

KİMYA

UOT 546.72.815:546.681.22

FeS-PbGa₂S₄ və FeS-Pb₂Ga₂S₅ SİSTEMLƏRİNDƏ
FAZA TARAZLIĞININ TƏDQIQIÜ.A.HƏSƏNOVA, Ş.H.MƏMMƏDOV,
İ.B.BƏXTİYARLI, Ö.M.ƏLİYEV
AMEA-nın Kataliz və Qeyri-üzvi kimya institutu
azxim@mail.ru

DTA, PFA, MQA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodları ilə ilk dəfə olaraq FeS-PbGa₂S₄ və FeS-Pb₂Ga₂S₅ sistemlərində faza tarazlığı öyrənilmiş və onların T-x diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki üçlü sistem FeS-Ga₂S₃-PbS kvaziüçlü sistemin kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidir. PbGa₂S₄ və Pb₂Ga₂S₅ əsasında müvafiq olaraq 15mol.% və 20mol.% ortorombik quruluşlu bərk məhlulların əmələ gəldiyi təsdiqlənmişdir.

Açar sözlər: Sistem faza tarazlığı, dəyişən tərkibli faza, rentgenfaza analizi.

Məlumdur ki, FeS-Ga₂S₃-PbS kvaziüçlü sisteminin başlanğıc komponentləri perspektiv yarımkeçiricilər olub, kifayət qədər ətraflı öyrənilmişdir [1-5]. Fe-S sistemində FeS və FeS₂ ilə yanaşı, ümumi formulu Fe_{1-x}S olan bir sıra qeyri-stexiometrik fazalar əmələ gəlir [6]. FeS 1460K temperaturda konqruyent əriyir [1-3] və faza keçidləri müvafiq olaraq 558 və 411K olan iki aşağı temperaturlu modifikasiya ilə xarakterizə olunur. FeS heksaqonal sinqoniyada kristallaşır (a=3,460, c=5,681Å, f. qrupu P6₃/mmc-D_{6h}^Y) və NiAs quruluş tipinə aiddir [7-8].

PbGa₂S₄ üçlü birləşməsi [9] müəllifinə görə 1163K-də inkonqruyent, [10] müəllifinə görə və bizim apardığımız tədqiqat işlərinin [11,12] nəticələrinə görə isə 1203K-də parçalanmadan əriyir. PbGa₂S₄ ortorombik sinqoniyada kristallaşır (a=20,44, b=20,64, c=12,09Å, Z=32, f.q. Fddd) və EuGa₂S₄ quruluş tipinə aiddir. Pb₂Ga₂S₅ birləşməsi [9] işinə görə 1173K-də parçalanmaqla [10] işinə görə isə 1063K-də konqruyent əriyir. Pb₂Ga₂S₅ ortorombik quruluşda kristallaşır, elementar qəfəsin parametrləri a=12,38, b=11,90, c=11,03Å olub, fəza quruluşu Pbcu –dan ibarətdir.

Təqdim olunan işin məqsədi FeS-PbGa₂S₄(Pb₂Ga₂S₅) sistemlərində qarşılıqlı təsirin tədqiqi və alınan dəyişən tərkibli fazaların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsindən ibarətdir.

Təcrübi hissə

Tədqiqat işinin aparılması məqsədilə dördlü ərintilər başlanğıc sulfidlərdən (FeS , PbGa_2S_4 , $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$) istifadə etməklə hazırlanmışdır.

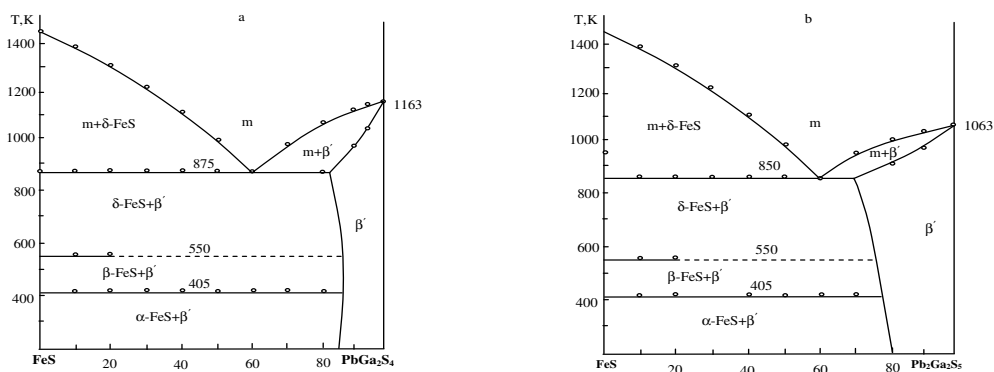
İlkin komponentlər 0,133Pa təzyiqa qədər havası çıxarılmış, kvars ampulada xüsusi təmiz elementlərdən (QL-000 markalı qallium, xüsusi təmiz kükürd, karbonilin parçalanmasından alınan 99.9% təmizlikli dəmir və 99.9% təmizlikli qurğuşun) sintez olunmuşdur.

