

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТЕСК)

8

МОСКВА · 1983

УДК 541.123.2

ЛАЗАРЕВ В. В., ПЕРЕШ Е. Ю., СТАРОСТА В. И.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $Tl_2S(Se) - SiS_2(Se_2)$

По данным дифференциального термического и рентгенофазового анализов построены диаграммы состояния систем Tl_2S-SiS_2 и $Tl_2Se-SiSe_2$. Отмечено образование в исследованных системах конгруэнтно плавящихся соединений Tl_4SiS_4 , Tl_2SiS_3 , $Tl_2Si_2S_5$, Tl_4SiSe_4 и Tl_2SiSe_3 . Ветви кристаллизации системы Tl_2S-SiS_2 пересекаются в точках: 25 мол. % SiS_2 (648 K), 40 мол. % SiS_2 (680 K), 53 мол. % SiS_2 (823 K), 75 мол. % SiS_2 (880 K), а системы $Tl_2Se-SiSe_2$ — 25 мол. % $SiSe_2$ (615 K), 40 мол. % $SiSe_2$ (647 K). Ввиду гигроскопичности сплавов система $Tl_2Se-SiSe_2$ изучена в интервале концентраций 0–52,5 мол. % $SiSe_2$.

Диаграмма состояния системы $Tl_2S - GeS_2$ описана в работе [1]. Показано наличие трех промежуточных фаз: Tl_4GeS_4 , Tl_2GeS_3 , плавящихся при 688 и 770 K и $Tl_2Ge_2S_5$ — образующейся по перитектической реакции при 853 K. В работе [2] представлена диаграмма состояния системы $Tl_2Se - GeSe_2$, которая содержит три соединения: Tl_4GeSe_4 ($T_{пл}=655$ K) и Tl_2GeSe_3 , $Tl_2Ge_2Se_5$, с температурами перитектических превращений 714 и 775 K соответственно. Сведения о фазовых равновесиях в системах $Tl_2S(Se) - SiS_2(Se_2)$ в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — исследование характера химического взаимодействия в системах $Tl_2S(Se) - SiS_2(Se_2)$ методами дифференциального термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов.

В качестве исходных материалов для синтеза бинарных соединений Tl_2S и Tl_2Se и тройных сплавов использовали элементарные компоненты высокой степени чистоты (содержание основного компонента не менее 99,999%). Все сплавы получали прямым одностепенным методом в откачанных до $2 \cdot 10^{-3}$ торр кварцевых ампулах. По данным дифференциального термического анализа (ДТА) температуры плавления Tl_2S , Tl_2Se 723 и 665 K, что хорошо согласуется с литературными данными [3, 4]. Температуру отжига подбирали по предварительным данным ДТА. Ступенчатый отжиг продолжительностью 980 ч проводили при температурах ниже эвтектических горизонталей на 50–70 K. Кривые нагревания и охлаждения снимали в откачанных сосудиках Степанова на приборе НТР-62 м с применением хромель-алюмелевой термопары. Количество исследуемых сплавов в сосудиках Степанова составляло $1 \cdot 10^{-3}$ кг.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на основе порошкограмм, снятых на установке УРС-55а на медном (никелевый фильтр) излучении. Микроструктуру исследовали на приборе МИМ-7, а микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,196 Н.

Система $Tl_2S - SiS_2$. Для исследования фазовых равновесий в системе $Tl_2S - SiS_2$ во всем интервале концентраций синтезировали и исследовали 22 сплава. На основе полученных данных построена диаграмма состояния системы $Tl_2S - SiS_2$, которая представлена на рис. 1. В этой системе обнаружено три соединения с конгруэнтным характером плавления: Tl_4SiS_4 (700 K), Tl_2SiS_3 (853 K) и $Tl_2Si_2S_5$ (925 K). Взаимодействие в частных системах $Tl_2S - Tl_4SiS_4$, $Tl_4SiS_4 - Tl_2SiS_3$, $Tl_2SiS_3 - Tl_2Si_2S_5$ и $Tl_2Si_2S_5 - SiS_2$ при температурах 648, 680, 823 и 880 K имеет эвтектический характер. Вет-

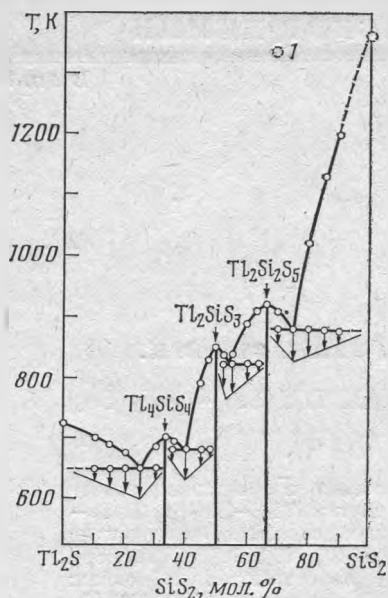


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма состояния системы Tl_2S-SiS_2 . 1 - $t_{пл}$ SiS_2 [5]

