

УДК 541.123.3

**КВАЗИСТАБИЛЬНЫЕ GaS –Fe₃Ga И GaS – Fe₆Ga₅
РАЗРЕЗЫ СИСТЕМЫ Fe- Ga-S****М.Р.АЛЛАЗОВ***Бакинский Государственный Университет
allazov_m@ mail. ru*

Методами термического, микроструктурного анализ и измерения микротвердости исследован характер физико-химического взаимодействия в разрезах GaS – Fe₃Ga и GaS – Fe₆Ga₅ и построены их фазовые диаграммы. Установлено, что оба разреза являются квазистабильными сечениями системы Fe- Ga- S.

Ключевые слова: система, фазовая диаграмма, перитектические реакции.

Ранее были исследованы концентрационная область FeS - GaS - Ga₂S₃ [1]. В системе FeS- Ga₂S₃ определены существование тройных соединений FeGa₂S₄, Fe₂Ga₂S₅ и характер их образования. Установлено, что соединение FeGa₂S₄ плавится пологим максимумом при 1418К, а Fe₂Ga₂S₅ образуется по перитектической реакции при 1043К. Область гомогенности соединения FeGa₂S₄ простирается от 49,5 до 50,2 мол% FeS при комнатной температуре. Соединение Fe₂Ga₂S₅ не имеет области гомогенности [2]. Соединение FeGa₂S₄ обладает ромбической структурой типа ZnAl₂S₄ с параметрами решетки: a=1,289; b=0,751; c=0,609 нм [12]. Имеет чешуйчатую структуру и легко смазываются на твердую поверхность механическим стиранием. В недавней работе определено наличие еще одного соединения с рациональным составом Fe₂GaS₄. Оно образуется по перитектической реакции Ж+ ↔ Fe₂GaS₄ при К.

Тройные соединения FeGa₂S₄, Fe₂Ga₂S₅ являются гезенберговскими антиферромагнетиками [3], и антиферромагнетизм у них хорошо объясняется структурными особенностями [3-6]. Структура у них состоит из октаэдров и тетраэдров, расположенных послойно. Предполагают, что все атомы железа, предпочтительно степень окисления +2, исключительно расположены в октаэдрах [3].

В работе [7] сообщается о результатах измерения эффекта Холла соединения FeGa₂S₄. Таким образом, изученности системы Fe- Ga- S с

этим ограничены. В настоящей работе представлены результаты исследования разрезам GaS – Fe₃Ga и GaS – Fe₆Ga₅, которые пересекают систему Fe- Ga- S богатыми железом части.

Синтез сплавов проводили из особо чистых элементов (железо карбонильное, предварительно очищенные в потоке водорода при 700-750К, галлий марки Гл-000, сера ОСЧ 19-3) в вакуумизированных (~0,1 Па) кварцевых ампулах с учетом особенностей плавления и образования соответствующих сульфидов. Сплавы богатые железом синтезировали в двойных толстостенных ампулах, так как при охлаждении в результате их теплового расширения кварцевые ампулы часто растрескиваются. Максимальная температура синтеза (1450 К) достигала за три часа. Процесс синтеза продолжался не менее 8 часов. В жидком состоянии сплавы периодически перемешивали. Охлаждение сплавов до 750 К провели со скоростью 10 К/ч. и с последующей закалкой в ледяной воде. Затем сплавы отжигались в интервале температур 900-1100К в течение 100 ч. При синтезе использовали предварительно приготовленные нами и рентгенографически индцированные лигатуры бинарного соединения GaS.

Моносulfид галлия имеет слоистую структуру и слегка желтый цвет. Он плавится с открытым максимумом при 1288К. Его синтез проводили согласно описанию [8] с учетом большой упругости паров серы [9].

Другие исходные соединения Fe₃Ga и Fe₆Ga₅ образуются через некоторых превращений. Для ясности характера этих превращений на рис.1 представлен фрагмент фазовой диаграммы системы Fe – Ga, взятых из [10-11].

