

УДК 548.736.4

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ La–Li–Co–Si В ОБЛАСТІ LaSi–“LiSi”–CoSi–Si ПРИ 400 °С

А. Стецьків

*Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна  
e-mail: andrijsteskiv69@gmail.com*

Методами рентгенофазового аналізу та локального рентгеноспектрального аналізу досліджено взаємодію компонентів у системі La–Li–Co–Si в області LaSi–«LiSi»–CoSi–Si за температури 400 °С. У досліджуваній системі вперше за допомогою методу порошку на дифрактометрі STOE STADI P (Cu  $K\alpha_1$ -випромінювання) виявлено, що на перерізі між сполуками LaLiSi<sub>2</sub> та LaCoSi<sub>2</sub> утворюються обмежені тверді розчини LaLi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>,  $0 \leq x \leq 0,34$  (структурний тип CaLiSi<sub>2</sub>; символ Пірсона *oP16*; просторова група *Pnma*;  $a = 0,7721(1)–0,7710(2)$ ,  $b = 0,3886(1)–0,3872(1)$ ,  $c = 1,0633(2)–1,0621(6)$  нм) та LaLi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub>,  $0 \leq x \leq 0,28$  (структурний тип CeNiSi<sub>2</sub>; символ Пірсона *oS16*; просторова група *Cmcm*;  $a = 0,4257(1)–0,4275(3)$ ,  $b = 1,6548(4)–1,6568(8)$ ,  $c = 0,4099(1)–0,4115(2)$  нм). Межі твердих розчинів визначено за графіками зміни об'єму елементарних комірок залежно від їх складу. Підтверджено існування однієї та трьох тернарних фаз систем La–Li–Si та La–Co–Si, відповідно. Тетрарні сполуки точкового складу у досліджуваній області не утворюються.

*Ключові слова:* почотвірна система, фазові рівноваги, твердий розчин, синтез, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.056>

### 1. Вступ

Останнім часом велику увагу приділяють вивченню інтерметалічних сполук, які утворюються в багатокомпонентних системах унаслідок взаємодії елементів з різними електронними конфігураціями атомів і вирізняються цікавими властивостями. Для чотирикомпонентних систем РЗМ–Li–T–{Si, Ge, Sn} (де T = Co, Ni, Cu, Zn) до початку проведення наших досліджень у літературі не було інформації про фазові діаграми. Були лише окремі дані про дослідження твердого розчину RLi<sub>x</sub>Cu<sub>2-x</sub>Ge<sub>2</sub> [1], окремих фаз Er<sub>11</sub>Li<sub>0,4</sub>Ni<sub>1,6</sub>Ge<sub>8</sub>, ErLi<sub>0,545</sub>Ni<sub>0,455</sub>Ge<sub>2</sub>, ErLi<sub>0,53</sub>Ni<sub>0,43</sub>Ge<sub>2</sub>, Er<sub>3</sub>Li<sub>0,2</sub>Co<sub>1,8</sub>Ge<sub>3</sub>, Er<sub>3</sub>Li<sub>0,1</sub>Co<sub>1,9</sub>Ge<sub>3</sub> та ErLi<sub>0,1</sub>Ni<sub>0,9</sub>Ge; визначено структуру нового типу ErLi<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ge ( $0,1 < x < 0,3$ ) [2].

Мета нашої праці – вивчити взаємодії компонентів у системі La–Li–Co–Si за температури 400 °С і побудувати частини фазових рівноваг діаграми стану.

Відомостей про систему La–Li–Co–Si у літературі не знайдено. У праці [3] методами рентгенофазового аналізу та мікроаналізу поверхні досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Li–Si у концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Si при 400 °С. Систему La–Co–Si дотепер вивчали лише стосовно утворення тернарних сполук зі структурою відомих типів.

