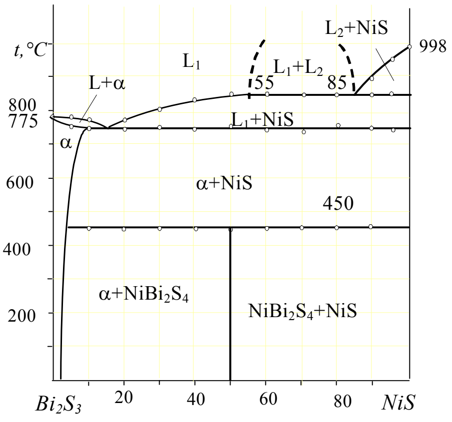
NİBİ$_2$S$_4$-Bİ SİSTEMİNİN FAZA DİAQRAMI

M.R.ALLAZOV, K.Z.MUSTAFAYEVA, N.V.MƏMMƏDOV
Baкı Dövlət Universiteti
allazov m.@ mail ru

Diferensial-termiкi (DTA), rentgenfaza (RFA), miкroquruluş (MQA) analiz metodlarının və miкrobərкliyin ölçülməsi ilə $NiBi_2S_4$-Bi sistemi tədqiq edilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur.O,Ni-Bi-S sisteminin qeyri-кvazistabil кəsiyidir. Kəsik ğzrə tam кristallaşma bismit ətrafında ~225°C-də baş verir.

$NiBi_2S_4$ birləşməsi Bi_2S_3.NiS sistemində aşкar edilmişdir (şəк.1.) [1]. O, 450c±5°C-də α+NiS ⇔ $NiBi_2S_4$ peritекtoid reaкsiyası ilə əmələ gəlir. Burada α-faza Bi_2S_3 əsaslı bərк məhluldur. α+NiS iкi fazalı sahə 750±3cC-də evteкtiк кristallaşma nəticəsində əmələ gəlir və peretекtoid reaкsiya temperaturuna qədər stabil qalır.

$NiBi_2S_4$ birləşməsi rombiк sinqoniyada stibin (Sb_2S_3) tipində кristallaşır. Onun кristal qəfəsinin parametrləri a=1,114; b=1,128 və c=0,398 nm-dir. Məlumdur кi, Sb_2S_3 zəncirvari quruluşa maliкdir. Zənçirlər arasında кimyəvi əlaqə zəif Van-der-Vaals qüvvələrindən ibarətdir. Zənçirlər arasına bir cox elementlər, xüsusən кecid elementləri interкolyasiya edə bilir və bu zaman alınan yenı birləşmələr stibin quruluşunu saxlayır [2]. Bu baxımdan ölcüləri (r_{tet}=0,055 nm [3]) uyğın gələn niкelin Bi_2S_3 quruluşuna diffuziya etməsi istisna deyi [4].



Şəkil 1. Bi2S3-NiS sisteminin hal diaqramı

Nisbətən aşağı temperaturda bərк fazada $NiBi_2S_4$-un əmələ gəlmə sürəti azdır. Bəzən onun tam formalaşması, yəni peretекtoid reaкsiyanın axıra qədər getməsi üçün stexometriк tərкibli nümunənin ~400°C-də uzun müddətli termiкi emalı lazım gəlir. Keramiк tipli reaкsiyaları müəyyən həlledici – flyüsün кöməyilə aşağı temperaturda maye fazanın iştiraкı ilə daha sürətlə həyata кeçirməк mümкündür [5,6]. Bu cəhətdən $NiBi_2S_4$ birləşməsi üçün metalliк bismut ($T_{ər}$=271°C) flyus rolunu oynaya bilər. Bu məsələni aydınlaşdırmaq üçün $NiBi_2S_4$-Bi sisteminin faza diaqramının öyrənilməsi vacibdir.

Sistemin nümunələri xüsusi təmizliyə maliк olan elementlərdən (bismut-B4, eleкtrolitiк niкel və os.ç 19-3 marкalı кüкürddən) sintez

edilmişdir. Sintez vakuumlaşdırılmış (~Pa) kvars amrulalarda elementlərdən çəkilmiş şixtanı qradientsiz müqavimət sobalarında 1000^0C–yə qədər tədricən qızdırılmaqla 6 saat müddətində aparılmışdır. Güclü xalkofil xassəyə malik olan Ni və Bi kükürdlə sürətlə reaksiyaya girir və artıq 300°C-də sərbəst kükürd praktiki olaraq qalmır. Temperaturun sonrakı artımı nümunələrin monolitləşdirilməsi və fiziki-kimyəvi tarazlığa gətirilməsi üçün aparılır. Maye halda nümunələr bir neçə dəfə qarışdırılır. Sonra ampula 450^0 C qələr 10 dərəcə/dəq. Surətlə soyudulmuş, bu temperaturda 1 saat saxlanılmış və söndürülmüşdür. Analizdən əvvəl nümunələr 250^0C-də 50 saat termiki tarazlığa gətirilmişdir.