Как видно, соединение Fe₃Ga образуется конгруэнтно из α'_1 (Fe) (твердый раствор на основе α Fe) твердых растворов при 953К и существует в двух модификациях: β_1 (Fe₃Ga) (низкотемпературная) и β_2 (Fe₃Ga) (высокотемпературная). Полиморфное превращение

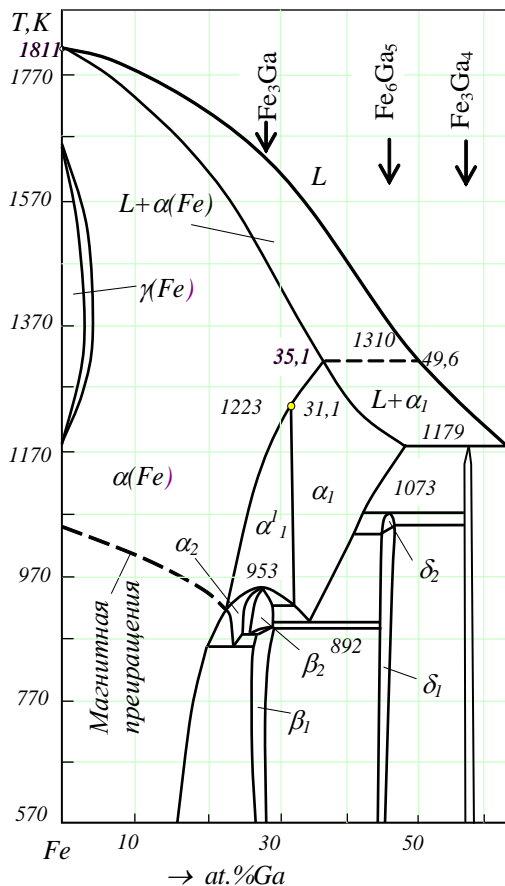


Рис.1. Часть фазовой диаграммы системы Fe-Ga.

$\beta_1 \leftrightarrow \beta_2$ в области гомогенности соединения Fe_3Ga происходит в интервале температур $858 \div 892\text{K}$, причем для стехиометрического состава температурные границы соответствуют 873 и 883K .

Упорядоченная $\alpha'_1(\text{Fe})$ фаза кубической структурой образуется по перитектоидной реакции $\alpha(\text{Fe}) + \alpha_1(\text{Fe}) \leftrightarrow \alpha'_1$ при температуре 1223K и содержании $31,3$ ат.% Ga [10, 11]. При содержании 25 ат.% Ga, соответствующую стехиометрическому составу Fe_3Ga данное превращение происходит при температуре $\sim 1160\text{K}$. При дальнейшем нагревании образуется $\alpha(\text{Fe})$ фаза, твердый раствор на основе кубической ферритовой модификации железа, которое первично кристаллизуется при $\sim 1840\text{K}$.

Соединение Fe_6Ga_5 образуется перитектоидно при температуре 1073K из твердого раствора $\alpha_1(\text{Fe})$ и соединения Fe_3Ga_4 и претерпевает полиморфное превращение $\delta_1 \leftrightarrow \delta_2$, температура которого при стехиометрическом составе составляет $\sim 1045\text{K}$ [11]. Fe_6Ga_5 имеет область гомогенности в протяженности около 1 ат.% Ga при комнатной температуре. В высокотемпературной части фигуративный состав, соответствующему составу соединения претерпевает физико-химическим превращениям при 1373 , 1310 , 1193 и 1145K (рис.1).

Как видно из рисунка растворимость галлия в железе простирается до ~ 46 ат.% Ga при 1179K , при этом образующие α , α_1 и α'_1 твердые растворы имеют ферритовую структуру различной упорядоченности.

Исследование сплавов проводили методами дифференциально-термического (хромель-алюмельная термопара; прибор-двухкоординатный потенциометр Н 307/1), микроструктурного анализа и измерения микротвердости (прибор ПМТ-3).

Ниже приводим краткое описание исследуемых разрезов.