Літературні джерела не повідомляють про систематичне дослідження потрійних систем La–Li–Co та Li–Co–Si; також немає інформації щодо утворення у них сполук. Для вивчених потрійних систем Лантану характерне утворення невеликої кількості тернарних сполук і відсутність існування твердих розчинів на основі бінарних фаз. Кристалографічні характеристики тернарних фаз вищезгаданих систем наведено в табл. 1 (тут і далі СТ – структурний тип; СП – символ Пірсона; ПГ – просторова група).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем La–Li–Si та La–Co–Si

Table 1

Crystallographic data for ternary compounds of the La–Li–Si and La–Co–Si systems

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LaLiSi <sub>2</sub>	CaLiSi <sub>2</sub>	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0,7721	0,3887	1,0632	3
La <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub>	<i>oS28</i>	<i>Cmcm</i>	0,4500	1,8803	0,6896	4, 5
LaLiSi	LaPtSi	<i>tI12</i>	<i>I4<sub>1</sub>md</i>	0,4186	–	1,4232	3
LaLi <sub>0,35</sub> Si <sub>1,65</sub>	$\alpha$ -ThSi <sub>2</sub>	<i>tI12</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	0,4194	–	1,4103	3
LaCoSi	PbClF	<i>tP6</i>	<i>P4/nmm</i>	0,4069	–	0,718	6, 7
LaCo <sub>0,4</sub> Si <sub>1,6</sub>	AlB <sub>2</sub>	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	0,4075	–	0,4386	8
LaCo <sub>11</sub> Si <sub>2</sub>	NaZn <sub>13</sub>	<i>cF112</i>	<i>Fm-3c</i>	1,1299	–	–	9, 10
LaCoSi <sub>2</sub>	CeNiSi <sub>2</sub>	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0,4255	1,6545	0,4097	11
LaCo <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	CeAl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	<i>tI10</i>	<i>I4/mmm</i>	0,40133	–	1,0058	11, 12
LaCo <sub>8,25-10,5</sub> Si <sub>2,5-4,75</sub>	CeNi <sub>8,5</sub> Si <sub>4,5</sub>	<i>tI56</i>	<i>I4/mcm</i>	0,7819- 0,7843	–	1,1550- 1,1597	10
La <sub>5</sub> Co <sub>0,3</sub> Si <sub>2,7</sub>	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	0,7931	–	1,4181	13
LaCoSi <sub>3</sub>	BaNiSn <sub>3</sub>	<i>tI10</i>	<i>I4mm</i>	0,4188	–	0,966	14

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження виготовлено 40 сплавів (з них 32 – чотирикомпонентні; 4 – трикомпонентні та 4 – двокомпонентні). Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (La з вмістом основного компонента не менше 0,998 мас. частки; Li – 0,9996 мас. частки; Co – 0,9997 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 у муфельній печі МП-60 (точність  $\pm 10$  °C) за температури 400 °C упродовж 480 год. Відпалені сплави гартували у 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 *K $\alpha$* -випромінювання) та URD-6 (Cu *K $\alpha$* -випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (Cu *K $\alpha$* -випромінювання) за кімнатної температури. Щоб запобігти текстуруванню, зразки наносили на поверхню кварцової кювети у вигляді пасти з порошку сплаву, розтертого в індиферентній олії. Для усунення інструментальних помилок, що впливають на точність вимірів кутів відбиттів на дифрактограмі, в досліджуваній сплав вводили внутрішній стандарт – порошок Силіцію ( $a_{\text{Si}} = 0,543107$  нм).

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводили з використанням програм LATCON [15] (уточнення періодів ґратки) і POWDER CELL-2.3 [16] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення структури зразків проводили за допомогою програм WinCSD [17] та FullProf 98 [18]. 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 визначали за допомогою методу полуменевої фотометрії, використовуючи полуменевий фотометр Carl Zeiss Flarho-4. Для експериментального визначення вмісту Літію сплав масою до 150 мг попередньо розчиняли в 25 мл 1М НСІ, а тоді приготований розчин досліджували за допомогою полуменевого фотометра Flarho-4, використовуючи інтерференційний фільтр (671 нм). Виміряне значення вмісту Літію у виготовленому розчині вимірювали в мг/л, що дало змогу перерахувати в атомні або масові відсотки лужний метал у сплаві.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Фазові рівноваги при 400 °С у системі La–Li–Co–Si, досліджені в області LaSi–«LiSi»–CoSi–Si з використанням рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів, подано на рис. 1. Фотографії мікроструктур сплавів LaCoSi<sub>2</sub> та LaLi<sub>0,2</sub>Co<sub>0,8</sub>Si<sub>2</sub> зображено на рис. 2. Для мікроструктури зразків також характерні ями та тріщини, що виникли під час шліфування та полірування сплавів.

