

УДК 548.736.4

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Tb–Li–Sn ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400 °С

А. Стецьків^{1*}, І. Стецьків², В. Павлюк²

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна
e-mail: andrijstetskiy69@gmail.com;

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Методами рентгенофазового аналізу та локального рентгеноспектрального аналізу досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–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 (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання) виявлено утворення двох нових тернарних сполук складів TbLiSn (структурний тип YLiSn, просторова група $R\bar{6}_3mc$, символ Пірсона $hP24$, параметри комірки $a = 0,9308(1)$, $c = 0,7356(1)$ нм) та \sim Tb₄LiSn₄ (невідомої структури). Підтверджено існування однієї потрійної фази (TbLiSn₂) та тринадцяти подвійних сполук. За температури відпалу також визначено існування твердого розчину включення на основі бінарної фази Tb₅Sn₃, граничним складом якого є Tb₅LiSn₃. Інші бінарні фази не розчиняють третій компонент.

Ключові слова: Тербій, Літій, Станум, потрійна система, фазові рівноваги, синтез, інтерметалічна сполука, кристалічна структура, твердий розчин.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.021>

Основою для одержання матеріалів з заданим комплексом фізико-хімічних властивостей залишається вивчення діаграм фазових рівноваг багатокомпонентних систем, визначення кристалічної структури сполук, які утворюються в них, комплексне дослідження властивостей сплавів.

Вивчення потрійних систем з лужними металами становить дедалі більший інтерес, оскільки в них утворюються сполуки з цікавими кристалохімічними особливостями [1–4]. Системи за участю рідкісноземельних металів, *p*-елементів IV групи та лужних металів залишаються маловивченими. Сьогодні синтезовано силіциди, германіди та станіди 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 за певних температур не проводилось.

Мета нашої праці – вивчення взаємодії компонентів у системі Tb–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.

Подвійні системи Tb–Sn [5] та Li–Sn [6] вивчено достатньо добре. Для них побудовано 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).

Для дослідження виготовлено 38 подвійних і потрійних сплавів. Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (Tb з вмістом основного компонента не менше 0,998 мас. частки, Li – 0,9996 мас. частки, Sn – 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 за температури 400 °С впродовж 480 год. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Li–Sn та Tb–Sn

Table 1

Crystallographic data of binary compounds of Li–Sn and Tb–Sn systems

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LiSn	LiGe	tI24	<i>I4₁/amd</i>	0,4387	–	2,5511	7
LiSn	LiSn	mP6	<i>P2/m</i>	0,517	0,774	0,318	8
						$\gamma = 104,5^\circ$	
Li ₅ Sn ₂	Li ₅ Sn ₂	hR21	<i>R3m</i>	0,474	–	1,983	9
Li ₇ Sn ₂	Li ₇ Ge ₂	oS36	<i>Cmmm</i>	0,980	1,380	0,475	10
Li ₇ Sn ₃	Li ₇ Sn ₃	mP20	<i>P2₁/m</i>	0,945	0,856	0,472	11
						$\gamma = 105,9^\circ$	
Li ₁₇ Sn ₄	Li ₁₇ Pb ₄	cF420	<i>F-43m</i>	1,9691	–	–	12
Li ₁₃ Sn ₅	Li ₁₃ Sn ₅	hP18	<i>P3m1</i>	0,470	–	1,712	13
Li ₂ Sn ₅	Mn ₂ Hg ₅	tP14	<i>P4/mbm</i>	1,0274	–	0,3125	14
Tb ₅ Sn ₄	Sm ₅ Ge ₄	oS36	<i>Pnma</i>	0,8010	1,5410	0,8141	5
Tb ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	hP16	<i>P6₃/mcm</i>	0,8937	–	0,6531	15
α -Tb ₃ Sn ₇	Tb ₃ Sn ₇	oS28	<i>Cmmm</i>	0,4363	2,6347	0,4441	16
β -Tb ₃ Sn ₇	власний	...	<i>Pmmm</i>	0,4335	0,4425	2,6700	17
Tb ₁₁ Sn ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	tI84	<i>I4/mmm</i>	1,160	–	1,700	5
TbSn _{2,7}	GdSn _{2,75}	oS16	<i>Amm2</i>	0,4413	0,4377	2,1937	16
TbSn ₂	ZrSi ₂	oS12	<i>Cmcm</i>	0,4404	1,6301	0,4307	5

