

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

6

МОСКВА · 1984

УДК 546.541.12.017

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

ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ Tl_4Si_4 , Tl_2Si_3
И $Tl_2Si_2S_5$

Методами количественного дифференциального термического и микроструктурного анализов определены области гомогенности соединений Tl_4Si_4 , Tl_2Si_3 и $Tl_2Si_2S_5$, построены соответствующие фазовые диаграммы. Показано, что величина области гомогенности Tl_4Si_4 не превышает 4,7 мол.%, Tl_2Si_3 — 3,6 мол.%, а $Tl_2Si_2S_5$ — 4,1 мол.%. Для соединений Tl_4Si_4 и $Tl_2Si_2S_5$ максимум на фазовых диаграммах смещен по отношению к стехиометрическому составу на 0,2 и 0,4 мол.% SiS_2 в сторону более тугоплавкого компонента, а для Tl_2Si_3 — на 0,1 мол.% в сторону более легкоплавкого компонента.

Фазовые равновесия в системе $Tl_2S - SiS_2$ изучены нами ранее. Было установлено, что в системе образуются три конгруэнтно плавящихся соединения: Tl_4Si_4 , Tl_2Si_3 и $Tl_2Si_2S_5$ при 700, 853 и 925 К соответственно.

Цель настоящей работы — изучение области гомогенности перечисленных соединений методами количественного дифференциального термического (КДТА) и микроструктурного анализов.

Синтез сплавов в области соединения Tl_4Si_4 осуществляли сплавлением необходимых количеств Tl_2S , Tl_4Si_4 и Tl_2Si_3 , в области Tl_2Si_3 — тройных сульфидов Tl_4Si_4 , Tl_2Si_3 и $Tl_2Si_2S_5$, а в области $Tl_2Si_2S_5$ сплавы синтезировали исходя из Tl_2Si_3 , $Tl_2Si_2S_5$, элементного кремния и серы. Применение в качестве исходных компонентов образующихся в системе тройных соединений дает возможность значительно сократить время синтеза и гомогенизации сплавов, уменьшить температуру синтеза и исключить возможность взрыва ампул. Тройные соединения синтезировали из элементных компонентов (содержание основного вещества не менее 99,999%) прямым однотемпературным методом в откачанных до $2 \cdot 10^{-3}$ торр кварцевых ампулах.

Методика КДТА описана в [1]. Микроструктурный анализ проводили на микроскопе МИМ-7, измерение микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,196Н. Дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 на медном K_α -излучении (монохроматор LiF). Интенсивность рефлексов определяли по стобальной шкале.

Идентификацию двойных и тройных сульфидов проводили методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов. Значения межплоскостных расстояний бинарных и тройных сульфидов представлены в таблице.

В области соединения Tl_4Si_4 по разрезу $Tl_2S - SiS_2$ синтезировали и исследовали 22 сплава в интервале концентраций 29–37,2 мол.% SiS_2 . На основе данных исследования сплавов методом КДТА установлено (рис. 1), что максимальная точка (С) в области гомогенности соединения Tl_4Si_4 не соответствует стехиометрическому составу и смещена в сторону более высокоплавкого компонента на 0,2 мол.% SiS_2 . Температура плавления сплава, отвечающего этой точке, равна 706 К. Сплав стехиометрического состава (точка В) начинает плавиться при 700 К. Соотношение взаимодействующих компонентов в точке А, отвечает составу $(Tl_2S)_{0,691} \cdot (SiS_2)_{0,309}$, а в точке D — $(Tl_2S)_{0,644} (SiS_2)_{0,356}$. Микроструктурный анализ сплавов изотермического сечения при 423 К показал, что область гомогенности при этой температуре ограничена составами $(Tl_2S)_{0,674} (SiS_2)_{0,326}$ и

