

УДК 546.882

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Gd–Ag–Sn ПРИ 670 І 870 К

І. Лотоцька¹, В. Ромака², Л. Ромака¹, Ю. Стадник¹

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:romakav@yahoo.com

Методами рентгенофазового і мікроструктурного аналізів побудовано ізотермічні перерізи діаграми стану потрійної системи Gd–Ag–Sn при 670 та 870 К у повному концентраційному інтервалі та досліджено вплив температури на характер взаємодії компонентів.

Ключові слова: потрійна система, фазові рівноваги, кристалічна структура.

У досліджених потрійних системах R–Ag–Sn (R = La, Ce, Pr, Nd) [1–4] існують три проміжні фази складів RAgSn (структурний тип (СТ) LiGaGe), R₃Ag₄Sn₄ (СТ Gd₃Cu₄Ge₄) і R₅AgSn₃ (СТ Ti₅Ga₄). Для систем з рідкісноземельними елементами підгрупи Ітрію відомо про утворення сполук RAgSn (СТ LiGaGe для R = Y, Gd–Er [5], СТ ZrNiAl для R = Tm, Lu [6]) та R₃Ag₄Sn₄ (СТ Gd₃Cu₄Ge₄, R = Y, Gd–Ho [7]). Виняток становить система Yb–Ag–Sn, для якої характерне утворення п'яти проміжних фаз [8], з яких тільки сполука зі стехіометрією YbAgSn подібна до інших систем. У ході дослідження потрійної системи Dy–Ag–Sn [9], окрім двох відомих сполук DyAgSn і Dy₃Ag₄Sn₄, виявлено існування нової сполуки DyAgSn₂ зі структурою типу Cu₃Au. Надалі ізоструктурні сполуки знайдені з Y, Gd, Tb, Ho і Er [10]. Утворення кубічної тернарної фази ErAgSn₂ також підтверджено під час дослідження системи Er–Ag–Sn при 670 К [11]. Однак деякі суперечності щодо утворення тернарної сполуки зі структурою типу Cu₃Au в системі Gd–Ag–Sn наведено в [12]. Ми подаємо результати вивчення впливу температури відпалювання на характер фазових рівноваг та утворення сполук у системі Gd–Ag–Sn.

Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів з подальшим гомогенізувальним відпалюванням при 870 та 670 К протягом 720 год. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2.0М (FeK_α-випромінювання). Склад фаз контролювали за допомогою металографічного аналізу (електронний мікроскоп Carl Zeiss DSM 962). Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекс програм WinPLOTR [13].

Подвійні системи Gd–Ag, Gd–Sn і Ag–Sn, які обмежують досліджувану потрійну, вивчені достатньо повно, відомості про них зібрано в довідниках [14, 15]. Рентгенофазовий аналіз підтвердив утворення всіх бінарних сполук, що існують за

температур відпалювання. Зазначимо, що, згідно з рентгенофазовим аналізом, твердий розчин заміщення на основі бінарної сполуки $GdAg$ (СТ CsCl) протяжністю до 5 ат. % Sn утворюється за обох температур дослідження. Для перевірки літературних даних щодо системи $Gd-Sn$ виготовлено зразки всіх складів згідно з відомостями [14, 16]. Рентгенофазовий аналіз відповідних зразків підтвердив утворення бінарних сполук Gd_5Sn_3 , Gd_5Sn_4 , $Gd_{11}Sn_{10}$, $GdSn_2$ і Gd_3Sn_7 за умов дослідження. Для зразка стехіометричного складу $Gd_{25}Sn_{75}$ гомогенізувальне відпалювання проводили за різних температур (670, 870, 1070 K). Фазовий склад зразка $Gd_{25}Sn_{75}$ за відповідних температурних режимів наведено в табл. 1.

Таблиця 1
Фазовий склад зразка $Gd_{25}Sn_{75}$ за різних температур відпалювання

Температура	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
Без відпалу	Sn	$GdSn_3$ (куб., $a=0,4657(9)$ нм)	$GdSn_2$
670 K	$GdSn_3$ (орторомб.) $a=0,4345(2)$ нм $b=0,4401(1)$ нм $c=2,1986(9)$ нм	Sn	
870 K	$GdSn_3$ (куб.) $a=0,46532(1)$ нм	Sn	
1070 K	Sn	$GdSn_3$ (куб., $a=0,4658(7)$ нм)	Gd_3Sn_7

Згідно з отриманими результатами, бінарний станід $GdSn_3$ при 670 K має ромбічну структуру типу $GdSn_{2,75}$, тоді як при 870 K кристалізується в структурному типі Cu_3Au , що добре узгоджується з даними про наявність поліморфного переходу від ромбічної до кубічної структури при 665 K для сполуки $GdSn_3$ [16].

