

KİMYA

УДК 541.123.3

ТРОЙНАЯ СИСТЕМА Fe-Ga-S

М.Р.АЛЛАЗОВ

*Бакинский Государственный Университет
allazov_m@mail.ru*

Методами ДТА, РФА МСА и измерения микротвердости исследован характер физико-химического взаимодействия в системе Fe-Ga-S, построена диаграмма проекции поверхности ее ликвидуса. Определены координаты неинвариантных процессов, областей первичной кристаллизации фаз. Установлено, что известное соединение $FeGa_2S_4$ образуется по дистектической ($T_{пл}=1418K$), а $Fe_2Ga_2S_5$ по перитектоидной ($T_{раз.}=1043K$) реакции. Найдено новое соединение с рациональным составом Fe_2GaS_4 , образующееся по перитектической реакции $ж + \delta FeS \leftrightarrow Fe_3GaS_4$ при 1273K.

Ключевые слова: система, фазовая диаграмма, ликвидус

До настоящего исследования по системе были известны два соединения $FeGa_2S_4$ и $Fe_2Ga_2S_5$ [1-5] и нами были представлены к публикации диаграммы проекции поверхности ликвидуса системы FeS-GaS-S, т.е. часть системы Fe-Ga-S [6].

Система Fe-Ga-S изучена нами по разрезам Ga_2S_3 -FeS [6], GaS-FeS [6], GaS-Fe, $FeGa_2S_4$ -GaS [6], $FeGa_2S_4$ -Fe, GaS- Fe_3Ga , GaS- Fe_6Ga_5 , GaS- Fe_3Ga_4 , GaS- $FeGa_3$, GaS- FeS_2 , GaS- $FeGa_3$, FeS-Ga и по отдельным сплавам для уточнения составов неинвариантных точек.

Физико-химические свойства и характер кристаллизации бинарных соединений: FeS, FeS_2 , Ga_2S_3 , GaS, Ga_4S_5 , Ga_2S , Fe_3Ga , Fe_6Ga_5 , Fe_3Ga_4 , $FeGa_3$ заимствованы от справочника [7, 8]. Соединения FeS, Ga_2S_3 , GaS плавятся конгруэнтно при 1461, 1403, 1288K, соответственно; соединения Ga_4S_5 , Ga_2S , Fe_3Ga_4 , $FeGa_3$ образуются по перитектической реакции, а соединения Fe_3Ga , Fe_6Ga_5 формируются по твердофазной реакции.

Синтез сплавов проводили из особо чистых элементов (железо карбонильное, 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 FeS (более 70 мол %FeS) синтезировали в двойных толстостенных ампулах, так как при охлаждении в результате их теплового расширения кварцевые ампулы часто растрескиваются. Максимальная температура синтеза (1450 К) достигали за три часа. Процесс синтеза продолжалось 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. В некоторых случаях при синтезе использовали приготовленные нами и рентгенографически индцированные лигатуры бинарных соединений FeS, GaS и Ga₂S₃.

Исследование сплавов проводили методами дифференциально-термического (хромель-алюмельная термопара; прибор-двухкоординатный потенциометр Н 307/1), рентгенофазового (СиК_α-излучении; прибор-дифрактометр ДРОН-2), микроструктурного анализа и измерения микротвердости (прибор ПМТ-3).

Ниже приводим краткое описание исследуемых разрезов.

Разрез Ga₂S₃-FeS. Фазовая диаграмма разреза Ga₂S₃-FeS представлена на рис.1а. Она характеризуется наличием тройных соединений FeGa₂S₄ и Fe₂Ga₂S₅. Первое соединение- FeGa₂S₄ образуется по дистектической (T_{пл}=1418К), а Fe₂Ga₂S₅ по перитектоидной (T_{раз}=1043К) реакции. Область гомогенности соединения FeGa₂S₄ простирается от 49,5 до 50,2 мол% FeS при комнатной температуре.

Соединения FeGa₂S₄ и Fe₂Ga₂S₅ имеют черный цвет и легко смазываются на твердую поверхность механическим стиранием. Микротвердость соединения, измеренная под нагрузки 20Г составляет 4000±5 и 3500±5 МПа, соответственно (рис.1б).

Соединение FeGa₂S₄ обладает ромбической структурой типа ZnAl₂S₄ с параметрами решетки: a=1,289; в=0,751; с=0,609 нм [8].

