

УДК 546.882

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ {Ho, Er}–Ni–Sn ПРИ 870 К

Л. Ромака¹, І. Романів¹, В. Ромака², А. Горинь¹

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

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна
e-mail:romakal@franko.lviv.ua

Методами рентгенофазового і мікроструктурного аналізів побудовано діаграми фазових рівноваг потрійних систем Ho–Ni–Sn і Er–Ni–Sn при 870 К у повному концентраційному інтервалі. За температури дослідження в системах Ho–Ni–Sn і Er–Ni–Sn утворюється по шість тернарних сполук: Ho₆Ni₂Sn, Er₆Ni₂Sn (структурний тип Ho₆Ni₂Ga), Ho₂Ni₂Sn, Er₂Ni₂Sn (структурний тип Mo₂FeB₂), HoNi₅Sn, ErNi₅Sn (структурний тип CeCu_{4,38}In_{1,62}), HoNi_{1,73}Sn, ErNi_{1,72}Sn (структурний тип YbNi_{1,705}Sn), HoNiSn, ErNiSn (структурний тип TiNiSi) і HoNiSn₂, ErNiSn₂ (структурний тип LuNiSn₂). Результати дослідження сполук R₂NiSn₆ (структурний тип Lu₂NiSn₆) і RNiSn₄ (структурний тип LuNiSn₄) методом диференціального термічного аналізу засвідчили їхнє існування до ~850 К.

Ключові слова: діаграма фазових рівноваг, інтерметаліди, диференціальний термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, рентгеноспектральний аналіз, мікроструктурний аналіз.

Дослідження фазових діаграм металевих систем є важливим етапом пошуку нових матеріалів, у ході якого вивчають стабільність проміжних фаз (температурні та концентраційні межі існування), вплив розмірного фактора, методів синтезу. Детальне вивчення діаграм стану подвійних систем R–Sn (R–рідкісноземельний метал) засвідчило обмежений температурний інтервал існування бінарних сполук за вмісту Sn понад 70 ат. % – R₂Sn₅ і RSn₃ [1] для рідкісноземельних елементів підгрупи Ітрію. Вплив температурного фактора вивчали і для потрійних систем зі станумом Gd–Cu–Sn і Dy–Cu–Sn (670 і 770 К) [2, 3], який засвідчив розпад сполук R₂Cu_{4-x}Sn_{5+x} вище 670 К. Деяким тернарним станідам властивий температурний поліморфізм – сполуки R₃Cu₄Sn₄ (R = Tm, Lu) мають дві структурні модифікації (моноклінна структура Tm₃Cu₄Sn₄ і орторомбічна структура типу Gd₃Cu₄Ge₄) [4], для TmAgSn характерні низькотемпературна модифікація зі структурою типу ZrNiAl і високотемпературна модифікація структурного типу LiGaGe [5]. За результатами попереднього дослідження в системах Ho–Ni–Sn і Er–Ni–Sn за температури відпалювання 673 К зафіксовано утворення восьми тернарних сполук [6].

У цій праці ми наведемо результати дослідження взаємодії компонентів у системах Ho–Ni–Sn і Er–Ni–Sn при 870 К і вивчення впливу температури відпалювання на характер фазових рівноваг та утворення сполук.

Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів з подальшим гомогенізувальним відпалюванням при 870 К протягом 720 год. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2.0М (FeK α -випромінювання). Склад фаз контролювали за допомогою рентгеноспектрального аналізу (електронний мікроскоп PEMMA 102-02). Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекс програм CSD [7].

Температурні межі існування сполук $RNiSn_4$ і R_2NiSn_6 досліджували методом диференціального термічного аналізу (синхронний термоаналізатор LINSEIS STA RT 1600). Зразки нагрівали в атмосфері аргону до 900 К зі швидкістю 10 К/хв.

Для дослідження фазових рівноваг системи Ho–Ni–Sn виготовлено 38 потрійних і 15 подвійних сплавів. Контроль сплавів після відпалювання проводили методом рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів. Ізотермічний переріз діаграми стану системи за температури відпалювання 870 К показаний на рис. 1. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, у системі Ho–Ni–Sn за умов дослідження утворюється шість тернарних сполук, склади яких зображені на рис. 1, а кристалографічні характеристики наведені в табл. 1. Розчинність Sn у бінарних сполуках $HoNi_5$ і Ho_2Ni_{17} за температури відпалювання 870 К практично не збільшується і, як за температури відпалювання 673 К [6], сягає 5 і 3 ат. %, відповідно.