Tərkibində dəmir monosulfidin miqdarı 70%-dən çox olan ərintilər soyudulma zamanı ampula istilik genişlənməsinə məruz qaldığına görə və ərintinin oksidləşmə ehtimalını nəzərə alıb, ikiqat divarlı ampulada sintez olunmuşdur. Sintez 7-8 saat müddətində aparılmış və maksimal temperatur 1400-1450K olmuşdur. Maye halda ərintilər vaxtaşırı mexaniki qarışdırılmışdır. Ərintilər maksimal temperaturda 40-45 dəq saxlanıldıqdan sonra 10K/saat sürətlə 750K-nə kimi soyudulmuş və bu rejimdə bir həftə homogenləşdirildikdən sonra temperatur 500K-nə endirilmiş və bu temperaturda 200 saat saxlanıldıqdan sonra yenidən 350K-nə endirilmiş və bu rejimdə daha 200 saat saxlanıldıqdan sonra tədqiq olunmuşdur.

Ərintilər diferensial termiki (NTR-73, xromel-alyümel termocütü, etalon közərdilmiş Al_2O_3), rentgenfaza (D2 Phaser, CuK_α -şüalanma, Ni-filtri) mikroquruluş (MİM-7 mikroskopu və mikrobərkiyin (PMT-3) ölçülməsi metodları ilə tədqiq olunmuşdur.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən qurulmuş FeS - PbGa_2S_4 və FeS - $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ sistemlərinin T-x diaqramları şəkil 1-də verilmişdir. Göründüyü kimi hər iki sistem FeS - Ga_2S_3 - PbS kvaziüçlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidirlər.



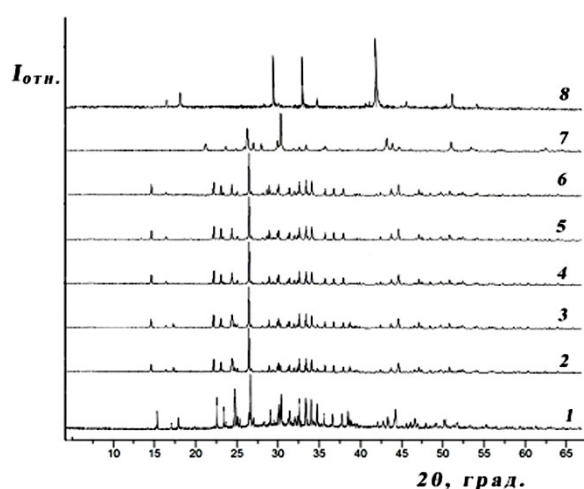
Şəkil 1. FeS - PbGa_2S_4 (a) və FeS - $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (b) sistemlərinin faza diaqramı

Sistemlərin likvidusu δ -FeS və PbGa_2S_4 ($\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$) əsasında β' bərk məhlulların ilkin kristallaşma əyrilərindən ibarət olub, evtektik nöqtədə kəsişirlər. Evtektik nöqtənin koordinatları aşağıdakı kimidir: 35 mol.% FeS və $T=875\text{K}$ ($\text{FeS-PbGa}_2\text{S}_4$ sistemi), 40 mol.% FeS və $T=850\text{K}$ ($\text{FeS-Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ sistemi)

Termiki analizin nəticələrinə görə 0-20 mol.% PbGa_2S_4 ($\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$) qatılıq intervalında ərintilərin termoqramlarında 4 istilik effekti, qalan ərintilərin termoqramlarında isə bütün qatılıq intervalında üç istilik effekti müşahidə olunur. Bütün istilik effektləri endotermik olub dönərdir. 405 və 550K temperaturda müşahidə olunan effektlər FeS-in faza keçidlərinə, 850-875-dəki effektlər sistemin evtektikasına, digər istilik effektləri isə sistemin likvidusuna uyğun gəlir.

α -FeS $\leftrightarrow\beta$ -FeS $\leftrightarrow\delta$ -FeS faza keçidləri müvafiq olaraq 405 və 550K-də baş verir və evtektoid tiplidirlər. (işdə FeS-in troilit modifikasiyasından istifadə olunmuşdur: heksaqonal, $a=5,965$, $c=11,757\text{Å}$).