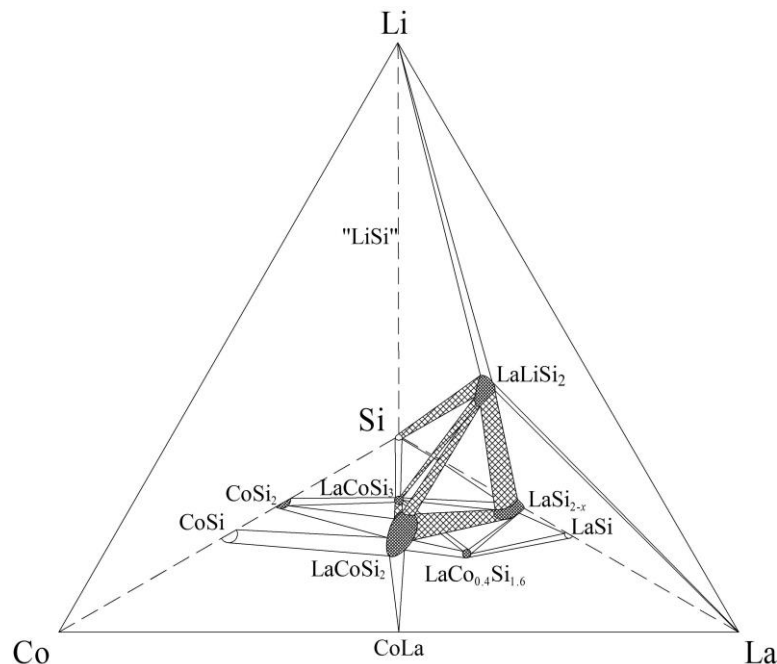


Рис. 1. Проекція ізотермічного (400 °С) тетраедра La–Li–Co–Si на концентраційний трикутник (в ат. %) La–Li–Co  
Fig. 1. Projection of the La–Li–Co–Si isothermal (400 °C) tetrahedron onto the La–Li–Co concentration triangle (in at. %)

За температури відпалу у ній підтверджено існування бінарних фаз  $\text{LaSi}_{2-x}$  [19],  $\text{LaSi}$  [20],  $\text{CoSi}_2$  [21],  $\text{CoSi}$  [22] подвійних систем  $\text{La-Si}$  та  $\text{Co-Si}$ , а також одної та трьох тернарних фаз систем  $\text{La-Li-Si}$  та  $\text{La-Co-Si}$ , відповідно.

Під час фазового аналізу зразків також виявлено, що на перерізі між сполуками  $\text{LaLiSi}_2$  та  $\text{LaCoSi}_2$  утворюються обмежені тверді розчини  $\text{LaLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$  (зі структурою типу  $\text{CaLiSi}_2$ ) та  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$  (структура типу  $\text{CeNiSi}_2$ ). Протяжність цих твердих розчинів є невеликою, а їх межі визначено за графіками зміни об'єму елементарних комірок (рис. 3) та підтверджено за допомогою локального рентгеноспектрального та частково мікроструктурного аналізів. У межах існування фаз твердих розчинів характер зміни об'єму елементарних комірок є майже лінійним і відхилення від правила Вегарда не простежується.

Кристалографічні характеристики сплавів твердих розчинів  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$  ( $x = 0-0,28$ ) та  $\text{LaLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$  ( $x = 0-0,34$ ) наведено в табл. 2.

