

УДК 548.736.4

Андрій СТЕЦЬКІВ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Dy–Li–Si ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400 °С

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

Методами рентгенофазового та локального рентгеноспектрального аналізу досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy–Li–Si в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Si за температури 400 °С. У досліджуваній системі вперше виявлено утворення шести нових тернарних фаз. Для сполук складів DyLiSi₂ (СТ NdRuSi₂, символ Пірсона тP8, просторова група P2₁/m, a = 0,4010(1), b = 0,3869(1), c = 0,8119(2) нм, β = 102,32(1)°, R_B = 0,066), DyLiSi (СТ ZrNiAl, символ Пірсона hP9, просторова група P-62m, a = 0,7011(2), c = 0,4193(1) нм, R_B = 0,059), DyLi_{0,35}Si_{1,65} (СТ α-ThSi₃, символ Пірсона tI2, просторова група I4₁/amd, a = 0,4039(2), c = 1,3912(5) нм, R_B = 0,073) визначено кристалічну структуру методом порошку. Для фаз DyLi₅Si₄, DyLi₃Si та Dy₄LiSi₄ кристалічну структуру не встановлено. Підтверджено існування десяти подвійних сполук DySi₂, DySi₂₋₃, DySi, Dy₅Si₄, Dy₅Si₃, Li₂₂Si₅, Li₁₃Si₄, Li₁₄Si₆, Li₁₂Si₇, Li₂Si. За температури відпаду в системі не утворюються протяжні тверді розчини на основі бінарних фаз.

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

Головними способами пошуку нових матеріалів з певним комплексом фізико-хімічних властивостей залишаються: вивчення діаграм фазових рівноваг багатокомпонентних систем; визначення кристалічної структури сполук, які утворюються в них; комплексне дослідження властивостей сплавів. Серед інтерметалічних сполук, які останнім часом активно вивчають, велику увагу приділяють сполукам, що утворюються в системах, які містять у своєму складі рідкісноземельні метали та Літій.

Літературні дані інформують 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 вивчали за температури 200 °С. Вони характеризуються утворенням невеликої кількості потрійних сполук (максимум – 4 – у системах Ce–Li–Si, Gd–Li–Si і Ho–Li–Si) й областями незмішування з бінарними системами PЗМ–Li, які простягаються в потрійні системи до максимального вмісту Силіцію у 23 ат. %. Усі решта системи вивчали лише з метою пошуку інтерметалічних сполук певних стехіометричних складів і дослідження їх властивостей (зокрема, системи La–Li–Si, Pr–Li–Si, Nd–Li–Si, Sm–Li–Si, Eu–Li–Si та Yb–Li–Si).

Мета нашої праці – вивчити взаємодію компонентів у системі Dy–Li–Si в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Si за температури 400 °С, побудову ізотермічного перерізу діаграми стану та визначити кристалічну структуру нових тернарних сполук, що утворюються в ній.

Для бінарної системи Dy–Si діаграму стану не побудовано, вивчали методом рентгеноструктурного аналізу лише окремі зразки на предмет утворення сполук, відтак, встановлено існування п'яти інтерметалідів. Подвійну систему Li–Si [5] досліджено достатньо добре. Для неї побудовано діаграму стану та визначено кристалічні структури сполук. Кристалографічні характеристики подвійних фаз вищезгаданих систем наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Li–Si та Dy–Si

Table 1

Crystallographic data of binary compounds of Li–Si and Dy–Si systems							
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	<i>cF432</i>	<i>F-43m</i>	2,008	2,008	2,008	6
Li ₂₁ Si ₅	Li ₂₁ Si ₅	<i>cF416</i>	<i>F-43m</i>	1,8710	1,8710	1,8710	7
Li ₂ Si	Li ₂ Si	<i>mS12</i>	<i>C2/m</i>	0,7700	0,4410	0,6560	8
					β = 113,4°		
Li ₁₃ Si ₄	Li ₁₃ Si ₄	<i>oP34</i>	<i>Pbam</i>	0,799	1,518	0,443	9
Li ₇ Si ₂	Li ₇ Si ₂	<i>oP36</i>	<i>Pbam</i>	0,799	1,521	0,443	9
Li ₁₄ Si ₆	Li ₅ Sn ₂	<i>hR21</i>	<i>R-3m</i>	0,4435	0,4435	1,8134	10
Li ₁₂ Si ₇	Li ₁₂ Si ₇	<i>oP152</i>	<i>Pnma</i>	0,8600	1,9755	1,4336	10
LiSi	MgGa	<i>tI32</i>	<i>I4_v/a</i>	0,9353	0,9353	0,5743	11
Dy ₅ Si ₄	Gd ₅ Si ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	0,73673	1,45245	0,76616	12
Dy ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	0,839	0,839	0,628	13
DySi	TiI	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	0,42438	1,04857	0,38151	12
DySi ₂	α-GdSi ₂	<i>oI12</i>	<i>Imma</i>	0,4032	0,3933	1,3306	14
DySi _{2-x}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	0,3837	0,3837	0,4111	15

