

УДК 546:548.736.3

## РОЗЧИННІСТЬ Co У БІНАРНІЙ СПОЛУЦІ TiMn<sub>2</sub> ПРИ 1 070 К

Н. Хмель<sup>1,2</sup>, Г. Дмитрів<sup>1</sup>, М. Кнап<sup>3</sup>, Г. Еренберг<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Медичне училище "Медик",  
вул. Поліщука, 76, 79015 Львів, Україна

<sup>3</sup>Інститут технологій, м. Карлсруе,  
пл. Германа фон Гельмгольца, 1, 76344 Еггенштайн-Леопольдсхафен, Німеччина  
e-mail: natali.hmel@gmail.com

Методами рентгенівського фазового та структурного аналізів сплавів у системі Ti–Co–Mn при 1 070 К виявлено існування розчинності Co в бінарній сполуці TiMn<sub>2</sub>. З'ясовано, що у сплаві складу Ti<sub>20</sub>Co<sub>10</sub>Mn<sub>70</sub> атоми Co заміщують атоми Ti в положенні 4*f*, а в сплаві складу Ti<sub>50</sub>Co<sub>10</sub>Mn<sub>40</sub> поряд із заміщенням атомами Co атомів Ti в положенні 4*f* відбувається заміщення атомами Ti атомів Mn в положенні 6*h*.

*Ключові слова:* сплави, твердий розчин, рентгенофазовий аналіз, титан, кобальт, манган.

Про вивчення систем титану з перехідними металами та їхнє застосування в медицині вже написано достатньо багато, зокрема у вступі до праці [1], де наведено результати дослідження твердого розчину Mn у бінарній сполуці Ti<sub>2</sub>Co при 1 070 К. Наша мета – продовжити дослідження взаємодії компонентів у системі Ti–Co–Mn за температури 1 070 К, а саме – дослідження розчинності Co в бінарній сполуці TiMn<sub>2</sub>. Останнім часом багато праць присвячено вивченню воденьсорбційних та інших властивостей як самої сполуки TiMn<sub>2</sub>, так і фаз на її основі [2–4].

Методом електродугового плавлення в печі з вольфрамовим електродом і мідним водоохолоджуванім подом в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан) синтезовано 18 потрійних сплавів із наважок чистих металів (не нижче 99,9 мас. % вмісту основного компонента). Гомогенізаційне відпалювання проводили в евакуйованих кварцових ампулах за температури 1 070 К упродовж 720 год з подальшим гартуванням сплавів у холодній воді.

Для фазового аналізу з усіх синтезованих сплавів одержано масиви інтенсивностей на автоматичному порошковому дифрактометрі STOE STADI P (MoK $\alpha$ -випромінювання, кроковий метод знімання, 5° ≤ 2θ ≤ 67°, крок сканування – 0,02°, час сканування в одній точці – 8 с).

Унаслідок початкового фазового аналізу синтезованих зразків виявлено, що у сплавах складу  $Ti_{20}Co_{10}Mn_{70}$ ,  $Ti_{30}Co_{10}Mn_{60}$ ,  $Ti_{40}Co_{10}Mn_{50}$ ,  $Ti_{50}Co_{10}Mn_{40}$  основною фазою є бінарна сполука  $TiMn_2$ . Під час накладання дифрактограм одну на одну було помітно зміщення положень піків у бік більших значень кутів  $2\theta$  зі збільшенням вмісту мангану у сплавах уздовж ізоконцентрати 10 ат.% Co (рис. 1).

