

Л. Ромака¹, Ю. Стадник¹, В.В. Ромака², М. Коник¹, Р. Серкіз¹

Взаємодія компонентів у потрійній системі Gd-Mn-Sn при 873 і 673 К

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;

²Національний університет "Львівська політехніка" вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна

Методами рентгенофазового і мікροструктурного аналізів досліджено взаємодію компонентів у потрійній системі Gd-Mn-Sn у повному концентраційному інтервалі та побудовані діаграми фазових рівноваг за температур 873 К і 673 К. За обох температур дослідження в системі утворюються дві тернарні сполуки GdMn₆Sn₆ (структурний тип MgFe₆Ge₆, просторова група P6/mmm) і Gd₄Mn₄Sn₇ (структурний тип Zr₄Co₄Ge₇, просторова група I4/mmm). На основі бінарного станіду GdSn₂ зі структурою типу ZrSi₂ встановлено існування твердого розчину включення GdMn_xSn₂ до вмісту 10 ат. % Mn за температур 873 К і 673 К. На основі бінарної сполуки GdMn₂ (структурний тип MgCu₂) утворюється твердий розчин заміщення до вмісту 5 ат. % Sn при 873 К і до вмісту 3 ат. % Sn при 673 К.

Ключові слова: інтерметаліди, потрійна система, фазові рівноваги, кристалічна структура, тверді розчини.

Стаття поступила до редакції 28.12.2017; прийнята до друку 05.03.2018.

Вступ

Інтерметаліди рідкісноземельних металів (РЗМ) викликають особливу увагу науковців як основа для пошуку і створення нових перспективних магнітних матеріалів. Зокрема, широко вивчаються магнітні властивості сполук, що містять як магнітні РЗМ так і магнітні *d*-елементи (Ферум, Кобальт, Манган). Основою для пошуку нових матеріалів є дослідження взаємодії елементів у металічних системах, що дає можливість визначити температурні та концентраційні межі існування проміжних фаз, вплив різноманітних факторів на їхню стабільність, як важливих чинників при подальшому вивченні фізичних властивостей. При дослідженні тернарних станідів рідкісноземельних металів з манганом (R = Y, Pr, Nd, Sm, Gd-Lu) встановлено утворення тернарних сполук стехіометричного складу 1:6:6, які кристалізуються в структурних типах (СТ) MgFe₆Ge₆, HoFe₆Sn₆, SmMn₆Sn₆ [1-7]. Серед станідів RMn₆Sn₆ слід виділити сполуку SmMn₆Sn₆, для якої властиві три структурні модифікації – СТ MgFe₆Ge₆, YCo₆Ge₆ і SmMn₆Sn₆ (розупорядкований варіант структурного типу HfFe₆Ge₆), в залежності від температури відпалювання. Дослідження магнітних властивостей

станідів RMn₆Sn₆ показали значний вклад атомів мангану в магнетизм цих сполук, які впорядковуються феро- або феримагнітно з температурами магнітного впорядкування вищими кімнатної (включаючи сполуки з немагнітними рідкісноземельними металами Y, Lu) [3-6, 8]. В більшості систем R-Mn-Sn також утворюються тернарні сполуки зі структурою типу Zr₄Co₄Ge₇ [9]. Варто зазначити, що окрім сполук структурних типів Zr₄Co₄Ge₇ і MgFe₆Ge₆, для станідів мангану з Tm і Lu встановлено утворення сполук зі структурою типу Hf₃Cr₂Si₄ [10], а структурний тип Mg₅Si₆ реалізується тільки для станіду Yb₄Mn₂Sn₅ [11].

