

УДК 548.736.4

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Ce–Co–Sn ПРИ 770 К

Л. Ромака<sup>1\*</sup>, М. Коник<sup>1</sup>, В. В. Ромака<sup>2</sup>, Ю. Стадник<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна  
e-mail: vromaka@gmail.com

Методами рентгенофазового та мікροструктурного аналізів досліджено взаємодію компонентів у системі Ce–Co–Sn та побудовано діаграму фазових рівноваг за температури 770 К в повному концентраційному інтервалі. За температури дослідження в системі Ce–Co–Sn утворюються чотири тернарні сполуки: Ce<sub>117</sub>Co<sub>54,5</sub>Sn<sub>115,2</sub> (структурний тип Dy<sub>117</sub>Co<sub>57</sub>Sn<sub>112</sub>), Ce<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> (структурний тип La<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>), CeCo<sub>1-x</sub>Sn<sub>2</sub> (структурний тип CeNiSi<sub>2</sub>) і Ce<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> (структурний тип Yb<sub>6</sub>Rh<sub>8</sub>Sn<sub>26</sub>).

*Ключові слова:* потрійна система, фазові рівноваги, рентгенофазовий аналіз, рентгеноспектральний аналіз, станіди.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.028>

Інтерметаліди церію і *d*-елементів унаслідок сильної електронної кореляції проявляють аномальні фізичні властивості – проміжну валентність, Кондо-ефект, співіснування важкоферміонного стану і магнітного впорядкування. Для тернарних станідів CeNi<sub>5</sub>Sn, Ce<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>, Ce<sub>5</sub>AgSn<sub>3</sub> і Ce<sub>5</sub>AuSn<sub>3</sub> [1–3] властивий стан проміжної валентності. Дослідження магнітних та електричних властивостей сполук CeNiSn, Ce<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Sn, CeCu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>, CeNi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> і Ce<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> засвідчили, що ці станіди є Кондо-системами [4–7]. Взаємодію компонентів у потрійних системах Ce–M–Sn (M–*d*-елемент) вивчено повною мірою для M = Mn, Ni, Cu, Ag і Au [2, 3, 8–10]. Про дослідження системи Ce–Co–Sn при 770 К (0–50 ат. % Sn) і 670 К (вище 50 ат. % Sn) й утворення п'яти тернарних сполук (Ce<sub>6</sub>Co<sub>8</sub>Sn<sub>26</sub>, CeCo<sub>1-x</sub>Sn<sub>2-y</sub>, ~Ce<sub>30</sub>Co<sub>35</sub>Sn<sub>35</sub>, ~Ce<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>Sn<sub>3</sub> і ~Ce<sub>40</sub>Co<sub>38</sub>Sn<sub>22</sub>) йдеться у праці [1], проте діаграму фазових рівноваг не наведено. Під час подальших досліджень для станідів Ce і Co знайдено дві нові сполуки – Ce<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> зі структурою типу La<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> і Ce<sub>117</sub>Co<sub>54,5</sub>Sn<sub>115,2</sub> зі структурою типу Dy<sub>117</sub>Co<sub>57</sub>Ge<sub>112</sub> [11, 12]. Беручи до уваги наведені дані і відсутність результатів стосовно діаграми фазових рівноваг, у цій праці показано результати вивчення взаємодії компонентів у системі Ce–Co–Sn при 770 К.

Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не менше 99,9 мас. %) з наступним гомогенізуючим відпалюванням за температури 770 К упродовж 1 440 год.

Для кращої гомогенізації зразки за високого вмісту Co відпалювали при 870 К упродовж 720 год з подальшим відпалюванням при 770 К упродовж 720 год. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2.0м ( $\text{FeK}_\alpha$ -випромінювання). Склад фаз контролювали за допомогою рентгеноспектрального аналізу (електронний мікроскоп Carl Zeiss DSM 962). Для обчислення періодів ґратки використовували комплекс програм WinCSD [13].

Для уточнення і перевірки літературних даних та для вивчення фазових рівноваг системи Ce–Co–Sn виготовлено 47 потрійних і 18 подвійних сплавів. Контроль сплавів після відпалу проводився методами рентгенівського фазового і мікроструктурного аналізів.