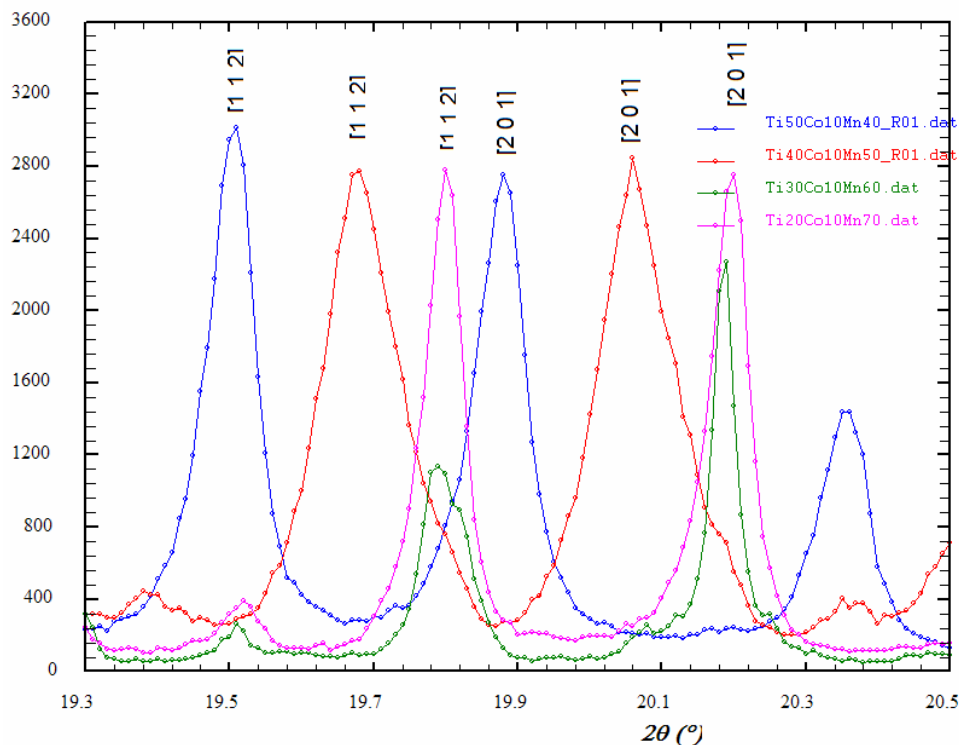


Рис. 1. Зміщення положень піків на шкалі  $2\theta$  зі збільшенням вмісту мангану у сплавах в області твердого розчину Co в бінарній сполуці  $TiMn_2$  вздовж ізоконцентрати 10 ат.% Co.

Оскільки сполука  $TiMn_2$  на подвійній діаграмі стану системи Ti–Mn [5] існує в широкій області гомогенності (рис. 2), то зроблено припущення про існування твердого розчину з одночасним заміщенням атомів усіх сортів. На рис. 3 показано елементарну комірку та координаційні багатогранники атомів у структурі цієї сполуки. На рис. 4 зображено графік зміни параметрів елементарної комірки та об'єму вздовж ізоконцентрати 10 ат.% Co. Бінарна сполука  $TiMn_2$ , на основі якої утворюється твердий розчин, кристалізується в структурному типі  $MgZn_2$  (просторова група  $P6_3/mmc$ , символ Пірсона  $hP12$ ,  $a = 0,4821$  нм,  $c = 0,7914$  нм) [6].

Здійснено уточнення кристалічної структури твердого розчину в усіх чотирьох сплавах уздовж ізоконцентрати 10 ат.% Co. На рис. 5 зображено теоретичний, експериментальний та різницю між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограм сплавів складу  $Ti_{20}Co_{10}Mn_{70}$  (а) та  $Ti_{50}Co_{10}Mn_{40}$  (б), які є на початку та кінці області існування твердого розчину. Як бачимо з рис. 5, ці сплави не є однофазними і містять піки подвійних сполук  $Ti_2Co$  та  $TiCo$ , що перебувають у

рівновазі з областю гомогенності твердого розчину Co в бінарній сполуці  $TiMn_2$ . Чітко видно, що основною додатковою фазою в сплаві  $Ti_{20}Co_{10}Mn_{70}$  є фаза  $TiCo$ , а в сплаві  $Ti_{50}Co_{10}Mn_{40} - TiCo_2$ .

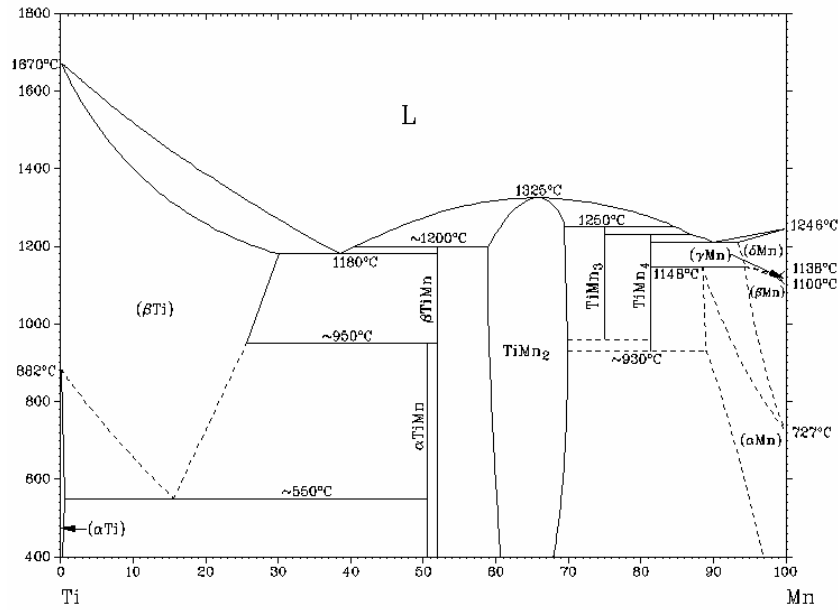


Рис. 2. Діаграма стану подвійної системи  $Ti-Mn_2$ .

