

УДК 548.736.4

Стецьків А.О., к.х.н., доц.

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ ТЬ-Li-Si ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400°C

Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: andrijstetskiv69@gmail.com

Основою для одержання матеріалів з заданим комплексом фізико-хімічних властивостей залишається вивчення діаграм фазових рівноваг багатокомпонентних систем, встановлення кристалічної структури сполук, які утворюються в них та умов їх синтезу, комплексне дослідження властивостей отриманих сплавів. На відміну від систем з участю рідкісноземельних металів, які інтенсивно вивчаються протягом останніх десятиліть, трикомпонентні системи з лужними металами є маловивченими. Тому назріла необхідність їх більш докладного дослідження та узагальнення накопичених експериментальних результатів по діаграмах стану, кристалічних структурах і фізико-хімічних властивостях з метою пошуку областей їх практичного використання.

На даному етапі синтезовано ряд германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів, які характеризуються цілим комплексом корисних фізико-хімічних властивостей. Проте, дослідження потрійних систем складу РЗМ-Li-Si практично не проводилося. На сьогодні є інформація лише про ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ce-Li-Si [1], Gd-Li-Si [2], Ho-Li-Si [3] та Er-Li-Si [4], які систематично досліджувалися при температурі 200°C. Дані системи характеризуються утворенням невеликої кількості потрійних сполук (мінімум – 3, максимум – 4) і областями незмішування із бінарних систем РЗМ-Li, які простягаються в потрійні системи до максимального вмісту Силіцію у 23 ат. %. Всі решта систем вивчалися лише з метою пошуку інтерметалічних сполук певних стехіометричних складів і дослідження їх властивостей.

Метою нашого дослідження було вивчення взаємодії компонентів у системі ТЬ-Li-Si в концентраційному інтервалі 30-100

ат. % Si при температурі 400°C, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану та визначення кристалічної структури нових тернарних сполук, що утворюються в ній.

Бінарні системи ТЬ-Si [5, 6] та Li-Si [7] вивчені достатньо добре. Для них побудовані діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук. Кристалографічні характеристики подвійних фаз вищезгаданих систем наведено в табл. 1 (тут і далі СТ – структурний тип, СП – символ Пірсона, ПГ – просторова група).

Для дослідження системи було виготовлено 38 подвійних і потрійних сплавів. Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (ТЬ з вмістом основного компоненту не менше 0,998 мас. частки, Li – 0,9996 мас. частки, Si – 0,9999 мас. частки).

Приготовлену шихту із наважок чистих компонентів плавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (99,998 об'ємних % Ar) під тиском 1,0 атм. Як гетер використовували губчастий титан. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. % для кожного сплаву, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 400°C впродовж 480 годин. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за масивами експериментальних даних дифракції рентгенівського випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометрів ДРОН-2,0М (FeK α -випромінювання) та URD-6 (CuK α -випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної струк-

тури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (CuK α -випромінювання). Щоб запобігти текстуруванню, зразки наносилися на поверхню кварцової кювети у вигляді пасти з порошку сплаву, розтертого в індіферент-