Унаслідок дослідження взаємодії компонентів у системі $Gd-Ag-Sn$ за температур відпалювання 670 і 870 K підтверджено існування сполук $GdAgSn$ і $Gd_3Ag_4Sn_4$. Детальне дослідження системи $Gd-Ag-Sn$ виконано вздовж ізоконцентрати 25 ат. % Gd від складу 1:1:2 до бінарної сполуки $GdSn_3$. При 670 K у системі $Gd-Ag-Sn$ за результатами фазового і мікроструктурного аналізів потрійних зразків уздовж ізоконцентрати 25 ат. % Gd виявлено утворення тернарної сполуки $Gd(Ag,Sn)_3$ зі структурою типу Cu_3Au , яка має область гомогенності в межах 3–17 ат. % Ag. Ізотермічний переріз діаграми стану системи при 670 K зображено на рис. 1. Фазовий склад окремих сплавів наведено в табл. 2, фотографії мікроструктур деяких сплавів показано на рис. 2.

Як зазначено вище, сполука $GdSn_3$ при 870 K кристалізується в структурному типі Cu_3Au . Фазовий і мікроструктурний аналіз потрійних зразків, відпалених при 870 K, уздовж ізоконцентрати 25 ат. % Gd і аналіз періодів ґратки засвідчив утворення твердого розчину заміщення $GdAg_xSn_{3-x}$ на основі бінарного станіду $GdSn_3$ зі структурою типу Cu_3Au до складу $Gd_{25}Ag_{16}Sn_{59}$ (табл. 3). Ізотермічний переріз діаграми стану системи при 870 K зображено на рис. 3, фотографії мікроструктур деяких сплавів показано на рис. 4.

Кристаліграфічні характеристики тернарних сполук системи $Gd-Ag-Sn$ наведено в табл. 4.

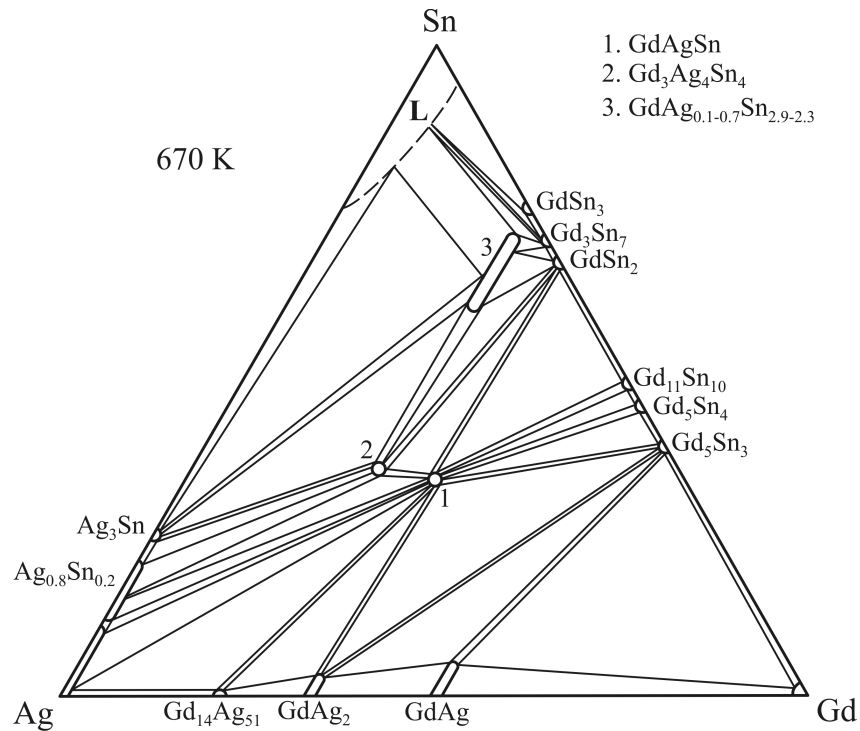
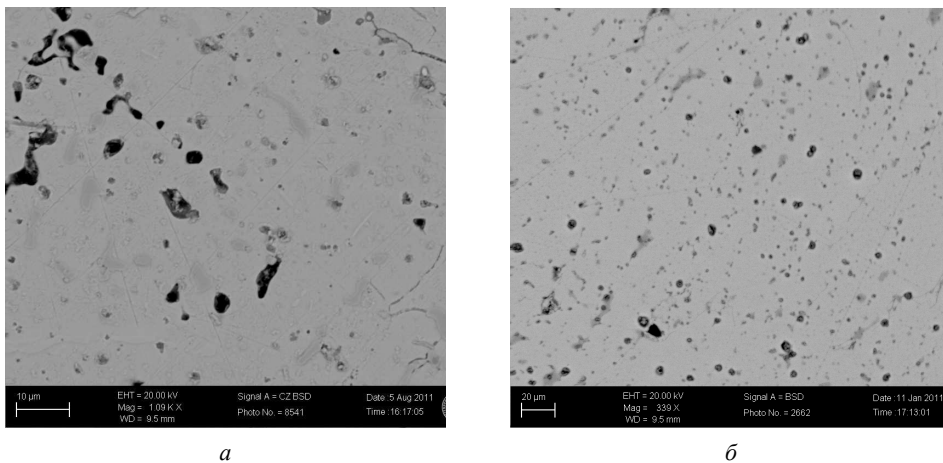