Зважаючи на невисоку температуру плавлення Стануму (505,05 К), більшість вивчених потрійних систем R-M-Sn (M – *d*-елемент) досліджені за температури 670 К [12]. Використання в ході дослідження вищої температури відпалу для деяких систем R-{Cu,Ag}-Sn і R-Ni-Sn засвідчило вплив температурного фактору на стабільність тернарних сполук з високим вмістом стануму [13-15]. З метою вивчення впливу температури відпалювання на взаємодію компонентів, утворення твердих розчинів та стабільність проміжних фаз система Gd-Mn-Sn досліджена нами за температур 873 і 673 К. Експериментальні результати цього дослідження приведені у представленій роботі.

I. Методики дослідження

Для дослідження фазових рівноваг системи Gd-Mn-Sn методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) виготовлено 31 потрійний та 13 подвійних сплавів. Гомогенізуюче відпалювання окремих частинок синтезованих сплавів проводилось у вакуумованих до 0,1 Па кварцевих ампулах за температур 873 К і 673 К впродовж 720 годин з наступним гартуванням у холодній воді. Рентгенофазовий аналіз зразків проводили на основі дифрактограм (дифрактометр ДРОН-2.0М, FeK α -випромінювання) шляхом порівняння з теоретичними дифрактограмами бінарних та відомих тернарних сполук і чистих компонентів. Хімічний і фазовий склад фаз контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Для розрахунку кристалічної структури використані експериментальні масиви даних, отримані у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu K α_1 – випромінювання). Для розрахунку кристалографічних параметрів фаз використовували комплекс програм WinPLOTR [16].

II. Результати експерименту

Для побудови діаграм фазових рівноваг потрійної системи Gd-Mn-Sn за температур 873 К і 673 К виготовлено 31 потрійний та 13 подвійних сплавів. Контроль сплавів після відпалювання проводили методами рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів. Ізотермічні перерізи

діаграми стану системи Gd-Mn-Sn при 873 К і 673 К приведено на рис. 1, 2, відповідно.

За обох температур відпалювання у подвійних системах Mn-Sn та Gd-Mn підтверджено існування всіх сполук, що відповідають літературним даним [17-20]. За температури 873 К в системі Mn-Sn утворюються тільки дві сполуки – Mn₃Sn, Mn₂Sn, що відповідає приведеній в літературі діаграмі стану, згідно якої сполука MnSn₂ існує до температури ~ 820 К. За результатами рентгеноспектрального аналізу область гомогенності сполуки Mn₂Sn обмежена складами Mn_{67,81}Sn_{32,11} і Mn_{63,87}Sn_{36,73}. Бінарна сполука GdMn₂ при стехіометричному складі кристалізується у структурному типі MgCu₂. З метою перевірки утворення бінарної сполуки GdMn₂ зі структурою типу MgZn₂ [21] в ході дослідження було виготовлено сплави складів Gd₃₇Mn₆₃ і Gd₄₀Mn₆₀, для яких гомогенізаційне відпалювання проводилось при 673 і 873 К. Згідно результатів рентгенівського фазового аналізу зразки Gd₃₇Mn₆₃ і Gd₄₀Mn₆₀ без відпалу та за обох температур відпалювання містили основну кубічну фазу GdMn₂ зі структурою типу MgCu₂ і Gd. В подвійній системі Gd-Sn за обох температур дослідження підтверджено існування сполук Gd₅Sn₃ (структурний тип Mn₅Si₃), Gd₅Sn₄ (структурний тип Sm₅Ge₄), Gd₁₁Sn₁₀ (структурний тип Ho₁₁Ge₁₀), GdSn₂ (структурний тип ZrSi₂), Gd₃Sn₇ (структурний тип Gd₃Sn₇) та GdSn₃. Для бінарної сполуки GdSn₃ при температурі ~ 665 К проявляється поліморфне перетворення, у зв'язку з чим бінарний станід GdSn₃ за температури 873 К належить до структурного типу Cu₃Au [19], а при 673 К характеризується ромбічною структурою типу GdSn_{2,75} [20].