ному маслі. Для усунення інструментальних помилок, що впливають на точність вимірів кутів відбиття на дифрактограмі, в досліджуваній сплав вводився внутрішній стандарт - порошок Силіцію.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Li-Si та Tb-Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Літ-ра
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Li ₂₂ Si ₅	Li ₂₂ Pb ₅	cF432	<i>F43m</i>	2,008	2,008	2,008	8
Li ₂₁ Si ₅	Li ₂₁ Si ₅	cF416	<i>F43m</i>	1,8710	1,8710	1,8710	9
Li ₂ Si	Li ₂ Si	mS12	<i>C2/m</i>	0,7700	0,4410 $\beta = 113,4^\circ$	0,6560	10
Li ₁₃ Si ₄	Li ₁₃ Si ₄	oP34	<i>Pbam</i>	0,799	1,518	0,443	11
Li ₇ Si ₂	Li ₇ Si ₂	oP36	<i>Pbam</i>	0,799	1,521	0,443	11
Li ₁₄ Si ₆	Li ₅ Sn ₂	hR21	<i>R3mh</i>	0,4435	0,4435	1,8134	12
Li ₁₂ Si ₇	Li ₁₂ Si ₇	oP152	<i>Pnma</i>	0,8600	1,9755	1,4336	12
Li _{16,67} Si ₅	Li ₂₁ Si ₅	cF416	<i>F43m</i>	1,861	1,861	1,861	13
LiSi	MgGa	tI32	<i>I4/a</i>	0,9353	0,9353	0,5743	14
Tb ₅ Si ₄	Sm ₅ Ge ₄	oP36	<i>Pnma</i>	0,741	1,458	0,769	15
Tb ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	hP16	<i>P6₃/mcm</i>	0,8463	0,8463	0,6354	16
Tb ₂ Si ₃	V ₂ B ₃	oS20	<i>Cmcm</i>	0,4218	2,3912	0,3823	17
TbSi ₂	α -GdSi ₂	oI12	<i>Imma</i>	0,4050	0,3965	1,336	18
TbSi _{2-x}	AlB ₂	hP3	<i>P6/mmm</i>	0,3847	0,3847	0,4146	19
TbSi	FeB	oP8	<i>Pnma</i>	0,7902	0,3820	0,5689	20

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводилися з використанням програм LATCON [21] (уточнення періодів ґратки), POWDER CELL-2.3 [22] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення структури зразків проводились за допомогою програм CSD [23] та FullProf 98 [24]. Для з'ясування та підтвердження фазового складу деяких зразків системи застосовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом РЕММА-102-02.

Ізотермічний переріз (рис. 1) діаграми стану потрійної системи Tb-Li-Si при 400°C в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Si було вивчено на основі результатів рентгенофазового аналізу та мікроаналізу поверхні.

У результаті експериментальних досліджень цієї системи було підтверджено існування десяти бінарних фаз подвійних систем Tb-Si та Li-Si, які формують дво- та трьохфазові області. Виявлено існування 5 раніше невідомих потрійних сполук.

Кристалічну структуру не визначено для фаз τ_1 – TbLi₅Si₄ та τ_2 – TbLi₃Si через важкість отримання якісних монокристалів або хоча б однофазних зразків. Натомість тернарні сполуки τ_3 – TbLiSi₂, τ_4 – TbLiSi та τ_5 – TbLi_{0,35}Si_{1,65} кристалізуються в структурних типах NdRuSi₂, ZrNiAl та α -ThSi₂ відповідно. При температурі відпалу в системі не виявлено розчинності третього компонента у бінарних фазах.

Кристалографічні характеристики знайдених потрійних сполук приведено в табл. 2.

Якщо порівнювати між собою досліджувану систему та системи {Ce, Gd, Ho, Er}-Li-Si, які були вивчені раніше, то найменшу кількість сполук має система з ербієм (виявлено існування трьох тернарних сполук). Системи не містять твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук і в них утворюються лише сполуки точкового складу. Спільною характеристикою порівнювальних систем є також наявність сполук, що кристалізуються в структурному типі α -ThSi₂. Інші структурні

типи зустрічаються максимум у двох системах (ZrNiAl, CaLiSi₂, Ce₂Li₂Ge₃). Необхідно зауважити, що більшість фаз, які

синтезовані в системах РЗМ-Li-Si, кристалізуються у гексагональній і тетрагональній симетрії.