З метою перевірки літературних відомостей про сполуки подвійних систем Ce–Co, Co–Sn і Ce–Sn виготовлено сплави, складі яких відповідають описаним у літературі бінарним сполукам [1, 14, 15]. В системах Ce–Co і Ce–Sn підтверджено існування усіх бінарних сполук згідно з літературними даними. За температури відпалювання 770 К у системі Co–Sn підтверджено існування сполук CoSn (структурний тип (CT) CoSn) і  $\text{CoSn}_2$  (CT  $\text{CuAl}_2$ ), для сполуки  $\text{Co}_3\text{Sn}_2$  за умов дослідження реалізується високотемпературна модифікація зі структурою типу  $\text{Co}_{1,75}\text{Ge}$  [14, 16]. Помітної розчинності третього компонента в бінарних сполуках за умов дослідження не простежується. Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Ce–Co, Co–Sn і Ce–Sn наведено в табл. 1. Розраховані періоди ґратки для окремих бінарних сполук узгоджуються з літературними даними.

Діаграму фазових рівноваг системи Ce–Co–Sn при 770 К показано на рис. 1. Фазовий склад окремих сплавів за результатами рентгеноспектрального аналізу наведено в табл. 2, а мікроструктури окремих сплавів – на рис. 2.

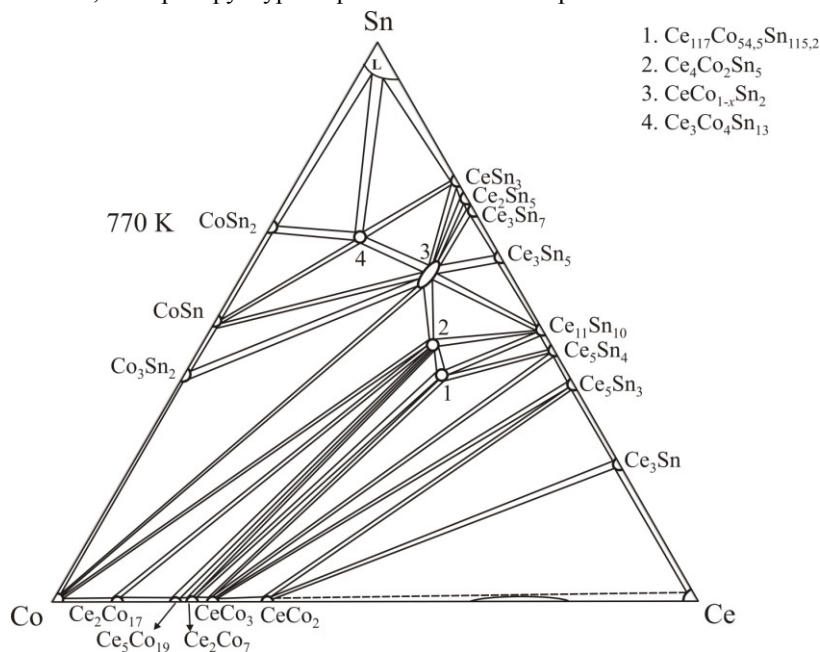


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг системи Ce–Co–Sn при 770 К

Fig. 1. Phase diagram of the Ce–Co–Sn system at 770 K

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Ce–Sn, Ce–Co і Co–Sn  
Table 1Crystallographic characteristics of binary compounds in Ce–Sn, Ce–Co  
and Co–Sn systems