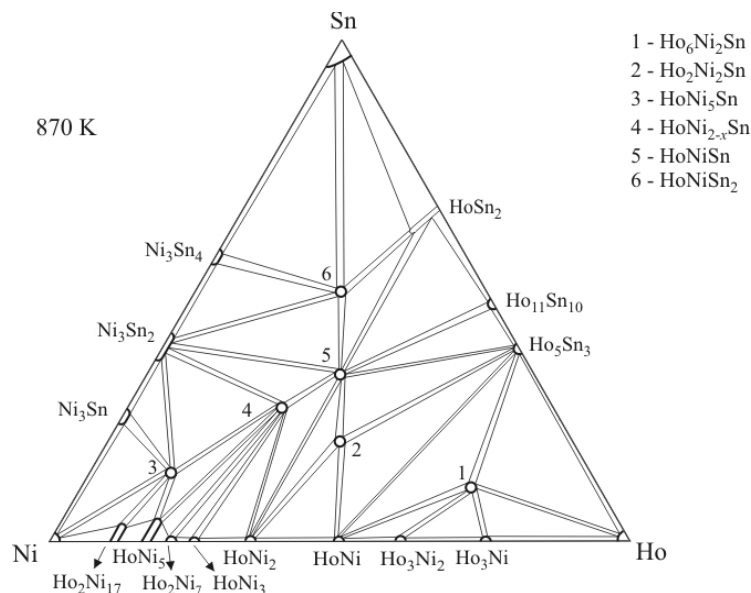


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи Ho–Ni–Sn при 870 К.

У працях [8, 9] наведено дані про утворення твердих розчинів включення на основі бінарних сполук $R\text{Sn}_2$ зі структурою ZrSi_2 за участю рідкісноземельних металів ітрієвої підгрупи в системах $R\text{-M-Sn}$ ($M\text{-}3d\text{-елемент}$). За умов дослідження підтверджено утворення твердого розчину включення HoNi_xSn_2 на основі бінарної сполуки HoSn_2 (структурний тип ZrSi_2) до вмісту 8 ат. % Ni ($a = 0,4379(3)\text{--}0,4384(3)$, $b = 1,6229(4)\text{--}1,6233(7)$, $c = 0,4298(4)\text{--}0,4317(3)$ нм).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук системи Ho–Ni–Sn

Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{Ho}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$	<i>Immm</i>	$\text{Ho}_6\text{Ni}_2\text{Ga}$	0,9296(7)	0,9487(7)	0,9872(5)
$\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$	<i>P4/mbm</i>	Mo_2FeB_2	0,7289(3)		0,3671(3)
HoNi_5Sn	<i>Pnmn</i>	$\text{CeCu}_{4,38}\text{In}_{1,62}$	1,6144(4)	1,0210(4)	0,4876(3)
$\text{HoNi}_{1,73}\text{Sn}$	<i>P6_3/mmc</i>	$\text{YbNi}_{1,705}\text{Sn}$	0,44355(6)		1,5364(5)
HoNiSn	<i>Pnma</i>	TiNiSi	0,7065(2)	0,4434(2)	0,7641(3)
HoNiSn_2	<i>Pnma</i>	LuNiSn_2	1,5991(5)	0,4400(3)	1,4486(4)

Діаграма фазових рівноваг системи Er–Ni–Sn побудована при 870 К за результатами рентгенофазового аналізу 12 подвійних і 35 потрійних сплавів (рис. 2). Згідно з результатами рентгенофазового і мікроструктурного аналізів у системі Er–Ni–Sn за температури відпалювання 870 К утворюється шість тернарних сполук, кристалографічні характеристики яких наведені в табл. 2. Розчинність третього компонента простежується для бінарної сполуки ErNi_5 (структурний тип CaCu_5), яка сягає до 5 ат. % Sn, як і за температури відпалювання 673 К [6]. За умов дослідження утворення твердого розчину включення на основі сполуки ErSn_2 до вмісту 7 ат. % Ni підтверджено згідно з працями [8, 9] ($a = 0,4361(3)\text{--}0,4364(2)$, $b = 1,6136(5)\text{--}1,6147(6)$, $c = 0,4285(2)\text{--}0,4295(2)$ нм).

