Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.
Серія Хімія. Випуск XXI (2017), С. 72-76

ISSN 2310-1288

НЕОРҐАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 548.736.4

А.О. Стецьків[1]

Дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Y-Li-Sn за температури 400 °С

[1]Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Методами Х-променевого аналізу та мікроаналізу поверхні досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Li-Sn в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn за температури 400 °С.

У досліджуваній системі вперше за допомогою методу порошку на дифрактометрі STOE STADI P (CuK_{α}-випромінювання) виявлено утворення двох нових тернарних сполук складів $YLiSn_2$ (структурний тип $CeNiSi_2$, просторова група *Cmcm,* символ Пірсона *oS16,* параметри комірки *a* = 0,4252(1), *b* = 1,8001(7), *c* = 0,4339(1) нм) та Y_4LiSn_4 (невідома структура). Підтверджено існування однієї потрійної фази (YLiSn) та п'ятнадцяти подвійних сполук. При температурі відпалу також встановлено існування твердого розчину включення на основі бінарної фази Y_5Sn_3, граничним складом якого є Y_5LiSn_3. Інші бінарні фази не розчиняють третій компонент.

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

A.O. Stetskiv[1]

Interaction of the compontnts in the Y-Li-Sn ternary system at 400 °C

[1]Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The isothermal cross-section of the phase diagram of the system Y-Li-Sn based on X-ray phase and local X-ray spectral analyses was constructed at the temperature 400 °C in the range 30-100 at. % Y-Li-Sn.

Two new ternary compounds have been synthesized for the first time: $YLiSn_2$ (structural type $CeNiSi_2$, Pearson symbol *oS16,* space group *Cmcm, a* = 0,4252(1), *b* = 1,8001(7), *c* = 0,4339(1) nm) and Y_4LiSn_4 (unknown structure). All these compounds have been refined using powder X-ray diffraction data (diffractometer STOE STADI P (CuK_{α}-radiation)).

The existence of the ternary compound YLiSn (structural type YLiSn) and fifteen binary phases was confirmed. Existence of the limited solid solution of inclusion based on the Y_5Sn_3 binary compound $Y_5Li_xSn_3$ ($0 \le x \le 1,0$) has been detected. Ultimate composition of this solid solution is Y_5LiSn_3 ((structural type Hf_5CuSn_3, Pearson symbol *hP18,* space group $P6_3/mcm$, *a* = 0.89056(2), *c* = 0.65143(1) nm)

Key words: ternary system, phase equlibria, synthesis, intermetallic compounds, crystal structure.

Стаття поступила до редакції 20.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017

Вступ

Серед інтерметалічних сполук, які останнім часом активно вивчаються, велику увагу приділяють сполукам, що утворюються в багатокомпонентних системах внаслідок взаємодії елементів з різними електронними конфігураціями атомів. 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, комплексне дослідження властивостей сплавів.

Вивчення потрійних систем з лужними металами становить дедалі більший інтерес, оскільки в цих системах утворюються сполуки з цікавими кристалохімічними особливостями. Системи за участю рідкісноземельних металів, p-елементів IV групи (Si, Ge, Sn) та лужних металів залишаються маловивченими. На сьогодні синтезовано ряд силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів, які характеризуються цілим комплексом корисних фізико-хімічних властивостей. Проте систематичне дослідження ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем складу РЗМ-Li-Sn при певних температурах не проводилося. У них синтезувалися лише окремі зразки з метою пошуку інтерметалічних сполук певних стехіометричних складів і дослідження їх властивостей [1-4].

Метою даної роботи є вивчення взаємодії компонентів у системі Y-Li-Sn в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn за температури 400 °С, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану та визначення кристалічної структури нових тернарних сполук, що утворюються в ній.