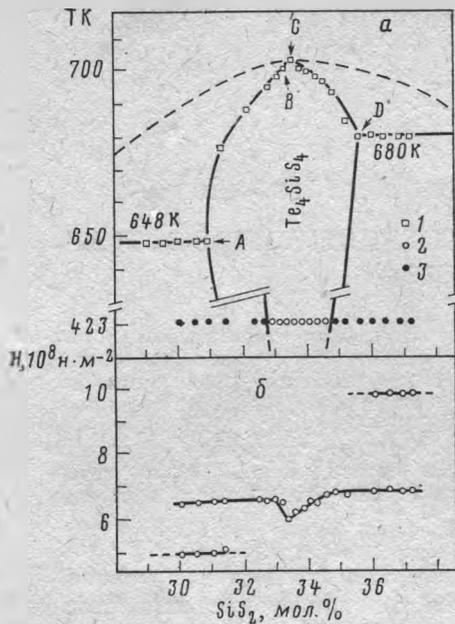


Рис. 1

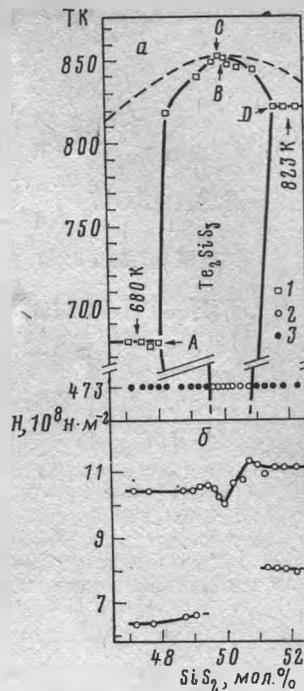


Рис. 2

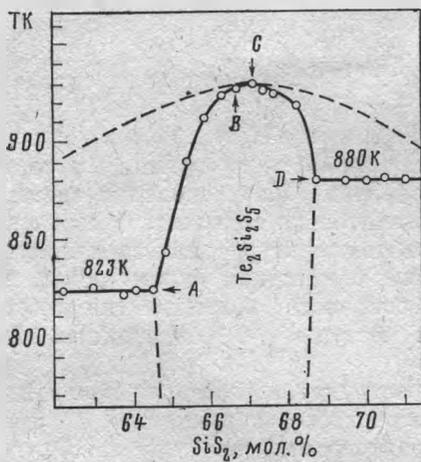


Рис. 3

Рис. 1. Область гомогенности соединения $Tl_4Si_5S_4$; *a* — 1 — результаты КДТА; 2, 3 — результаты микроструктурного анализа (2 — однофазные; 3 — двухфазные сплавы); *б* — микротвердость сплавов изотермического сечения (423 К)

Рис. 2. Область гомогенности соединения $Tl_2Si_3S_3$; *a* — 1 — результаты КДТА; 2, 3 — результаты микроструктурного анализа (2 — однофазные, 3 — двухфазные сплавы); *б* — микротвердость сплавов изотермического сечения (473 К)

Рис. 3. Область гомогенности соединения $Tl_2Si_2S_5$ по данным КДТА

$(Tl_2S)_{0,652}(SiS_2)_{0,348}$ (рис. 1, *a*). Характер изменения микротвердости этих сплавов представлен на рис. 1, *б*.

Для исследования области гомогенности $Tl_2Si_3S_3$ синтезировано и изучено более 20 сплавов в интервале концентраций 47,2–54 мол. % SiS_2 . По результатам КДТА построен участок диаграммы, который представлен на рис. 2. Максимальная точка (*C*) смещена по отношению к стехиометрическому составу в сторону более легкоплавкого компонента на 0,1 мол. %. Температура плавления этого сплава 853 К, а стехиометрического состава (точка *B*) — 853 К. Область гомогенности на основе $Tl_2Si_3S_3$ ограничена составами $(Tl_2S)_{0,519}(SiS_2)_{0,481}$ (точка *A*) и $(Tl_2S)_{0,483}(SiS_2)_{0,517}$ (точка *D*). Результаты исследования сплавов изотермического сечения при 473 К показывают, что область гомогенности сужается и ограничена составами $(Tl_2S)_{0,505}(SiS_2)_{0,495}$ и $(Tl_2S)_{0,49}(SiS_2)_{0,51}$.