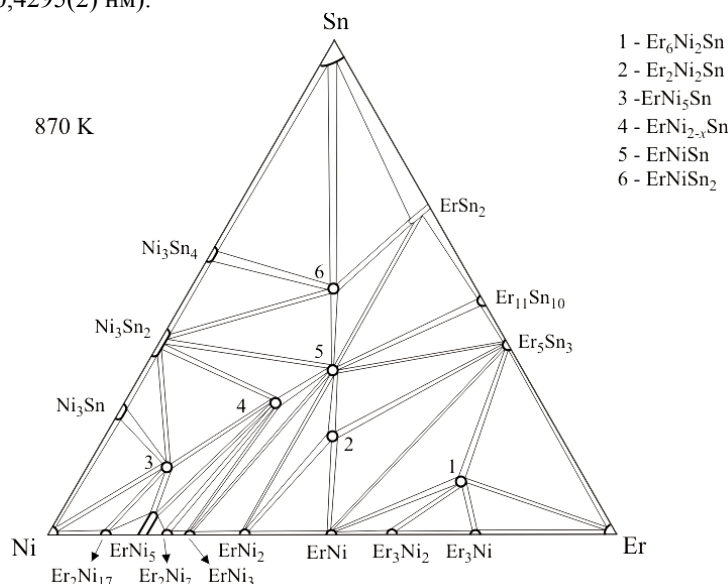


Рис. 2. Ізотермічний переріз системи Er–Ni–Sn при 870 К.

Таблиця 2

Кристаліграфічні характеристики сполук системи Er-Ni-Sn

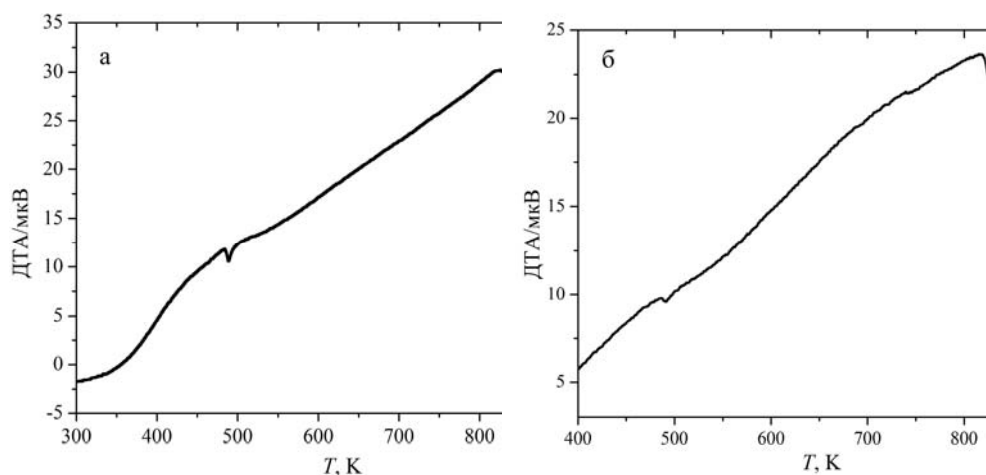
Сполука	Просторова група	Структурний тип	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Er ₆ Ni ₂ Sn	<i>Immm</i>	Ho ₆ Ni ₂ Ga	0,9237(8)	0,9389(9)	0,9828(6)
Er ₂ Ni ₂ Sn	<i>P4/mbm</i>	Mo ₂ FeB ₂	0,7267(4)		0,3652(2)
ErNi ₅ Sn	<i>Pnmm</i>	CeCu _{4,38} In _{1,62}	1,6059(6)	1,0192(6)	0,4856(1)
ErNi _{1,72} Sn	<i>P6₃/mmc</i>	YbNi _{1,705} Sn	0,4274(7)		1,5294(3)
ErNiSn	<i>Pnma</i>	TiNiSi	0,7031(4)	0,4428(4)	0,7630(6)
ErNiSn ₂	<i>Pnma</i>	LuNiSn ₂	1,5962(1)	0,4391(3)	1,4445(2)

У системах Ho-Ni-Sn і Er-Ni-Sn сполуки з високим вмістом стануму (понад 60 ат. % Sn) R₂NiSn₆ і RNiSn₄, які існують при 673 К [6], за температури відпалювання 870 К не утворюються. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, зразки відповідних складів належать до трифазових полів в обох системах (табл. 3). Для цих сполук виконано дослідження з використанням диференціального термічного аналізу (ДТА), які підтвердили обмежений температурний інтервал існування станідів R₂NiSn₆ і RNiSn₄. На графіках термічного аналізу сполук Ho₂NiSn₆ і Er₂NiSn₆ (рис. 3, режим нагрівання) є фазові переходи при 493 і 488 К, відповідно, які свідчать про утворення обох сполук.