I. Експериментальна частина

Для дослідження системи було виготовлено 35 подвійних і потрійних сплавів. Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (Y з вмістом основного компоненту не менше 0,998 мас. частки, Li – 0,9996 мас. частки, Sn – 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 годин. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за масивами експериментальних даних дифракції Х-променевого випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометрів ДРОН-2,0М (FeK_α-випромінювання) та URD-6 (CuK_α-випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (CuK_α-випромінювання). Щоб запобігти текстуруванню, зразки наносилися на поверхню кварцевої кювети у вигляді пасти з порошку сплаву, розтертого в індиферентному маслі. Для усунення інструментальних помилок, що впливають на точність вимірів кутів відбить на дифрактограмі, в досліджуваний сплав вводився внутрішній стандарт – порошок Силіцію.

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводилися з використанням програм LATCON [5] (уточнення періодів ґратки) і POWDER CELL-2.3 [6] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення структури зразків проводились за допомогою програм CSD [7] та FullProf 98 [8]. 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. Область гомогенності твердого розчину визначали за результатами рентгенофазового та мікроструктурного аналізів.

II. Результати та обговорення

Подвійні системи Y-Sn [9] та Li-Sn [10] вивчені достатньо добре. Для них побудовані діаграми стану та визначено кристалічні структури більшості знайдених сполук. Кристалографічні характеристики бінарних фаз вищезгаданих систем наведено в табл. 1 (тут і далі СТ – структурний тип, СП – символ Пірсона, ПГ – просторова група).

Фазові рівноваги в потрійній системі Y–Li–Sn при 400 °С було досліджено методами рентгенофазового аналізу та мікроаналізу поверхні в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn. Ізотермічний переріз діаграми стану цієї системи представлено на рис. 1а. Мікроструктура сплаву, що містить фази Y_5Sn_3 і Y_3Sn показано на рис. 1б.

При температурі відпалу у потрійній системі було підтверджено існування більшості бінарних фаз подвійних систем Y–Sn та Li–Sn, а також тернарної фази τ_2 – YLiSn, яка була досліджена раніше [22]. Окрім цієї фази, в системі Y–Li–Sn при 400 °С встановлено існування ще двох нових тернарних сполук τ_1 – $YLiSn_2$ та τ_3 – Y_4LiSn_4. Кристалічну структуру визначено для фази τ_1 – $YLiSn_2$, яка кристалізується у структурному типі $CeNiSi_2$. Для сполуки Y_4LiSn_4 кристалічну структуру не визначено через важкість отримання якісного монокристалу або хоча б однофазного зразку.

При температурі відпалу в системі також встановлено існування твердого розчину включення на основі бінарної фази Y_5Sn_3 за рахунок введення атомів Літію в октаедричні пустоти вихідної сполуки. Граничним складом цього твердого розчину є Y_5LiSn_3, структура якого є впорядкованою і належить до структурного типу Hf_5CuSn_3. Зміну об'єму елементарної комірки із збільшенням вмісту Літію приведено на рис. 2. Кристалографічні характеристики знайдених фаз приведено в табл. 2.

Таблиця 1

Кристалічна структура сполук системи Li-Sn та Y-Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Літ-ра
				a	*b*	*c*	
LiSn	LiGe	tI24	*I4$_1$/amd*	0.4387	0.4387	2.5511(4)	11
LiSn	LiSn	mP6	*P12/m1*	0.517	0.774	0.318(2) γ = 104,5°	12
Li_5Sn_2	Li_5Sn_2	hR21	*R3mh*	0.474	0.474	1.983(3)	13
Li_7Sn_2	Li_7Ge_2	oS36	*Cmmm*	0.980	1.380	0.475(1)	14
Li_7Sn_3	Li_7Sn_3	mP20	*P112$_1$/m*	0.945	0.856	0.472(1) γ = 105,9°	15
$Li_{17}Sn_4$	$Li_{17}Pb_4$	cF420	*F43m*	1.9691	1.9691	1.9691(1)	16
$Li_{13}Sn_5$	$Li_{13}Sn_5$	hP18	*P3m1*	0.470	0.470	1.712(4)	17
Li_2Sn_5	Mn_2Hg_5	tP14	*P4/mbm*	1.0274	1.0274	0.3125(5)	18
$YSn_{2.7}$	$GdSn_{2.75}$	oS16	*Amm2*	0.4345	0.4391	2.1937	19
Y_2Sn_5	Er_2Ge_5	oP14	*Pmmn*	0.4322	0.4409	1.9089	19
YSn_2	$ZrSi_2$	oS12	*Cmcm*	0.43809	1.6296	0.43034	20
$Y_{11}Sn_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	tI84	*I4/mmm*	1.1532	1.1532	1.6880	21
Y_5Sn_4	Sm_5Ge_4	oP36	*Pnma*	0.805	1.529	0.805	9
Y_5Sn_3	Mn_5Si_3	hP16	*P6$_3$/mcm*	0.8880	0.8880	0.6492	21