В системе имеются две эвтектические точки. Первая из них между Ga₂S₃ и FeGa₂S₄ имеет координаты 46 мол% FeS (12,71 ат%Fe) и 1363К, а вторая 74 мол% FeS (26,26 ат%Fe) и 1328К. Первичная кристаллизация

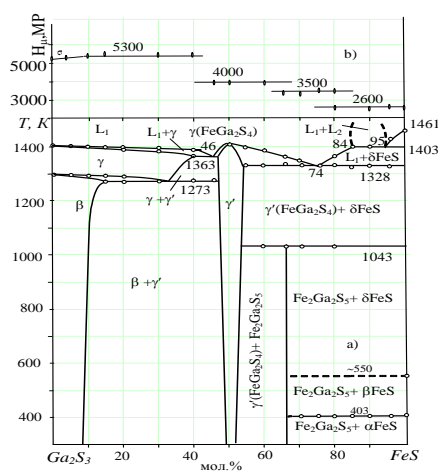


Рис.1. Фазовая диаграмма разреза Ga₂S₃-FeS

моносulfида железа в интервале концентраций от 84 до 95 мол% FeS происходит под расслаиванием. При этом монотектический процесс происходит при 1403К. В области кристаллизации моносulfида железа происходят еще две изотермические процессы при 403 и ~550К, которые связаны с полиморфизмом моносulfида железа. Растворимость со стороны FeS отсутствует, а со стороны Ga₂S₃ она простирается до 9 мол% FeS при 300К. При допинировании моносulfида железа в структуры секвисulfида галлия температура полиморфного перехода $\gamma\text{Ga}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \beta\text{Ga}_2\text{S}_3$ понижается от 1293 до 1273К. Переход к низкотемпературному $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ не фиксирован.

Разрез GaS-FeS. Фазовая диаграмма разреза GaS – FeS представлена на рис. 2а. Она имеет эвтектический вид с образованием соединения по перитектической реакции:



Возможно, соединение имеет полиморфный переход при 913К, так как при этой температуре происходит изотермический процесс с малым термическим эффектом.

Изотермические эффекты наблюдаются и в термограммах сплавов в интервале 70- 100% FeS при 403К, что по всей вероятности связаны полиморфным переходом $\alpha\text{FeS} \leftrightarrow \beta\text{FeS}$. Термические эффекты известного полиморфного перехода $\beta\text{FeS} \leftrightarrow \delta\text{FeS}$ (при ~550К) не обнаружены (так и предыдущим разрезе), поэтому данный процесс в диаграмме указан ориентировочно пунктирными линиями. Эвтектика системы невариантно кристаллизуется при 10 мол% FeS (5 ат% Fe) и 1173К.

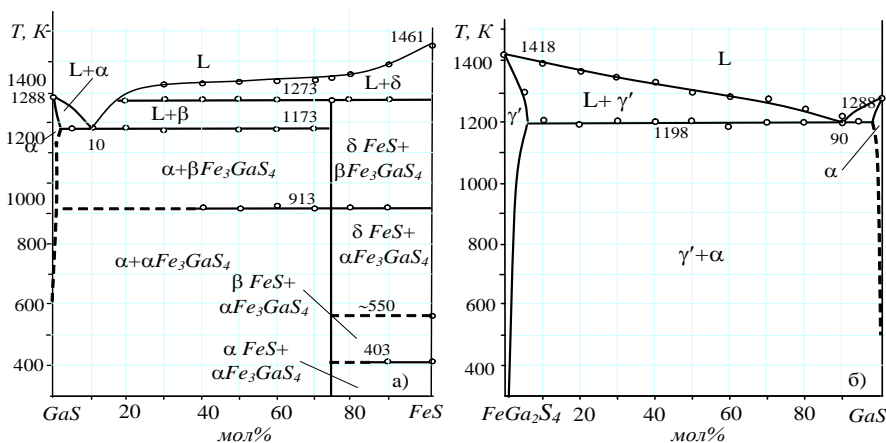


Рис.2. Фазовые диаграммы разрезов GaS-FeS (а) и FeGa₂S₄- GaS(б).

Разрез $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-GaS}$ Фазовая диаграмма разреза (рис.2б) имеет эвтектический вид с ограниченной растворимости. Эвтектика системы кристаллизуется при 90 мол% GaS (44 ат% Ga) и 1198К. Область твердых растворов, определенных на основе FeGa_2S_4 простирается до 1мол % GaS при комнатной температуре.