Разрез GaS – Fe_3Ga . В фазовой диаграмме разреза GaS – Fe_3Ga (рис.2а.) находят свои отражения вышеуказанные превращения. Прирост содержания GaS понижает температуру превращения α , и α'_1 твердых растворов системы Fe – Ga, а на температуры полиморфного перехода соединения Fe_3Ga не влияет. При составе ~ 73 ат.% Fe происходит эвтектоидная кристаллизация GaS и β_2 Fe_3Ga фазы при температуре 930K .

В равновесных сплавах (приготовленные дополнительным отжигом при 950K в течение 200 часов) ниже солидуса наблюдаются две фазы: Fe_3Ga и GaS. Взаимная растворимость компонентов при комнатной температуры практически отсутствует. В термограммах сплавов системы не обнаружены термические эффекты, связанные с переходом α -твердых растворов на упорядоченные α'_1 твердые растворы. Поэтому этот переход отражен на фазовой диаграмме ориентировочно пунктирными линиями.

Ршжу солидуса наблюдаются две фазы: GaS и β_2 Fe₃Ga, то есть разрез является квазистабильным сечением системы Fe – Ga – S.

Разрез GaS – Fe₆Ga₅. Фазовая диаграмма разреза GaS – Fe₆Ga₅ представлена на рис.2б. Она достаточно сложная со стороны Fe₆Ga₅. Здесь отражены развитие всех превращений присущих соединения Fe₆Ga₅ в направлении GaS. Ликвидус системы состоит из двух ветвей: до 19 ат.% Fe ветвь первичной кристаллизации GaS, от 19 ат.% Fe до самого соединения Fe₆Ga₅ ветвь первичной кристаллизации α (Fe) – твердых растворов на основе железа. В свою очередь вторая ветвь делится на две части: от 19 до 40 ат.% Fe из жидкости выделяется α_1 (Fe), а далее α (Fe).

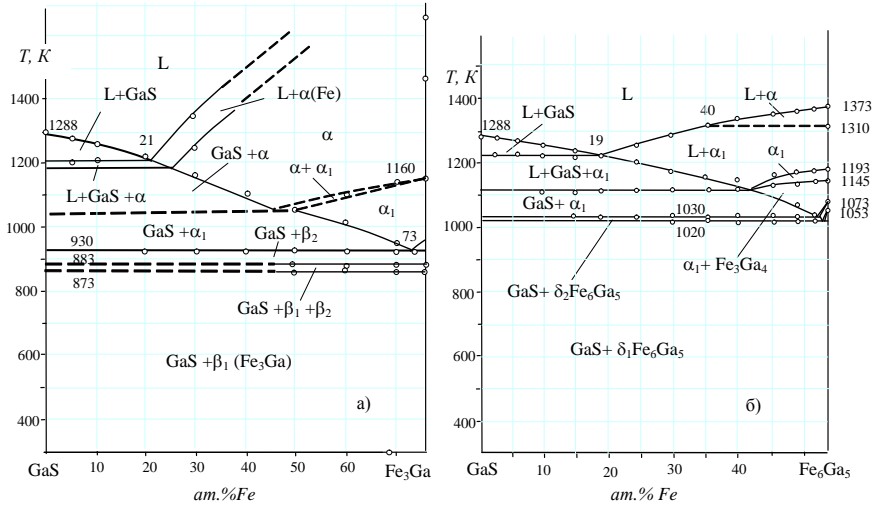


Рис 2. Фазовая диаграмма разрезов GaS – Fe₃Ga (а) и GaS – Fe₆Ga₅ (б).

Следует отметить, что фазовый переход в хорошо оттоженных сплавах термическим методом не фиксируются и, поэтому в диаграмме отмечен пунктиром и состав метатектической точки обозначен условно.

Кристаллизация сплавов завершается при 1030К по перитектоидной реакции, где в твердой α_1 (Fe) фазе растворяется Fe₃Ga₄ и образуется соединение Fe₆Ga₅ в присутствие моносульфида галлия.

