

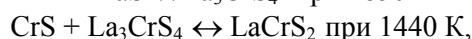
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ
LaS И La₂CrS₄**

Н.В.МАМЕДОВ, Р.Ф.АББАСОВА, А.В.ЭЙНУЛЛАЕВ, М.Р.АЛЛАЗОВ
Бакинский Государственный Университет
rena63@mail.ru

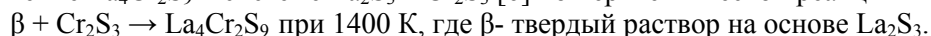
Методами высокотемпературной термографии (ВТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов и измерением микротвердости исследован характер взаимодействия в системе LaS - La₂CrS₄ и построена ее фазовая диаграмма. В системе по перитектической реакции $L + LaS \rightarrow La_4CrS_6$ при 1890 ± 5 К образуется соединение La₄CrS₆ с тремя полиморфными модификациями. Низкотемпературная модификация тройного соединения имеет область гомогенности в интервале 33-36 мол.% La₂CrS₄.

Тройные халькогениды хрома и лантаноидов интересуют исследователей в качестве магнитных материалов с интересными гальваномагнитными эффектами. В более ранних работах имеются данные о наличии тройных соединений La₂CrS₄ [1] и LaCrS₃ [2] в системе La-Cr-S, позже был исследован характер физико-химического взаимодействия по разрезу La₂S₃ – CrS [3] этой же системы, и было подтверждено наличие соединений La₂CrS₄ и La₄CrS₇, конгруэнтно плавящихся при 1810 и 1900 К, соответственно. Ранее нами также были обнаружены и исследованы некоторые тройные сульфиды хрома и лантана [5,6].

Установлено, что соединения La₃CrS₄ и LaCrS₂ образуются в системе LaS – CrS [5] по реакциям



а соединение La₄Cr₂S₉ в системе La₂S₃ – Cr₂S₃ [6] по перитектической реакции



Кроме того, опубликованы результаты исследования двух неквазибинарных разрезов La₃S₄ - CrS [7] и La – CrS [8] тройной системы La-Cr-S. Но этой информацией в литературе по системе La-Cr-S исчерпывается.

В настоящей работе мы вновь обратились к вопросу о фазообразовании в тройной системе La-Cr-S и в качестве объекта исследования выбрали систему LaS - La₂CrS₄.

Синтез сплавов системы LaS - La₂CrS₄ проводили из элементов высокой степени чистоты: Cr- ЭрХ, сера осч 19-5, лантан марки Ла-О в вакуированных кварцевых ампулах (~0,1 Па) в следующем режиме: часть ампулы заполненной металлическими компонентами погружали в нагретую до 700 К печь, часть ампулы с содержанием серы находилась вне печи. Сульфиды хрома и лантана образовывались по мере контактирования металлов с парами серы. С уменьшением количества свободной серы, температуру горячей зоны постепенно увеличи-

вали до 1300 К, полностью погружая ампулу в печь. При этой температуре ампулы выдерживали в течение 3-х часов, а затем медленно (со скоростью ~ 9 К/мин) охлаждали печь до комнатной температуры. Содержимое ампулы измельчали, доводя до пудрообразного состояния, прессовали в таблетки под давлением ~ 200 кг/см² и выдерживали при 1300 К в течение 300 часов.

Полученные, таким образом, образцы исследовали термическим, рентгеноструктурным и микроструктурным методами анализа.

Образцы растирали в агатовой ступке, помещали в графитовый тигель и проводили термический анализ в инертной атмосфере (He) на высокотемпературном термографе (ВТА-987). Скорость нагрева составляла 8 К/мин., а скорость охлаждения - 9-10 К/мин. На снятых термограммах нагрева и охлаждения обнаружен ряд обратимых термических эффектов.