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Ag–Sn при 670 К

Рис. 2. Мікроструктури сплавів (670 К): *a* – $Gd_{25}Ag_{10}Sn_{65}$ ($Gd(Ag,Sn)_3$ ($Gd_{25,70}Ag_{8,67}Sn_{65,63}$) – сіра фаза, Ag_3Sn – темносіра фаза);
б – $Gd_{25}Ag_{12}Sn_{63}$ ($Gd(Ag,Sn)_3$ ($Gd_{24,85}Ag_{11,33}Sn_{63,82}$)).

Таблиця 2

Фазовий склад окремих сплавів системи Gd–Ag–Sn при 670 К

Склад сплавів, ат. %			Фазовий склад		
Gd	Ag	Sn	фаза 1	фаза 2	фаза 3
25		75	GdSn ₃ <i>a</i> = 0,4345(2) нм <i>b</i> = 0,4401(1) нм <i>c</i> = 2,1986(9) нм	Sn	
25	2	73	Gd(Ag,Sn) ₃ <i>a</i> = 0,4652(2) нм	Sn	Gd ₃ Sn ₇
25	3	72	Gd(Ag,Sn) ₃ <i>a</i> = 0,46466(1) нм	Sn <i>a</i> = 0,5800(2) нм <i>c</i> = 0,3181(3) нм	
25	5	70	Gd(Ag,Sn) ₃ <i>a</i> = 0,46413(1) нм	Sn	
25	8	67	Gd(Ag,Sn) ₃ <i>a</i> = 0,4635(1) нм		
25	10	65	Gd(Ag,Sn) ₃ <i>a</i> = 0,46217(1) нм	Ag ₃ Sn (сліди)	
25	12	63	Gd(Ag,Sn) ₃ <i>a</i> = 0,4619(1) нм		
25	15	60	Gd(Ag,Sn) ₃ <i>a</i> = 0,46069(2) нм		
25	17	58	Gd(Ag,Sn) ₃ <i>a</i> = 0,46039(2) нм		
25	20	55	Gd(Ag,Sn) ₃ <i>a</i> = 0,4604(2) нм	Gd ₃ Ag ₄ Sn ₄ <i>a</i> = 0,4563(2) нм <i>b</i> = 0,73047(1) нм <i>c</i> = 1,5224(8) нм	Ag ₃ Sn
15	30	55	Gd(Ag,Sn) ₃ <i>a</i> = 0,46038(2) нм	Ag ₃ Sn <i>a</i> = 0,5966(2) нм <i>b</i> = 0,4778(1) нм <i>c</i> = 0,5181(4) нм	Sn <i>a</i> = 0,5810(2) нм <i>c</i> = 0,3181(1) нм
32	13	55	GdSn ₂ <i>a</i> = 0,4431(2) нм <i>b</i> = 1,6408(1) нм <i>c</i> = 0,4325(4) нм	GdAgSn <i>a</i> = 0,4711(5) нм <i>c</i> = 0,7424(2) нм	Gd ₃ Ag ₄ Sn ₄ (сліди)
20	65	15	GdAgSn <i>a</i> = 0,4710(2) нм <i>c</i> = 0,7422(3) нм	Ag <i>a</i> = 0,4083(2) нм	Gd ₁₄ Ag ₅₁
30	65	5	GdAg ₂ <i>a</i> = 0,3739(2) нм <i>c</i> = 0,9283(3) нм	Gd ₁₄ Ag ₅₁ <i>a</i> = 1,2678(2) нм <i>c</i> = 0,9330(3) нм	GdAgSn (сліди)