Згідно з даними праці [22] на основі бінарних станідів RSn₂ (R – рідкісноземельні елементи

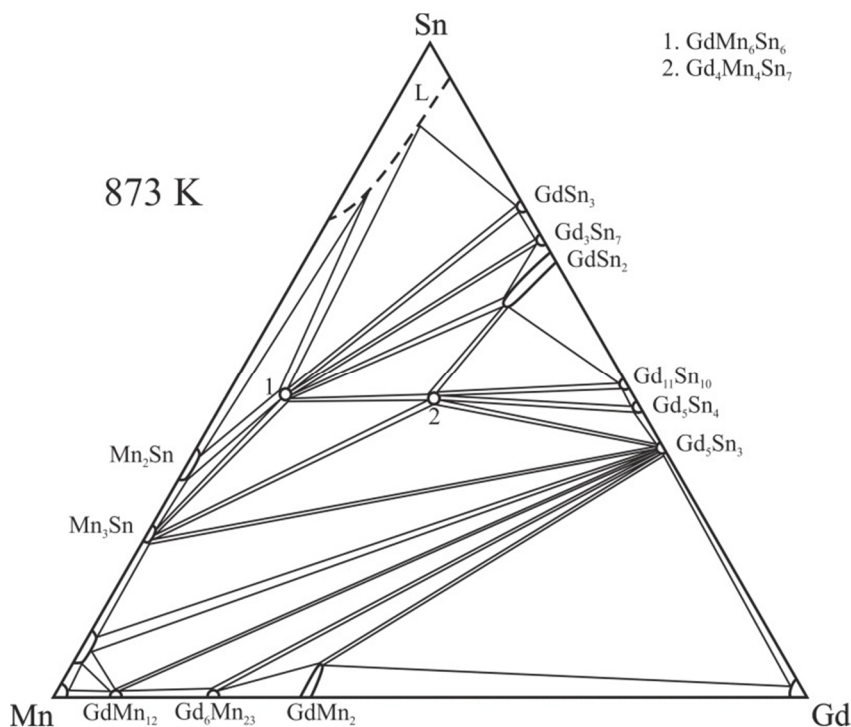


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd-Mn-Sn при 873 К.

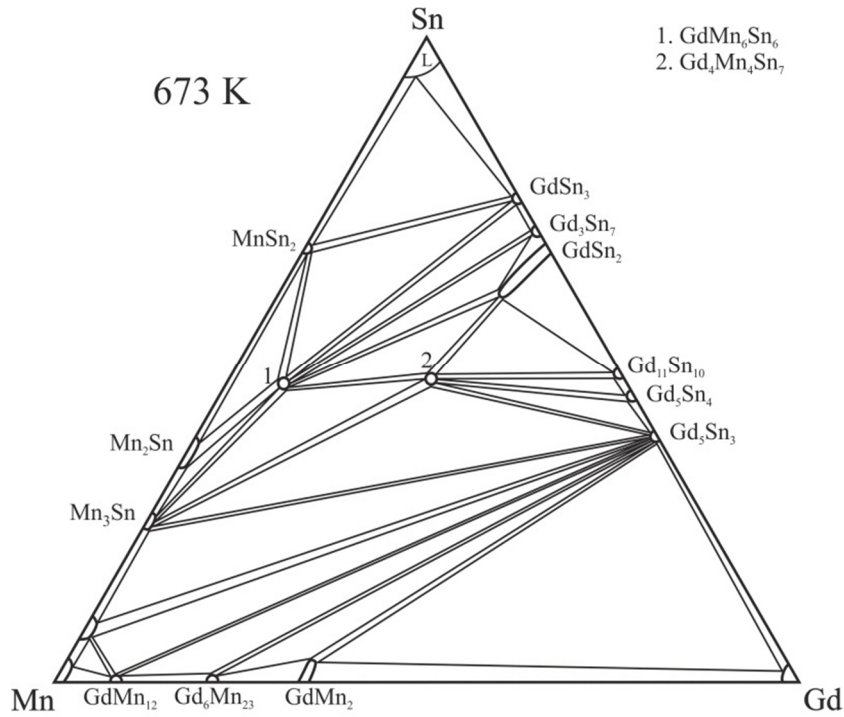
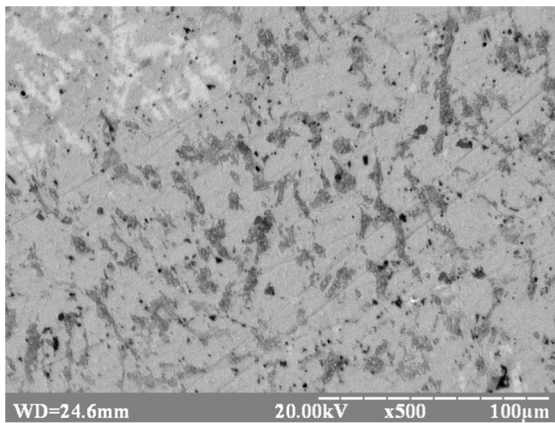