Сполука	Символ Пірсона, структурний тип	Періоди ґратки, нм			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
*CeSn <sub>3</sub>	cP4, Cu <sub>3</sub> Au	0,4712(2)			
CeSn <sub>3</sub>	cP4, Cu <sub>3</sub> Au	0,47255			[17]
Ce <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	oS28, Ce <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	0,45915	3,52703	0,46498	[17]
Ce <sub>3</sub> Sn <sub>7</sub>	oS20, Ce <sub>3</sub> Sn <sub>7</sub>	0,45331	2,58335	0,46238	[17]
*Ce <sub>3</sub> Sn <sub>5</sub>	oS32, Pu <sub>3</sub> Pd <sub>5</sub>	1,0243(8)	0,8198(7)	1,0565(8)	
Ce <sub>3</sub> Sn <sub>5</sub>	oS32, Pu <sub>3</sub> Pd <sub>5</sub>	1,02485	0,83003	1,05690	[17]
Ce <sub>11</sub> Sn <sub>10</sub>	tI84, Ho <sub>11</sub> Ge <sub>10</sub>	1,220		1,790	[15]
Ce <sub>5</sub> Sn <sub>4</sub>	oP36, Sm <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	0,8400	1,6004	0,8472	[17]
*Ce <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	hP16, Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	0,9312(3)		0,6829(3)	
Ce <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	hP16, Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	0,93160		0,68330	[17]
Ce <sub>3</sub> Sn	cP24, Cu <sub>3</sub> Au	0,49479			[17]
*Ce <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	hP38, Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	0,8365(3)		0,8128(5)	
Ce <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	hP38, Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	0,8378		0,8148	[18]
Ce <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	hR72, Ce <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	0,4954		4,8718	[19]
Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	hP36, Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	0,498		2,452	[19]
*CeCo <sub>3</sub>	hR36, PuNi <sub>3</sub>	0,4941(3)		2,4599(6)	
CeCo <sub>3</sub>	hR36, PuNi <sub>3</sub>	0,4955		2,427	[19]
*CeCo <sub>2</sub>	cF24, MgCu <sub>2</sub>	0,7158(3)			
CeCo <sub>2</sub>	cF24, MgCu <sub>2</sub>	0,7168			[19]
*Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	hP6, Co <sub>1,75</sub> Ge	0,4080(3)		0,5206(6)	
Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	hP6, Co <sub>1,75</sub> Ge	0,4097		0,5216	[20]
*CoSn	hP6, CoSn	0,5276(2)		0,4264(3)	
CoSn	hP6, CoSn	0,52790		0,42597	[21]
*CoSn <sub>2</sub>	tI12, CuAl <sub>2</sub>	0,6369(4)		0,5458(3)	
CoSn <sub>2</sub>	tI12, CuAl <sub>2</sub>	0,636		0,545	[22]

\* Дані авторів.

За результатами рентгенофазового та рентгеноспектрального аналізів у системі Ce–Co–Sn за температури 770 К підтверджено існування чотирьох раніше досліджених сполук [1, 7, 11, 12], кристалографічні характеристики яких наведено в табл. 3. Розраховані періоди ґратки тернарних сполук, підтверджених під час дослідження, корелюють з літературними даними.

Під час дослідження системи Ce–Co–Sn існування тернарних сполук зі складами  $\sim\text{Ce}_{40}\text{Co}_{38}\text{Sn}_{22}$ ,  $\sim\text{Ce}_{30}\text{Co}_{35}\text{Sn}_{35}$  і  $\sim\text{Ce}_4\text{Co}_3\text{Sn}_3$ , про які йшлося у праці [1], не підтверджено. Згідно з рентгенофазовим та рентгеноспектральним аналізами зразок  $\text{Ce}_{40}\text{Co}_{38}\text{Sn}_{22}$  містить у рівновазі дві бінарні сполуки  $\text{Ce}_5\text{Sn}_4$  і  $\text{CeCo}_3$  (табл. 2). Рентгенофазовий аналіз зразка  $\text{Ce}_{40}\text{Co}_{30}\text{Sn}_{30}$  засвідчив, що він містить три фази – основну фазу  $\text{Ce}_{117}\text{Co}_{54,5}\text{Sn}_{115,2}$  у рівновазі з бінарними сполуками  $\text{Ce}_5\text{Sn}_4$  і  $\text{CeCo}_3$ , зразок  $\text{Ce}_{30}\text{Co}_{35}\text{Sn}_{35}$  містить тернарну сполуку  $\text{Ce}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$  і бінарну фазу  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ .

Рентгенофазовий і металографічний аналізи зразків в області високого вмісту стануму підтвердили утворення станіду  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$  зі структурою типу  $\text{CeNiSi}_2$ . На відміну від даних, наведених у праці [1], за температури дослідження сполука характеризується невеликою областю гомогенності, обмеженою складами  $\text{CeCo}_{0,56}\text{Sn}_2$

( $a = 0,4565(1)$ ,  $b = 1,6990(6)$ ,  $c = 0,44889(3)$  нм) і  $\text{CeCo}_{0,33}\text{Sn}_2$  ( $a = 0,4556(4)$ ,  $b = 1,6966(9)$ ,  $c = 0,4488(4)$  нм). Область гомогенності сполуки  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$  не включає стехіометричний склад “ $\text{CeCoSn}_2$ ”, зразок  $\text{Ce}_{25}\text{Co}_{25}\text{Sn}_{50}$  містить дві фази –  $\text{CeCo}_{0,56}\text{Sn}_2$  і  $\text{Co}$ . Межі області гомогенності сполуки  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$  підтверджено даними рентгеноспектрального аналізу (табл. 2).