Микроструктурный анализ проводили на расплавленных при термографировании образцах. Нетравленные шлифы под микроскопом оказались почти однофазными, так как отражательные способности сосуществующих фаз одинаковы. Только после травления свежеприготовленных поверхностей наблюдалось появление вторых фаз. Образцы в области 33-36 мол.% La₂CrS₄ и после травления были однофазными. Этой области соответствует фаза с рациональным составом La₄CrS₆. По-видимому, данная фаза образуется по перитектической реакции $L + LaS \rightarrow La_4CrS_6$ при 1890 ± 5 К.

По характеру термических эффектов в области выделения La₄CrS₆ можно предположить, что соединение имеет три полиморфных модификации, переход между которыми носит эвтектоидный характер. При стехиометрическом составе La₄CrS₆ полиморфный переход α - La₄CrS₆ \leftrightarrow β - La₄CrS₆ осуществляется при 1600 К, а переход β - La₄CrS₆ \leftrightarrow γ - La₄CrS₆ при 1850 К. В близлежащих рациональному составу соединения областях температуры полиморфных переходов несколько понижаются (на 50-100 К), что указывает на наличие областей гомогенности этих фаз при высоких температурах.

Существование новой тройной фазы при соотношении компонентов 1:2 подтверждается также данными порошковых рентгенограмм термостабилизированных образцов. На рис.1 представлены штрихрентгенограммы некоторых сплавов системы LaS - La₂CrS₄, рентгенорефлексы нового тройного соединения сильно отличаются от исходных компонентов. В таблице приводятся значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгенорефлексов соединения La₄CrS₆.

Таблица

Значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рефлексов соединения La₄CrS₆

d _α , Å	J _{отн.}	d _α , Å	J _{отн.}	d _α , Å	J _{отн.}
1,60	9	2,14	14	2,82	14
1,68	8	2,24	12	3,07	8
1,78	24	2,38	36	3,33	93
1,82	14	2,53	100	3,5	75
1,85	32	2,62	38	3,6	90
1,94	14	2,66	56	3,83	20
1,98	13	2,78	22	4,32	26

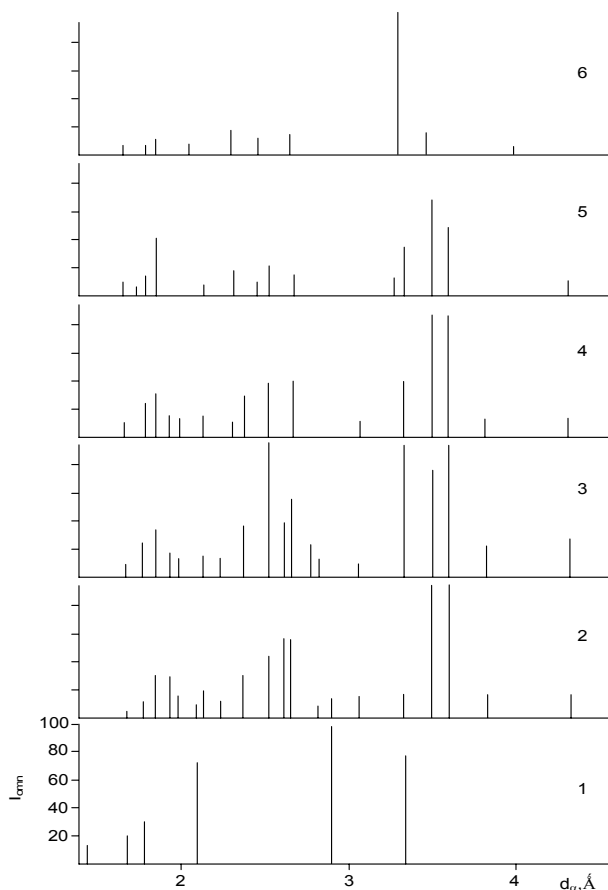


Рис.1. Штрихдиаграммы некоторых составов сплавов системы LaS - La₂CrS₄: 1- LaS, 2-20 мол.% La₂CrS₄, 3-30 мол.% La₂CrS₄, 4-40 мол.% La₂CrS₄, 5-50 мол.% La₂CrS₄, 6- La₂CrS₄

Фазовая диаграмма системы LaS - La₂CrS₄ построенная на основе совокупности данных физико-химического анализа, представлена на рис.2.

