

УДК 546.3-34'56'87

СИСТЕМА Li–Cu–Bi

Г. Дмитрів¹, М. Созанський², В. Павлюк¹, І. Тарасюк¹, Г. Еренберг³

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

² Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

³ Інститут технологій, м. Карлсруе
пл. Германа-фон-Гельмгольца, 1, 76344 Еггенштайн-Леопольдсхафен, Німеччина

Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів досліджено взаємодію компонентів у системі Li–Cu–Bi та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи при 200 °С. За температури відпалу в системі Li–Bi підтверджено існування бінарних сполук Li₃Bi і LiBi. Для сполуки Li₃Bi уточнено структуру кубічної модифікації та виявлено існування гексагональної модифікації. Кубічна модифікація цієї сполуки утворює твердий розчин заміщення атомів літію на купрум (Li_{1-x}Cu_x)₃Bi, де $x = 0-0,09$. Виявлено існування нової бінарної сполуки Li₂Bi, для якої рентгеноструктурний аналіз дав змогу визначити структурний тип Mg₂Ga, просторову групу *P-62c*, параметри комірки: $a = 8,061(1) \text{ \AA}$, $c = 6,822(1) \text{ \AA}$.

Ключові слова: Літій, кристалічна структура, потрійна система, твердий розчин, фазові рівноваги.

Систему Li–Cu–Bi раніше не досліджували, однак для потрійних систем Li–Cu–X (де $X = \text{N, P, As, Sb}$) вивчено низку сплавів [1–4]. Ізотермічні перерізи в повному концентраційному інтервалі побудовані лише для двох систем: Li–Cu–P, Li–Cu–As. Усі сполуки, які утворюються в цих системах, окрім LiCuAs, мають вузькі області гомогенності, розчинності третього компонента в бінарних сполуках не спостерігають.

Для виготовлення сплавів використовували метали такої чистоти: Li – 0,982, Cu – 0,98, Ga – 0,999 масової частки основного компонента. Зразки із вмістом літію до 40 ат. % виготовляли сплавленням шихти, яка складалася з наважок чистих компонентів (точність зважування – до 0,01 г), в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан) під тиском $\sim 1,1 \cdot 10^3$ Па. Зразки з вмістом літію понад 40 ат. % виготовляли у запаяних танталових тиглях в атмосфері аргону за температури 1 100 °С. Масу сплавів контролювали, порівнюючи масу шихти з масою сплаву. Якщо втрати у процесі плавлення становили менше 0,05 мас. частки сплаву, то склад зразка приймали таким, що дорівнює складу шихти. Сплави, виготовлені методом електродугового плавлення, зберігали під шаром індиферентної олії, попередньо очищеної та зневодненої, а сплави, виготовлені в танталових тиглях, – у герметично закритих контейнерах в атмосфері аргону.

Гомогенізувальний відпал проводили за температури 200 °С протягом одного місяця. Сплави поміщали в танталові контейнери, запаювали у кварцові ампули з попереднім відкачуванням повітря. Відпалювали у муфельній електропечі МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю до 1 °С. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Кристалічну структуру уточнювали методом порошку за дифрактограмами, одержаними у кроковому режимі знімання. Експериментальні дифрактограми опримували на автоматичних дифрактометрах STOE STADI P та ДРОН-2М (MoK α - та FeK α -випромінювання, відповідно). Уточнення координат атомів, коефіцієнтів заповнення правильних систем точок, ізотропних температурних поправок виконували з застосуванням програми FullProf [5], використовуючи метод розрахунку Рітвельда [6].

У системі Li–Cu–Bi виготовлено 15 сплавів методом електродугового плавлення та тигельного плавлення. На підставі їхнього дослідження побудовано фазові рівноваги (рис. 1).

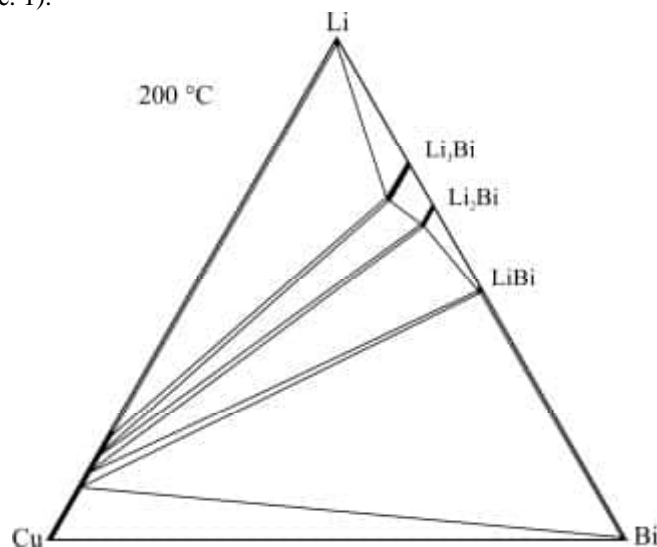


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li–Cu–Bi при 200 °С.