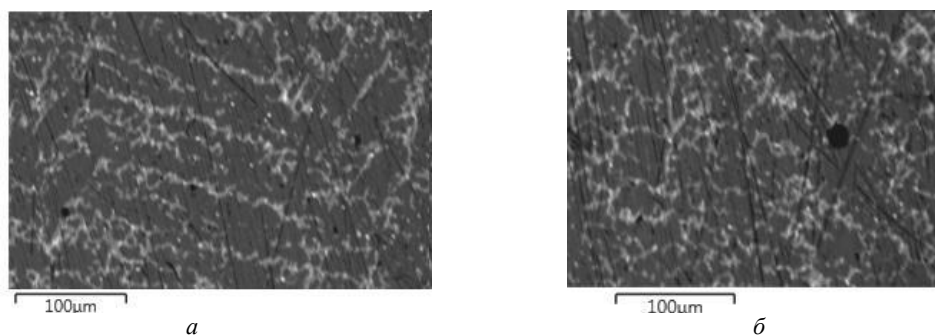


Рис. 2. Електронні мікрофотографії сплавів  $\text{LaCoSi}_2$  (а) (темна фаза –  $\text{LaCoSi}_2$ ; світла фаза –  $\text{LaCo}$ ) та  $\text{LaLi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Si}_2$  (б) (темна фаза –  $\text{LaLi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Si}_2$ ; світла фаза –  $\text{LaCo}$ )  
 Fig. 2. Electron microphotographs of  $\text{LaCoSi}_2$  (a) (dark phase –  $\text{LaCoSi}_2$ ; light phase –  $\text{LaCo}$ ) and  $\text{LaLi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Si}_2$  (b) (dark phase –  $\text{LaLi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Si}_2$ ; light phase –  $\text{LaCo}$ ) alloys

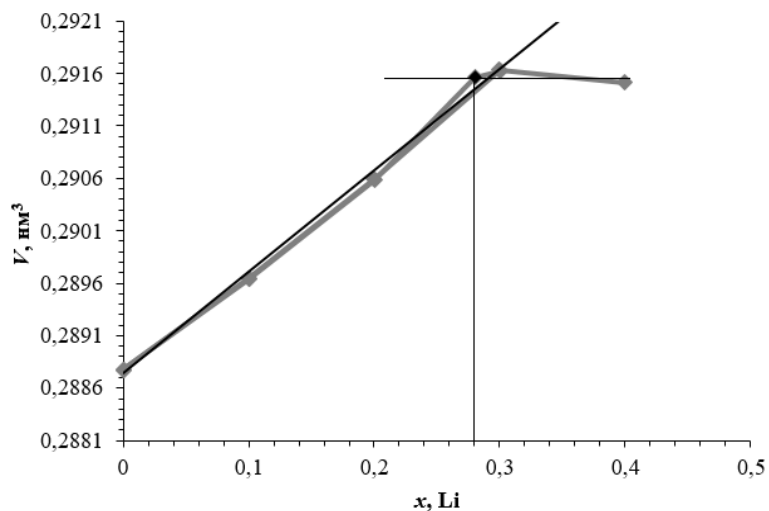
Таблиця 2

Кристалографічні характеристики фаз  
 $\text{LaLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$  ( $x = 0-0,28$ ) та  $\text{LaLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$  ( $x = 0-0,34$ )

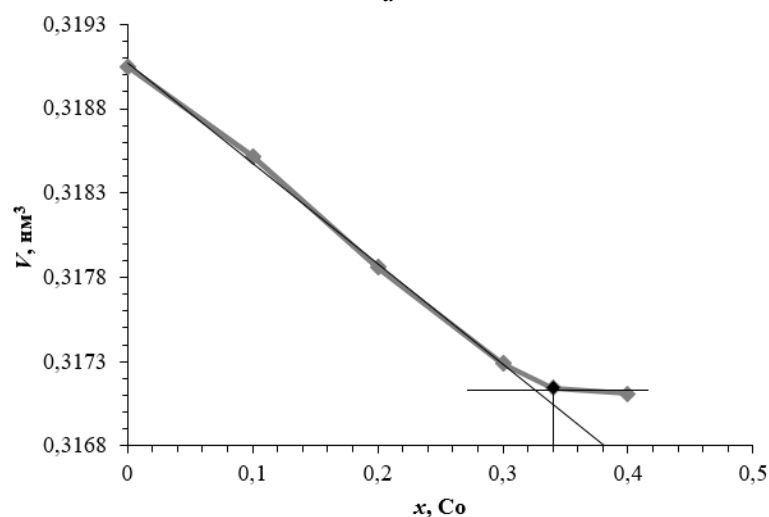
Table 2

Crystallographic data of the  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$  ( $x = 0-0,28$ ) and  $\text{LaLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$  ( $x = 0-0,34$ ) phases