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd-Mn-Sn при 673 К.

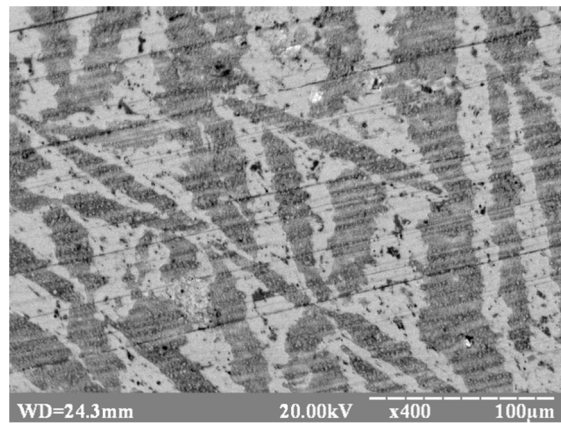
Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Gd-Mn-Sn

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
GdMn ₆ Sn ₆	MgFe ₆ Ge ₆	<i>P6/mmm</i>	0,55304(9)	–	0,9014(2)
Gd ₄ Mn ₄ Sn ₇	Zr ₄ Co ₄ Ge ₇	<i>I4/mmm</i>	1,5246(8)	–	0,5892(5)



а



б

Рис. 3. Фотографії мікроструктур та фазовий склад зразків при 873 К: а) Gd₂₈Mn₂₆Sn₄₆ (світла фаза – GdMn_xSn₂, сіра фаза – Gd₄Mn₄Sn₇, темна фаза – GdMn₆Sn₆), б) Gd₂₉Mn₁₉Sn₅₂ (світла фаза – GdMn_xSn₂ (Gd_{30,45}Mn_{9,40}Sn_{60,15}), сіра фаза – Gd₄Mn₄Sn₇).

підгрупи Ітрію) структурного типу ZrSi₂ утворюються тверді розчини включення. Під час дослідження системи Gd-Mn-Sn на основі бінарної сполуки GdSn₂ зі структурою типу ZrSi₂ встановлено утворення твердого розчину включення, що відповідає формулі GdMn_xSn₂. Включення Mn відбувається до вмісту 10 ат. % (GdMn_{0,33}Sn₂) за обох температур 873 К і 673 К. Періоди ґратки

змінюються від *a* = 0,4431(2), *b* = 1,6408(8), *c* = 0,4325(4) нм (для сполуки GdSn₂) до *a* = 0,4446(7), *b* = 1,6461(8), *c* = 0,4368(5) нм (для зразка складу Gd₃₀Mn₁₀Sn₆₀). Граничний склад твердого розчину підтверджений результатами рентгеноспектрального аналізу (Gd_{30,45}Mn_{9,40}Sn_{60,15}, рис. 3, б). В ході рентгенофазового аналізу потрібних зразків в області системи Gd-Mn-Sn, прилеглий до подвійної системи

