Isothermal section of the Sm–Mn–Sn system at 670 K

Проведений рентгенофазовий аналіз зразків системи Sm–Mn–Sn, крім підтверджених тернарних сполук, дав можливість ідентифікувати нову тернарну сполуку при складі $\sim\text{Sm}_{27}\text{Mn}_{28}\text{Sn}_{45}$. За аналізом дифракційної картини і значенням періодів ґратки сполука $\text{Sm}_4\text{Mn}_4\text{Sn}_7$ належить до структурного типу $\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$. Наші спроби отримати достатньої якості зразок для уточнення структури, на жаль, не були успішними. Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Sm–Mn–Sn наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи
Sm–Mn–Sn при 670 К

Table 3

Crystallographic characteristics of the ternary compounds
in Sm–Mn–Sn system at 670 K

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{Sm}_3\text{Mn}_4\text{Sn}_4$	$\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	<i>Immm</i>	0,4523(3)	0,7457(4)	1,4911(6)
$\text{Sm}_4\text{Mn}_4\text{Sn}_7$	$\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$	<i>I4/mmm</i>	1,5099(7)		0,5985(3)
SmMn_6Sn_6	YCo_6Ge_6	<i>P6/mmm</i>	0,5534(1)		0,4521(1)
$\text{SmMn}_{1-x}\text{Sn}_2$		<i>Cmcm</i>	0,4477(2)	1,6666(7)	0,4386(2)
			0,4466(1)	1,6626(8)	0,4377(2)

За даними ЕДРС, розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем Sm–Sn, Mn–Sn і Sm–Mn не перевищує 1,5–2 ат. %.

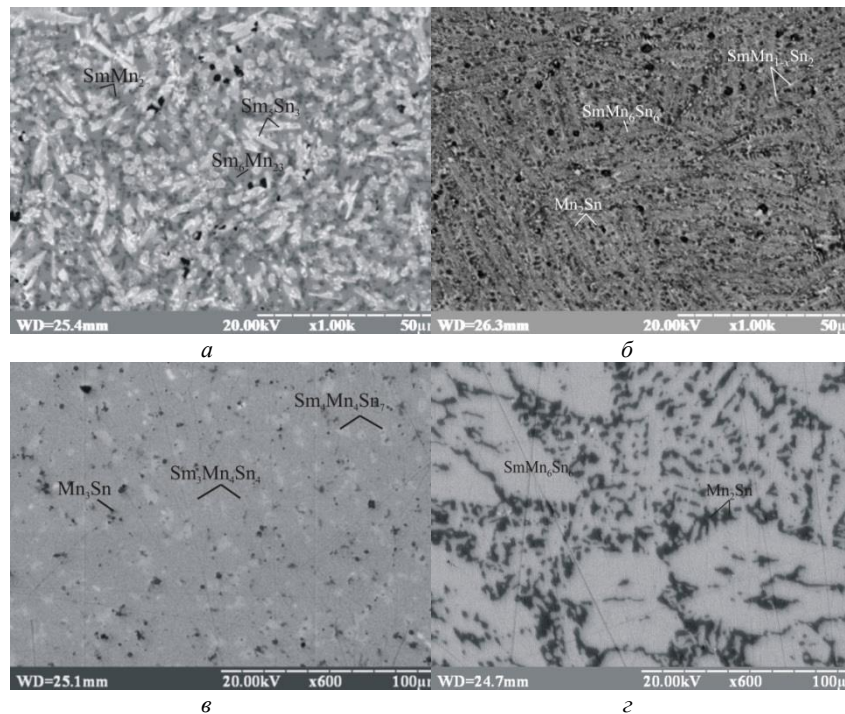


Рис. 3. Фотографії мікрошліфів сплавів $\text{Sm}_{45}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{20}$ (а); $\text{Sm}_{15}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{50}$ (б); $\text{Sm}_{25}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{40}$ (в); $\text{Sm}_5\text{Mn}_{55}\text{Sn}_{40}$ (г)

Fig. 3. Electron microphotographs of the alloys $\text{Sm}_{45}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{20}$ (a); $\text{Sm}_{15}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{50}$ (b); $\text{Sm}_{25}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{40}$ (c); $\text{Sm}_5\text{Mn}_{55}\text{Sn}_{40}$ (d)

Результати дослідження систем Sm–V–Sn, Sm–Mn–Sn і аналіз літературних відомостей засвідчили, що в ряду систем Sm–M–Sn (M – d-елемент) перехід від ванадію до купруму призводить до ускладнення фазових рівноваг, збільшення числа сполук і різноманітності їхніх кристалічних структур [20], що добре узгоджується з особливостями електронної будови атомів перехідних металів. За винятком системи Sm–V–Sn, в якій тернарні сполуки не утворюються, системи Sm–M–Sn з іншими d-елементами відрізняються між собою як стехіометрією, так і кристалічними структурами тернарних сполук, які в них утворюються. Спільним для систем з Mn, Fe, Co і Ni є утворення тернарних станідів структурного типу CeNiSi_2 ; для систем з Mn і Fe – станідів SmM_6Sn_6 ; для систем з Mn і Cu – станідів структурного типу $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$.