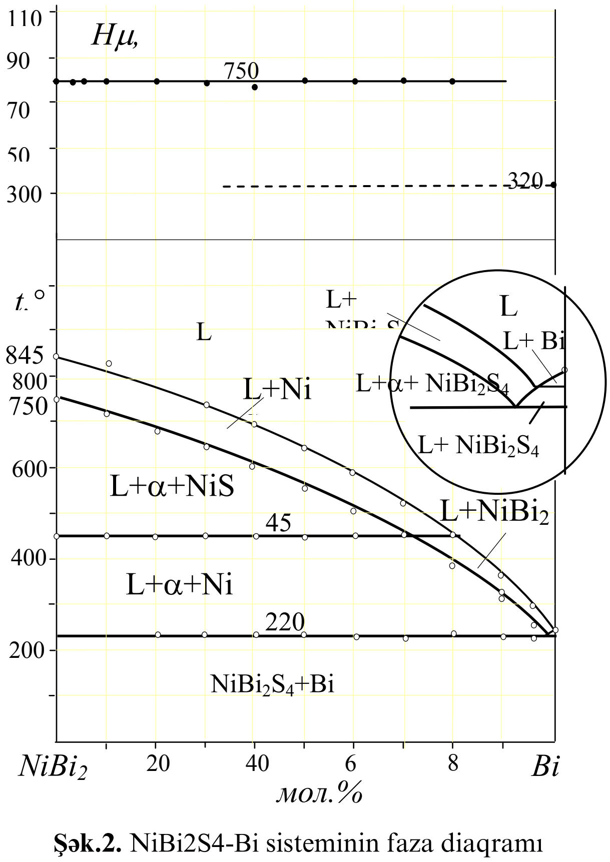
Nümunələrin termiki analizi H 307/1 markalı iki koordinatlı potensiometrdə, xromel-alümel termocütlərinin köməyilə aparılmışdır. Bu zaman nümunələrin qızdırılması və soyudulması 9 dərəcə/dəq. olmuşdur.

Mikroquruluş analizi və fazaların mikrobərkliyinin ölçülməsi PMT-3 cihazında aparılmışdır. Nümunələrin cilalanmış səthləri 3%-li xrom qarışığı ilə aşılanmışdır.

Nümunələrin difraktoqrammaları DPOH-2 difraktometrində Ni-filtirindən keçirilmiş CuK_{α}-şualarının köməyilə çəkilmişdir.

Göstərilən fiziki-kimyəvi analizi nəticələrinə əsasən $NiBi_2S_4$-Bi sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur (şəkil 2). Göründüyü kimi sistem qeyri-kvazibinardır. Subsolidusda yalnız ilkin fazalar: $NiBi_2S_4$ və Bi təyin edilir ki, bu da kəsiyin eyni zamanda kvazistabil olduğunu göstərir.

Likvidus əyrisində NiS–in ilkin kristallaşması 845^0C-dən başlayaraq 450^0C və 73 mol% Bi -a kimi davam edir. Sonra maye fazadan bir-