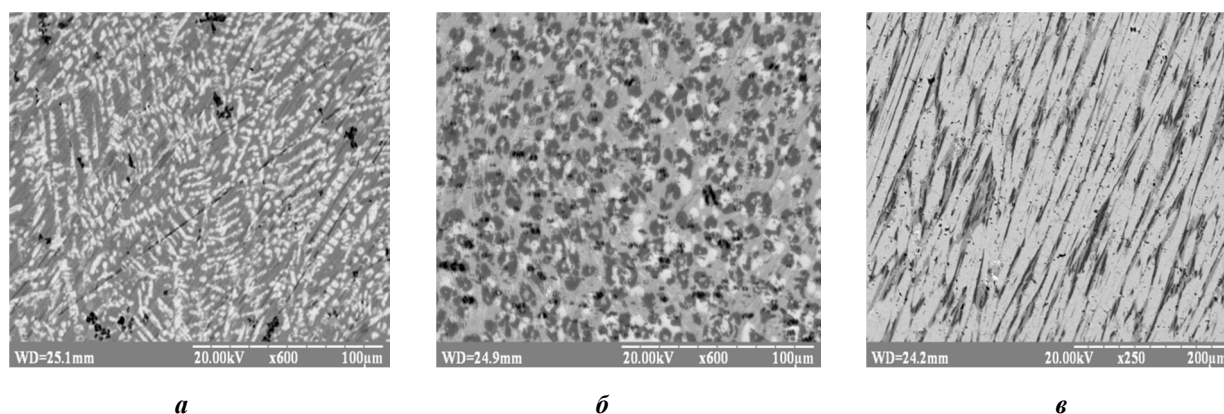


Рис. 4. Фотографії мікроструктур та фазовий склад зразків при 673 К: *а)* $Gd_{42}Mn_{46}Sn_{12}$ (світла фаза – Gd_5Sn_3 , сіра фаза – $GdMn_{2-x}Sn_x$ (до 3 ат. % Sn)), *б)* $Gd_{10}Mn_{52}Sn_{38}$ (світла фаза – $Gd_4Mn_4Sn_7$, сіра фаза – $GdMn_6Sn_6$, темна фаза – Mn_3Sn), *в)* $Gd_{19}Mn_{39}Sn_{42}$ (світла фаза – $Gd_4Mn_4Sn_7$, сіра фаза – $GdMn_6Sn_6$, темна фаза – Mn_3Sn).

Таблиця 2

Атомні координати та ізотропні параметри атомного зміщення у структурі сполуки $DyMn_6Sn_6$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{ізо} \cdot 10^2$ (нм ²)
Gd	1a	0	0	0	1,55(1)
Mn	6i	1/2	0	0,2481(5)	0,34(10)
Sn1	2e	0	0	0,3370(4)	0,78(8)
Sn2	2c	1/3	2/3	0	0,40(9)
Sn3	2d	1/3	2/3	1/2	0,40(10)