В обоих случаях при повышении концентрации твердого раствора на основе рассмотренных соединений наблюдается увеличение значений микротвердости (рис. 1, *б*, рис. 2, *б*). По-видимому, это связано с искажения-

Значения межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов (отн. ед.) на дифрактограммах бинарных и тройных сульфидов

<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>
Tl ₂ S		3,49	70	2,91	15	2,44	20
6,0	3	3,34	20	2,83	10	2,36	25
4,4	1	3,16	100	2,75	10	2,11	50
3,50	3	3,08	45	2,56	10	2,01	25
3,44	5	3,03	50	2,49	15	1,982	30
3,04	100	2,83	40	2,36	15	1,739	25
2,71	2	2,74	30	2,21	5	1,687	15
2,29	10	2,66	50	2,11	20	SiS ₂ [2]	
2,02	10	2,57	30	2,03	25	4,61	75
1,972	1	2,53	60	2,01	15	2,88	100
1,913	2	2,05	30	1,794	5	2,71	40
1,829	1	1,889	25	1,756	15	2,55	20
1,788	2	1,861	20	Tl ₂ Si ₂ S ₅		2,34	30
1,749	10	1,781	20	7,3	35	2,17	20
1,683	3	1,746	20	6,2	25	1,92	60
Tl ₄ Si ₄		Tl ₂ Si ₃		4,2	100	1,85	40
9,3	50	5,7	5	4,0	40	1,69	80
9,1	45	4,4	5	3,65	70	1,65	5
6,2	20	4,0	20	3,41	90	1,61	70
3,99	25	3,49	15	2,96	50	1,53	15
3,85	15	3,32	100	2,77	65		
3,64	65	3,08	15	2,71	65		
3,56	55	3,01	30	2,58	30		

ми кристаллической решетки, возникающими при растворении. При этом, согласно [3], изменение прочности химической связи играет второстепенную роль.

Область гомогенности Tl₂Si₂S₅ исследована только методом КДТА, так как сплавы по разрезу Tl₂S — SiS₂ с увеличением содержания SiS₂ сильно гидролизуются. Для этого в области соединения в интервале концентраций 62,3—71,0 мол. % SiS₂ синтезировано около 20 сплавов, которые исследованы методом КДТА. На основе полученных данных построена фазовая диаграмма в области соединения Tl₂Si₂S₅ (рис. 3). Максимальная точка (С) на 0,4 мол. % смещена по отношению к стехиометрическому составу (точка В) в сторону SiS₂. При температурах эвтектических горизонталей область гомогенности находится в пределах следующих составов: (Tl₂S)_{0,355}(SiS₂)_{0,645} (точка А) и (Tl₂S)_{0,313}(SiS₂)_{0,687} (точка D).

Таким образом, на основе данных КДТА и микроструктурного анализа исследования сплавов в области соединений Tl₄Si₄, Tl₂Si₃ и Tl₂Si₂S₅ построены соответствующие фазовые диаграммы, определены области гомогенности перечисленных соединений. Показано, что величины области гомогенности при температурах эвтектических горизонталей равны: для Tl₄Si₄ — 4,7 мол. %, для Tl₂Si₃ — 3,6 мол. % и Tl₂Si₂S₅ — 4,1 мол. %, а при температурах изотермических сечений для соединений Tl₄Si₄ и Tl₂Si₃ сужаются до 2,2 и 1,5 мол. % соответственно.

Литература

1. Ворошилов Ю. В., Киш З. Э., Семрад Е. Е., Ткаченко В. И. Ж. неорганической химии, 1980, т. 25, № 10, с. 2611.
2. Prewitt C. T., Young H. S. Science, 1965, t. 149, N 3683, p. 535.
3. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969, 248 с.

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

Поступила в редакцию
30.VII.1983