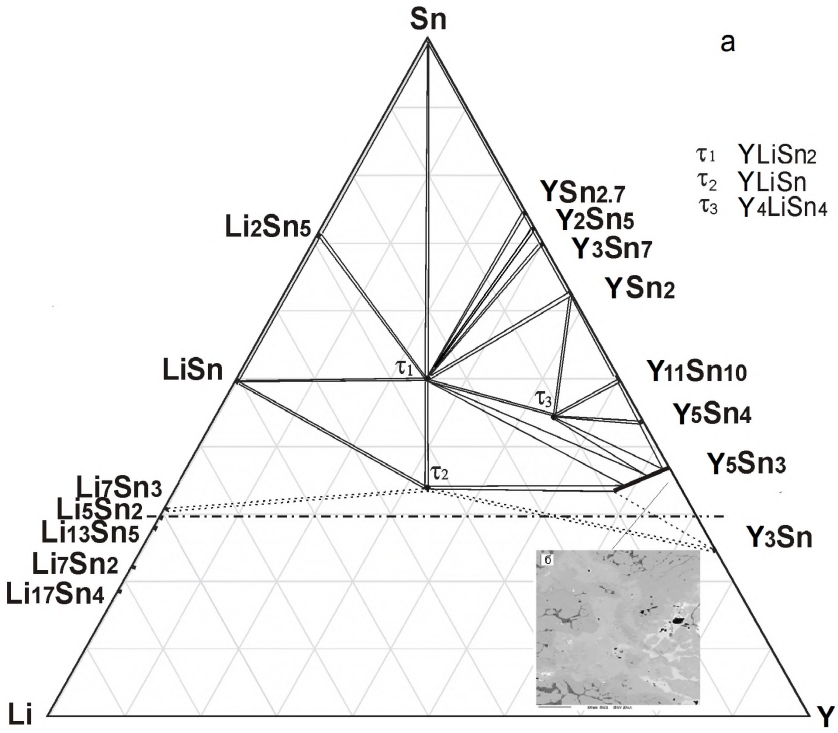

Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Li-Sn при 400 °C (а); на вставці (б) - фотографія мікроструктури сплаву, що містить фази Y_5Sn_3 і Y_3Sn

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики сполук системи Y–Li–Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				a	*b*	*c*
$Y_5Li_xSn_3$ (x=1,0)	Hf_5CuSn_3	hP18	*P6$_3$/mcm*	0.89056(2)	0.89056(2)	0.65143(1)
τ_1 – $YLiSn_2$	$CeNiSi_2$	*oS16*	*Cmcm*	0.4252(1)	1.8001(7)	0.4339(1)
τ_2 – YLiSn	YLiSn	*hP24*	*P6$_3$mc*	0.9302(1) 0.92968*	0.9302(1) 0.92968*	0.7351(1) 0.7346*
τ_3 – Y_4LiSn_4	…	…	…	…	…	…

*дані авторів роботи [22]