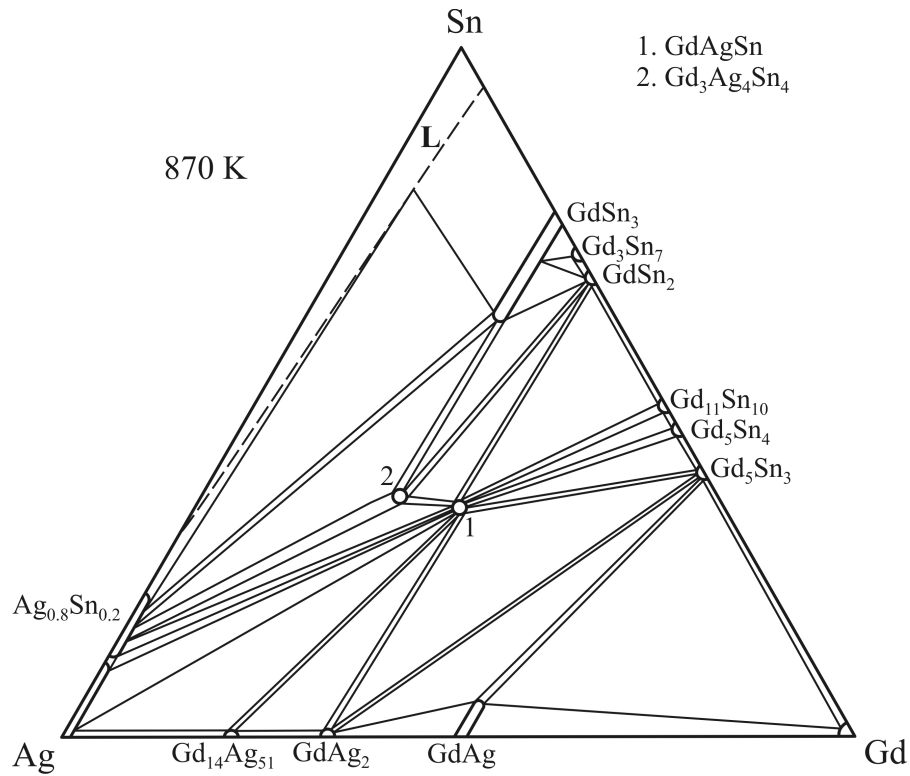
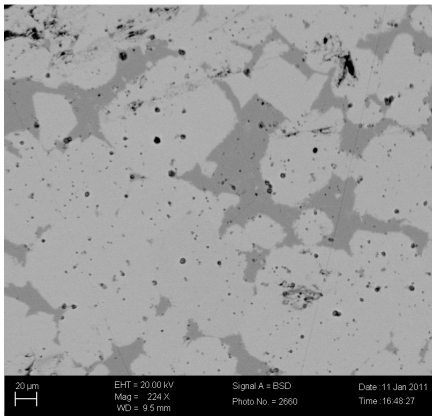
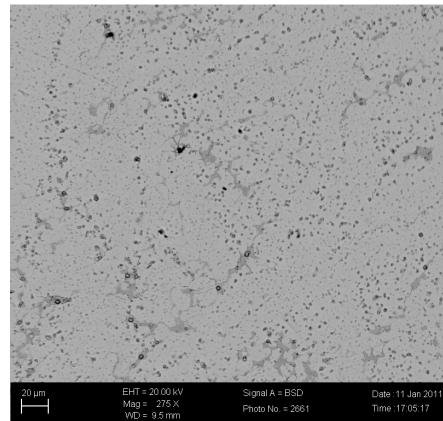


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Ag–Sn при 870 К

*a**б*Рис. 4. Мікроструктури сплавів (870 К): *a* – Gd₂₅Ag₂₀Sn₅₅ (Gd₃Ag₄Sn₄ – основна фаза, GdAg_xSn_{3-x} (Gd_{25,09}Ag_{15,93}Sn_{58,98}) – сіра фаза, Ag_{0,8}Sn_{0,2} – темносіра фаза); *б* – Gd₂₅Ag₈Sn₆₇ – GdAg_xSn_{3-x} (Gd_{24,94}Ag_{7,85}Sn_{67,21})