Qeyd etmək lazımdır ki, β -FeS $\leftrightarrow\delta$ -FeS faza keçidi yalnız 0-20 mol.% PbGa_2S_4 ($\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$) qatılıq intervalında müşahidə olunur. Rentgenfaza və mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə PbGa_2S_4 və $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ əsasında müvafiq olaraq 15 və 20 mol/% dəyişən tərkibli faza (bərk məhlul) əmələ gəlir (şəkil 2). FeS əsasında hiss olunacaq dərəcədə bərk məhlul əmələ gəlməyə də, onun əsasında olan ərintilərin mikrobərkliyin artması, hər halda α -, β - və δ -FeS əsasında məhdud həllolmanın olmasını təsdiqləyir (2 mol/%-ə qədər). İlkin komponentlər əsasında məhdud intervalda bərk məhlul əmələ gəlməsinin səbəbi, bizə elə gəlir ki, ikivalentli Fe və Pb atomlarının ion və atom radiuslarındakı fərqlə, həmçinin FeS, PbGa_2S_4 və $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ birləşmələrinin quruluş fərqləri ilə izah oluna bilər.



Şək.2. FeS- $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ sisteminin diffraktoqramması
1- $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$; 2-5 mol% FeS; 3-10 mol% FeS; 4-20 mol% FeS;
5-40 mol% FeS; 6-50 mol% FeS; 7-70 mol% FeS; 8-FeS

Dəmir və qurğuşunun atom (müvafiq olaraq 1,26 və 1,75Å) və ion radiuslarının ($Fe^{2+}=0,86\text{Å}$, $Pb^{2+}=1,16\text{Å}$) müqayisəsi göstərir ki, onların atom radiusları bir-birindən 28 %, ion radiusları isə 25,86% fərqlənir. Məhz bunun nəticəsində ilkin komponentlər əsasında məhdud həllolma sahəsi əmələ gəlir. Komponentlər əsasında məhdud həllolma rentgenoqrafik analiz və mikrobərkiyin təyinin nəticələri də təsdiqləyir. Sistemin ərintilərinin rentgenoqramından göründüyü kimi (şəkil 2), $PbGa_2S_4$ əsasında 15 mol%, $Pb_2Ga_2S_5$ əsasında isə 20 mol% FeS bərk məhlul əmələ gəlir.

$PbGa_2S_4$ əsasında əmələ gələn $(PbGa_2S_4)_{1-x}(FeS)_x$ bərk məhlullarının kristalloqrafik və bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl

$(PbGa_2S_4)_{1-x}(FeS)_x$ tipli bərk məhlulların qəfəs sabitləri və bəzi fiziki-kimyəvi xassələri

Tərkibi	Qəfəs parametrləri Å			Z	Fəza qurupu	Sıxlıq, q/sm ³	Mikrobərkiplik, H,MPa
	a	b	c				
x=0,0	20,44	20,64	12,09	32	Fddd	4,94	2250
x=0,02	20,42	20,62	12,07	32	Fddd	4,96	2300
x=0,05	20,40	20,60	12,07	32	Fddd	5,00	2360
x=0,07	20,37	20,59	12,05	32	Fddd	5,08	2400
x=0,10	20,35	20,57	12,04	32	Fddd	5,10	2450
x=0,13	20,32	20,55	12,02	32	Fddd	5,15	2500

Göründüyü kimi, $PbGa_2S_4$ əsasında əmələ gələn bərk məhlullar orto-rombik sinqoniyada kristallaşır və əvəzolunma tiplidir. Ərintidə FeS-in miqdarı artdıqca qəfəs parametrləri xətti olaraq azalır. Bu azalma əvəzolunan kationların (Fe^{2+} və Pb^{2+}) ion radiusları ilə əlaqədardır.

Mikrobərkiyin tərkibdən asılılığı göstərir ki, iki sıra qiymətlər alınır: 2500÷2550 və 2250÷2500 MPa. Onlardan birincilər FeS-in, ikincilər isə β' -bərk məhlulların mikrobərkiyinə uyğun gəlir. Göründüyü kimi, $PbGa_2S_4$ -ün təsirindən FeS-in mikrobərkiyi 2500MPa-dan (təmiz FeS-in mikrobərkiyi) 2550MPa-a qədər artır və sonra sabit qalır. Bu FeS əsasında məhdud həlloma olduğunu sübut edir.

Beləliklə, ilk dəfə olaraq FeS- Ga_2S_3 -PbS kvaziüçlü sisteminin FeS- $PbGa_2S_4$ və FeS- $Pb_2Ga_2S_5$ kəsiklərində faza tarazlığı öyrənilmiş və onların T-x diaqramları qurulmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, onlar kvazibinar olub, evtektik tiplidirlər və komponentlər əsasında məhdud bərk məhlul əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunurlar.

