

УДК 546.683+546.817+546.22+546.23+544.015.3

О.О.Масалович, М.Ю.Сабов, І.Є.Барчій, А.М.Соломон

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$

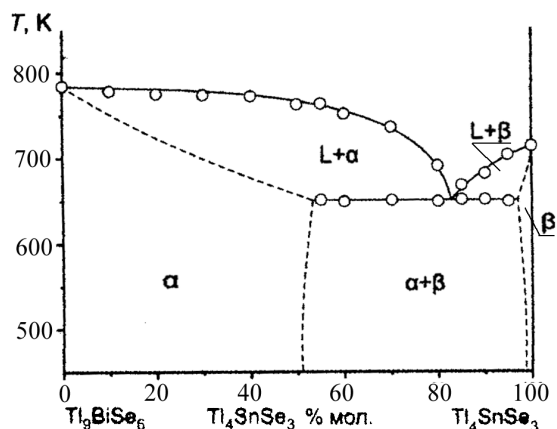
Методами диференційного термічного (ДТА), рентгенівського фазового (РФА) та мікроструктурного (МСА) аналізів досліджено фазові рівноваги в системі $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$. Побудовано діаграму стану квазібінарного перерізу $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$, а також проекцію поверхні ліквідусу, ізотермічний переріз при 600 К та об'ємну діаграму стану квазіпотрійної системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$. Встановлено координати нонваріантних точок та границі твердих розчинів.

ВСТУП. Система $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ реалізується в квазіпотрійній системі $Tl_2Se-Bi_2Se_3-SnSe$ і обмежена квазібінарними перерізами $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$, $Tl_2Se-Tl_4SnSe_3$ та $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ [1]. Сполуки Tl_2Se , Tl_9BiSe_6 , Tl_4SnSe_3 мають тетрагональну структуру і дуже близькі параметри елементарних комірок [2–4]. Тому закономірним є те, що діаграми стану систем $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ та $Tl_2Se-Tl_4SnSe_3$ відносяться до I типу за Розебомом, тобто характеризуються утворенням неперервних рядів твердих розчинів без екстремальних точок на кривих ліквідусу та солідусу [5–7]. Літературних даних щодо фазових рівноваг на перерізі $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ немає.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії на квазібінарному перерізі $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ було синтезовано 11 сплавів через 10 % мол. та додатково три сплави для уточнення координат нонваріантної точки та ширини граничних твердих розчинів. Синтез проводили прямим одотемпературним методом у вакуумованих до 0.133 Па кварцевих ампулах із попередньо синтезованих тернарних селенідів. Максимальна температура становила 850 К. Відпал здійснювали при температурі 600 К протягом 168 год, після чого сплави загартувували у льодяній воді.

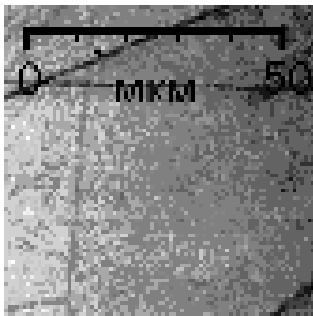
Отримані сплави досліджували методами диференційного термічного (використовували хромель-алюмелеву термопару, лінійність нагрівання підтримували за допомогою терморегулятора РИФ-101), рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-4, CuK_{α} -випромінювання, Ni-фільтр) та мікроструктурного аналізів (металографічний мікроскоп Ломо Метам Р-1, травильний розчин — 3 %

H_2O_2 та концентрована HCl у співвідношенні 2:1), за результатами побудували діаграму стану системи $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ (рис. 1).

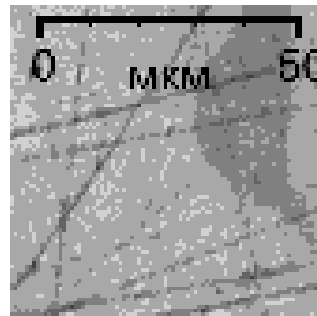
Рис. 1. Діаграма стану системи $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$.