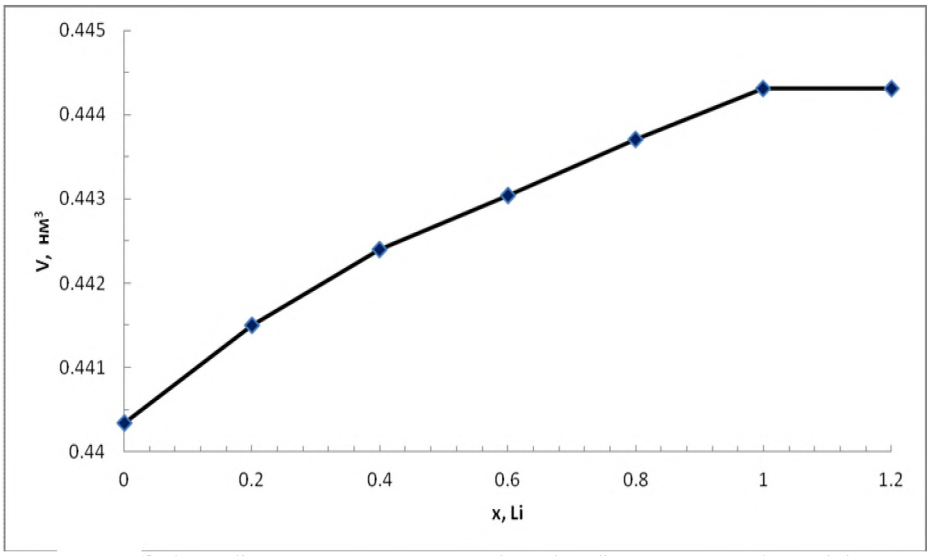

Рис. 2. Зміна об'єму елементарної комірки із збільшенням вмісту літію у твердому розчині $Y_5Li_xSn_3$ ($0 \le x \le 1{,}0$)

За характером взаємодії досліджувана система Y-Li-Sn є подібною до раніше вивчених систем із Силіцієм, а саме Ce-Li-Si [23], Gd-Li-Si [24], Ho-Li-Si [25] та Er-Li-Si [26]. Вони характеризуються утворенням невеликої кількості потрійних сполук (максимум – 4) і областями незмішування із бінарних систем РЗМ-Li. Всі системи характеризуються утворенням тернарних сполук лише точкового складу. Проте, на відміну від силіційвмісних систем, які не містять твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук, у системі Y-Li-Sn спостерігається утворення твердого розчину включення на основі фази Y_5Sn_3.

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)

Висновки

1.Методами Х-променевого фазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Li-Sn в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn за температури 400 °C.

2.Встановлено утворення двох нових тернарних сполук складів $YLiSn_2$ (структурний тип $CeNiSi_2$, просторова група *Cmcm,* символ Пірсона *oS16,* параметри комірки a = 0.4252(1), b = 1.8001(7), c = 0.4339(1) нм) та Y_4LiSn_4 (невідома структура). Підтверджено існування однієї потрійної фази (YLiSn).

3.Виявлено існування твердого розчину включення на основі бінарної фази Y_5Sn_3, граничним складом якого є Y_5LiSn_3.

Література

1.Павлюк В.В., Печарский В.К., Бодак О.И., Сколоздра Р.В., Гладышевский Е.И. Новые тернарные станниды редкоземельных металлов и лития. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1989. Т.25, №7. С. 1145-1148.

2.Makongo J.P.A., Suen N.T., Guo S., Saha S., Greene R., Bobev S. The $RELi_xSn_2$ (RE=La–Nd, Sm, and Gd; $0 \le x < 1$) series revisited. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic susceptibilities. // J. of Solid State Chemistry. 2014. Vol. 211. P. 95–105.

3.Todorov I.S., Sevov S.C. In search of cyclohexane-like Sn_6^{12-}: Synthesis of $Li_2Ln_5Sn_7$ (Ln= Ce, Pr, Sm, Eu) with an open-chain heptane-like Sn_7^{16-} instead. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 4044-4048.