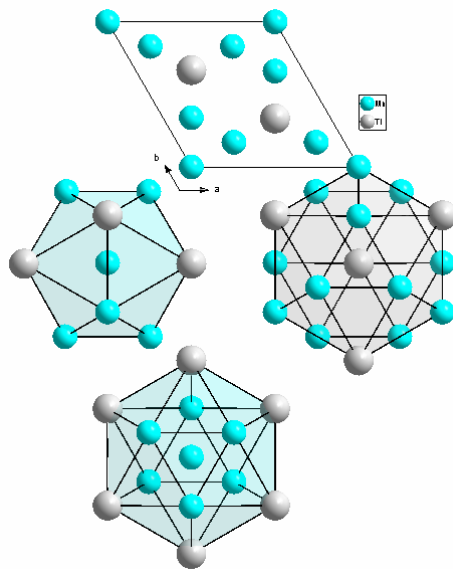


Рис. 3. Проекція елементарної комірки та координаційні багатогранники атомів у структурі сполуки  $TiMn_2$ .

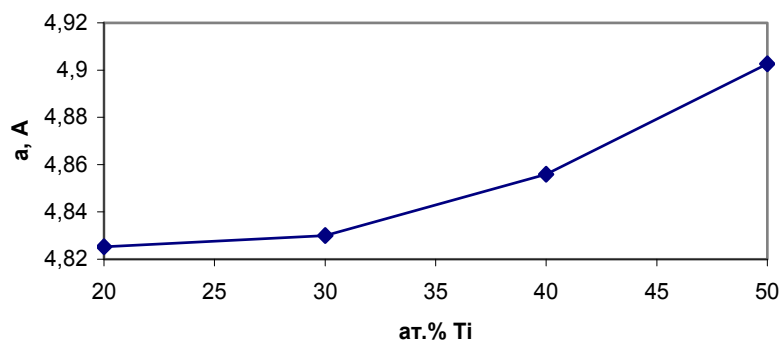
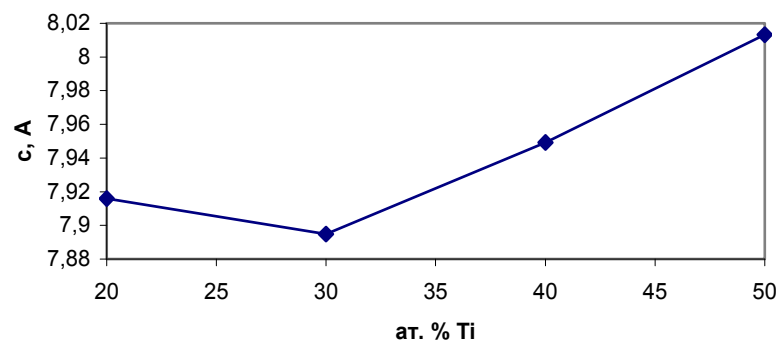
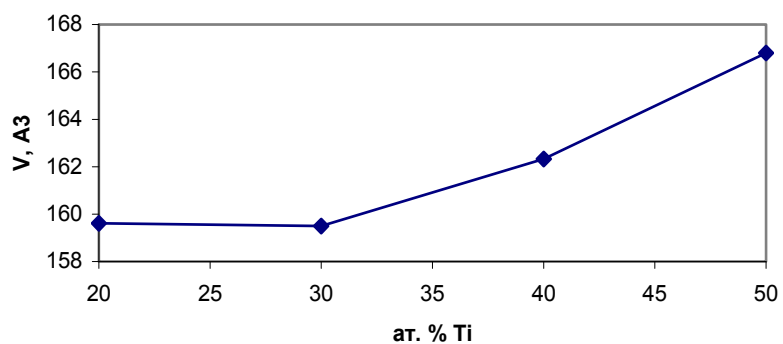
**Зміна параметра  $a$** **Зміна параметра  $c$** **Зміна об'єму**

Рис. 4. Зміни параметрів елементарної комірки та об'єму вздовж ізоконцентрати 10 ат. % Co.