Для дослідження системи було виготовлено 43 подвійних і потрійних сплави. Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (Dy 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 плавили 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 °С впродовж 480 год. 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 (Fe Kα-випромінювання) та URD-6 (Cu Kα-випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрах STOE STADI P (Cu Kα-випромінюван-

ня) та URD-6 (Cu $K\alpha$ -випромінювання) при кімнатній температурі. Щоб запобігти текстуруванню, зразки наносили на поверхню кварцевої кювети у вигляді пасти з порошку сплаву, розтертого в індиферентній олії. Для усунення інструментальних похибок, що впливають на точність вимірів кутів відбиття на дифрактограмі, в досліджуваній сплав вводили внутрішній стандарт – порошок Силіцію ($a_{Si} = 0,543107$ нм).

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводили з використанням програм LATCON [16] (уточнення періодів ґратки) і POWDER CELL-2.3 [17] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення структури зразків проводили за допомогою програм WinCSD [18] та FullProf 98 [19]. 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.

Оскільки Літій неможливо визначити за допомогою рентгенівських спектральних мікроаналізаторів, то його вміст у сплавах встановлювали за допомогою методу полуменевої фотометрії, використовуючи полуменевий фотометр Carl Zeiss Flapho-4. Для експериментального визначення вмісту Літію сплав масою до 150 мг попередньо розчиняли в 25 мл 1М НСl, а потім приготований розчин досліджували за допомогою полуменевого фотометру Flapho-4, використовуючи інтерференційний фільтр (671 нм). Вимірне значення вмісту Літію у приготовленому розчині вимірювали в мг/л, що дало змогу перелічити в атомні або масові відсотки лужного металу в сплаві.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Dy–Li–Si за 400 °C в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Si побудовано на основі результатів рентгенофазового та локального рентгеноспектрального аналізів. З метою перевірки літературних даних про сполуки подвійних систем Dy–Si та Li–Si виготовлено сплави, склади яких відповідають описаним у літературі бінарним сполукам [6–15]. За температури 400 °C підтверджено існування сполук $DySi_{2,3}$, $DySi_2$, $DySi$, Dy_5Si_4 , Dy_5Si_3 , $Li_{22}Si_5$, $Li_{13}Si_4$, $Li_{14}Si_6$, $Li_{12}Si_7$ та Li_2Si . Існування інших бінарних фаз системи Li–Si, про які зазначають автори [7, 9], за температури відпау не підтверджено.

Унаслідок експериментальних досліджень цієї системи було підтверджено існування десяти бінарних фаз подвійних систем Dy–Si та Li–Si, які формують дво- та трьохфазові області. Крім того, система характеризується утворенням шести тернарних сполук і відсутністю твердих розчинів на основі бінарних фаз (рис. 1).

Для фаз $\tau_1 - DyLi_5Si_4$, $\tau_2 - DyLi_3Si$ та $\tau_6 - Dy_4LiSi_4$ кристалічну структуру не визначено через важкість отримання якісних монокристалів або хоча б однофазних зразків, а потрійні сполуки $\tau_3 - DyLiSi_2$, $\tau_4 - DyLiSi$ та $\tau_5 - DyLi_{0,35}Si_{1,65}$ згідно з методом порошку кристалізуються, відповідно, у структурних типах $NdRuSi_2$ ($R_B = 0,066$), $ZrNiAl$ ($R_B = 0,059$) та $\alpha-ThSi_2$ ($R_B = 0,073$). Область незмішування компонентів простежується до максимального вмісту Si у 28 ат. %. Кристалографічні характеристики знайдених потрійних сполук наведено в табл. 2.

Під час порівняння досліджуваної системи та систем {La, Ce, Gd, Tb, Ho, Er}–Li–Si, для яких було побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану, найменшу кількість сполук має система з Ербієм (виявлено існування трьох тернарних сполук). Система Dy–Li–Si характеризується максимальним значенням потрійних

фаз (6). У табл. 3 подано літературні дані про потрійні системи РЗМ–Li–Si та кількість сполук, які в них утворюються.