Таблиця 3

Фазовий склад окремих сплавів системи Gd–Ag–Sn при 870 К

Склад сплавів, ат. %			Фазовий склад		
Gd	Ag	Sn	фаза 1	фаза 2	фаза 3
25		75	GdSn ₃ <i>a</i> = 0,46570(9) нм	Sn	
25	2	73	GdAg _x Sn _{3-x} <i>a</i> = 0,46561(1) нм	Sn	
25	5	70	GdAg _x Sn _{3-x} <i>a</i> = 0,46367(1) нм	Sn	
25	8	67	GdAg _x Sn _{3-x} <i>a</i> = 0,46261(2) нм		
25	10	65	GdAg _x Sn _{3-x} <i>a</i> = 0,4623(4) нм		
25	12	63	GdAg _x Sn _{3-x} <i>a</i> = 0,4610(4) нм		
25	15	60	GdAg _x Sn _{3-x} <i>a</i> = 0,4591(3) нм		
25	17	58	GdAg _x Sn _{3-x} <i>a</i> = 0,45874(4) нм		
25	20	55	GdAg _x Sn _{3-x} <i>a</i> = 0,45836(3) нм	Gd ₃ Ag ₄ Sn ₄	
25	25	50	GdAg _x Sn _{3-x} <i>a</i> = 0,45826(2) нм	Gd ₃ Ag ₄ Sn ₄	
15	30	55	GdAg _x Sn _{3-x} <i>a</i> = 0,45893(3) нм	Sn <i>a</i> = 0,5828(2) нм <i>c</i> = 0,3181(1) нм	Ag _{0,8} Sn _{0,2} (сліди)
25	30	45	Gd ₃ Ag ₄ Sn ₄ <i>a</i> = 0,4564(2) нм <i>b</i> = 0,73063(1) нм <i>c</i> = 1,5222(8) нм	GdAg _x Sn _{3-x} <i>a</i> = 0,4582(3) нм	Ag _{0,8} Sn _{0,2} (сліди)
12	55	33	Gd ₅ Sn ₃ <i>a</i> = 0,8999(2) нм <i>c</i> = 0,6558(3) нм	GdAgSn <i>a</i> = 0,4710(2) нм <i>c</i> = 0,7422(3) нм	GdAg ₂ <i>a</i> = 0,3735(2) нм <i>c</i> = 0,9279(3) нм

Таблиця 4

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Gd–Ag–Sn

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
GdAgSn	LiGaGe	<i>P6/mmm</i>	0,4711(5)	–	0,7424(2)
Gd ₃ Ag ₄ Sn ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	<i>Immm</i>	0,45658(2)	0,73063(3)	1,52210(8)
*GdAg _{0,1-0,7} Sn _{2,9-2,3}	Cu ₃ Au	<i>Pm3̄m</i>	0,46466(1)– 0,46039(2)		

*670 К.

Отже, виконані дослідження взаємодії компонентів у системі Gd–Ag–Sn при 670 і 870 К дають змогу зробити такі висновки:

а) при 670 К бінарний станід $\text{GdSn}_{2,75}$ кристалізується в структурному типі $\text{GdSn}_{2,75}$, а в потрібній області системи за вмісту Ag > 3 ат.% виявлено утворення тернарної сполуки $\text{Gd}(\text{Ag},\text{Sn})_3$ зі структурою типу Cu_3Au ;

б) при 870 К бінарна сполука GdSn_3 має кубічну структуру типу Cu_3Au , на основі якої визначено утворення твердого розчину заміщення $\text{GdAg}_x\text{Sn}_{3-x}$.

Порівняно зі сполуками $R\text{AgSn}_2$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}-\text{Er}$), які утворюються в разі стехіометрії 1:1:2, сполука з Gd утворюється за вищого вмісту Sn.

Отже, отримані нами результати дослідження бінарного станіду GdSn_3 за різних температурних режимів чітко свідчать про утворення сполуки з ромбічною структурою типу $\text{GdSn}_{2,75}$ при 670 К, що повністю узгоджується з даними праць [17, 18], у яких уперше знайдено сполуку $\text{GdSn}_{2,75}$ саме при 670 К та досліджено її кристалічну структуру. Тому результати дослідження системи Gd–Ag–Sn при 670 К авторами [12], які зазначають про утворення твердого розчину заміщення на основі GdSn_3 з кубічною структурою, свідчать про недостатню прецизійність вивчення цієї ділянки системи за менших концентрацій Ag уздовж ізоконцентрати 25 ат. % Gd.