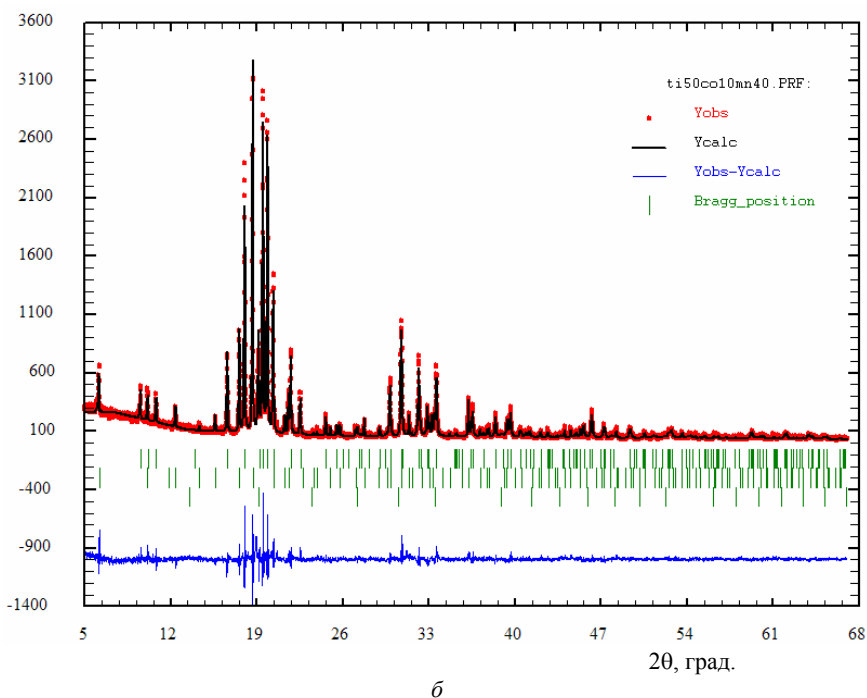
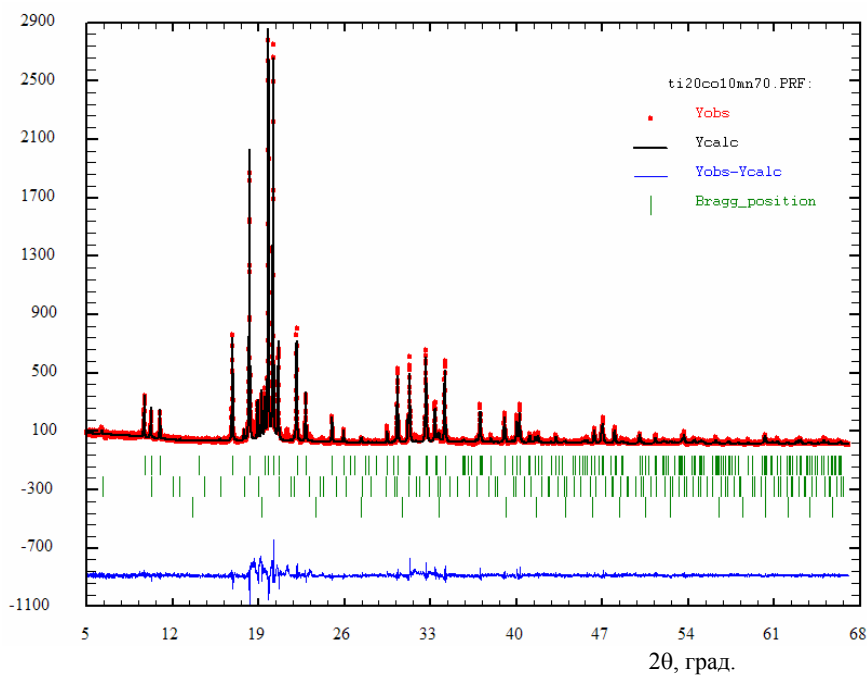


Рис. 5. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограм сплавів складу  $Ti_{20}Co_{10}Mn_{70}$  (*a*) та  $Ti_{50}Co_{10}Mn_{40}$  (*б*).

У табл. 1, 2 наведено результати уточнення кристалічної структури твердого розчину Co в бінарній сполуці  $TiMn_2$  для сплавів складу  $Ti_{20}Co_{10}Mn_{70}$  та  $Ti_{50}Co_{10}Mn_{40}$  методом Рітвельда [7].