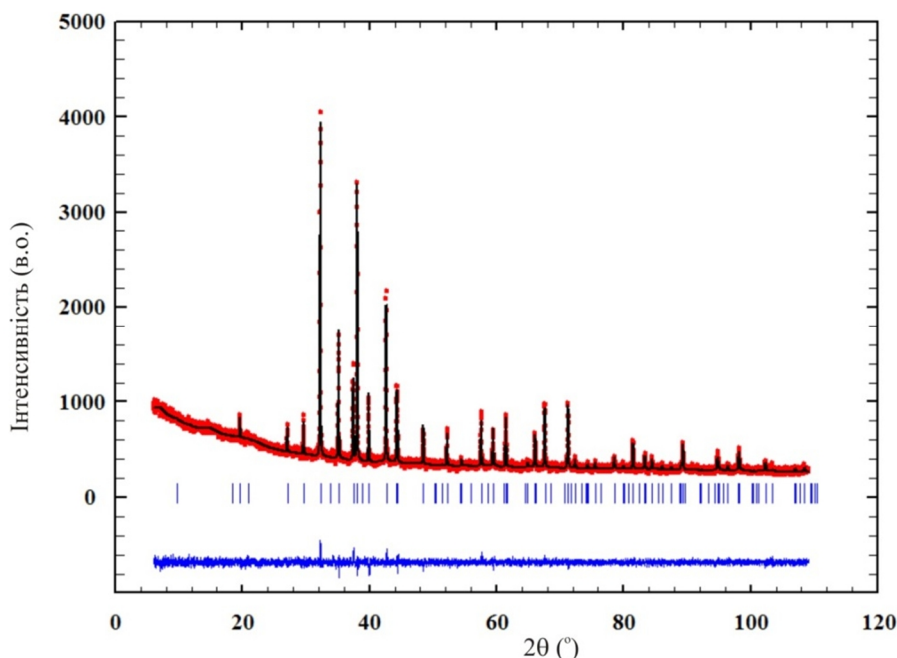


Рис. 5. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми сполуки $GdMn_6Sn_6$.

Gd-Mn, встановлено утворення твердого розчину заміщення на основі бінарної сполуки $GdMn_2$ (структурний тип $MgCu_2$) – до вмісту 3 ат. % Sn при 673 К і до вмісту 5 ат. % Sn при 873 К ($a = 0,77515(6) - 0,77638(7)$ нм). Помітної розчинності третього

компонента в інших бінарних сполуках подвійних систем Mn-Sn, Gd-Mn і Gd-Sn за умов дослідження не спостерігається.

Згідно результатів рентгенофазового та металографічного аналізів в системі Gd-Mn-Sn за

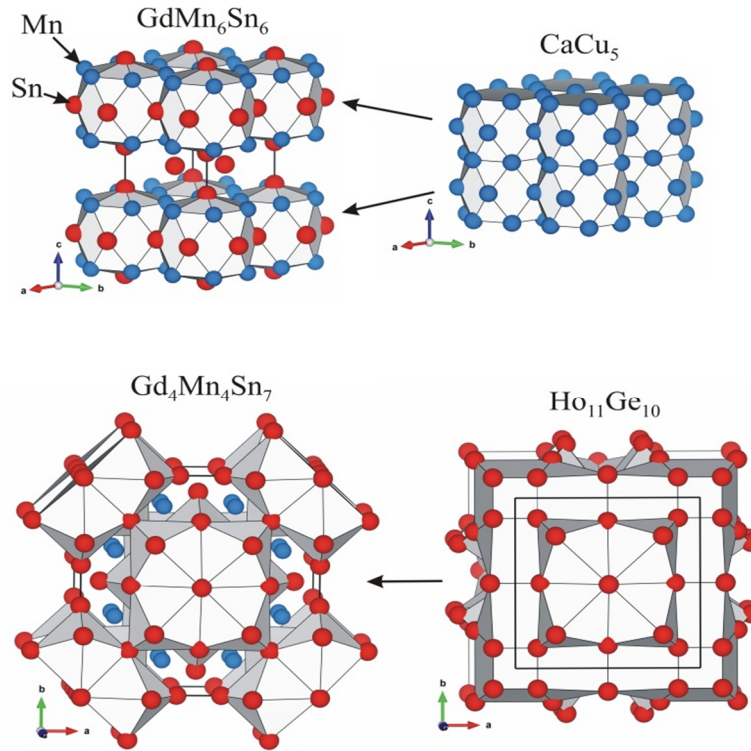


Рис. 6. Укладки полієдрів у структурах сполук GdMn_6Sn_6 і CaCu_5 (зверху), $\text{Gd}_4\text{Mn}_4\text{Sn}_7$ і $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ (внизу).

температур 873 К і 673 К підтверджено утворення двох тернарних сполук GdMn_6Sn_6 і $\text{Gd}_4\text{Mn}_4\text{Sn}_7$, кристалографічні характеристики яких приведені в таблиці 1. Обидві сполуки за умов дослідження характеризуються практично постійним складом. Фотографії мікроструктур деяких сплавів приведено на рис. 3, 4.