Унаслідок фазового аналізу сплавів системи Li–Cu–Bi підтверджено існування двох бінарних сполук: Li₃Bi (кубічна модифікація, структурний тип (СТ) BiF₃, символ Пірсона (СП) *cF16*, просторова група (ПГ) *Fm-3m*, $a = 6,7063(5) \text{ \AA}$) та LiBi (СТ CuAu, СП *tP2*, ПГ *P4/mmm*, $a = 3,3570(1) \text{ \AA}$, $c = 4,2383(2) \text{ \AA}$) та виявлено існування двох нових фаз: твердого розчину купруму в бінарній сполуці Li₂Bi, ізоструктурній до Li₂Sb (СТ Mg₂Ga) [7], та гексагональної модифікації бінарної сполуки Li₃Bi, ізоструктурної до Li₃Sb (СТ – Na₃As) [8]. Автори [9] отримували сполуку Li₂Bi (СТ Mg₂In, ПГ – *P-62m*, $a = 8,054 \text{ \AA}$, $c = 3,427 \text{ \AA}$) в метастабільному стані у вигляді тонкої плівки з компонентів вакуумним випаровуванням, однак автори [10] бінарної сполуки Li₂Bi не підтвердили.

Кристалічну структуру граничного складу розчину купруму в бінарній сполуці Li_2Bi , $\text{Li}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Bi}$, уточнено методом порошку за дифрактограмою, отриманою зі сплаву складу $\text{Li}_{50}\text{Cu}_{10}\text{Bi}_{40}$ на дифрактометрі STOE STADI P (МоК $_{\alpha}$ -випромінювання, $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$, крок сканування – $0,01^{\circ}$, час сканування в одній точці – 10 с). Кристалічна структура твердого розчину є ізоструктурною до Li_2Sb [7], тому структуру Li_2Sb взято як модель для уточнення структури $\text{Li}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Bi}$ методом Рітвельда. Остаточну структуру фази уточнено до $R_{\text{Bragg}} = 10,84\%$, $R_F = 8,02\%$ для $\text{Li}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Bi}$ (СТ Mg_2Ga , ПГ $P-62c$, СП $hP18$, $a = 8,061(1) \text{ \AA}$, $c = 6,822(1) \text{ \AA}$). Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразка складу $\text{Li}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Bi}_{10}$ показані на рис. 2. Можливо, унаслідок неповної гомогенізації в сплаві складу $\text{Li}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Bi}_{10}$, окрім фаз $\text{Li}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Bi}$, LiBi , Cu , є лінії четвертої фази: кубічної модифікації Li_3Bi .

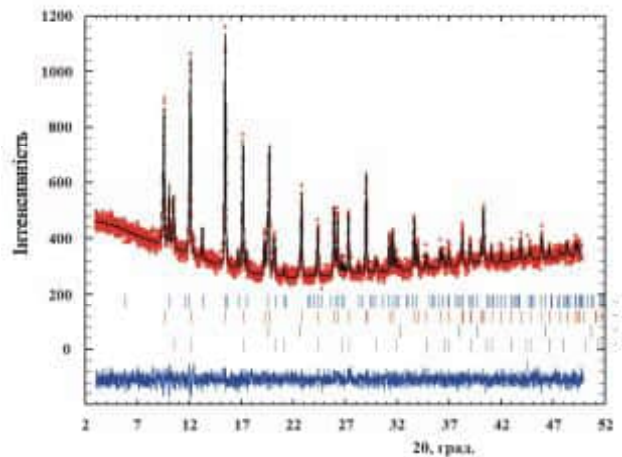


Рис. 2. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразка складу $\text{Li}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Bi}_{10}$.

Фази: 1 – $\text{Li}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Bi}$; 2 – LiBi ; 3 – Cu ;

4 – кубічна модифікація Li_3Bi (унаслідок неповної гомогенізації в сплаві є лінії цієї фази).