4. Висновки

Методами рентгенівського фазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано діаграми фазових рівноваг систем Sm–V–Sn при 770 К

і Sm–Mn–Sn при 670 K у повному концентраційному інтервалі. В системі Sm–V–Sn тернарні сполуки не утворюються. В системі Sm–Mn–Sn підтверджено існування станідів SmMn₆Sn₆ (структурний тип YCo₆Ge₆), Sm₃Mn₄Sn₄ (структурний тип Gd₃Cu₄Ge₄), SmMn_{1-x}Sn₂ (структурний тип CeNiSi₂) та виявлено утворення сполуки Sm₄Mn₄Sn₇ зі структурою типу Zr₄Co₄Ge₇. Сполука SmMn_{1-x}Sn₂ характеризується областю гомогенності в межах $x=0,67-0,77$.

1. *Laffargue D., Bourée F., Chevalier B., Etourneau A., Roisnel T.* Magnetic structure of the antiferromagnetic Kondo stannide Ce₂Ni₂Sn // *Phys. B.* 1999. Vol. 259/261. P. 46–47. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(98\)00734-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(98)00734-0)
2. *Schobinger Papamantellos P., André G., Rodriguez Carvajal J., Buschow K. H. J., Durivault L.* Magnetic ordering of CeNi_{0.78}Sn₂ and Ce₃Ni₂Sn₇ compounds by neutron diffraction // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 325. P. 29–36. DOI: [http://10.1016/S0925-8388\(01\)01358-5](http://10.1016/S0925-8388(01)01358-5)
3. *Mudryk Y. S., Kaczorowski D., Romaka L. P., Bodak O. I., Grytsiv A. V., et al.* Physical properties and superconductivity of skutterudite-related Yb₃Co_{4.3}Sn_{12.7} and Yb₃Co₄Ge₁₃ // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. Vol. 12. P. 7391–7402. DOI: [10.1088/0953-8984/13/33/319](https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/33/319)
4. *Espinosa G. P., Cooper A. S., Barz H.* Isomorphs of the superconducting/magnetic ternary stannides // *Mater. Res. Bull.* 1982. Vol. 17. P. 963–969. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90121-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90121-0)
5. *Malaman B., Venturini G., Roques B.* New ternary stannides: MMn₆Sn₆ (M=Sc, Y, Sm, Gd–Tm, Lu) and ScFe₆Sn₆ // *Mater. Res. Bull.* 1988. Vol. 23. P. 1629–1633. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90252-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90252-8)
6. *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. P. 399.
7. *Weitzer F., Leithe Jasper A., Hiebl K., Rogl P.* Structural chemistry, magnetism and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy of ternary compounds REMn₆Sn₆ (RE= Pr, Nd, Sm) // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 73. P. 8447–8450. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.353416>
8. *Chafik El Idrissi B., Venturini G., Malaman B., Fruchart D.* Magnetic structures of TbMn₆Sn₆ and HoMn₆Sn₆ compounds from neutron diffraction study // *J. Less Common Met.* 1991. Vol. 175. P. 143–154. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90359-C](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90359-C)
9. *Mazet T., Welter R., Malaman B.* A study of the new ferromagnetic YbMn₆Sn₆ compound by magnetization and neutron diffraction measurements // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 204. P. 11–19. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00452-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00452-7)
10. *Malaman B., Venturini G., Chafik El Idrissi B., Ressouche E.* Magnetic properties of NdMn₆Sn₆ and SmMn₆Sn₆ compounds from susceptibility measurements and neutron diffraction study // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 252. P. 41–49. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02717-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02717-X)
11. *Morton N., James B. W., Wostenholm G. H., Howard N. A.* The resistivity of V₃Sn and related compounds // *J. Less-Common Met.* 1979. Vol. 64. P. 69–75. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90133-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90133-4)