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 $K\alpha_1$ -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 відбиття 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 [18] (уточнення періодів ґратки) і POWDER CELL-2.3 [19] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення структури зразків проводили за допомогою програм WinCSD [20] та FullProf 98 [21]. 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 Flapho-4. Для експериментального визначення вмісту Літію сплав масою до 150 мг попередньо розчиняли в 25 мл 1М HCl, а потім приготований розчин досліджували за допомогою полуменевого фотометра Flapho-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.

Фазові рівноваги в потрійній системі Tb–Li–Sn за 400 °С досліджено методами рентгенофазового аналізу та мікроаналізу поверхні в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Sn. Ізотермічний переріз діаграми стану системи зображено на рис. 1.

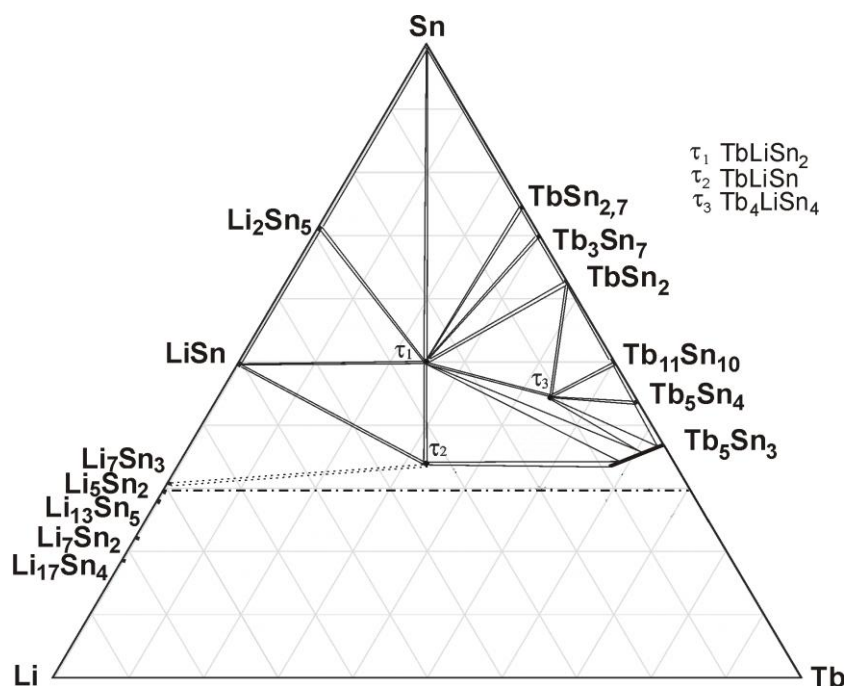


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–Li–Sn при 400 °С

Fig. 1. Isothermal section of phase diagram of the Tb–Li–Sn system at 400 °С

За температури відпалу у ній підтверджено існування бінарних фаз подвійних систем Tb–Sn та Li–Sn, а також тернарної фази τ_1 – TbLiSn₂, яку досліджено раніше [1]. Крім цієї фази, в системі Tb–Li–Sn при 400 °С методом порошкової дифракції визначено існування ще двох нових тернарних сполук τ_2 – TbLiSn та τ_3 – \sim Tb₄LiSn₄. Кристалічну структуру встановлено для фази τ_2 – TbLiSn, яка кристалізується у структурному типі YLiSn. Для сполуки приблизного складу Tb₄LiSn₄ кристалічну структуру не визначено через важкість отримання якісного монокристала або хоча б однофазного зразка.

За температури 400 °С у системі також визначено існування твердого розчину включення на основі бінарної фази Tb₅Sn₃ за допомогою введення атомів Літію в октаедричні порожнини вихідної сполуки. Граничним складом цього твердого розчину є Tb₅LiSn₃, причому структуру уточнено за допомогою методу монокристала [24]. Варто зазначити, що вона є впорядкованою і належить до структурного типу Hf₅CuSn₃ [25]. Зміну об'єму елементарної комірки зі збільшенням вмісту Літію наведено на рис. 2, а кристалографічні характеристики знайдених фаз – в табл. 2.