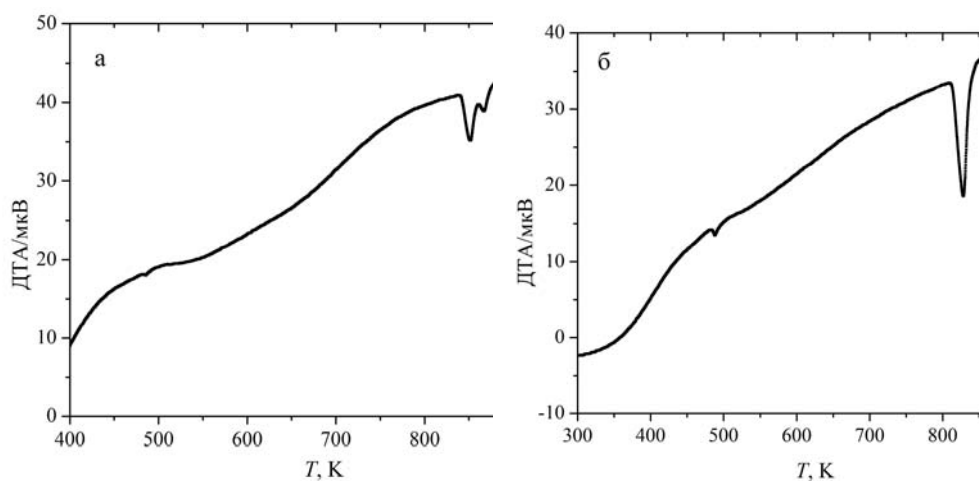
Таблиця 3

Фазовий склад зразків R₂₂Ni₁₁Sn₆₇ і R₁₅Ni₁₅Sn₇₀ за температури відпалювання 870 К

Склад зразка, ат. %	Фази		
	1	2	3
Ho ₂₂ Ni ₁₁ Sn ₆₇	HoNi ₃ Sn ₂ <i>a</i> = 0,4384(3) нм <i>b</i> = 1,6233(7) нм <i>c</i> = 0,4317(3) нм	HoNiSn ₂ <i>a</i> = 1,6003(5) нм <i>b</i> = 0,4397(7) нм <i>c</i> = 1,4498(3) нм	Sn <i>a</i> = 0,5793(3) нм <i>c</i> = 0,3179(4) нм
Er ₂₂ Ni ₁₁ Sn ₆₇	ErNi ₃ Sn ₂ <i>a</i> = 0,4364(2) нм <i>b</i> = 1,6147(6) нм <i>c</i> = 0,4295(2) нм	ErNiSn ₂ <i>a</i> = 1,5965(5) нм <i>b</i> = 0,4395(4) нм <i>c</i> = 1,4445(4) нм	Sn <i>a</i> = 0,5795(3) нм <i>c</i> = 0,3178(2) нм
Ho ₁₅ Ni ₁₅ Sn ₇₀	Sn <i>a</i> = 0,5793(3) нм <i>c</i> = 0,3179(4) нм	HoNiSn ₂ <i>a</i> = 1,6000(5) нм <i>b</i> = 0,4399(4) нм <i>c</i> = 1,4495(3) нм	Ni ₃ Sn ₄ (сліди)
Er ₁₅ Ni ₁₅ Sn ₇₀	Sn <i>a</i> = 0,5796(4) нм <i>c</i> = 0,3182(4) нм	ErNiSn ₂ <i>a</i> = 1,5971(5) нм <i>b</i> = 0,4397(7) нм <i>c</i> = 1,4458(3) нм	Ni ₃ Sn ₄ (сліди)

Рис. 3. Крива диференціального термічного аналізу сполук Ho_2NiSn_6 (а) і Er_2NiSn_6 (б).

Температурні переходи за температур 868 К (Ho_2NiSn_6) і 827 К (Er_2NiSn_6) свідчать про розпад обох сполук вище від зазначених температур, підтверджуючи їхній обмежений температурний інтервал існування. Аналізом сполук HoNiSn_4 і ErNiSn_4 методом ДТА доведено розпад обох станідів вище температур 848 і 820 К, відповідно (рис. 4, режим нагрівання). Зміни маси досліджених зразків у ході вимірювання практично нема.

Рис. 4. Крива диференціального термічного аналізу сполук HoNiSn_4 (а) і ErNiSn_4 (б).