Згідно з літературними даними, існує одна модифікація сполуки Li_3Bi : кубічна $\alpha\text{-Li}_3\text{Bi}$ (СТ Bi_3F , ПГ $Fm-3m$) [12]. На дифрактограмі сплаву складу $\text{Li}_{70}\text{Cu}_5\text{Bi}_{25}$, крім піків основної фази, кубічної модифікації сполуки Li_3Bi , були піки, які ідентифікували як гексагональну модифікацію цієї сполуки ($\beta\text{-Li}_3\text{Bi}$), як модель використано високотемпературну гексагональну модифікацію сполуки Li_3Sb [8]. Це можна пояснити тим, що, можливо, атоми Купруму стабілізують гексагональну модифікацію Li_3Bi . Під час аналізування сплаву складу $\text{Li}_{75}\text{Bi}_{25}$ ідентифікували лише кубічну фазу Li_3Bi , а в разі повторного виготовлення сплаву складу $\text{Li}_{70}\text{Cu}_5\text{Bi}_{25}$ піки гексагональної модифікації Li_3Bi знову були, що підтверджує вплив Cu на формування цієї фази.

Уточнення кристалічної структури сполуки $\beta\text{-Li}_3\text{Bi}$ виконано методом Рітвельда (СТ Na_3As , ПГ $R6_3/mmc$, СП $hP8$, $a = 4,7812(3) \text{ \AA}$, $c = 8,4853(9) \text{ \AA}$). Уточнена дифрактограма сполуки показана на рис. 3.

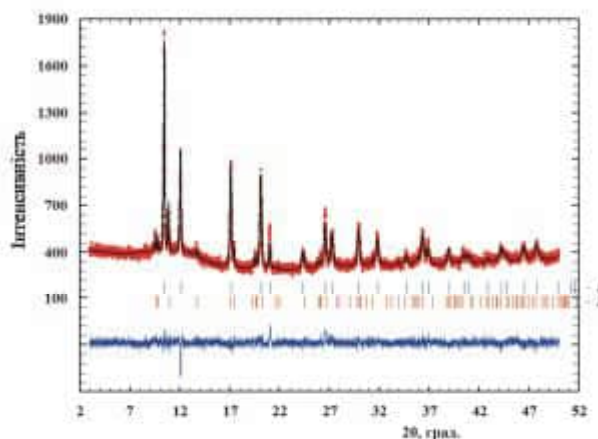


Рис. 3. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразка складу $\text{Li}_{70}\text{Cu}_5\text{Bi}_{25}$.

Фази: 1 – кубічна модифікація Li_3Bi ; 2 – гексагональна модифікація Li_3Bi .

Фазовий перехід від кубічної до гексагональної структури сполуки Li_3Bi аналогічний фазовому переходу Li_3Sb [8]. Температура фазового переходу потребує додаткового вивчення.

У системі Li-Cu-Bi за температури $200\text{ }^\circ\text{C}$ виявлено існування твердого розчину на основі кубічної бінарної Li_3Bi ($\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x$) $_3\text{Bi}$, де $x = 0-0,09$ (СТ Bi_3F , ПГ $Fm-3m$). Остаточну структуру фази уточнено до $R_{\text{Bragg}} = 7,25\%$, $R_F = 4,56\%$. За допомогою рентгенівського аналізу методом порошку зафіксовано зменшення параметрів комірки: $a = 6,7080-6,7021(2)\text{ \AA}$. Твердий розчин утворюється заміщенням атомів Літію на Купрум. Теоретичний, експериментальний та різницю між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразка складу $\text{Li}_{64}\text{Cu}_9\text{Bi}_{27}$ зображено на рис. 4.

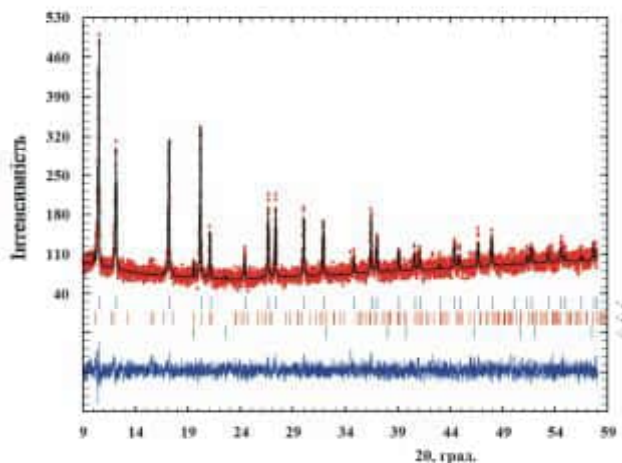


Рис. 4. Теоретичний, експериментальний та різниця між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми зразка складу $\text{Li}_{64}\text{Cu}_9\text{Bi}_{27}$.