Потрібно зазначити, що фазові рівноваги у системах складу R–Li–Sn практично не вивчали. Перші повідомлення про побудову ізотермічних перерізів діаграм стану наведено в роботі [23]. У табл. 3 подано літературні дані про потрійні системи PЗМ–Li–Sn та кількість сполук, які в них утворюються.

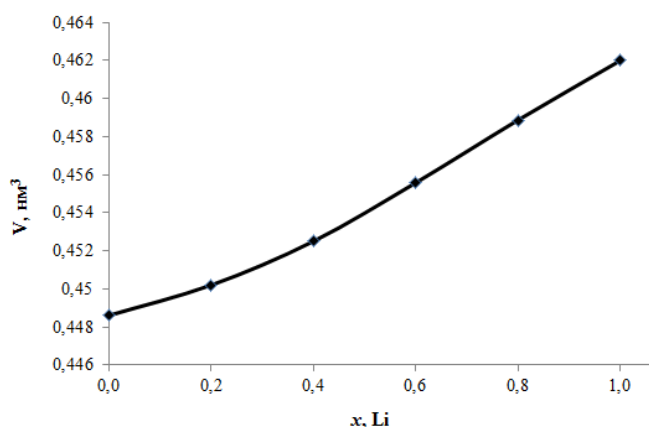


Рис. 2. Зміна об'єму елементарної комірки зі збільшенням вмісту Літію у твердому розчині Tb₅Li_xSn₃ (0 ≤ x ≤ 1,0)

Fig. 2. Unit cell volume change with increase of lithium content in a solid solution Tb₅Li_xSn₃ (0 ≤ x ≤ 1,0)

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики сполук системи Tb–Li–Sn

Table 2

Crystallographic data of ternary compounds of the Tb–Li–Sn system

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Література
				a	b	c	
Tb ₅ LiSn ₃	Hf ₅ CuSn ₃	hP18	P6 ₃ /mcm	0,9012(1)	–	0,6574(1)	24
TbLiSn ₂	CeNiSi ₂	oS16	Cmcm	0,4301	1,803	0,4401	1
TbLiSn	YLiSn	hP24	P6 ₃ mc	0,9308(1)	–	0,7356(1)	*
Tb ₄ LiSn ₄	*

Примітки. Література – літературні дані; * – результати нашого дослідження.

Таблиця 3

Характеристика потрійних систем складу РЗМ–Li–Sn

Table 3

Characterization of ternary systems in R–Li–Sn composition

Система	Наявність ізотермічного перерізу, температура відпалу	Кількість сполук	Література
Y–Li–Sn	+, 400 °C	4	22, 23
La–Li–Sn	–	2	1, 23
Ce–Li–Sn	+, 400 °C	5	1, 2, 3, 23
Pr–Li–Sn	–	2	1, 3
Nd–Li–Sn	–	1	1
Sm–Li–Sn	–	2	1, 2, 3
Eu–Li–Sn	+, 400 °C	6	3, 4, 23,
Gd–Li–Sn	–	2	1, 23
Tb–Li–Sn	+, 400 °C	4	1, 23
Dy–Li–Sn	–	1	1
Ho–Li–Sn	–	1	1
Er–Li–Sn	–	1	1
Tm–Li–Sn	–	1	1
Yb–Li–Sn	–	–	–
Lu–Li–Sn	–	1	1

За характером взаємодії досліджувана система Tb–Li–Sn є подібною до раніше вивчених систем із Силіцієм. Вони характеризуються утворенням невеликої кількості потрійних сполук (максимум – 6) й областями незмішування з бінарних систем РЗМ–Li. Усі 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 системах складу R–Li–Sn простежується утворення твердих розчинів включення на основі фаз R_5Sn_3 . Під час дослідження систем Y–Li–Sn, Ce–Li–Sn та Eu–Li–Sn [23] визначено існування твердих розчинів таких складів: $Y_5Li_xSn_3$ ($x=0-1,0$), $Ce_5Li_xSn_3$ ($x = 0-0,5$) та $Eu_5Li_xSn_3$ ($x = 0-0,6$).