Згідно літературних даних сполука GdMn_6Sn_6 належить до структурного типу MgFe_6Ge_6 [23], проте приведені тільки періоди ґратки. У ході нашого дослідження розрахунок кристалічної структури сполуки GdMn_6Sn_6 проведено методом порошку, який підтвердив приналежність цієї сполуки до структурного типу MgFe_6Ge_6 (просторова група $P6/mmm$, $a = 0,55369(2)$ нм, $c = 0,90270(4)$ нм, $R_p = 0,0378$, $R_{wp} = 0,0484$, $R_{Brag} = 0,0455$). Розраховані координати атомів наведені в таблиці 2. Експериментальна, теоретична та різницєва дифрактограми станіду GdMn_6Sn_6 зображені на рисунку 5.

Порівняльний аналіз дослідженої потрійної системи Gd-Mn-Sn з раніше вивченими {Y, Ce, Dy}-Mn-Sn та відомими в літературі тернарними сполуками [12] показав, що для систем R-Mn-Sn характерно утворення невеликої кількості сполук. Сполуки структурних типів CeNiSi_2 та $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ утворюються тільки в системах з рідкісноземельними елементами церієвої підгрупи. В системах R-Mn-Sn, де R-рідкісноземельні метали підгрупи Y, утворюються тернарні сполуки зі структурою типу $\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$ та сполуки RMn_6Sn_6 , які реалізуються і в дослідженій системі Gd-Mn-Sn.

Аналіз структур тернарних станідів системи Gd-Mn-Sn за координаційними многогранниками атомів

найбільшого та найменшого розмірів показав, що вони є споріднені до відповідних структур бінарних сполук (рис. 6). Похідною від структурного типу $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$, в якому кристалізується бінарна сполука $\text{Gd}_{11}\text{Sn}_{10}$, є структура сполуки $\text{Gd}_4\text{Mn}_4\text{Sn}_7$. Основним структурним фрагментом є октаедр з атомів Sn навколо атомів Gd. Структура сполуки GdMn_6Sn_6 є похідною від структури відповідної бінарної сполуки GdMn_{12} [24], яка містить фрагменти структурного типу CaCu_5 . Основним структурним фрагментом є гексагональна призма з шістьма додатковими атомами, утворена з атомів Sn навколо атомів рідкісноземельного металу, та її деформовані похідні.

Висновки

Проведене в роботі дослідження взаємодії компонентів у системі Gd-Mn-Sn за температур 673 і 873 К засвідчило стабільність тернарних сполук GdMn_6Sn_6 і $\text{Gd}_4\text{Mn}_4\text{Sn}_7$ за обох температур дослідження. Як слідує з діаграм фазових рівноваг системи (рис. 1, 2) вплив температури відпалювання проявляється у характері фазових рівноваг системи в області, прилеглий до подвійної системи Mn-Sn, вище 50 ат. % Sn, що пов'язано зі збільшенням протяжності області ліквідусу при зростанні температури до 873 К і відсутності бінарної сполуки MnSn_2 . Підвищення температури відпалювання від 673 до 873 К приводить також до зростання розчинності Sn в бінарній сполуці GdMn_2 (від 3 до 5 ат. %).

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник; **Ромака В.В.** - д.т.н., к.х.н., доцент;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник; **Коник М.Б.** - к.х.н., доцент;
Серкіз Р. - інженер.