Таблиця 2

Фазовий склад і результати ЕДРС аналізу окремих зразків системи  $\text{Ce-Co-Sn}$ 

Table 2

Phase composition and EPMA data of selected alloys in  $\text{Ce-Co-Sn}$  system

Фаза/Вміст компонента	Ce, ат. %	Co, ат. %	Sn, ат. %
	1. $\text{Ce}_{15}\text{Co}_{65}\text{Sn}_{20}$		
$\text{Ce}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$	36,05	20,48	43,47
Co		99,89	
	2. $\text{Ce}_{40}\text{Co}_{38}\text{Sn}_{22}$		
$\text{Ce}_5\text{Sn}_4$	55,23		44,77
$\text{CeCo}_3$	23,88		76,12
	3. $\text{Ce}_{35}\text{Co}_{35}\text{Sn}_{30}$		
$\text{Ce}_{117}\text{Co}_{54,5}\text{Sn}_{112}$	38,80	20,71	40,49
$\text{CeCo}_3$	23,5	76,50	
	4. $\text{Ce}_{20}\text{Co}_{40}\text{Sn}_{40}$		
$\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$	28,26	15,36	56,38
		97,85	
	5. $\text{Ce}_{34}\text{Co}_{17}\text{Sn}_{49}$		
$\text{Ce}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$	34,98	17,49	47,53
$\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$	27,78	15,54	56,68
	6. $\text{Ce}_{40}\text{Co}_{10}\text{Sn}_{50}$		
$\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$	27,03	15,13	57,84
$\text{Ce}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$	36,11	20,32	43,57
$\text{Ce}_{11}\text{Sn}_{10}$	51,98		48,02
	7. $\text{Ce}_{23}\text{Co}_{24}\text{Sn}_{53}$		
$\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$	26,81	15,78	57,41
$\text{Co}_3\text{Sn}_2$		43,37	56,63
Co		99,91	
	8. $\text{Ce}_{33}\text{Co}_{10}\text{Sn}_{57}$		
$\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$	29,17	9,65	61,18
$\text{Ce}_{11}\text{Sn}_{10}$	53,03		46,97
	9. $\text{Ce}_{28}\text{Co}_9\text{Sn}_{63}$		
$\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$	27,67	10,03	62,30
$\text{Ce}_3\text{Sn}_7$	28,78		71,22
	10. $\text{Ce}_{23}\text{Co}_{20}\text{Sn}_{57}$		
$\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$	26,91	14,08	59,01
CoSn		47,85	52,15