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				a	b	c
$\text{LaLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$ ( $x = 0-0,28$ )						
$\text{LaCoSi}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0,4257(1)	1,6548(4)	0,4099(1)
$\text{LaLi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Si}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0,4263(1)	1,6554(5)	0,4104(1)
$\text{LaLi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Si}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0,4270(1)	1,6561(4)	0,4109(1)
$\text{LaLi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Si}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0,4276(2)	1,6568(6)	0,4116(1)
$\text{LaLi}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Si}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0,4275(3)	1,6568(8)	0,4115(2)
$\text{LaLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ( $x = 0-0,34$ )						
$\text{LaLiSi}_2$	$\text{CaLiSi}_2$	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0,7721(1)	0,3886(1)	1,0633(2)
$\text{LaLi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Si}_2$	$\text{CaLiSi}_2$	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0,7718(1)	0,3882(1)	1,0630(4)
$\text{LaLi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Si}_2$	$\text{CaLiSi}_2$	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0,7715(1)	0,3877(1)	1,0626(3)
$\text{LaLi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Si}_2$	$\text{CaLiSi}_2$	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0,7711(2)	0,3873(1)	1,0623(5)
$\text{LaLi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Si}_2$	$\text{CaLiSi}_2$	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0,7710(2)	0,3872(1)	1,0621(6)



a



б

Рис. 3. Зміна об'єму елементарних комірок фаз  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,28$ ) (а) і  $\text{LaLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,34$ ) (б) залежно від  $x$   
 Fig. 3. Unit cell volume change of  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,28$ ) (a) and  $\text{LaLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,34$ ) (b) phases depending on  $x$

Особливістю взаємодії компонентів у системі La–Li–Co–Si в області LaSi–(LiSi)–CoSi–Si за температури 400 °C є відсутність утворення тетраїрних сполук. Отже, визначено утворення невеликих твердих розчинів заміщення складів  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$  та  $\text{LaLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ . Варто зазначити, що й з іншими рідкісноземельними елементами сполук у системах R–Li–Co–Si (R = рідкісноземельний метал) ми не виявили. Раніше ми дослідили існування обмежених твердих розчинів заміщення подібного складу на перерізі між тернарними сполуками  $\text{SmLiSi}_2$  та  $\text{SmCoSi}_2$  у системі Sm–Li–Co–Si [23].

#### 4. Висновки

За температури 400 °С у системі La–Li–Co–Si в області LaSi–«LiSi»–CoSi–Si підтверджено існування двох бінарних фаз подвійної системи La–Si та двох бінарних фаз подвійної системи Co–Si, однієї тернарної фази потрійної системи La–Li–Si та трьох тернарних фаз потрійної системи La–Co–Si. Вперше визначено, що на перерізі між сполуками LaLiSi<sub>2</sub> та LaCoSi<sub>2</sub> утворюються обмежені тверді розчини невеликої протяжності.

Під час утворення твердих розчинів атоми Літію заміщають перехідний метал. У цих випадках, очевидно, геометричний чинник є вирішальним фактором, оскільки ефективний радіус атома Літію ( $r_{\text{еф.}} = 0,135$  нм) є близьким до атомних радіусів перехідних металів (Co, Ni, Cu, Zn) [23]. Ймовірно, у системах інших рідкісноземельних металів з Li та Si тетрарні сполуки також не будуть утворюватись або будуть існувати в інших температурних діапазонах. Отже, збільшення кількості компонентів у потрійних системах R–Li–{Si, Ge, Sn} не призводить до збільшення числа інтерметалічних сполук, натомість стає більш характерним явище утворення обмежених твердих розчинів.