Згідно з даними рентгенофазового і рентгеноспектрального аналізів, сполуки систем Ho-Ni-Sn і Er-Ni-Sn за вмісту стануму до 50 ат. % включно (станіди RNiSn_2) є стабільними за температури відпалювання 870 К (див. табл. 3, рис. 5).

Дослідження сполук R_2Ni_2Sn ($R = Ce, Nd, Gd, Tb, Dy$), які кристалізуються в структурному типі W_2CoB_2 , наведено в праці [10]. Автори праці [11] з'ясували, що за умов високого тиску для станідів Tb_2Ni_2Sn і Dy_2Ni_2Sn простежується перехід до структурного типу Mo_2FeB_2 . Подальші дослідження сполук R_2Ni_2Sn засвідчили наявність структурного переходу від структури W_2CoB_2 до структурного типу Mo_2FeB_2 для станідів з рідкісноземельними елементами $R = Ho, Er, Tm$ і Lu [12, 13]. У ході нашого дослідження аналіз сполуки Er_2Ni_2Sn методом ДСК (сканувальний калориметр NETZSCH STA449C Jupiter) не виявив термічного переходу до температури 1073 К. Подібно як і для сполуки Ti_2Ni_2Sn у системі $Ti-Ni-Sn$ [14], швидкість утворення станідів R_2Ni_2Sn ($R = Ho, Er$) є надзвичайно малою, тому потрібно використовувати або високу температуру, або довготривале відпалювання за нижчої температури з подальшим повільним охолодженням.

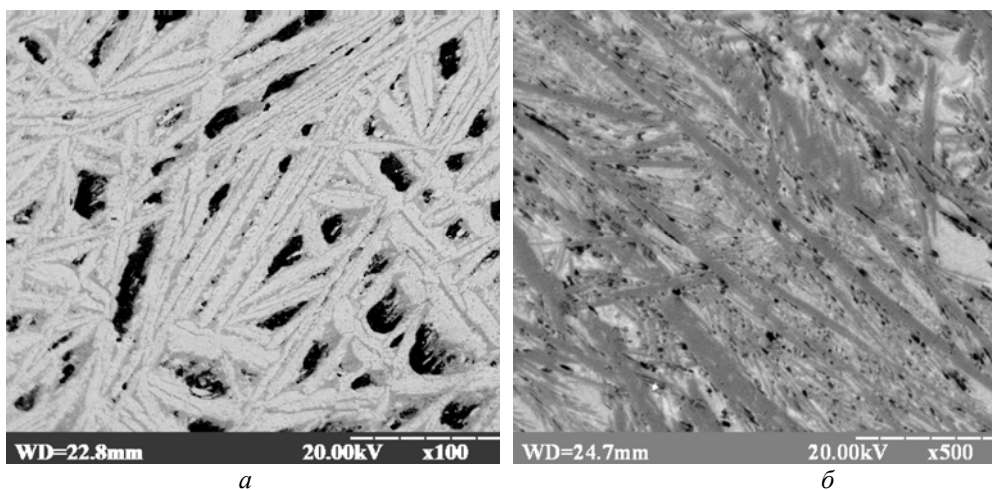


Рис. 5. Фотографії мікроструктур і елементний склад зразків: *a* – $Ho_{10}Ni_{35}Sn_{55}$ (сіра фаза $HoNiSn_2$, темна фаза Ni_3Sn_4); *б* – $Er_{15}Ni_{30}Sn_{55}$ (світло-сіра фаза $ErNiSn_2$, сіра фаза Sn , темна фаза Ni_3Sn_4).

Отримані результати з дослідження систем $Ho-Ni-Sn$ і $Er-Ni-Sn$ за температур відпалювання 670 і 870 К засвідчують важливий вплив температурного фактора на характер фазових рівноваг металевих систем, утворення та стабільність проміжних сполук.

1. Palenzona A., Manfrinetti P. The tin-rich side of the rare earth-tin systems ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, \text{ and } Yb$) // J. Alloys Compd. 1993. Vol. 201. P. 43–47.
2. Ромака В., Гореленко Ю., Ромака Л. Особливості взаємодії компонентів у системі $Dy-Cu-Sn$ при 670 і 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2009. Вип. 49. С. 3–9.
3. Romaka L., Romaka V. V., Hlil E. K., Fruchart D. Peculiaruty of component interaction in $Gd-Cu-Sn$ ternary system at 670 K and 770 K // Chem. Met. Alloys. 2009. Vol. 2(1, 2). P. 68–74.