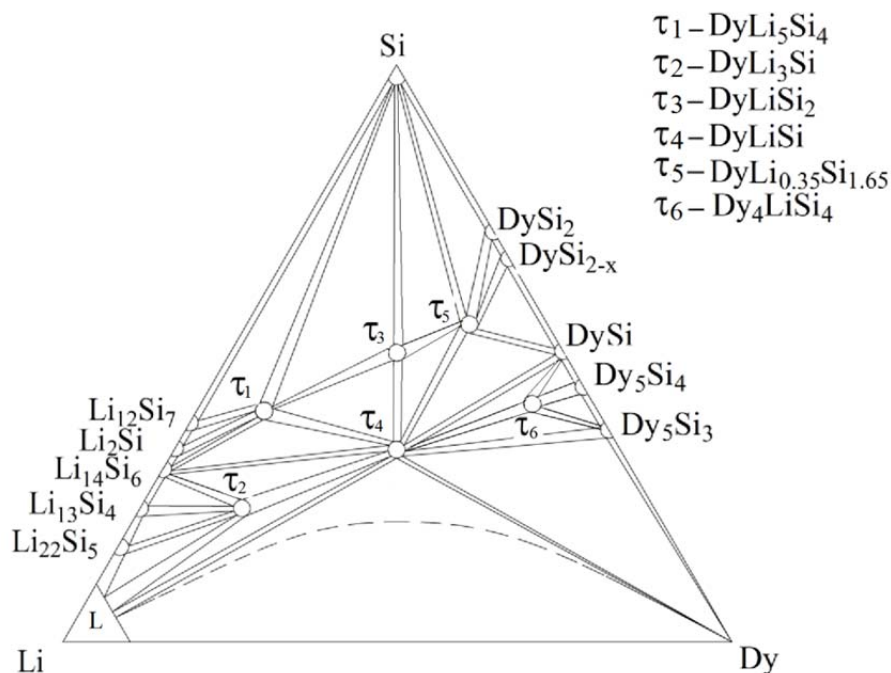


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy-Li-Si при 400 °С.

Fig. 1. Isothermal section of phase diagram of the Dy-Li-Si system at 400 °C.

Кристаллографічні характеристики сполук системи Dy-Li-Si

Таблиця 2

Crystallographic data of ternary compounds of the Dy-Li-Si system

Table 2

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\tau_1 - \text{DyLi}_5\text{Si}_4$
$\tau_2 - \text{DyLi}_3\text{Si}$
$\tau_3 - \text{DyLiSi}_2$	NdRuSi	<i>mP8</i>	<i>P2₁/m</i>	0,4010(1)	0,3869(1)	0,8119(2)
$\tau_4 - \text{DyLiSi}$	ZrNiAl	<i>hP9</i>	<i>P-62m</i>	0,7011(2)	$\beta = 102,32(1)^\circ$	0,4193(1)
$\tau_5 - \text{DyLi}_{0,35}\text{Si}_{1,65}$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	<i>tI12</i>	<i>I4₁/amd</i>	0,4039(2)	0,4039(2)	1,3912(5)
$\tau_6 - \text{Dy}_4\text{LiSi}_4$

Усі системи не містять твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук і в них утворюються лише сполуки постійного хімічного складу. Спільною характеристикою порівнюваних систем є наявність фаз, що кристалізуються в структурному типі α -ThSi₂ та Ce₂Li₂Ge₃. Інші структурні типи простежуються максимум у двох системах (ZrNiAl, CaLiSi₂, NdRuSi₂). Варто зауважити, що більшість фаз, які синтезовані в системах РЗМ–Li–Si, кристалізуються у гексагональній і тетрагональній симетрії.

Таблиця 3

Характеристика потрійних систем РЗМ–Li–Si

Table 3

Characteristics of the ternary systems R–Li–Si

Система	Наявність ізотермічного перерізу	Кількість сполук	Література
La–Li–Si	+	4	20, 21
Ce–Li–Si	+	4	1
Pr–Li–Si		1	21
Nd–Li–Si		2	21, 22
Sm–Li–Si		1	21
Eu–Li–Si		1	23
Gd–Li–Si	+	4	2
Tb–Li–Si	+	5	20
Dy–Li–Si	+	6	20
Ho–Li–Si	+	4	3
Er–Li–Si	+	3	4
Tm–Li–Si		-	
Yb–Li–Si		1	3
Lu–Li–Si		-	

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) [20].

ЛІТЕРАТУРА

1. Павлюк В. В., Печарський В. К., Бодак О. І. Ізотермічний переріз діаграм стану систем Ce–Li–{Si, Ge} при 470 К // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1989. № 2. С. 51–54.
2. Павлюк В. В., Бодак О. І. Фазовые равновесия в системах Gd–Li–Si (Ge) при 470 К // Металлы. 1993. №2. С. 211–214.
3. Павлюк В. В. Синтез і кристалохімія інтерметалічних сполук літію: автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 1993. 38 с.
4. Матвійшин Р. І. Взаємодія Ербію із перехідними металами (Co, Ni), Літієм та р-елементами IV групи (Si, Ge): автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2009. 21 с.
5. Okamoto H. Li–Si (Lithium–Silicon) // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. Vol. 11. P. 306–312.
6. Гладышевский Е. И., Олексив Г. И., Крипякевич П. И. Новые представители структурного типа Li₂₂Pb₅ // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 3. С. 338–341.
7. Nesper R., Von Schnering H. G. Li₂₁Si₅, a Zintl Phase as Well as a Hume-Rothery Phase // Solid State Chem. 1987. Vol. 70. P. 48–57.