Разрез GaS –Fe Ликвидус первичной кристаллизации моносульфида галлия пересекается эвтектическим горизонталем при 1073К и 15 мол% Fe (8,11 ат% Fe). Вторая ветвь ликвидуса состоит из кривой первичной кристаллизации железа. Она пересекается горизонтальной линией при 1183К и 50 мол% Fe (33,33 ат% Fe). Этот горизонталь связан с процессом полиморфного перехода $\gamma\text{Fe} \leftrightarrow \beta\text{Fe}$. Содержащие в сплавах GaS не влияет на температуры данного перехода, что показывает отсутствие растворимости его в железе.

В присутствие малого количество железа цвет моносульфида галлия становится черным. Однако, область твердых растворов со стороны GaS при комнатной температуре отсутствует. Видимо внедрения атомов железа в структуры моносульфида галлия происходит при более высоких температурах.

Разрез $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-Fe}$ – изучен до 50 ат % Fe. Он неквазибинарный (рис.3б). Пересекает подсистемы $\text{FeS-GaS-Ga}_2\text{S}_3$ и FeS-GaS-Fe . В обеих системах имеются по две инвариантные точки: E_2, P'_5 и E_3, P_5 . Координаты этих точек приводятся в таблице 1.

В этой части фазовой диаграммы термографически не фиксированы полиморфные переходы, присущие к железу.

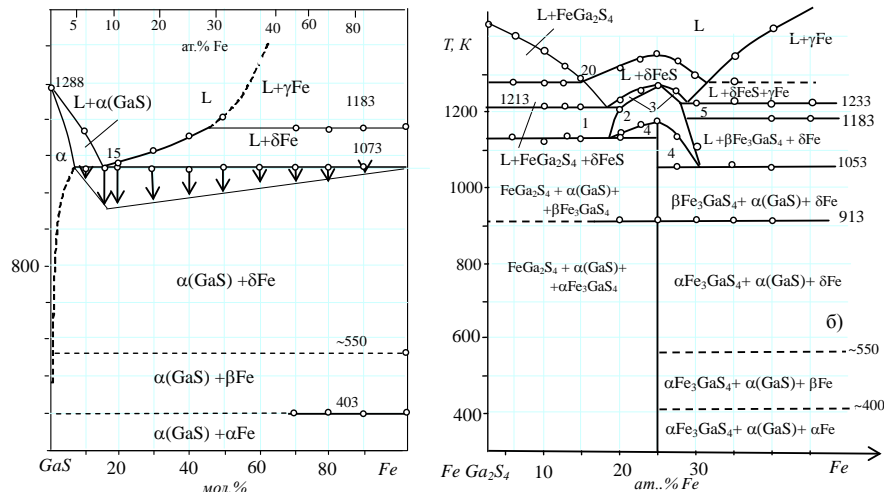
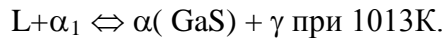


Рис.3. Фазовые диаграммы разрезов: GaS-Fe (а) и $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-Fe}$ (б): Поля первичной кристаллизации: 1- $\text{L+FeGa}_2\text{S}_4 + \beta\text{Fe}_3\text{GaS}_4$, 2- $\beta\text{Fe}_3\text{GaS}_4 + \delta\text{FeS}$, 3- $\text{L} + \beta\text{Fe}_3\text{GaS}_4 + \delta\text{Fe}$, 4- $\text{L} + \beta\text{Fe}_3\text{GaS}_4 + \alpha(\text{GaS})$, 5- $\text{L} + \beta\text{Fe}_3\text{GaS}_4 + \gamma\text{Fe}$.

Разрез GaS –Fe₃Ga₄ . Фазовая диаграмма разреза GaS –Fe₃Ga₄ представлена на рис.4а. Разрез неквазибинарный. Ветви первичной кристаллизации состоят из α(твердого раствора на основе GaS) и из твердого раствора на основе α₁-фазы, которые пересекаются при 10 ат.% Fe с выделением обеих фаз одновременно Кристаллизации сплавов заканчиваются по четырехфазной перитектической реакцией:



Как известно γ и α₁-фазы образуются в системе Fe –Ga [8], где максимальная растворимость галлия в α(Fe) равна 35,1 ат% Fe при температуре (1310K) перитектической реакции L+α(Fe)↔ α₁. Инконгруентно плавящееся соединение Fe₃Ga₄ образуется растворением α₁-фазы в жидкости и имеет область гомогенности от 57 до 58 ат.% Ga, которая обозначена как γ-фазы.