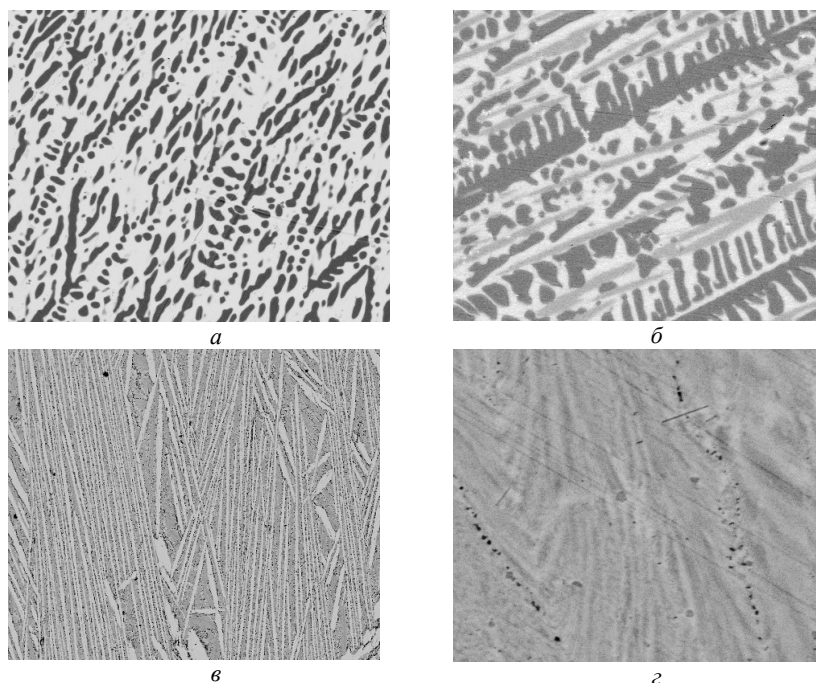


Рис. 2. Мікроструктури сплавів системи Ce–Co–Sn при 770 К: а)  $\text{Ce}_{15}\text{Co}_{65}\text{Sn}_{20}$  (сіра фаза –  $\text{Ce}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$ ; чорна фаза – Co); б)  $\text{Ce}_{40}\text{Co}_{10}\text{Sn}_{50}$  (темно-сіра фаза –  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$ ; світла фаза –  $\text{Ce}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$ ; світло-сіра фаза –  $\text{Ce}_{11}\text{Sn}_{10}$ ); в)  $\text{Ce}_{40}\text{Co}_{38}\text{Sn}_{22}$  (сіра фаза –  $\text{Ce}_5\text{Sn}_4$ ; світла фаза –  $\text{CeCo}_3$ ); г)  $\text{Ce}_{33}\text{Co}_{10}\text{Sn}_{57}$  (сіра фаза –  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$ ; світла фаза –  $\text{Ce}_{11}\text{Sn}_{10}$ )

Fig. 2. Electron micrographs of the Ce–Co–Sn alloys at 770 K: a)  $\text{Ce}_{15}\text{Co}_{65}\text{Sn}_{20}$  (grey phase –  $\text{Ce}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$ ; black phase – Co); б)  $\text{Ce}_{40}\text{Co}_{10}\text{Sn}_{50}$  (dark grey phase –  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$ ; light phase –  $\text{Ce}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$ ; light grey phase –  $\text{Ce}_{11}\text{Sn}_{10}$ ); в)  $\text{Ce}_{40}\text{Co}_{38}\text{Sn}_{22}$  (grey phase –  $\text{Ce}_5\text{Sn}_4$ ; light phase –  $\text{CeCo}_3$ ); г)  $\text{Ce}_{33}\text{Co}_{10}\text{Sn}_{57}$  (grey phase –  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$ ; light phase –  $\text{Ce}_{11}\text{Sn}_{10}$ )

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Ce–Co–Sn

Table 3

Crystallographic characteristics of ternary compounds in Ce–Co–Sn system

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Періоди ґратки, нм			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Ce}_{117}\text{Co}_{54,5}\text{Sn}_{115,2}$	$\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$	<i>Fm-3m</i>	3,1072(6)			[12]
$\text{Ce}_{117}\text{Co}_{54,5}\text{Sn}_{115,2}$	$\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$	<i>Fm-3m</i>	3,09826			
$\text{Ce}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$	$\text{La}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$	<i>I2/m</i>	1,0973(4)	0,4557(3)	1,1301(5)	[11]
$\text{Ce}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$	$\text{La}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$	<i>I2/m</i>	1,0971	$\beta=101,1(1)$ 0,4553	1,1298	
$\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$ ( $x=0,44-0,67$ )	$\text{CeNiSi}_2$	<i>Cmcm</i>	0,4565(1)	1,6990(6)	0,44889(2)	[1]
$\text{CeCo}_{0,33}\text{Sn}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	<i>Cmcm</i>	–0,4556(4)	–1,6966(9)	–0,4488(4)	
$\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$	$\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$	<i>Pm3n</i>	0,95935(4)	1,697	0,4478	[7]
$\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$	$\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$	<i>Pm3n</i>	0,9598			

Отже, одержані результати дослідження взаємодії компонентів у системі Ce–Co–Sn при 770 K підтверджують дані [1] щодо утворення тернарних сполук  $\text{Ce}_6\text{Co}_8\text{Sn}_{26}$ ,  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Sn}_2$ , а також засвідчують відсутність сполук за складів  $\sim\text{Ce}_{30}\text{Co}_{35}\text{Sn}_{35}$ ,  $\sim\text{Ce}_4\text{Co}_3\text{Sn}_3$  і  $\sim\text{Ce}_{40}\text{Co}_{38}\text{Sn}_{22}$ . Характер фазових рівноваг, склад і структурні типи сполук, що реалізуються в системі Ce–Co–Sn, засвідчують її певну відмінність від інших досліджених систем R–Co–Sn з рідкісноземельними елементами підгрупи церію (R = Nd, Sm) [23, 24]. У системі Ce–Co–Sn утворюються чотири тернарні сполуки, тоді як у системах з Nd і Sm – по сім тернарних сполук, а структурний тип  $\text{Ce}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$  характерний тільки для станідів Ce і La. Особливість взаємодії компонентів у системі Ce–Co–Sn проявляється і в тому, що всі тернарні сполуки в системі утворюються за складів з вмістом стануму 40 ат. % і більше.