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 або Ni). Зокрема, в [23] досліджено утворення обмежених твердих розчинів складів $TmLi_{1-x}Co_xSn_2$, $LaLi_{1-x}Ni_xSn_2$, $TbLi_{1-x}Ni_xSn_2$, $DyLi_{1-x}Ni_xSn_2$, $HoLi_{1-x}Ni_xSn_2$, $ErLi_{1-x}Ni_xSn_2$ та $TmLi_{1-x}Ni_xSn_2$.

1. Pavlyuk V. V., Bodak O. I., Pecharskii V. K., Skolozdra R. V., Gladyshevskii E. I. New ternary stannides of rare-earth metals and lithium // *Inorg. Mater.* 1989. Vol. 25. P. 962–965 (in Russian).
2. Makongo J. P. A., Suen N. T., Guo S., Saha S., Greene R., Bobev S. The $RELi_xSn_2$ ($RE=La-Nd, Sm, \text{ and } Gd; 0 \leq x < 1$) series revisited. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic susceptibilities // *J. Solid State Chem.* 2014. Vol. 211. P. 95–105.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.12.010>

3. *Todorov I. S., Sevov S. C.* In search of cyclohexane-like Sn_6^{12-} : Synthesis of $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{Sn}_7$ (Ln= Ce, Pr, Sm, Eu) with an open-chain heptane-like Sn_7^{16-} instead // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 4044–4048. DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.200731017>
4. *Todorov I. S., Sevov S. C.* Heavy-Metal Aromatic and Conjugated Species: Rings, Oligomers, and Chains of Tin in $\text{Li}_{9-x}\text{EuSn}_{6+x}$, $\text{Li}_{9-x}\text{CaSn}_{6+x}$, $\text{Li}_5\text{Ca}_7\text{Sn}_{11}$, $\text{Li}_6\text{Eu}_5\text{Sn}_9$, $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3$, and $\text{LiMgSr}_2\text{Sn}_3$ // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44. P. 5361–5369. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic050803t>
5. *Eremenko V. N., Bulanova M. V., Martsenyuk P. S.* State diagram of the terbium-tin system // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR (Ser. B)*. 1990. P. 35–37 (in Ukrainian).
6. *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. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1990.193.14.317>
8. *Müller W., Schäfer H.* Die Kristallstruktur der Phase LiSn // *Z. Naturforsch. B.* 1973. Bd. 28. S. 246–248. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1973-5-604>
9. *Frank U., Müller W., Schäfer H.* Die Struktur der Phase Li_5Sn_2 // *Z. Naturforsch. B.* 1975. Bd. 30. S. 1–5. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1975-1-202>
10. *Frank U., Müller W., Schäfer H.* Die Kristallstruktur der Phase Li_7Sn_2 // *Z. Naturforsch. B.* 1975. Bd. 30. S. 6–9. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1975-1-203>
11. *Müller W.* Darstellung und Struktur der Phase Li_7Sn_3 // *Z. Naturforsch. B.* 1974. Bd. 29. S. 304–307. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1974-5-602>
12. *Lupu C., Mao J. G., Rabalais J. W., Guloy A. M., Richardson J. W.* X-ray and Neutron Diffraction Studies on “ $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ ” // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42. P. 3765–3771. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic026235o>
13. *Frank U., Müller W.* Darstellung und Struktur der Phase $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und die strukturelle Verwandtschaft der Phasen in den Systemen Li–Sn und Li–Pb // *Z. Naturforsch. B.* 1975. Bd. 30. S. 316–322. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1975-5-605>
14. *Hansen D. A., Chang L. J.* Crystal Structure of Li_2Sn_5 // *Acta Crystallogr. B.* 1969. Vol. 25. No. 11. P. 2392–2395. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740869005760>
15. *Palenzona A., Merlo F., Bonino G. B.* Sui composti di formula M_5X_3 formati dalle terre rare con lo Sn // *Atti Accad. Naz. Lincei (Cl. Sci. Fis.) Mat. Nat., Rend.* 1966. Vol. 60. P. 617–622.
16. *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. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90859-L](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90859-L)
17. *Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Chumak I.* Tb_3Sn_7 : polymorphism and crystal structure of high-temperature modification // *Acta Cryst. B.* 2013. Vol. 69. P. 527–533. DOI: <https://doi.org/10.1107/S205251921302437>
18. *Schwarzenbach D.* Program LATCON: refine lattice parameters. Lausanne : University of Lausanne, 1966.
19. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
20. *Akselrud L. G., Grin Yu. N.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Fppl Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
21. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FullProf. Commission on Powder Diffraction // *IUCr Newsletter.* 2001. Vol. 26. P. 12–19.
22. *Steinberg G., Schuster H. U.* YLiSn – eine ternäre Verbindung mit verzerrtem Li–Sn–Wurtzitgerüst // *Z. Naturforsch.* 1979. Bd. 34B. S. 1237–1239. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1979-0826>