В данном случае твердый раствор на основе Fe₃Ga₄, граница которого простирается до 2 мол% GaS при температуре солидуса, а при комнатной температуре практически отсутствует, также обозначен γ-ой.

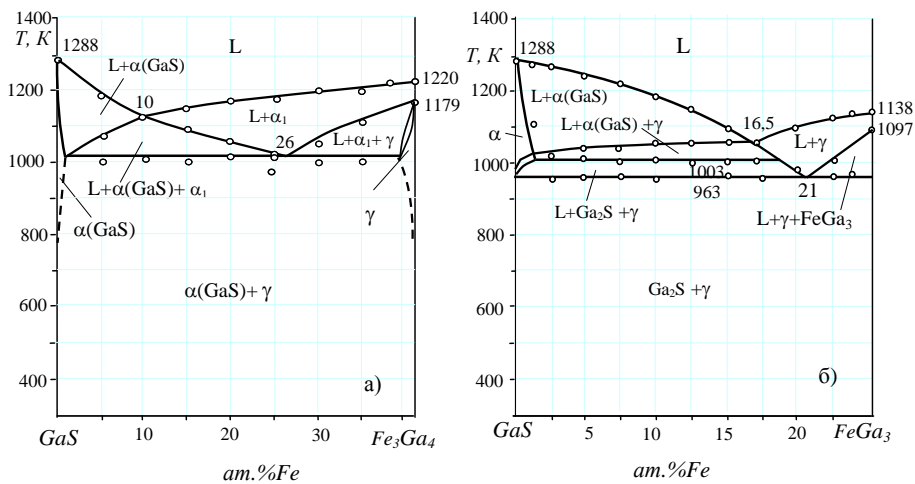


Рис 4. Фазовая диаграмма разрезов: GaS –Fe₃Ga₄ (а) и GaS –FeGa₃ (б).

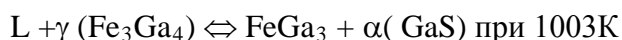
Микротвердость γ-фазы определена под нагрузкой 20Г равной 4570 МПа.

Ниже солидуса разреза находятся две фазы: α(GaS) и γ-фазы .Это указывает квазистабильности разреза.

Разрез GaS –FeGa₃. Фазовая диаграмма разреза представлена на рис.4б. Разрез квазистабильный, ниже солидуса находятся только исходные фазы: α-твердый раствор на основе GaS и FeGa₃.

Ликвидус разреза состоит из двух ветвей первичной кристаллизации α– и γ–фазы, которые пересекаются при 16,5 ат.% Fe.

Полное затвердевание сплавов происходит по перитектической реакции:



При этом к неинвариантной перитектической точке соответствует состав с содержанием 21 ат. % Fe. Растворимость со стороны FeGa₃ отсутствует, а со стороны GaS возможно только при высоких температурах.

Разрез Ga₂S – FeGa₃ – неквазибинарный (рис.5). В системе обе исходные соединения имеют инконгруэнтный характер плавления, так как со стороны Ga₂S первично кристаллизуется GaS, а со стороны FeGa₃ – соединения Fe₃Ga₄.

Кристаллизация сплавов завершается при 963K, то есть при температуре тройной перитектики P₂ (см. рис. 6).

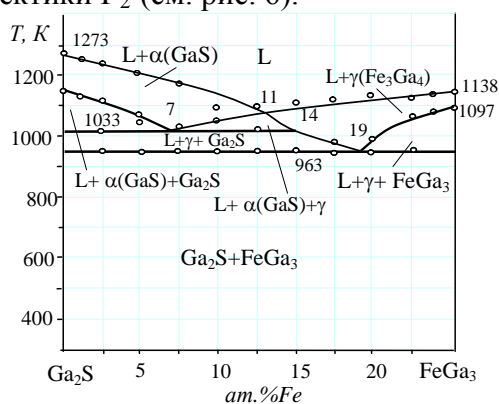


Рис.5. Фазовая диаграмма разреза Ga₂S-FeGa₃.