- [1] B. Malaman, G. Venturini, B. Roques, Mater. Res. Bull. 23, 1629 (1988).
 [2] R.V. Skolozdra, in: K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 24, 1997, p. 399.
 [3] F. Weitzer, A. Leithe Jasper, K. Hiebl, P. Rogl, J. Appl. Phys. 73, 8447 (1993).
 [4] B. Malaman, G. Venturini, B. Chafik El Idrissi, E. Ressouche, J. Alloys Compd. 252, 41 (1997).
 [5] B. Chafik El Idrissi, G. Venturini, B. Malaman, D. Fruchart, J. Less-Common Met. 175, 143 (1991).
 [6] T. Mazet, R. Welter, B. Malaman, J. Magn. Magn. Mater. 204, 11 (1999).
 [7] V.V. Romaka, N.O. Melnychenko, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, Xth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2007), p. 35.
 [8] B. Malaman, G. Venturini, R. Welter, J.P. Sanchez, P. Vulliet, E. Ressouche, J. Magn. Magn. Mater. 202, 519 (1999).
 [9] В. Ромака, Л. Ромака, В. Ткачук, Вісник Львів. ун-ту, сер. хім. 52, 48 (2011).
 [10] X.-W. Lei, C.-L. Hu, J.-G. Mao, J. Solid State Chem. 183, 2031 (2010).
 [11] X.-W. Lei, G.-H. Zhong, M.-J. Li, J.-G. Mao, J. Solid State Chem. 181, 2448 (2008).
 [12] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (Львівська політехніка, Львів, 2015).
 [13] В. Ромака, Ю. Гореленко, Л. Ромака, Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. Вип. 49, 3 (2009).
 [14] L. Romaka, V.V. Romaka, E.K. Hlil, D. Fruchart, Chem. Met. Alloys 2, 68 (2009).
 [15] L. Romaka, I. Romaniv, V.V. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk, Chem.Met.Alloys 9, 135 (2016).
 [16] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Mater. Sci. Forum, 378–381, 118 (2001).
 [17] T.B. Massalski, Binary Alloys Phase Diagrams (ASM International, Metals Park, Ohio, 1990).
 [18] U.P. Singh, A.K. Pal, L. Chandrasekaran, K.P. Gupta, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242, 1661 (1968).
 [19] A. Palenzona, P. Manfrinetti, J. Alloys Compd. 201, 43 (1993).
 [20] Р. В. Сколоздра, Л. Г. Аксельруд, В. К. Печарский, О. Э. Корецкая, Докл. АН УССР, Сер. Б, 12, 51 (1986).
 [21] K. Ichinose, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 2908 (1987).
 [22] M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. less-Common Met. 160, 197 (1990).
 [23] B. Malaman, G. Venturini, B. Roques, Mater. Res. Bull. 23, 1629 (1988).
 [24] F.E. Wang, J.V. Gilfrich, Acta Crystallogr. 21, 476 (1966).

L. Romaka¹, Yu. Stadnyk¹, V.V. Romaka², M. Konyk¹, R. Serkiz¹

Interaction of the Components in the Gd-Mn-Sn Ternary System at 873 and 673 K

¹Ivan Franko Lviv National University, Kyryla & Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

²Lviv Polytechnic National University, Ustyianovycha Str. 5, 79013, Lviv, Ukraine

The interaction of the components in the Gd-Mn-Sn ternary system was studied using the methods of X-ray and microstructure analyses, in the whole concentration range. The phase diagrams of the Gd-Mn-Sn system were constructed at 873 and 673 K. At both temperature of investigation the Gd-Mn-Sn system is characterized by existence of two ternary compounds: GdMn₆Sn₆ (MgFe₆Ge₆ structure type, space group *P6/mmm*) and Gd₄Mn₄Sn₇ (Zr₄Co₄Ge₇ structure type, space group *I4/mmm*). The formation of the interstitial solid solution GdMn_xSn₂ based on GdSn₂ (ZrSi₂-type) binary compound was found up to 10 at. % Mn at 873 K and 673 K. The existence of the substitutional solid solution based on GdMn₂ (MgCu₂-type) was observed up to 5 at. % Sn and 3 at. % Sn at 873 K and 673 K, respectively.

Key words: intermetallics, ternary system, phase equilibria, crystal structure, solid solution.