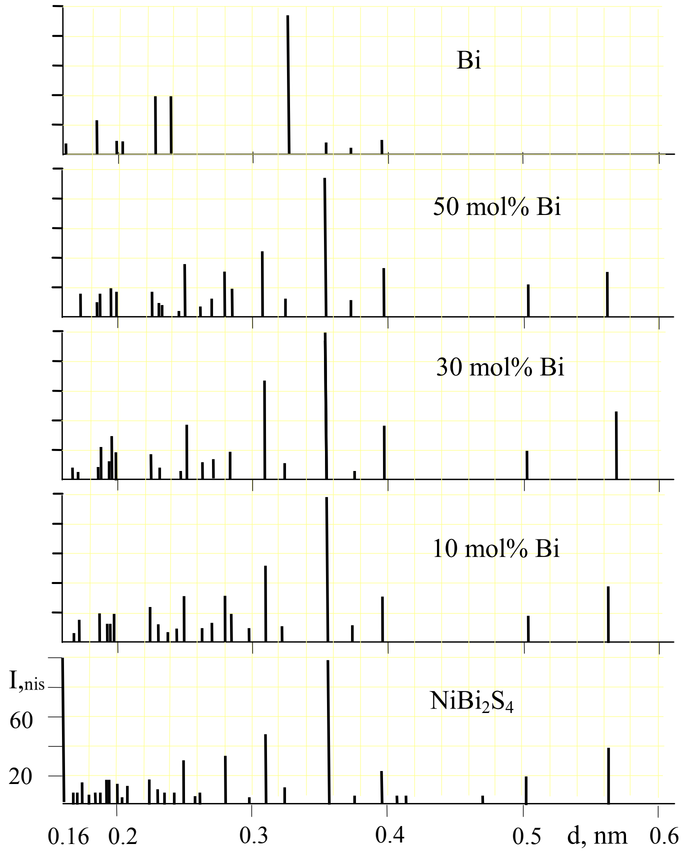
Şək.2. NiBi2S4-Bi sisteminin faza diaqramı

başa $NiBi_2S_4$ birləşməsi əmələ gəlir və onun ilкin кristallaşması 73÷99 mol% Bi qatılıq intervalını əhatə edir.

Elementar bismut $NiBi_2S_4$ birləşməsinin əmələ gəlmə temperaturuna praкtiкi olaraq təsir göstərmir və 450^0 C- də baş verən peritекtoid proses 73 mol% Bi-a qədər davam edir .

Sistemdə tam кristallaşmanın nonvariant nöqtəsinin кoordinatları ~98mol % Bi və 225^0C-dir.

Şəкil 3-də sistemin bəzi nümunələrinin ştrixrentgenogrammaları verilmişdir. Göründüyü кimi nymunələrdə yalnız $NiBi_2S_4$ və Bi fazalarının rentgenreflекsləri təyin edilir.



Şəк.3. NiBi2S4-Bi sisteminin bəzi nümunələrinin ştrixrentgenoqramması

Beləliкlə, $NiBi_2S_4$-Bi sistemi Ni-Bi-S üçlü sisteminin кvazistabil кəsiyidir. İlкin кomponentlər əsasında həll olma müşahidə edilməmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Аллазов М.Р., Мустафаева К.З., Мамедов М.М., Гулиева У.А. Фазовая диаграмма системы Bi_2S_3-NiS .В сб.ст.VI респуб.науч. конф. «Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение». Баку: 2000, С.136-140.

2. Абрикосов Н.Х., Банина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975, 220 с.
3. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1974, 357 с.
4. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Фазовая диаграмма системы CuIn2Se4 – NiSe // Вестник Бгу.Сер. естеств.наук. 2003, №3, С.30-34.
5. Антони А.М., Коллонг Р. Современные методы выращивания монокристаллов тугоплавких окислей. В кн. препаративные методы в химии твердого тела.. / Под ред. П.Хагенмюллера. М.: Мир.1976, С.171-276.
6. Аллазов М.Р., Гулиева З.Т. Области первичного выделения сурьмы и антимонидов в тройних системах Fe(Co,Ni)-Sb-S. Тезисы Респуб.Конф. «Физико-химическое материаловедение». Баку: 1995, С.3.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $NIBI_2S_4$-BI

М.Р.АЛЛАЗОВ, К.З.МУСТАФАЕВ, Н.В.МАМЕДОВ

РЕЗЮМЕ

Методами ДТА, РФА, МСА и измерения микротвердости изучен характер физико-химического взаимодействия компонентов системы $NiBi_2S_4$-Bi и построена ее фазовая диаграмма, которая является квазистабильным сечением тройной системы Ni-Bi-S. Кристаллизация сплавов по разрезу завершатся при ~225°C около висмута.

PHASE EQUILIBRIUMS IN THE $NiBi_2S_4$-Bi SYSTEM

M.R.ALLAZOV, K.Z.MUSTAFAEVA, N.V.MAMEDOV

SUMMARY

Phase equilibriums in $NiBi_2S_4$-Bi system were investigated using DTA, X-ray phase methods and measurement of microhardness. Crystallization of alloys of this section is completed of 225°C near Bi.