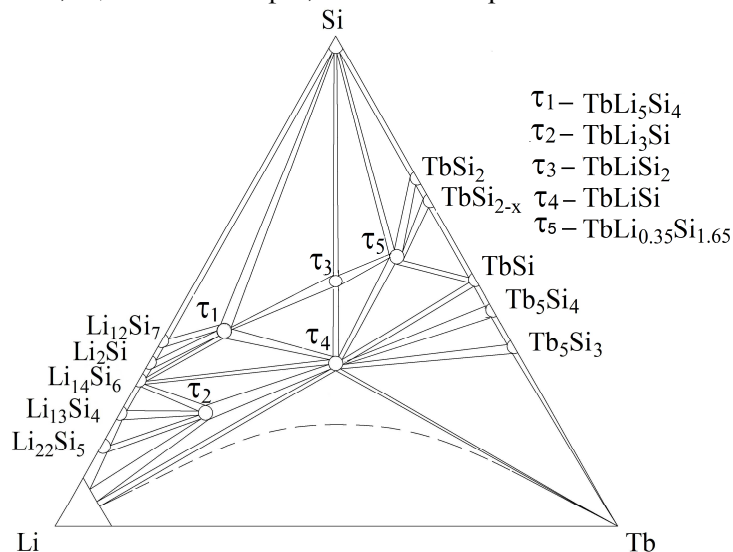


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb-Li-Si при 400°C.

Таблиця 2. Кристалографічні характеристики сполук системи Tb-Li-Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
τ ₁ – TbLi ₅ Si ₄
τ ₂ – TbLi ₃ Si
τ ₃ – TbLiSi ₂	NdRuSi ₂	mP8	<i>P2₁/m</i>	0,4015(1)	0,3874(1) β = 102,32°	0,8122(2)
τ ₄ – TbLiSi	ZrNiAl	hP9	<i>P-62m</i>	0,7016(1)	0,7016(1)	0,4202(1)
τ ₅ – TbLi _{0,35} Si _{1,65}	α-ThSi ₂	tI12	<i>I4₁/amd</i>	0,4046(3)	0,4046(3)	1,3917(7)

Одержані тернарні сполуки можна використовувати як вихідні компоненти для синтезу тетрарних фаз, так і твердих розчинів заміщення на основі потрійних фаз шляхом заміщення атомів Літію атомами *d*-металу (Co, Ni, Cu або Zn).

Список використаних джерел

1. Павлюк В.В., Печарський В.К., Бодак О.І. Ізотермічний переріз діаграм стану систем Ce-Li-{Si, Ge} при 470 К. *Доповіді АН УРСР. Сер. Б.* 1989, 2, 51–54.
2. Павлюк В.В., Бодак О.І. Фазовые равновесия в системах Gd-Li-Si (Ge) при 470 К. *Металлы.* 1993, 2, 211–214.
3. Павлюк В.В. Синтез і кристалохімія інтерметалічних сполук літію: *Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 1993.*
4. Матвійшин Р.І. Взаємодія Ербію із перехідними металами (Co, Ni), Літієм та р-елементами IV групи (Si, Ge): *Автореф. дис. ... кандидата хім. наук. Львів, 2009.*

5. Okamoto H. Si-Tb (Silicon-Terbium). *Journal Phase Equilibria.* 2001, 21(5), 500.
6. Bulanova M.V., Mikolenko A.N., Meleshevich K.A., Effenberg G., Saltykov P.A. Terbium-Silicon System. *Z. Metallkd.* 1999, 90(3), 216–222.
7. Okamoto H. Li-Si (Lithium-Silicon). *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1990, 11(3), 306–312.
8. Гладышевский Е.И., Олексив Г.И., Крипякевич П.И. Новые представители структурного типа Li₂₂Pb₅. *Кристаллография.* 1964, 9(3), 338–341.
9. Nesper R., Von Schnering H.G. Li₂₁Si₅, a Zintl Phase as Well as a Hume-Rothery Phase. *Journal of Solid State Chemistry.* 1987, 70, 48–57.
10. Axel H., Schafer H., Weiss A. Die Kristallstruktur von Lithium silicid Li₂Si. *Angew. Chem.* 1965, 77, 379–380.
11. Schafer H., Axel H., Weiss A. Die Kristallstruktur der Phase Li₇Si₂. *Z. Naturforsch. B.* 1965, 20(12), 1302.
12. Dębski A., Gašior W., Góral A. Enthalpy of formation of intermetallic compounds from the Li-Si system. *Intermetallics.* 2012, 26, 157–161.