1. Pavlyuk V. V., Bodak O. I., Kevorkov D. G., Pecharskii V. K. Investigation of solid solutions LaLi<sub>x</sub>Cu<sub>2-x</sub>Si<sub>2</sub> and LaLi<sub>x</sub>Cu<sub>2-x</sub>Ge<sub>2</sub> in systems {La, Ce}–Li–Cu–{Si, Ge} at 470 K // *Dopov. Akad. Nauk Ukr.* 1993. No. 9. P. 87–89 (in Ukrainian).
2. Matvijishyn R. I. Interaction of Erbium with transition metals (Co, Ni), Lithium and *p*-elements of group IV (Si, Ge). Abstract thesis Candidate Chem. Sci. Lviv, 2009. 21 p. (in Ukrainian).
3. Stetskiv A. Interaction of the components in the La–Li–Si ternary system at 400 °C // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58, Pt. 1. P. 21–26 (in Ukrainian).
4. Langer T., Dupke S., Eckert H., Matar S. F. <sup>7</sup>Li and <sup>29</sup>Si solid state NMR and chemical bonding of La<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> // *Solid State Sci.* 2012. Vol. 14, Is. 3. P. 367–374. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.12.012>
5. Merlo F., Palenzona A., Pani M., Dhar S. K., Kulkarni R. Structural and magnetic properties of the new R<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> compounds (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm) // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 394, Is. 1–2. P. 101–106. DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.200531007>
6. Bodak O. I., Gladyshevskii E. I., Krypyakevych P. I. Crystal structure of CeFeSi and related compounds // *J. Struct. Chem.* 1970. Vol. 11. P. 283–288. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00745235>
7. Nikitin S. A., Ivanova T. I., Makhro I. G., Tskhadadze Y. A. Itinerant magnetism of Gd<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>MSi (M = Fe, Co) compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. Vol. 157/158. P. 387–388. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00976-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00976-0)
8. Mayer I., Tassa M. Rare earth–iron (cobalt, nickel)–silicon compounds // *J. Less-Common Met.* 1969. Vol. 19. P. 173–177. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90092-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90092-7)
9. Bodak O. I., Gladyshevskii E. I. Ternary compounds of the NaZn<sub>13</sub> type and related types in the systems {La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}–Ni–Si and {La, Ce}–{Fe, Co}–Si // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. A.* 1969. No. 12. P. 1125–1129 (in Ukrainian).