Фази: 1 – твердий розчин на основі кубічної модифікації Li_3Bi , наявна незначна кількість таких фаз; 2 – Li_2Bi ; 3 – Cu .

Якщо порівняти характер взаємодії компонентів у системі Li–Cu–Bi з системами Li–Cu–P та Li–Cu–As [2, 3], то можна виявити дві кардинальні відмінності: у системі Li–Cu–Bi не утворюються тернарні сполуки за температури відпалу 200 °С, а в бінарних сполуках Li₃Bi та Li₂Bi простежується розчинність купруму. Різницю в характері взаємодії компонентів у системі Li–Cu–Bi порівняно з системами Li–Cu–P та Li–Cu–As можна пояснити значною відмінністю радіуса атома Bi порівняно з радіусами атомів P та As.

1. *Sachsze W., Juza R.* Über Mischkristalle der Zusammensetzung (Li,Cu)₃N, (Li,Ni)₃N und (Li,Cu)₃N // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1949. Bd. 259. S. 278–290.
2. *Schlenger H., Jacobs H., Juza R.* Ternäre Phasen des Lithiums mit Kupfer und Phosphor // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1971. Bd. 385. S. 177–201.
3. *Benda K., Juza R.* Über ternäre Phasen im System Lithium–Kupfer–Arsen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969. Bd. 371. S. 172–192.
4. *Pauly H., Weiss A., Witte H.* The Crystal Structure of the Ternary Intermetallic Phases Li₂EX (E = Cu, Ag, Au; X = Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi) // *Z. Metallkd.* 1968. Vol. 59. P. 47–58.
5. *Rodriguez-Carvajal J.* Program FullProf. 2k (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).
6. *Rietveld H.M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. Appl. Cryst.* 1969. Vol. 2. P. 65–71.
7. *Müller W.* Darstellung und Struktur der Phase Li₂Sb // *Z. Naturforsch. B.* 1977. Vol. 32. P. 357–359.
8. *Галапац Н., Тарасюк І., Дмитрів Г., Павлюк В.* Поліморфізм бінарної сполуки Li₃Sb // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2012. Вип. 53. С. 133–139.
9. *Masahiko H., Katsuki M., Tetsuichi K.* Thin film formation of Li-Bi alloy and indentification of a new intermetallic compound // *Mat. Res. Bull.* 1988. Vol. 23. P. 1739–1746.
10. *Yajun L., Zhitao K., Jiang W.* Thermodynamic basis and related phase equilibria for Bi–Li and Bi–Na binary systems // *Thermochimica Acta.* 2013. Vol. 558. P. 53–60.
11. *Созанський М., Дмитрів Г., Павлюк В.* Система Li–Cu–Bi при 200 °С // *Львівські хімічні читання – 2013.* Львів, 2013. Н57.
12. *Foster M. S., Wood S. E., Croothamel C.E.* Thermodynamics of Binary Alloys The Lithium-Bismuth System // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3. P. 1428–1431.

Li–Cu–Bi SYSTEM

G. Dmytriv¹, M. Sozanskyi², V. Pavlyuk¹, I. Tarasiuk¹, H Ehrenberg³

¹ *Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

² *Lviv Polytechnic National University,
Stepan Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

³ *Karlsruhe Institute of Technology
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1 D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen*

By means of X-ray phase and X-ray structure analysis the interaction between components has been studied in the Li–Cu–Bi system. The isothermal section of the phase diagram has been built at 200 °C.

Existence of such binary compounds as Li₃Bi and LiBi has been confirmed in the Li–Bi system at the temperature of the annealing.

Existence of cubic modification for the compound Li₃Bi has been confirmed. Cubic modification of this binary compound has formed solid solution by substitution of lithium atoms by copper (Li_{1-x}Cu_x)₃Bi, where $x = 0–0,09$. Also for this Li₃Bi compound hexagonal modification has been established.

New binary compound has been found Li₂Bi. Crystal structure of this compound was established by X-ray structure analysis: structure type Mg₂In, space group *P-62m*, cell parameters $a = 8.0586(6)$ Å, $c = 3.4133(4)$ Å.

Key words: Lithium, crystal structure, ternary system, solid solution, phase equilibria.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014