1. 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.
2. Boulet P., Mazzone D., Noel H. et al. Phase equilibria and magnetic studies in the ternary system Ce–Au–Sn // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 317–318. P. 350–356. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01429-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01429-8)
3. 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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(98\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(98)00144-7)
4. Nakamoto G., Takabatake T., Fujii H et al. Crystal growth and characterization of the Kondo semimetal CeNiSn // J. Phys. Soc. Jpn. 1995. Vol. 64. P. 4834–4840. DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.64.4834>
5. Fourgeot F., Chevalier B., Graveriau P. et al. Crystal structure, magnetic and electrical properties of the new ternary stannide  $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$  // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 218. P. 90–94. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01397-7](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01397-7)
6. Gridin V. V., Sergeenkov S. A., Strydom A. M. et al. Large low-temperature magnetoresistance in weakly spin-correlated  $\text{CeCu}_2\text{Sn}_2$  and  $\text{CeNi}_2\text{Sn}_2$  // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 12995–12998.
7. 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)
8. Weitzer F., Rogl P. The Ce–Mn–Sn system // J. Phase Equilib. 1994. Vol. 15. P. 636–639.
9. Skolozdra R. V., Komarovskaya L. P. Isothermal section at 670 K in the state diagram of Ce–Ni–Sn // Metall. 1988. Vol. 2. P. 214–218 (in Russian).
10. Riani P., Mazzone D., Zanicchi G. et al. On the Ce–Cu–Sn system // J. Phase Equilib. 1998. Vol. 19. P. 239–251.
11. Pani M., Manfrinetti P., Palenzona A. et al. Synthesis, crystal structure magnetic and transport properties of the new intermetallic compounds  $\text{R}_4\text{Co}_2\text{Sn}_5$  (R=La, Ce) // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 299. P. 39–44. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00789-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00789-6)
12. Mudryk Y., Manfrinetti P., Smetana V. et al. Structural disorder and magnetism in rare-earth (R)  $\text{R}_{117}\text{Co}_{54\pm x}\text{Sn}_{112\pm y}$  // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 557. P. 252–260. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.137>
13. Aksehrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>

14. *Massalski T. B.* Binary Alloy Diagrams // American Society for Metals. Metals Park Ohio. 1990.
15. *Franceschi E. A., Costa G. A.* The phase diagram of the Ce–Sn system up to 50 at. % Sn // *J. Therm. Anal.* 1988. Vol. 34. P. 451–456.
16. *Singh M., Barkei M., Inden G.* et al. High-temperature X-ray diffraction study on Co<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub> alloy // *Phys. Status Solidi A.* 1985. Vol. 87. P. 165–168.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210870115>
17. *Weitzer F., Hiebl K., Rogl P.* Magnetism and crystal chemistry of cerium stannides // *J. Less-Com. Met.* 1991. Vol. 175. P. 331–338.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90019-Z](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90019-Z)
18. *Khan Y.* Intermetallic compounds in the cobalt-rich part of the R-cobalt systems (R=Ce, La) // *J. Less-Common Met.* 1974. Vol. 34. P. 191–200.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(74\)90159-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(74)90159-3)
19. *Wu C. H., Chuang Y. C., Jin X. M., Guan X. H.* Reinvestigation of the Ce–Co system // *Z. Metallkd.* 1991. Vol. 82. P. 621–625.
20. *Fjellvag H., Kjekshus A.* Structural properties of Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> and some ternary derivatives // *Acta Chem. Scand. A.* 1986. Vol. 40. P. 23–30.  
DOI: <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.40a-0023>
21. *Larsson A. K., Haerberlein M., Lidin S., Schwarz U.* Single crystal refinement and high-pressure properties of CoSn // *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 240. P. 79–84.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02189-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02189-2)
22. *Shiraishi H., Hori T.* Magnetic properties of pseudo-binary Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub> // *J. Magn. Mater.* 1990. Vol. 90/91. P. 366–368.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(10\)80135-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(10)80135-0)
23. *Babyuk V., Bodak O., Romaka L.* et al. Isothermal cross-sections of the Nd–Co–Sn ternary system at 670 and 770 K // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 441. P. 107–110.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.078>
24. *Romaka L., Romaka V.V., Konyk M.* et al. Phase equilibria in the Sm–Co–Sn ternary system at 870 K and 770 K // *Chem. Met. Alloys.* 2008. Vol. 1(2). P. 198–203.