В субсолидусной части фазовой диаграммы наблюдаются две фазы: Fe₆Ga₅ и α (GaS), что дает возможность квалифицировать разрез как квазистабильным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аллазов М.Р. Исследование системы FeS-GaS-S.// Вестник БГУ, сер. естест. наук, 2009, №3 с. 20
2. Рустамов П.Г., Бабаева П.К., Мовсум-заде А.А. Исследование системы Ga₂S₃ – FeS. Труды ИНФХ АН Азерб. ССР, Баку: Элм, 1981, с.55-58.
3. Nakatsuji S, Tonomura H, Onuma K, Nambu Y, Sakai O, Maeno Y, Macaluso R.T, Chan J.Y. Spin disorder and order in quasi-2D triangular Heisenberg antiferromagnets: compa-

- rative study of FeGa₂S₄, Fe₂Ga₂S₅, and NiGa₂S₄. [http:// Physcial Review Letters](http://Physcial Review Letters) 2007, v.99, №1-4, p.157203
4. Rushchanskii K.Z., Haueseler H., Bercha D.M. Band structure calculations on the layered compounds FeGa₂S₄ and NiGa₂S₄ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, v. 63, №11, p. 2019-2028
 5. Haueseler H. CoGaInS₄, eine neue Verbindung mit FeGa₂S₄-Struktur = CoGaInS₄, un nouveau composé de structure de type FeGa₂S₄, CoGaInS₄, a new compound with Fe-Ga₂S₄ // *Materials research bulletin* 1986, v.21, № 6, p.709-712 .
 6. Cordes W.; Reil S.; Haueseler H. Eine neue gemischtvalente Verbindung mit alpha - FeGa₂S₄-struktur // *Zeitschrift für Naturforschung*. 1995, v. 50, № 5, p.725-728
 7. Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б., Нифтиев С.Н., Мамедов Ф.М. Эффект Холла в FeIn₂S₄ и FeGa₂S₄./ Международная конф. "Fizika 2005". Баку, Азербайджан, 7-9 июнь, 2005, с.305-306. (www.elm.az/physics/indexfiz 2005.html)
 8. Гольцинецкий Л.П., Катрунов К.А., Овечкина Е.Е. Синтез и некоторые свойства соединения сульфидов галлия // *Сб.науч. трудов ВНИ монокристаллов, сцинтилляционн. материалов и особо чист. хим. веществ*, 1984, №12, с.60-65.
 9. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.И. Сафаров М.Г. Исследование диаграммы состояния системы галлий-сера. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1967, т.3, № 3, с.479-484.
 10. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа, Пер. с англ./ Под ред. Л.А.Петровой. М.: Металлургия, 1985, 184 с.
 11. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3т.: Т2 / Под общ. ред. акад. РАН Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1997, 1024 с.

Fe-Ga-S SİSTEMİNİN GaS –Fe₃Ga İI GaS–Fe₆Ga₅ KVAZİSTABİL KƏSİKLERİ

M.R.ALLAZOV

XÜLASƏ

Termiki, mikroquruluş analizləri və mikrobərkliyin ölçülməsi metodları ilə GaS –Fe₃Ga və GaS – Fe₆Ga₅ kəsiklərində baş verən fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və onların faza diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki kəsik kvazistabildir.

Açar sözlər: sistem, faza diaqramı, peritektik reaksiyalar

THE GaS –Fe₃Ga AND GaS–Fe₆Ga₅ QUASISTABLE SECTIONS OF FE-GA-S SYSTEM

M.R.ALLAZOV

SUMMARY

By the methods of thermal, microstructural analyses and microhardness, the nature of the physico-chemical interaction in the sections of GaS-Fe₃Ga and GaS – Fe₆Ga₅ is investigated and their phase diagrams are constructed. It is established that the two sections are the quasistable sections of Fe-Ga-S system.

Key words: system, phase diagram, peritectic reaction

Postupila v redakciju: 05.02.2012 g.

Podpisano k печати: 29.03.2012 g.