Как видно из рисунка, разрез LaS - La₂CrS₄ является квазибинарным сечением тройной системы La-Cr-S. На разрезе образуется одно тройное соединение La₄CrS₆, имеющее три полиморфных перехода. Эвтектика системы кристаллизуется при 1700 К и 80 мол.% La₂CrS₄. Обнаруженная в системе изотермическая линия при 1450 К связана с полиморфным переходом соединения La₂CrS₄. Этот переход не был обнаружен в ранних работах в чистом La₂CrS₄ [3,4]. На основе низкотемпературной модификации La₂CrS₄ возможно образование твердого раствора доходящего до 1 мол.% LaS.

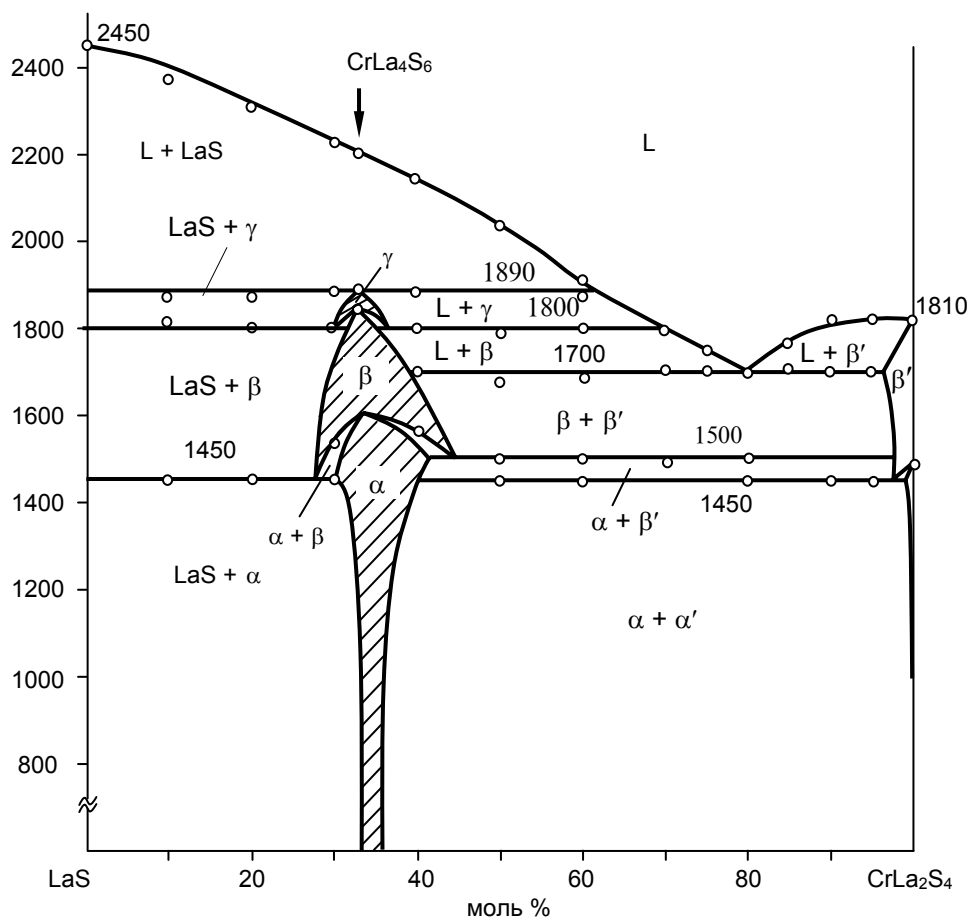


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы LaS-CrLa₂S₄

ЛИТЕРАТУРА

1. Patrie M., Nquen Huy Dung, Flahaut J. Sur deux familles de composés ML_2S_4 et ML_2S_5 dans le groupe des lanthanides legers (M-Me, Fe, Cr). // C.r. Acad. Sci. 1968, C.226, V.1575-1578.
2. Kato K., Kawada I., Takahashi T. Die kristallsstruktur von La_2CrS_3 . // Acta cryst., 1977, B33, №11, p.3437-3443.
3. Рустамов П.Г., Курбанов Т.Х., М.Алиев О., Эйнуллаев А.В., Катарзин А.А., Соколов В.В., Алиев И.П. Исследование взаимодействия в системах La_2S_3 -CrS, Nd_2S_3 - Cr_2S_3 и Y_2S_3 - Cr_2S_3 . В кн. «Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов» (отв.ред. К.Е.Миронов), Новосибирск, Наука, 1979, с.187-189.
4. Эйнуллаев А.В. Синтез и исследование соединений типа $CrLa_2S_4$ (где Ln-PЗЭ; X-S, Se) и $LnCr_2S_4$ (где Ln-Eu, Yb; X-S, Se, Te). Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Баку-1982, 194 с.
5. Эйнуллаев А.В., Аббасова Р.Ф., Аллазов М.Р., Кулиева С.А., Кулиева У.А. Фазовая диаграмма системы CrS- La_3S_4 . В сб. IV респ. конф. "Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение", Баку, 1998, с.13-17.