## PHASE EQUILIBRIA IN Ce–Co–Sn SYSTEM AT 770 K

L. Romaka<sup>1\*</sup>, M. Konyk<sup>1</sup>, V. V. Romaka<sup>2</sup>, Yu. Stadnyk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;*

<sup>2</sup> *Lviv Polytechnic National University,  
Ustyianovycha Str., 5, 79013 Lviv, Ukraine  
e-mail: vromaka@gmail.com*

The phase diagram of Ce–Co–Sn ternary system has been constructed at 770 K over the whole concentration range using X-ray diffraction and metallographic analysis. Study samples have been prepared by direct arc melting of the stoichiometric amounts of constituent elements under high

purity Ti-gettered argon atmosphere on a water-cooled copper hearth. The as-cast buttons were then annealed at 770 K in evacuated quartz glass tubes for 8 weeks followed by quenching in cold water. The samples with high Co content were annealed at 870 K for 4 weeks and at 770 K for 4 weeks. The synthesized and annealed samples were stable in atmospheric conditions. X-ray powder diffraction on DRON-2.0M diffractometer with Fe  $K\alpha$  radiation was performed for characterization of the annealed samples. Chemical and phase compositions of the obtained samples have been examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using Carl Zeiss DSM 962 electron microscope. In Ce–Co and Ce–Sn systems, formation of all the binaries mentioned in literature has been confirmed. In Co–Sn system the presence of CoSn (CoSn-type) and CoSn<sub>2</sub> (CuAl<sub>2</sub>-type) compounds has been confirmed, however at 770 K Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> binary compound was realized in high-temperature modification with Co<sub>1.75</sub>Ge structure type. At the temperature of study the interaction of elements in Ce–Co–Sn system results in formation of four ternary compounds: Ce<sub>117</sub>Co<sub>54.5</sub>Sn<sub>115.2</sub> (Dy<sub>117</sub>Co<sub>57</sub>Sn<sub>112</sub>-type), Ce<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> (La<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>-type), CeCo<sub>1-x</sub>Sn<sub>2</sub> (CeNiSi<sub>2</sub>-type), and Ce<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> (Yb<sub>6</sub>Rh<sub>8</sub>Sn<sub>26</sub>-type). According to X-ray phase analysis and EPMA data the CeCo<sub>1-x</sub>Sn<sub>2</sub> compound at 770 K is characterized by small homogeneity region limited by CeCo<sub>0.56</sub>Sn<sub>2</sub> ( $a = 0.4565(1)$ ,  $b = 1.6990(6)$ ,  $c = 0.44889(3)$  nm) and CeCo<sub>0.33</sub>Sn<sub>2</sub> ( $a = 0.4556(4)$ ,  $b = 1.6966(9)$ ,  $c = 0.4488(4)$  nm) compositions, while the stoichiometric “CeCoSn<sub>2</sub>” composition is not included in this concentration range. The formation of ternary compounds ~Ce<sub>40</sub>Co<sub>38</sub>Sn<sub>22</sub>, ~Ce<sub>30</sub>Co<sub>35</sub>Sn<sub>35</sub> and ~Ce<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>Sn<sub>3</sub> identified earlier as new ternary phases has not been confirmed at annealing temperature. Performed X-ray analysis indicated that the samples correspond to two- or three-phase fields at 770 K. No solid solution ranges for the binary compounds in this system have been observed at the temperature studied. The peculiarity of component interaction in Ce–Co–Sn system is demonstrated by composition of all ternary compounds formed with Sn content higher than 40 at. %.

*Keywords:* ternary systems, phase equilibria, X-ray diffraction, stannides.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018