Проекция поверхности ликвидуса тройной системы Fe–Ga–S построена на основании результатов исследованных разрезов, по данным двойных систем [7,8] и по результатам анализа некоторых пограничных сплавов (рис.6). Тройная система конгруэнтно триангулируется по квазибинарным сечениям: Ga₂S₃ –FeS, GaS –FeS, GaS –Fe, FeGa₂S₄ –GaS и FeGa₂S₄–S. Квазибинарность последнего разреза определена теоретически, так как он не исследован ввиду высокой упругости паров серы в этой области. В системе определены границы десяти полей первичной кристаллизации фаз: Fe, FeS, FeGa₂S₄, Fe₃GaS₄, GaS, Ga₂S₃, Ga₄S₅, Ga₂S, Fe₃Ga₅ и FeGa₃. Не обозначенные на рис.6 поля компонентов галлия, серы и FeS₂ вырождены в угле Ga и S, соответственно.

В системе имеются два поля, где происходят расслаивания фаз в жидком состоянии: у угла серы и в близости галлия со стороны Ga – S. Они занимают значительную часть концентрационного треугольника. Большая часть кристаллизации Ga₂S₃, FeGa₂S₄, FeS и Ga₂S происходит под расслаиванием.

В системе установлены координаты 12 точек тройного невариантного равновесия. Шесть из них относятся к эвтектическим, а четыре перитектическим процессам.

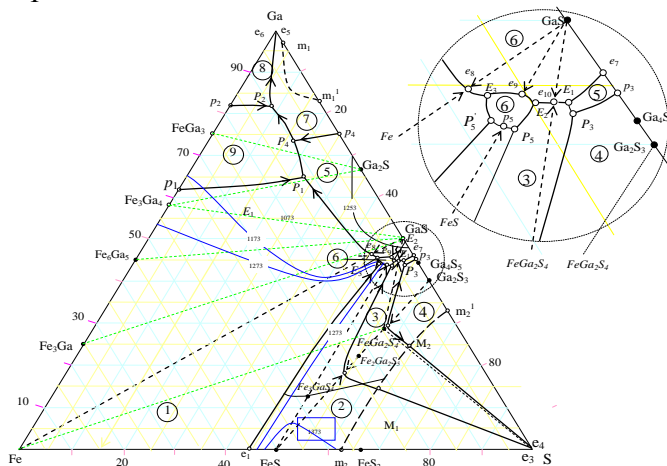


Рис.6. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы Fe–Ga–S.

Поля перичной кристаллизации фаз: 1- α (Fe), 2- FeS, 3- FeGa₂S₄, 4- Ga₂S₃, 5- Ga₄S₅, 6-GaS, 7- Fe₃Ga₄, 8- Ga₂S, 9- FeGa₃.

В таблице 1 представлены физико-химические процессы, протекающих в этих точках и их координаты.

Таблица 1

Тройные невариантные реакции в тройной системе Fe–Ga–S

Точки	Реакции	Состав, ат%			Температура, К
		Fe	Ga	S	
E ₁	$L \leftrightarrow \alpha(\text{GaS}) + \text{FeGa}_2\text{S}_4 + \text{Ga}_4\text{S}_5$	3	43.5	53.5	1098
E ₂	$L \leftrightarrow \alpha(\text{GaS}) + \text{FeGa}_2\text{S}_4 + \beta\text{Fe}_3\text{GaS}_4$	5	43.5	51.5	1138
E ₃	$L \leftrightarrow \alpha(\text{GaS}) + \alpha(\text{Fe}) + \beta\text{Fe}_3\text{GaS}_4$	7.5	44	48.5	1053
E ₄	$L \leftrightarrow \text{FeGa}_2\text{S}_4 + \text{FeS}_2 + \text{S}$	Выражена у серы			
E ₅	$L \leftrightarrow \text{FeGa}_2\text{S}_4 + \text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{S}$	Выражена у серы			
E ₆	$L \leftrightarrow \text{Ga}_2\text{S} + \text{FeGa}_3 + \text{Ga}$	Выражена у галлия			
P ₁	$L + \alpha(\text{Fe}) \leftrightarrow \gamma(\text{Fe}_3\text{Ga}_4) + \alpha(\text{GaS})$	18	64	18	1033
P ₂	$L + \gamma(\text{Fe}_3\text{Ga}_4) \leftrightarrow \text{FeGa}_3 + \text{Ga}_2\text{S}$	11	83	6	963
P ₃	$L + \text{Ga}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{Ga}_4\text{S}_5 + \text{FeGa}_2\text{S}_4$	3	42.5	54.5	1163
P ₄	$L + \text{GaS} \leftrightarrow \text{Ga}_2\text{S} + \gamma(\text{Fe}_3\text{Ga}_4)$	11	75	14	1013
P ₅	$L + \text{FeS} \leftrightarrow \beta\text{Fe}_3\text{GaS}_4 + \text{FeGa}_2\text{S}_4$	7	42	51	1213
P ₅	$L + \text{FeS} \leftrightarrow \beta\text{Fe}_3\text{GaS}_4 + \alpha(\text{Fe})$	8	43	49	1233