Встановлено, що дана система відноситься до евтектичного типу (V тип за Розебомом). На перерізі утворюються граничні тверді розчини: α — на основі Tl_9BiSe_6 та β — на Tl_4SnSe_3 . Координати евтектичної точки (нонваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta$) становлять 83 % мол. Tl_4SnSe_3 , 650 К. Межі розчинності фаз при температурі відпалу, окрім РФА, визначали за даними мікроструктурного аналізу. Виявлено, що зразки з вмістом Tl_4SnSe_3 50 % мол. — однофазні, а 55 та 95 % мол. — двофазні (рис. 2). Таким чином, ширина граничних твердих розчинів на основі Tl_4SnSe_3 при температурі 600 К не перевищує 5, а на Tl_9BiSe_6 — 55 % мол.

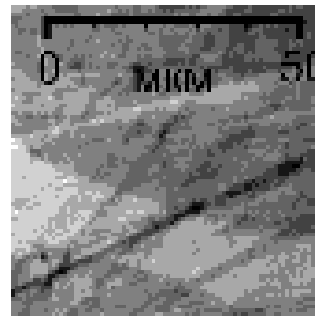
На основі літературних даних щодо температур фазових переходів на перерізах $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6(Tl_4SnSe_3)$, результатів досліджень системи $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ і термічного аналізу спла-



50 % мол. Tl_4SnSe_3



55 % мол. Tl_4SnSe_3



95 % мол. Tl_4SnSe_3

Рис. 2. Мікроструктура деяких зразків системи $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$.

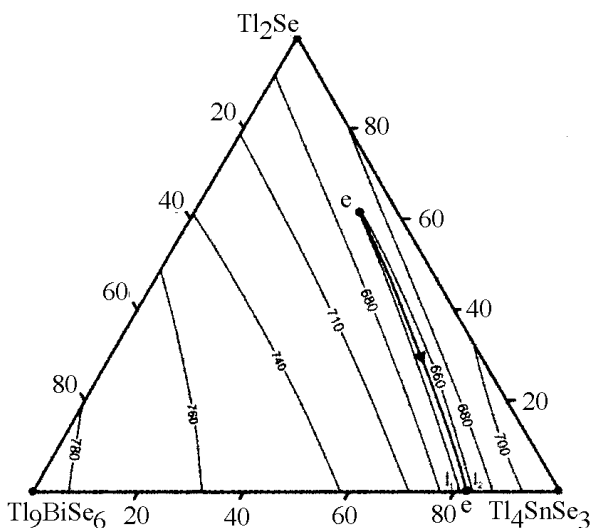


Рис. 3. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$.

вів відповідного складу всередині системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$, із залученням методу рухомих симплексних трикутників [8], була побудована проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник (рис. 3) та просторова діаграма системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ (рис. 4).

Квазіпотрійна система $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ характеризується евтектичним розривом розчинності на перерізі $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$. Поверхня ліквідусу складається з трьох поверхонь первинних виділень. Поверхня $l_1e_1e_1$ відповідає первинній кристалізації α -твердого розчину, $l_2e_1e_2$ — β -твердого розчину. Поверхні первинної кристалізації α (на основі Tl_9BiSe_6 та Tl_2Se) і β (на основі Tl_4SnSe_3 та Tl_2Se) граничних твердих розчинів перетинаються по евтектичній лінії e_1e — спільної кристалізації α - і

β -твердих розчинів (моноваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta$, координати нонваріантної точки e_1 : Tl_2Se — 61, Tl_4SnSe_3 — 32, Tl_9BiSe_6 — 7 % мол., 660 K). Склад обох твердих розчинів, які кристалізуються з розплаву e_1 , відповідає точці k (Tl_2Se — 65, Tl_4SnSe_3 — 28,

Tl_9BiSe_6 — 7 % мол., 660 K). За ізотермою $l_1e_1l_2$ поверхня ліквідусу відповідає неперервному ряду твердих розчинів і може бути представлена як поверхня початку кристалізації твердого розчину на основі α - та β -фаз. Об'єм спільного існування α - і β -твердих розчинів обмежується поверхнями $k_1ka_1a_2k_1$, $k_1kb_1b_2k_1$, ke_1ea_1k , ke_1eb_1k , $a_1eb_1b_2a_1$.