8. *Axel H., Schafer H., Weiss A.* Die Kristallstruktur von Lithium silicid Li_2Si // *Angew. Chem.* – 1965. Bd. 77. S. 379-380.
9. *Schafer H., Axel H., Weiss A.* Die Kristallstruktur der Phase Li_7Si_2 // *Z. Naturforsch. B.* 1965. Bd. 20. S. 1302.
10. *Dębski A., Gąsior W., Góral A.* Enthalpy of formation of intermetallic compounds from the Li–Si system // *Intermetallics*. 2012. Vol. 26. P. 157–161.
11. *Evers J., Oehlinger G., SEXTL G.* LiSi , a unique Zintl phase – although stable, it long evaded synthesis // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1997. Vol. 34. P. 773–784.
12. *Roger J., Babizhetskii V. S., Guizouarn T. et al.* The ternary RE–Si–B systems (RE = Dy, Ho, Er and Y) at 1270 K: Solid state phase equilibria and magnetic properties of the solid solution $\text{REB}_{2-x}\text{Si}_x$ (RE = Dy and Ho) // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 417. P. 72–84.
13. *Mayer I., Shidlovsky I.* M_5X_3 -type rare earth silicides and germanides and their ternary phases with carbon. // *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8. P. 1240–1243.
14. *Morozkin A. V.* Phase equilibria in the Dy–V–Si system at 1200 K // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 346. P. L4–L6.
15. *Nirmala R., Morozkin A. V., Buddhikot D. et al.* Magnetocaloric effect in the binary intermetallic compound DySi // *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. Vol. 320. P. 1184–1187.
16. *Schwarzenbach D.* Program LATCON: refine lattice parameters. – Lausanne: University of Lausanne, 1966.
17. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
18. *Akselrud L. G., Grin Yu. N.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
19. *Rodriguez-Carvajal J.* FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France, 1998.
20. *Стецьків А. О.* Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісно-земельних металів: автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 2017. 35 с.
21. *Merlo F., Palenzona A., Pani M. et al.* Structural and magnetic properties of the new $\text{R}_2\text{Li}_2\text{Si}_3$ compounds (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm). // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 394. P. 101–106.
22. *Steinberg G., Schuster H. U.* Ternare silizide des lithiums mit yttrium oder neodym mit modifizierter U_3Si_2 -struktur // *Z. Naturforsch.* 1979. Bd. 34b. S. 1237–1239.
23. *Xie Q., Nesper R.* Structural and electronic characterization of Eu_2LiSi_3 , Eu_3LiGe_3 and $\text{Eu}_x\text{Sr}_{2-x}\text{LiGe}_3$ mixed crystals // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. Vol. 632. P. 1743–1751.

SUMMARY

Andrij STETSKIV

PHASE EQUILIBRIA IN THE TERNARY SYSTEM Dy–Li–Si AT 400 °C

*Ivano-Frankivsk National Medical University,
Galyska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine
e-mail: andrijstetskiv69@gmail.com*

The isothermal cross-section of the phase diagram of the system Dy–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.

Six new ternary compounds have been synthesized for the first time: DyLiSi_2 (ST NdRuSi₂, Pearson symbol *mP8*, space group *P2₁/m*, $a = 0.4010(1)$, $b = 0.3869(1)$, $c = 0.8119(2)$ nm, $\beta = 102.32^\circ$, $R_B = 0.066$), DyLiSi (ST ZrNiAl, Pearson symbol *hP9*, space group *P-62m*, $a = 0.7011(2)$, $c = 0.4193(1)$ nm, $R_B = 0.059$), $\text{DyLi}_{0.35}\text{Si}_{1.65}$ (ST α -ThSi₂, Pearson symbol *tI12*, space group *I4₁/amd*, $a = 0.4039(2)$, $c = 1.3912(5)$ nm, $R_B = 0.073$), DyLi_5Si_4 (unknown structure), Dy_4LiSi_4 (unknown structure) and DyLi_3Si (unknown structure).

All these compounds have been refined using powder X-ray diffraction data (diffractometers STOE STADI P and URD-6 (Cu $K\alpha$ -radiation)). The existence of the binary phases DySi_{2-x} , DySi_2 , DySi , Dy_5Si_4 , Dy_5Si_3 , $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_2Si was confirmed. Solubility of the third component in the binary compounds was not observed.

Keywords: ternary system, phase equilibria, intermetallic compounds, crystal structure.

Стаття надійшла: 22.06.2017.
Після доопрацювання: 03.07.2017.
Прийнята до друку: 05.07.2017.