ƏDƏBİYYAT

- 1.Kubaschewcki O. (1993). Phase Diagrams of Binary Iron Alloys. H.O. Komoto, Ed., ASM International, pp.364-366
- 2.Судавцова В.С., Шаркина Н.О., Кудин В.Г. Термодинамические свойства системы FeS-S // Журн.физич.химии. 2001, т.75, №4, с.1061-1064

3. Walder P., Pelton A.D. (2005). Thermodynamic Modeling of the Fe-S System // *J. Phase Equilibria and Diffusion*. Vol. 26, No1, pp.23-38
4. Xiu Zhilang, Liu Suwen, Xu Fengxin. (2008). Sonochemical Synthesis of PbS Nanorods // *J. Alloys and Comp.* Vol. 457, No1-2, pp.9-11
5. Гольчинецкий Л.П., Катрунов К.А., Овечкина Е.Е. Синтез и некоторые свойства соединения сульфидов галлия // *Сб. Научн. Тр. ВНИ монокристаллов, цинтиллационных материалов и особо чистых хим. вещ-в.* 1981, №12, с. 60.65
6. Skala R., Cisarova I., Drobek M. (2006). Inversion Twinning in Troilite // *Amer. Mineral.*, Vol.91, p. 917
7. Sharma R., Lin J., Chang Y.A. (1987). Thermodynamic Analysis of the Fe-S System and Calculation of the Phase Diagram // *Metall. Transactions*. 18B, No1, pp. 237.244
8. Самсонов Г.В. Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972, 304 с.
9. Par A. Chilouet, A. Mazuriet, Guittard M. Systeme Ga₂S₃-PbS. (1979). Diagramme de Phase, Etude Crystallographique // *Mater. Res. Bull.* Vol.14, pp.1119-1124
10. Бадиков Д., Бадиков В., Дорошенко М., Финтисова А., Шевырдяева Г. Новый низкофононный кристалл тиогаллата свинца в качестве матрицы для лазеров среднего ИК-диапазона // *Фотоника*, 2008, №4, с.14-77
11. Asadov M.M., Hasanova U.A., Aliyev O.M. Isothermal Section of the Phase Diagram of System Ga₂S₃-PbS-FeS/ XI Всероссийская школа-конф. Молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкообразных систем. Иванова, Россия. 2017, с.124
12. Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Мамедов Ф.М., Гасанова У.А., Алиев О.М. Термодинамические характеристики и закономерности барических зависимостей электропроводности соединений MGa₂S₄ и M₂Ga₂S₅ (M=Fe, Pb, Ni)/ VII Межун. Конф. Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. Сб. материалов. М: ИМЕТ РАН, 2017, с. 794-796

ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ FeS-PbGa₂S₄ и FeS-Pb₂Ga₂S₅

У.А.ГАСАНОВА, Ш.Г.МАМЕДОВ, И.Б.БАХТИЯРЛЫ, О.М.АЛИЕВ

РЕЗЮМЕ

Впервые изучены фазовые равновесия в системах FeS-PbGa₂S₄ и FeS-Pb₂Ga₂S₅ методами измерения микротвердости и ДТА, РФА, МГА и построены их Т-х диаграммы. Выявлено, что обе тройные системы являются квазибинарным сечением квазитройной системы FeS-Ga₂S₃-PbS и относится к эвтектическому типу. Доказано, что на основе PbGa₂S₄ и Pb₂Ga₂S₅ образуются твердые растворы 15% и 20%, соответственно, имеющего орторомбическую структуру.

Ключевые слова: система, фазовое равновесие, фаза переменного состава, рентгенфазовый анализ.

**INVESTIGATIONS OF PHASE EQUILIBRIUM IN THE SYSTEMS
FeS-PbGa₂S₄ AND FeS-Pb₂Ga₂S₅**

U.A.HASANOVA, Sh.H.MAMMADOV, I.B.BAKHTIYARLY, O.M.ALIYEV

SUMMARY

Phase equilibria in FeS-PbGa₂S₄ and FeS-Pb₂Ga₂S₅ systems for measuring microhardness and DTA, RFA, and MGA were first studied and their T-x diagrams were constructed. It was found that both ternary systems are a quasibinary cross section of the quaternary system FeS-Ga₂S₃-PbS and belongs to the eutectic type. It has been proved that solid solutions of 15% and 20%, respectively, having orthorhombic structures are formed on the basis of PbGa₂S₄ and Pb₂Ga₂S₅.

Key words: system, phase equilibrium, phase of variable composition, X-ray analysis.

Redaksiyaya daxil oldu: 10.11.2018-ci il

Çapa imzalandı: 02.05.2019-cu il