23. *Stetskiv A. O.* Structural chemistry of silicides, germanides and stannides of alkali and rare earth metals. – Thesis for the degree of Doctor of Chemical Science. Lviv, 2017. 35 p. (in Ukrainian).
24. *Stetskiv A., Tarasiuk I., Myszal R., Pavlyuk V.* Pentaterybium lithium tristannide Tb_5LiSn_3 // *Acta Crystallogr.* 2011. E67. P. i61. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600536811041328>
25. *Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F.* Phasen mit oktaedrischen Bauelementen des Übergangsmetalls // *Monatsh. Chem.* 1965. B 96. S. 232–241. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00912313>

ISOTHERMAL SECTION OF THE PHASE DIAGRAM OF THE Tb–Li–Sn SYSTEM AT 400 °C

A. Stetskiv^{1*}, I. Stetskiv², V. Pavlyuk²

¹*Ivano-Frankivsk National Medical University,
Halytska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine
e-mail: andrijstetskiv69@gmail.com;*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The isothermal cross-section of phase diagram of Tb–Li–Sn system based on X-ray phase and local X-ray spectral analyses has been constructed at the temperature of 400 °C in the range 30–100 at. % Sn. 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 have been conducted using LATCON and POWDER CELL-2.3 software. Calculations to refine the structure of samples have been carried out with CSD and 98 FullProf.

Two new ternary compounds have been synthesized for the first time: TbLiSn (structural type YLiSn, Pearson symbol *hP24*, space group *P6₃mc*, *a* = 0.9308(1), *c* = 0.7356(1) nm) and $\sim Tb_4LiSn_4$ (unknown structure). Existence of TbLiSn₂ ternary compound (structural type CeNiSi₂) and thirteen binary phases has been confirmed.

Existence of the limited inclusion type solid solution based on Tb₅Sn₃ binary compound Tb₅Li_xSn₃ ($0 \leq x \leq 1.0$) has been detected. Ultimate composition of this solid solution is Tb₅LiSn₃ (structural type Hf₅CuSn₃, Pearson symbol *hP18*, space group *P6₃/mcm*, *a* = 0.9012(1), *c* = 0.6574(1) nm). All these compounds have been refined using powder X-ray diffraction data (diffractometers DRON-2.0M (Fe *K α* -radiation), STOE STADI P (Cu *K α* -radiation) and URD-6 (Cu *K α* -radiation)).

Existence of TbLiSn₂ ternary compound (structural type CeNiSi₂) and binary phases Tb₅Sn₃, Tb₅Sn₄, Tb₁₁Sn₁₀, TbSn₂, Tb₃Sn₇, TbSn_{2.7}, Li₁₇Sn₄, Li₇Sn₂, Li₁₃Sn₅, Li₅Sn₂, Li₇Sn₃, LiSn and Li₂Sn₅ has been confirmed. The characteristics of phase interactions in Tb–Li–Sn as well as related systems with rare-earth metals, Lithium and Tin have been analyzed.

Keywords: Terbium, Lithium, Tin, ternary system, phase equilibria, synthesis, intermetallic compounds, crystal structure, solid solution.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017

Прийнята до друку 11.04.2018