4. *Romaka L., Romaka V. V., Davydov V.* Contribution to the investigation of the ternary Lu-Cu-Sn system // *Chem. Met. Alloys* 2008. Vol. 1(2). P. 192–197.
5. *Sebastian C. P., Heymann G., Heiyng B.* et al. Dimorphic ErAgSn and TmAgSn – high-pressure and high-temperature driven phase transitions // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007. Vol. 633. P. 1551–1555.
6. *Romaka L., Romaniv I., Romaka V. V., Pavlyuk V.* Phase relationships in the {Ho,Er}–Ni–Sn ternary systems at 673 K and crystal structure of new ternary compounds // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 631. P. 288–297.
7. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
8. *Venturini G., Francois M., Malaman B., Roques B.* Nouveaux isotopes de CeNiSi₂ dans les systems R–M–X (R = La – Lu, M = metaux des groupes 7 a 11 et X = Ge, Sn). II. Essai d'interpretation de leur non-stoechiometrie // *J. Less-Com. Metals.* 1990. Vol. 160. P. 215–228.
9. *Francois M., Venturini G., Malaman B., Roques B.* Nouveaux isotopes de CeNiSi₂ dans les systems R–M–X (R = La – Lu, M=metaux des groupes 7 a 11 et X = Ge, Sn). I. Compositions et parametres cristallins // *J. Less-Com. Metals.* 1990. Vol. 160. P. 197–213.
10. *Chevalier B., Fourgeot F., Laffargue D.* et al. Crystal chemistry and magnetic properties of ternary stannides R₂M₂Sn (R = rare earth or uranium, M = Ni, Pd) // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 262–263. P. 114–117.
11. *Heyman G., Heying B., Rodewald U.Ch.* et al. High-pressure phases of Tb₂Ni₂Sn and Dy₂Ni₂Sn // *Monatsh. Chem.* 2014. Vol. 145. P. 863–867.
12. *Romaka V. V., Romaka L.* Contribution to the investigation of ternary Lu–Ni–Sn system // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 4530–4533.
13. *Heying B., Rodewald U. Ch., Chevalier B.* et al. The stannides R₂Ni₂Sn (RE = Pr, Ho, Er, Tm) – structural transition from W₂B₂Co to the Mo₂B₂Fe type as a function of the rare earth size // *Z. Naturforsch.* 2013. Vol. 68b. P. 10–16.
14. *Romaka V. V., Rogl P., Romaka L.* et al. Phase equilibria, formation, crystal and electronic structure of ternary compounds in Ti–Ni–Sn and Ti–Ni–Sb ternary systems // *J. Solid State Chem.* 2013. Vol. 197. P. 103–112.

INTERACTION OF THE COMPONENTS IN THE {Ho, Er}-Ni-Sn TERNARY SYSTEMS AT 870 K**L. Romaka¹, I. Romaniv¹, V. Romaka², A. Horyn¹***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine**²Lviv Polytechnic National University,
Ustyianovycha Str., 5, 79013 Lviv, Ukraine
e-mail:romakal@franko.lviv.ua*

The interaction of the components in the Ho-Ni-Sn and Er-Ni-Sn ternary systems was studied at 870 K in the whole concentration range using X-ray and metallographic analyses. The alloys were prepared by arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements, annealed at 870 K for 720 hours and cold water quenched. The prepared samples were studied by X-ray and EPM analyses. Six ternary compounds were observed in both studied systems under used conditions: Ho₆Ni₂Sn, Er₆Ni₂Sn (Ho₆Ni₂Ga structure type), Ho₂Ni₂Sn, Er₂Ni₂Sn (Mo₂FeB₂ structure type), HoNi₅Sn, ErNi₅Sn (CeCu_{4.38}In_{1.62} structure type), HoNi_{1.73}Sn, ErNi_{1.72}Sn (YbNi_{1.705}Sn structure type), HoNiSn, ErNiSn (TiNiSi structure type) and HoNiSn₂, ErNiSn₂ (LuNiSn₂ structure type). The R₂NiSn₆ (Lu₂NiSn₆-type) and RNiSn₄ (LuNiSn₄-type) compounds observed in the {Ho, Er}-Ni-Sn systems at 670 K were studied using differential thermal analysis. Obtained results indicated the limited temperature ranging of existence for R₂NiSn₆ and RNiSn₄ stannides (R = Ho, Er) up to about 850 K.

Key words: ternary system, phase diagrams, intermetallics, differential thermal analysis, microstructure analysis.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016