6. Эйнуллаев А.В., Аббасова Р.Ф., Аллазов М.Р., Рустамова Ф.И., Исмаилов З.И. Характер взаимодействия в системе La_2S_3 - Cr_2S_3 . В сб. VI респ. конф. "Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение", Баку, 2000, с.38-42.
7. Эйнуллаев А.В., Аббасова Р.Ф., Аллазов М.Р. Взаимодействие в системе CrS - LaS . В сб. V респ. конф. "Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение", Баку, 1999, с.15-18.
8. Аббасова Р.Ф., Н.В. Мамедов, Аллазов М.Р., Эйнуллаев А.В., Бабанлы М.Б. Фазовая диаграмма системы LaS - CrS . В сб. IX респ. конф. "Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение", Баку, 2004, с.53-58.

LaS və CrLa_2S_4 ARASINDA FİZİKİ-KİMYƏVİ QARŞILIQLI TƏSİR

N.V.MƏMMƏDOV, R.F.ABBASOVA, A.V.EYNULLAYEV, M.R.ALLAZOV

XULASƏ

Yüksək temperaturlu termiki rentgen faza, mikroquruluş analizləri və mikrobrəkliyin ölçülməsi metodlarının köməyi ilə LaS - CrLa_2S_4 sistemində gedən qarşılıqlı təsirin xarakteri öyrənilmiş və sistemin faza diaqramı qurulmuşdur. Məlum olmuşdur ki, $1890 \pm 5\text{K}$ -də $\text{L} + \text{LaS} \leftrightarrow \text{CrLa}_4\text{S}_6$ peritektik reaksiyası gedir və bu zaman əmələ gələn üçlü birləşmənin üç polimorf formasının homogen oblastı $33\text{-}36 \text{ mol}\%$ CrLa_4S_6 qatılıq intervalındadır.

PHYSICAL-CHEMICAL INTERACTION BETWEEN LaS and La_2CrS_4

N.V.MAMMADOV, R.F.ABBASOVA, A.V.EYNULLAYEV, M.R.ALLAZOV

SUMMARY

Character of interaction in the system LaS - La_2CrS_4 was studied by methods of high temperature thermal analysis, X-ray diffraction, microstructure and measuring of microhardness. Phase diagram of the system was constructed. La_4CrS_6 compound with 3 polymorphic modifications was formed by peritectic reaction $\text{L} + \text{LaS} \rightarrow \text{La}_4\text{CrS}_6$ at $1890 \pm 5 \text{ K}$. The low-temperature modification of the ternary compound has homogeneity region from $33\text{-}36 \text{ mol}\%$ La_2CrS_4 .