4.Todorov I.S., Sevov S.C. Heavy-Metal Aromatic and Conjugated Species: Rings, Oligomers, and Chains of Tin in $Li_{9-x}EuSn_{6+x}$, $Li_{9-x}CaSn_{6+x}$, $Li_5Ca_7Sn_{11}$, $Li_6Eu_5Sn_9$, $LiMgEu_2Sn_3$, and $LiMgSr_2Sn_3$. // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44. P. 5361-5369.

5.Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters.- Lausanne: University of Lausanne, 1966.

6.Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows.- Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

7.Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu. CSD - universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Coll. Abstr. 12th European Crystallographic Meeting. – Vol. 3. - Moskow: Nauka. - 1989. - P. 155.
8.Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France, 1998.
9.Schmidt F.A., McMasters O.D. Yttrium-tin alloy system. // J. Less-Common Met. 1968. Vol. 15. P. 1-11.
10.Grube G., Meyer E. Electrical Conductivity and Phase Diagram of Binary Alloys. 16. The System Li-Sn. // J. Electrochemie. 1934. Bd 40. S. 771-777.
7.Blase W., Cordier G. Crystal structure of β-Lithium stannide, β-LiSn. // Z. Kristallogr. 1990. Bd. 193. S. 317-318.
8.Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase LiSn. // Z. Naturforsch. B. 1973. Bd. 28. S. 246-248.
9.Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Struktur der Phase Li_5Sn_2. // Z. Naturforsch. B 1975. Bd. 30, S. 1-5.
10.Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase Li_7Sn_2. // Z. Naturforsch. B 1975. Bd. 30, S. 6-9.
11.Müller W. Darstellung und Struktur der Phase Li_7Sn_3. // Z. Naturforsch. B. 1974. Bd. 29. S. 304-307.
12.Lupu C., Mao J.G., Rabalais J.W., Guloy A.M., Richardson J.W. X-ray and Neutron Diffraction Studies on "$Li_{4.4}Sn$". // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 3765-3771.
13.Frank U., Müller W. Darstellung und Struktur der Phase $Li_{13}Sn_5$ und die strukturelle Verwandtschaft der Phasen in den Systemen Li-Sn und Li-Pb. // Z. Naturforsch. B 1975. Bd. 30, S. 316-322.
14.Hansen D.A., Chang L.J. Crystal Structure of Li_2Sn_5. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. N11. P. 2392-2395.
15.Palenzona A., Manfrinetti P. The tin-rich side of the rare earth-tin systems (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu and Y). // J. Alloys Compd. 1993. Vol. 201. P. 43-47.
16.Sebastian C.P., Pöttgen R. The Stannides YNi_xSn_2 (x= 0, 0.14, 0.21, 1) - Syntheses, Structure, and ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy. // Monatsh. Chem. 2007. Bd. 138. S. 381-388.
17.Romaka L.P., Dovgalyuk Y., Romaka V.A., Lototska I., Stadnyk Y.V. Interaction of the components in Y-Ni-Sn ternary system at 770 K and 670 K. // Intermetallics. 2012. Vol. 29. P. 116-122.
22.Steinberg G., Schuster H.U. YLiSn - eine ternäre Verbindung mit verzerrtem Li-Sn-Wurtzitgerüst. // Z. Naturforsch. 1979. Bd. 34B. S. 1237-1239.
23.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.
24.Павлюк В.В., Бодак О.И. Фазовые равновесия в системах Gd-Li-Si (Ge) при 470 К. // Металлы. -1993. -№2. -С. 211-214.
25.Павлюк В.В. Синтез і кристалохімія інтерметалічних сполук літію: Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 1993. 38 с.
26.Матвіїшин Р.І. Взаємодія Ербію із перехідними металами (Co, Ni), Літієм та р-елементами IV групи (Si, Ge): Автореф. дис. ... кандидата хім. наук. Львів, 2009. 21 с.

Стецьків Андрій Остапович – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії фармацевтичного факультету.