13. Schafer H., Axel H., Menges E., Weiss A. Zur Kenntnis des Systems Lithium-Silicium. *Z. Naturforsch.* 1965, 20, 394–398.
14. Evers J., Oehlinger G., SEXTL G. LiSi, a unique Zintl phase - although stable, it long evaded synthesis. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1997, 34, 773–784.
15. Smith G.S., Tharp A.G., Johnson Q. Rare earth-germanium and-silicon compounds at 5:4 and 5:3 compositions. *Acta Crystallogr.* 1967, 22, 940–943.
16. Semitelou I.P., Konguetsof H., Yakinthos J.K., Roudaut E. The incommensurate magnetic structure of Tb₅Si₃. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 1989, 79, 131–135.
17. Schobinger-Papamantellos P., Buschow K.H.J. Canted antiferromagnetic ordering of Tb₂Si_{3-d}. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 1993, 119, 69–75.
18. Schobinger-Papamantellos P., De Mooij D.B., Buschow K.H.J. Crystallographic and magnetic structure of TbSi_{1.67} and TbSi_{1.67-d}. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 1989, 79, 231–241.
19. Narasimhan K.S.V.L., Steinfink H. Magnetic Investigations on AlB₂ Type Structures. *Journal of Solid State Chemistry.* 1974, 10, 137–141.
20. Gladyshevskii E.I., Krypyakevych P.I. Monosilicides of rare earth metals and their crystal structures. *J. Struct. Chem.* 1964, 5, 789–794.
21. Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters. Lausanne: *University of Lausanne*, 1966.
22. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. Berlin: *Federal Institute for Materials Research and Testing*, 1999.
23. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamenskii V.S. CSD - universal program package for single crystal or powder structure data treatment. *Coll. Abstr. 12th European Crystallographic Meeting.* Vol. 3. Moscow: *Nauka*, 1989. P. 155.
24. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): *Saclay, France*, 1998.

Стаття надійшла до редакції: 03.05.2017.

ISOTHERMAL SECTION OF THE PHASE DIAGRAM OF THE Tb-Li-Si TERNARY SYSTEM AT 400°C

Stetskiv A.

The isothermal cross-section of the phase diagram of the system Tb-Li-Si based on X-ray phase and local X-ray spectral analyses was constructed at the temperature 400 °C in the range 30-100 at. % Si. The alloys were prepared by arc melting of stoichiometric amounts of the constituent elements, annealed at 400 °C for 480 hours and quenched in cold water.

The calculations and indexing powder diffraction were conducted using software LATCON and POWDER CELL-2.3. Calculations to refine the structure of the samples were carried out by means of programs CSD and 98 FullProf.

Five new ternary compounds have been synthesized for the first time: TbLiSi₂ (ST NdRuSi₂, Pearson symbol *mP8*, space group *P2₁/m*, *a* = 0,4015(1), *b* = 0,3874(1), *c* = 0,8122(2) nm, β = 102,32°), TbLiSi (ST ZrNiAl, Pearson symbol *hP9*, space group *P-62m*, *a* = 0,7016(1), *c* = 0,4202(1) nm), TbLi_{0,35}Si_{1,65} (ST α -ThSi₂, Pearson symbol *tI12*, space group *I4₁/amd*, *a* = 0,4046(3), *c* = 1,3917(7) nm), TbLi₅Si₄ (unknown structure) and TbLi₃Si (unknown structure).

All these compounds have been refined using powder X-ray diffraction data (diffractometers DRON-2,0 (FeK α -radiation), STOE STADI P (CuK α -radiation) and URD-6 (CuK α -radiation)). The existence of the binary phases TbSi_{2-x}, TbSi₂, TbSi, Tb₅Si₄, Tb₅Si₃, Li₂₂Si₅, Li₁₃Si₄, Li₁₄Si₆, Li₁₂Si₇, Li₂Si was confirmed. The solubility of the third component in the binary compounds at 400 °C was not observed. The characteristics of phase interactions in the Tb-Li-Si as well as related systems with rare earth metals, Lithium and Silicon have been analysed.