Дані про характер взаємодії на квазібінарних перерізах, фазовий аналіз додатково синтезованих потрійних зразків, що знаходяться на межах граничних твердих розчинів, дали змогу встановити фазові поля при температурі гомогенізуючого відпалу (600 K) (рис 5).

Ізотермічний переріз потрійної системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ складається з однофазного поля неперервних рядів твердих розчинів на основі α - та β -фаз і двофазної $\alpha + \beta$, що відмежова-

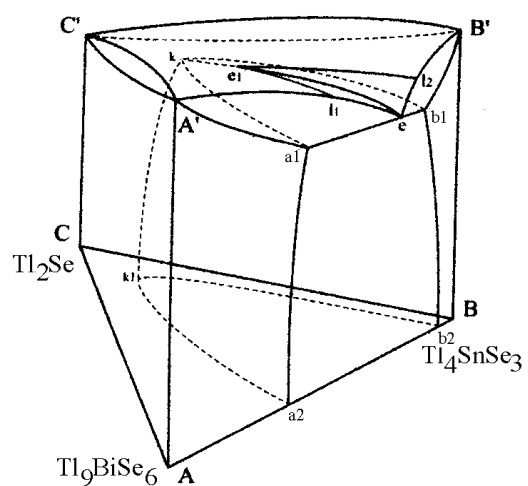


Рис. 4. Діаграма стану системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$.

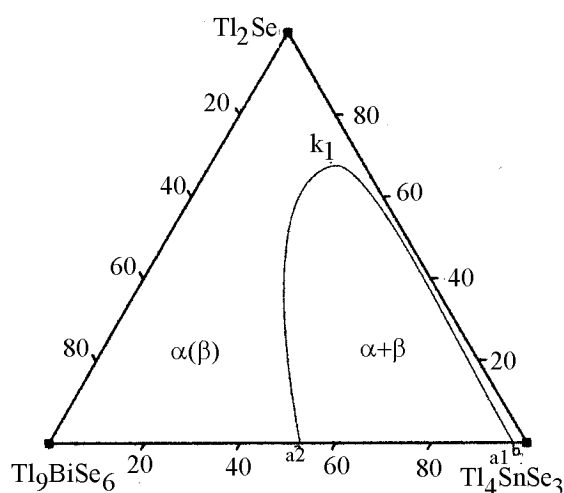


Рис. 5. Изотермичний переріз системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ (600 К).

ні лінією abk_1 (склад точки k_1 : Tl_2Se — 68, Tl_4SnSe_3 — 24, Tl_9BiSe_6 — 8 % мол.) при 600 К.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференциального термического (ДТА), рентгеновского фазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов исследованы фазовые равновесия в системе $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$. Построена диаграмма состояния квазибинарного разреза $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$, а также проекция поверхности ликвидуса, изотермическое сечение при температуре 600 К и объемная диаграмма состояния квазитройной системы $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$. Ус-

тановлены координаты невариантных точек и границы твердых растворов.

SUMMARY. Phase equilibria in the $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ system were studied by differential thermal analysis, X-ray powder diffraction, and microstructure analyses. Phase diagram of the $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ quasibinary section, projection of the liquidus surface, isothermal section at 600 K and the phase diagram of $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ quasiternary system were constructed. The coordinates of nonvariants points and solubility ranges of compounds were determined.

ЛІТЕРАТУРА

1. Масалович О.О., Рак Д.М., Сабов М.Ю. // Наук. вісн. Ужгород. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2011. -№ 26. -С. 13—15.
2. Stasova M.M., Vainshtein B.K. Kristallografiya. -1958. -3. -Р. 140—146.
3. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Куш З.З., Лада Л.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1988. -24, № 6. -С. 1479—1484.
4. Bradtmoeller S., Kremerr K., Boettcher P. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. -1994. -Р. 1073—1080.
5. Барчій І.С., Козьма А.А. // Укр. хім. журн. -2011. -77, № 7. -С. 32—37.
6. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. // Журн. неорган. химии. -2003. -48, № 12. -С. 2091—2096.
7. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.С., Переш Є.Ю. // Укр. хім. журн. -2009. -75, № 2. -С. 89—91.
8. Барчій І.С. // Там же. -2001. -67, № 11. -С. 18—23.

Ужгородський національний університет

Надійшла 17.03.2015