ЛИТЕРАТУРА

1. 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: comparative study of FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, and NiGa_2S_4 . [http:// Physcial Review Letters](http://Physcial Review Letters). 2007, V.99, №1-4, p.157203
2. Rushchanskii K.Z., Haeuseler H., Bercha D.M. Band structure calculations on the layered compounds FeGa_2S_4 and NiGa_2S_4 .// *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, V. 63, №11, pp. 2019-2028
3. Haeuseler H. CoGaInS_4 , eine neue Verbindung mit FeGa_2S_4 -Struktur = CoGaInS_4 , un nouveau composé de structure de type FeGa_2S_4 , CoGaInS_4 , a new compound with FeGa_2S_4 // *Materials research bulletin* 1986, V.21, № 6, pp.709-712 .
4. Cordes W., Reil S., Haeuseler H. Eine neue gemischtvalente verbindung mit alpha- FeGa_2S_4 -struktur//*Zeitschrift für Naturforschung*.1995, v.50, №5, pp.725-728
5. Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б., Нифтиев С.Н., Мамедов Ф.М. Эффект Холла в FeIn_2S_4 и FeGa_2S_4 ./ *Международная конф. "Fizika 2005"*. Баку, Азербайджан, 7-9 июнь, 2005, с.305-306.(www.elm.az/physics/indexfiz2005.html)
6. Аллазов М.Р. Исследование системы FeS-GaS-S ./ *Вести БГУ* 2009, №3 с. 20
7. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа; Пер. с англ./ Под ред. Л.А.Петровой. М.: Металлургия, 1985, 184 с.
8. Диаграмма состояния двойных маталлических систем: Справочник: в 3т.: Т2/ Под общ. ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997, 1024с.

FES- GAS- S ÜÇLÜ SİSTEMİ

M.R.ALLAZOV

XÜLASƏ

DTA, RFA, MQA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının köməylə FeS- GaS- S sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və sistemin likvidus səthinin proeksiyası diaqramı qurulmuşdur. Sistemdə gedən nonvariant proseslərin koordinatları, fəzaların ilkin kristallaşma sahələri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sistemdə FeGa_2S_4 birləşməsi distektik reaksiya ilə ($T_{\text{par}}=1418\text{K}$), $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ birləşməsi isə peritektoid reaksiya ilə ($T_{\text{par}}=1043\text{K}$) əmələ gəlir. Rasional tərkibi Fe_3GaS_4 olan yeni birləşmənin əmələ gəlidiyi peritektik reaksiya $L + \delta\text{FeS} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{GaS}_4$ ($T_{\text{par}}=1273\text{K}$) aşkar edilmişdir.

Açar sözlər: sistem, faza diaqramı, likvidus.

THE TERNARY SYSTEM OF FE-GA-S

M.R.ALLAZOV

SUMMARY

The character of physical and chemical interaction in the Fe-Ga-S system and some projection diagrams of the liquidus of the FeS- GaS- S system were constructed by DTA, X-RA DEF, MSA methods and microhardness measurements. The co-ordinates of nonvariant processes, areas of the primary crystallisation of the phases are defined. It is established, that known connections FeGa_2S_4 are formed on distectic ($T=1418\text{K}$), while those of $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ on peritectoid ($T = 1043\text{K}$) reactions. New connection with the rational structure of Fe_2GaS_4 , formed on peritectic reaction $L + \delta\text{FeS} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{GaS}_4$ ($T_{\text{par}}=1273\text{K}$) is found at 1273K.

Key words: system, the phase diagram, liquidus.

Postupila v redakciju: 07.07.2014 g.

Podpisano k печати: 05.11.2014 g.