1. *Liang J., Liao C., Du Y.* et al. The isothermal section of the Ag–La–Sn ternary system at 400 °C // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 493. P. 122–127.
2. *Boulet P., Mazzone D., Noel H.* et al. The system Ce–Ag–Sn: phase equilibria and magnetic properties // *Intermetallics.* 1999. Vol. 7. P. 931–935.
3. *Mazzone D., Riani P., Zanichchi G.* et al. The isothermal section at 400 °C of the Pr–Ag–Sn ternary system // *Intermetallics.* 2002. Vol. 10. P. 801–809.
4. *Salamakha P., Zaplatynsky O., Sologub O., Bodak O.* Interaction behaviour of neodymium and silver with elements of group IVa at 600 °C // *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 239. P. 94–97.
5. *Mazzone D., Rossi D., Marazza R., Ferro R.* A contribution to the crystal chemistry of ternary 1:1:1 alloys: $R\text{AgSn}$ and $R\text{CuTl}$ compounds ($R = \text{rare earth}$) // *J. Less-Common Met.* 1981. Vol. 80. P. 47–52.
6. *Sebastian C.P., Eckert H., Fehse C.* et al. Structural, magnetic and spectroscopic studies of YAgSn , TmAgSn , and LuAgSn // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179. P. 2376–2385.
7. *Romaka V.V., Davydov V., Gladyshevskii R., Melnychenko N.* Crystal structure of the ternary $R_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ stannides ($R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) with $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ -type structure // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 443. P. 68–70.
8. *Zanichchi G., Mazzone D., Riani P.* et al. The isothermal section at 400 °C of the Yb–Ag–Sn ternary system // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 317–318. P. 513–520.
9. *Romaka V.V., Tkachuk A., Davydov V.* Interaction of the components in the Dy–Ag–Sn ternary system at 870 K // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 439. P. 128–131.
10. *Romaka V.V., Davydov V., Romaka L., Stadnyk Yu.* Crystal structure of new $R\text{AgSn}_2$ ternary compounds ($R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 457. P. 329–331.
11. *Liang J., Liao C., Tang Y.* et al. Interaction of the components in the Ag–Er–Sn system at 400 °C // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 502. P. 68–73.
12. *Liang J.L., Du Y., Tang Y.Y.* et al. Phase equilibria of the Ag–Gd–Sn ternary system at 400 °C // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 481. P. 264–269.

13. *Rodriguez-Carvajal J.* FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): Saclay, France, 1998.
14. *Massalski T.B.* Binary Alloy Diagrams. American Society for Metals. Metals Park OH 44073. 1986. Vol. 1, 2.
15. *Villars P., Calvert J.D.* Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Metals Park OH 44073. 1997.
16. *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 Y) // *J. Alloys Compd.* 1993. Vol. 201. P. 43–47.
17. *Сколоздра Р.В., Аксельруд Л.Г., Печарський В.К., Корецька О.Е.* Нові сполуки в системі Gd-Sn і їх кристалічна структура // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1986. № 12. С. 48–52.
18. *Корецькая О.Э., Комаровская Л.П., Сколоздра Р.В.* Свойства и структура новых тернарных станидов редкоземельных металлов с высоким содержанием олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. С. 1299–1302.

PECULIARITY OF COMPONENT INTERACTION IN Gd–Ag–Sn SYSTEM AT 670 AND 870 K

I. Lototska¹, V. Romaka², L. Romaka¹, Yu. Stadnyk¹

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

² *Lviv Polytechnic National University,
Ustyianovycha Str. 5, 79013, Lviv, Ukraine,
e-mail:romakav@yahoo.com*

The isothermal sections of the Gd–Ag–Sn ternary system were constructed at 670 and 870 K in the whole concentration range using X-ray and metallographic analyses and the influence of the temperature on component interaction was studied.

Keywords: ternary system, phase equilibria, crystal structure.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Gd–Ag–Sn ПРИ 670 И 870 К

И. Лотоцкая¹, В. Ромака², Л. Ромака¹, Ю. Стаднык¹

¹ *Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

² *Национальный университет “Львовская политехника”,
ул. Устыяновича, 5, 79013 Львов, Украина,
e-mail:romakav@yahoo.com*

Методами рентгенофазового и микроструктурного анализов построено изотермические сечения диаграммы состояния тройной системы Gd–Ag–Sn при 670 и 870 К в полном концентрационном интервале и исследовано влияние температуры на характер взаимодействия компонентов.

Ключевые слова: тройная система, фазовые равновесия, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011