Таблиця 1

Результати уточнення кристалічної структури твердого розчину для сплаву складу  $Ti_{20}Co_{10}Mn_{70}$ , ( $a = 0,482525(6)$  нм,  $c = 0,79160(1)$  нм),  $R_B = 8,85$ ,  $R_f = 6,66$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Заселеність, ат, %
Mn	$2a$	0	0	0	100
Mn	$6h$	0,8273(4)	0,6546(8)	1/4	100
M	$4f$	1/3	2/3	0,0648(2)	Ti 64(2), Co 36(2)

Таблиця 2

Результати уточнення кристалічної структури твердого розчину для сплаву складу  $Ti_{50}Co_{10}Mn_{40}$ , ( $a = 0,490252(6)$  нм,  $c = 0,80128(1)$  нм),  $R_B = 6,54$ ,  $R_f = 4,78$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Заселеність, ат, %
Mn	$2a$	0	0	0	100
M	$6h$	0,8274(4)	0,6548(8)	1/4	Ti 13(2), Mn 87(2)
M	$4f$	1/3	2/3	0,0642(2)	Ti 68(2), Co 32(2)

Аналіз заселеності статистичних сумішей у положеннях  $6h$  та  $4f$  у сплавах складу  $Ti_{20}Co_{10}Mn_{70}$  та  $Ti_{50}Co_{10}Mn_{40}$  (див. табл. 1, 2) свідчить про підтвердження висунутої раніше гіпотези щодо утворення різних статистичних сумішей під час формування твердого розчину. Чітко видно, що вздовж ізоконцентрати 70 ат. % Mn відбувається лише заміщення атомів титану на атоми кобальту в положенні  $4f$ , тоді як під час розширення твердого розчину вздовж ізоконцентрати 10 ат. % Co склад статистичної суміші в положенні  $4f$  є майже незмінним, а в положенні  $6h$  відбувається заміна атомів мангану атомами титану.

Одним із завдань подальшого дослідження взаємодії компонентів у системі Ti–Co–Mn буде побудова ізотермічного перерізу системи при 1 070 К у повному концентраційному інтервалі.

1. Хмель Н., Дмитрів Г. Розчинність Mn у бінарній сполуці  $Ti_2Co$  при 1070 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Вип. 54. С. 52–56.
2. Park J.-G., Jang H.-Y., Han S.-Ch. et. al. Hydrogen storage properties of  $TiMn_2$ -based alloys for metal hydride heat pump // Materials Science and Engineering. 2002. Vol. A329–331. P. 351–355.
3. Chen X. Q., Witusiewicz V. T., Podlucky R. et. al. Computational and experimental study of phase stability, cohesive properties, magnetism and electronic structure of  $TiMn_2$  // Acta Materialia. 2003. Vol. 51. P. 1239–1247.
4. Semboshi S., Sakurai M., Masahashi N. et. al. Effect of structural changes on degradation of hydrogen absorbing capacity in cyclically hydrogenated  $TiMn_2$  based alloys // J. of Alloys and Compounds. 2004. Vol. 376. P. 232–240.
5. Massalski T. B., Subramanian P. R., Okamoto H. et. al. Binary Alloy Phase Diagrams // ASM International, Materials Park, OH 44073, 1990. Vol. 1–3. 3234 p.

6. *Elliott R. P., Rostoker W.* Structure of the Phase  $TiMn_2$  and the Indexing of Powder Patterns of Sigma-Type Phases // *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* 1953. Vol. 197. P. 1203–1204.
7. *Rodriguez-Carvajal J.* Program FullProf. 2k. (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).

### Co SOLUBILITY IN BINARY COMPOUND $TiMn_2$ AT 1 070 K

N. Hmel<sup>1,2</sup>, G. Dmytriv<sup>1</sup>, M. Knapp<sup>3</sup>, H. Ehrenberg<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Medyc school "Medic",  
str. Polishchuk, 76, 79015 Lviv, Ukraine*

<sup>3</sup>*Karlsruhe Institute of Technology,  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany  
e-mail: natali.hmel@gmail.com*

The limited solid solution of Co in the binary compound  $TiMn_2$  has been investigated in the Ti–Co–Mn ternary system at 1070 K by X-ray powder diffraction.

This solid solution was have complicated mechanism of forming, because different statistical mixtures were formed in different wickoff positions. This mechanism can be confirmed by comparison of statistical mixtures in alloys with compositions  $Ti_{20}Co_{10}Mn_{70}$  and  $Ti_{50}Co_{10}Mn_{40}$ . Very clear can be show that along isoconcentrate of 70 at % of Mn only Co atoms substituted Ti atoms in the  $4f$  wickoff position. When the solid solution was expanded along isoconcentrate of 10 at. % of Co ration of Co and Ti atoms in statistical mixture of the  $4f$  wickoff position practically don't change. In the same time Ti atoms substituted Mn atoms in the  $6h$  wickoff position.

*Key words:* alloys, solid solution, X-ray analysis, titanium, cobalt, manganese.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2015

Прийнята до друку 12.01.2016