10. Rao G. H., Liang J. K., Zhang Y. L., Cheng X. R., Tang W. H. Phase relation, crystal structure, and magnetic properties of La–Co–Si alloys // *Phys. Rev. B: Cond. Mat.* 1995. Vol. 51. P. 60–66. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.60>
11. Morozkin A. V., Seropegin Yu. D., Griбанov A. V., Sviridov I. A., Kurenbaeva J. M. Analysis of the melting temperatures of  $RTX_2$  (CeNiSi<sub>2</sub> structure) and  $RT_2X_2$  (CeGa<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> structure) compounds (R = La, Ce, Sm, Er, Tm; T = Fe, Co, Ni; X = Si, Ge) // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 264. P. 190–196. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00231-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00231-4)
12. Rossi D., Marazza R., Ferro R. Lattice parameters of some ThCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-type phases in ternary alloys of rare earths with cobalt (or iron) and silicon (or germanium) // *J. Less-Common Met.* 1978. Vol. 58. P. 203–207. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90201-1)
13. Gout D., Benbow E., Miller G. J. Structure and bonding consequences in the pseudo-binary system Ln<sub>5</sub>Si<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub> (Ln = La, Ce or Nd; M = Ni or Co) // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 338. P. 153–164. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00228-1)
14. Wang X. Z., Lloret B., Wee Lam Ng., Chevalier B., Etourneau J. R., Hagenmuller P. Aspects cristallochimiques et existence des siliciures ternaires MTSi<sub>3</sub> de structure type BaNiSn<sub>3</sub> (M= Th, Y, Ln et T= Ru, Os, Co, Rh, Ir) // *Rev. Chim. Miner.* 1985. Vol. 22. P. 711–721. DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.198625029>
15. Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters. Lausanne: University of Lausanne, 1966.
16. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
17. Akselrud L. G., Grin Yu. N. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
18. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France, 1998.
19. Gladyshevskii E. I., Dvorina L. A., Kulikova A. A., Verkhoglyadova T. S. Lanthanum silicides and their crystalline structures // *Inorg. Mater.* 1965. Vol. 1. P. 298–301.
20. Hohnke D., Parthé E. AB Compounds with Sc, Y and Rare Earth Metals. II. FeB and CrB Type Structures of Monosilicides and Germanides // *Acta Crystallogr.* 1966. Vol. 20. P. 572–582. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X66001282>
21. Wong Ng W., McMurdie H. F., Paretzkin B., Hubbard C. R., Dragoo A. L., Stewart J. M. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns of Fifteen Ceramic Phases // *Powder Diffr.* 1987. Vol. 2. P. 106–117. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715600012495>
22. Weitzer F., Schuster J. C. Phase Diagrams of the Ternary Systems Mn, Fe, Co, Ni–Si–N // *J. Solid State Chem.* 1987. Vol. 70. P. 178–184. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90054-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90054-5)
23. Stetskiv A. O. Structural chemistry of silicides, germanides and stannides of alkali and rare earth metals. – Abstract thesis Dr Chem. Sci. Lviv, 2017. 35 p. (in Ukrainian).

**PHASE EQUILIBRIA IN THE La–Li–Co–Si SYSTEM  
IN THE LaSi–«LiSi»–CoSi–Si RANGE AT 400 ° C**

**A. Stetskiv**

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

The phase equilibria in the La–Li–Co–Si system in the LaSi–«LiSi»–CoSi–Si range at 400 °C were investigated by X-ray phase, local X-ray spectral analyses and microstructural analysis.

The alloys have been prepared by arc melting of stoichiometric amounts of the constituent elements in an arc furnace under an argon atmosphere. The alloys have been sealed in evacuated silica tubes and annealed at 400 °C during 480 h and quenched in cold water without breaking the tubes. Flame photometer Flapho-4 have been used for the experimental determination of lithium amount. The energy-dispersive X-ray spectroscopy method (EDX) have been used (scanning electron microscope REMMA-102-02) to confirm the phase composition of some system samples.

The calculations and indexing of X-ray diffraction powder pattern (STOE STADI P diffractometer, Cu  $K\alpha_1$ -radiation) have been conducted using LATCON and POWDER CELL-2.3 software. The crystal structure of compounds have been refined with WinCSD and FullProf 98 programs.

The limited solid solutions  $\text{LaLi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$  (structural type  $\text{CaLiSi}_2$ ; Pearson symbol  $oP16$ ; space group  $Pnma$ ;  $0 \leq x \leq 0.34$ ;  $a = 0.7721(1)–0.7710(2)$ ,  $b = 0.3886(1)–0.3872(1)$ ,  $c = 1.0633(2)–1.0621(6)$  nm) and  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}_2$  (structural type  $\text{CeNiSi}_2$ ; Pearson symbol  $oS16$ ; space group  $Cmcm$ ;  $0 \leq x \leq 0.28$ ;  $a = 0.4257(1)–0.4275(3)$ ,  $b = 1.6548(4)–1.6568(8)$ ,  $c = 0.4099(1)–0.4115(2)$  nm) forms on the  $\text{LaLiSi}_2$ – $\text{LaCoSi}_2$  cross-section.

The existence of  $\text{LaSi}_{2-x}$ ,  $\text{LaSi}$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{CoSi}$  compounds of the La–Si and Co–Si binary systems, and one and three ternary phases of the La–Li–Si and La–Co–Si systems respectively has been confirmed. The formation of quaternary compounds have been not observed in the investigated areas under the condition of experiment.

*Keywords:* quaternary system, phase equilibria, solid solution, synthesis, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019