Рис. 2. Штрихдиаграмма некоторых сплавов системы Tl_2S-SiS_2 : 1 - Tl_2S ; 2 - 33,33; 3 - 50; 4 - 66,67 мол. % SiS_2 ; 5 - SiS_2 [6]

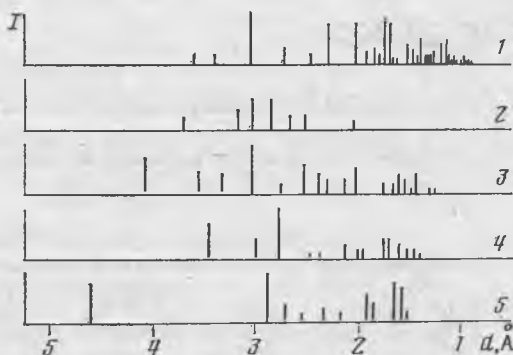


Рис. 2

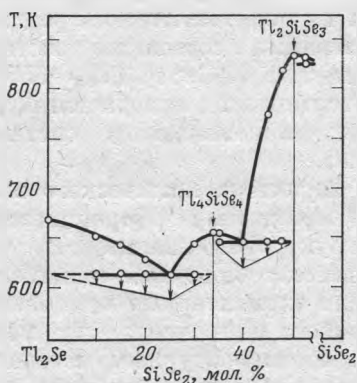


Рис. 3. Диаграмма состояния системы $Tl_2Se-SiSe_2$

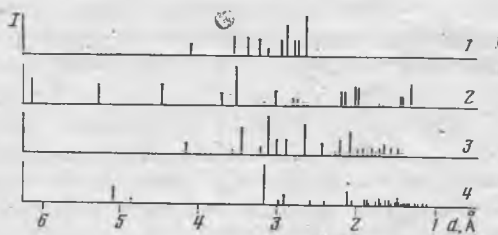


Рис. 4. Штрихдиаграмма некоторых сплавов системы $Tl_2Se-SiSe_2$: 1 - Tl_2Se ; 2 - 33,33; 3 - 50 мол. % $SiSe_2$; 4 - $SiSe_2$ [7]

ви кристаллизации бинарных компонентов и обнаруженных тройных соединений пересекаются в эвтектических точках — 25, 40, 53 и 75 мол. % SiS_2 . Область гомогенности упомянутых соединений находится в стадии исследования.

Результаты РФА (рис. 2), а также исследование микроструктуры подтвердили существование в системе Tl_2S-SiS_2 тройных соединений Tl_4SiS_4 , Tl_2SiS_3 , $Tl_2Si_2S_5$. Значения микротвердости обнаруженных промежуточных фаз одинаковы по всему полю образца и равны $617 \cdot 10^6$ (Tl_4SiS_4), $1058 \cdot 10^6$ (Tl_2SiS_3) и $794 \cdot 10^6$ н·м⁻² ($Tl_2Si_2S_5$).

Система $Tl_2Se-SiSe_2$. Сплавы системы $Tl_2Se-SiSe_2$, содержащие более 40–50 мол. % $SiSe_2$, заметно гидролизуют с выделением селеноводорода, поэтому синтезировано к настоящему времени только 13 сплавов в интервале концентраций 0–52,5 мол. % $SiSe_2$. По результатам ДТА построена диаграмма плавкости системы $Tl_2Se-SiSe_2$, которая приведена на рис. 3. В исследованном интервале концентраций она характеризуется наличием двух конгруэнтно плавящихся соединений: Tl_4SiSe_4 (657 K) и Tl_2SiSe_3

(833 K). Частные диаграммы состояния $Tl_2Se - Tl_4SiSe_4$ и $Tl_4SiSe_4 - Tl_2SiSe_3$ относятся к эвтектическому типу с координатами эвтектик 25 мол.% $SiSe_2$ (615 K) и 40 мол.% $SiSe_2$ (647 K) соответственно.

Результаты РФА (рис. 4) подтверждают в исследованном концентрационном интервале наличие соединений, обнаруженных методом ДТА.

Литература

1. Кулиев Н. А., Бабанлы М. Б. Ж. неорганические материалы, 1981, т. 17, № 3, с. 421.
2. Туркина Е. Ю., Кожина И. И., Орлова Г. М., Образцов А. А. Ж. неорганической химии, 1978, т. 23, № 2, с. 497.
3. Kabre S., Guittard M., Flahaut J. Compt. rend. Acad. sci., 1974, C278, N 16, p. 1043.
4. Morgant G., Legendre B., Maneglier-Lacordaire S., Soulean C. Ann. chim. France, 1981, t. 6, N 4, p. 319.
5. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972, с. 237.
6. Prewitt C. T., Young H. S. Science, 1965, t. 149, N 3683, p. 535.
7. Hillel R., Cueilleron J. Bull. chim. France, 1971, N 2, p. 396.

Ужгородский государственный университет
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию

28.VII.1982