12. *Weitzer F., Hiebl K., Rogl P., Noel H.* Crystal Chemistry and Magnetic Behavior of Compounds $RE_3Mn_4Sn_4$, RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm and MM (Mischmetal) // *Ber. Bunsen-Ges.* 1992. Vol. 96. P. 1715–1717.
DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19920961137>
13. *Francois M., Venturini G., Malaman B., Roques B.* Nouveaux isotopes de $CeNiSi_2$ dans les systems R–M–X (R = La–Lu, M = metaux des groupes 7 a 11 et X = Ge, Sn) // *J. less-Common Met.* 1990. Vol. 160. P.197–213.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90381-S](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90381-S)
14. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
15. *Massalski T. B.* Binary Alloy Diagrams. American Society for Metals. Metals Park OH 44073. 1986. Vol. 1, 2.
16. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. Materials Park (OH): ASM. 2000.
17. *Romaka L., Konuk V., Stadnyk Y., Horyn A., Serkiz R., Krayovskyy V.* Interaction of the components in the V–{Fe, Ni}–Sn ternary systems // *Chem. Met. Alloys.* 2015. Vol. 8. P. 75–82.
18. *Weitzer F., Hiebl K., Rogl P.* Crystal chemistry and magnetism of Neodymium stannides including compounds of the structural series RE_nSn_{3n-2} // *J. Solid State Chemistry.* 1992. Vol. 98. P. 291–300.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(05\)80237-3](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(05)80237-3)
19. *Romaka L., Stadnyk Yu., Romaka V. V., Demchenko P., Stadnyshyn M., Konyk M.* Peculiarities of component interaction in {Gd, Er}–V–Sn ternary systems at 870 K and crystal structure of RV_6Sn_6 stannides // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 8862–8869. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.095>
20. *Romaka V. V., Romaka L. P., Krajovskyy V. Ya., Stadnyk Yu. V.* Stannides of rare earth and transition metals // *Lviv Polytech. Univ.* 2015. 221 p.

PHASE DIAGRAMS OF THE Sm–{V, Mn}–Sn TERNARY SYSTEMS

L. Romaka^{*}, Yu. Stadnyk, M. Konyk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com*

Interaction between the components in the Sm–V–Sn and Sm–Mn–Sn ternary systems was studied at 770 K (Sm–V–Sn) and 670 K (Sm–Mn–Sn) over the whole concentration range using methods of 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 hearth. To compensate the evaporative losses of samarium and manganese during arc-melting the 1–2 wt. % excess of Sm or Mn depending on composition was added. The arc-melted ingots were then annealed at 670 K (Sm–Mn–Sn) and 770 K (Sm–V–Sn) in evacuated quartz glass tubes for 720 hours and subsequently cold water quenched.

For the characterization of the annealed samples X-ray powder diffraction on DRON-4.0 diffractometer with Fe $K\alpha$ radiation was performed. The chemical and phase compositions of the obtained samples were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) (Carl Zeiss DSM 962, REMMA-102-02 electron microscopes). At the temperatures of investigation a formation of the all binaries in the V–Sn, Sm–Mn and Mn–Sn systems which delimit the studied Sm–V–Sn and Sm–Mn–Sn was confirmed. In the Sm–Sn system binary phases Sm_5Sn_3 , Sm_4Sn_3 , Sm_5Sn_4 , SmSn_2 , Sm_2Sn_5 and SmSn_3 were identified at both 670 and 770 K. No ternary compounds were found in the Sm–V–Sn at the temperature of investigation 770 K. Solubility of the third component in the binary compounds is less than 1–2 at. %. The phase relations in the Sm–Mn–Sn system at 670 K are characterized by existence of four ternary compounds SmMn_6Sn_6 (YCo_6Ge_6 structure type, space group $P6/mmm$, $a=0.5534(1)$ nm, $c=0.4521910(1)$ nm), $\text{Sm}_3\text{Mn}_4\text{Sn}_4$ ($\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ structure type, space group $Immm$, $a=0.4523(3)$, $b=0.7457(4)$, $c=1.4911(6)$ nm), $\text{SmMn}_{1-x}\text{Sn}_2$ (CeNiSi_2 structure type, space group $Cmcm$) and $\text{Sm}_4\text{Mn}_4\text{Sn}_7$ ($\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$ structure type, space group $I4/mmm$, $a=1.5099(7)$ nm, $c=0.5985(3)$ nm). It was established that $\text{SmMn}_{1-x}\text{Sn}_2$ stannide is characterized by small homogeneity range limited by compositions $\text{SmMn}_{0.33}\text{Sn}_2$ and $\text{SmMn}_{0.23}\text{Sn}_2$ ($a = 0.4477(2)$ – $0.4466(1)$, $b = 1.6666(7)$ – $1.6626(8)$, $c = 0.4386(2)$ – $0.4377(2)$ nm). Solubility of the third component in the binary compounds is less than 1.5–2 at. %. Except the Sm–V–Sn system, in which ternary compounds are not formed, the Sm–M–Sn systems with other d -elements are characterized by differ stoichiometry and the crystal structures of the formed ternary compounds. Stannides with CeNiSi_2 -type exist in the systems with Mn, Fe, Co and Ni, SmM_6Sn_6 are formed with Mn and Fe, compounds with $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ -type are typical in the systems with Mn and Cu.

Keywords: ternary system, intermetallics, phase equilibria.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2022
Прийнята до друку 17.05.2023