

UOT 241.123.3

FeS-Bi VƏ Bi_2S_3 -Fe KƏSİKLƏRİNDƏ FAZA TARAZLIĞI

**M.R.ALLAZOV, R.C.MİRZƏYEVA,
O.A.ƏLİYEV, K.Z.MUSTAFAYEVA**
Bakı Dövlət Universiteti
allazov_m@mail.ru

Elementlərin bağlı sistemdə birgə əridilməsi ilə Fe-FeS- Bi_2S_3 -Bi sisteminin FeS-Bi və Bi_2S_3 -Fe kəsikləri üzrə nümunələri sintez edilmiş və onlar diferensial-termiki (DTA), rentgen-faza (RFA) və mikroquruluş analizləri və mikrobərkliyin ölçülməsi ilə təhlil edilmişdir. Göstərilən kəsiklərin hal diaqramları qurulmuş və məlum olmuşdur ki, FeS-Bi kvazibinar, Bi_2S_3 -Fe isə qeyri-kvazibinarıdır. Hər iki kəsiyin maye fazasında geniş təbəqələşmə sahələri müşahidə edilmişdir. Kəsiklər üzrə tam kristallaşma bismut elementi yanında ~260 °C-də başa çatır.

Açar sözlər: bismutun mürəkkəb sulfidləri, faza diaqramı, maye ərintinin təbəqələşməsi.

Dəmir ailəsi elementləri və arsen yarımqrupu elementlərinin sulfidləri bir sıra təbii minerallar əmələ gətirir. Xüsusən kükürdün iştirakı ilə FeAsS (arsenopirit), (Co,Fe)AsS (kobaltit), NiAsS (gersdorfit), FeSbS (qudmundit), $Ni_3Bi_2S_2$ (parkerit), $FeSb_2S_4$ (berterit), $FeSbBiS_4$ (qaravellit), $Ni_9Bi_2S_8$ (bismutotuçelit) olan minerallar mövcuddur. Göstərilən mineral formalarının əksəriyyəti və onların törəmələri süni yolla alınmışdır.

Digər tərəfdən Me-B^V-X tipli üçlü sistemlərin fazaları yarımkeçirici kimi maraq kəsb edir. Məsələn, stibin tipində kristallaşan Bi_2S_3 -ün ziqzaqvari lentləri arasında Van-der-Vaals qüvvələri təsir edir. Ona görə də laylar arasında nisbətən kiçikölçülü elementlər, o cümlədən dəmir ionları ($r(Fe^{2+}) = 0.061nm$; $r(Fe^{3+}) = 0.055nm$) interkalyasiya edə bilər. Bu zaman baş verən topokimyəvi reaksiyalar nəticəsində daha mürəkkəb tərkibli metastabil və ya stabil birləşmələr əmələ gələ bilər. Berterit və qaravellit mineral formalarında stibiumun bismutla tam izomorf əvəzlənməsi $FeBi_2S_4$ kimyəvi formulunu verir. Bu birləşmə bizim tərəfimizdən öyrənilmiş Bi_2S_3 -FeS kəsiyində 725°C-də distektik reaksiya ilə alınmışdır [1]. Oxşar tərkibli birləşmə Bi_2S_3 -NiS sistemində peritektoid reaksiya ilə bərk fazada 450°C-də əmələ gəlir [2]. Bi_2S_3 -CoS sistemində isə analoji üçlü birləşmə aşkar edilməmişdir [3,4]. Urazov Q.Q. və əməkdaşları

tərəfindən Fe-Bi-S sistemi tədqiq edilmiş, lakin FeBi_2S_4 tərkibli birləşmənin mövcudluğu aşkar edilməmişdir [5].

Stibium və bismutun selenid və telluridləri (Sb_2X_3 və Bi_2X_3), onların bir-biri ilə əmələ gətirdikləri bərk məhlullar, başqa elementlərin iştirakı ilə mürəkkəb birləşmələr aşağı temperaturlarda yüksək effektivliyə malik termoelektrik materiallarının istehsalında istifadə edilir.

Bu sistemlərin maraqlı cəhətlərindən biri də onların həm binar tərəflərində və politermik kəsiklərində maye ərintilərin bir-biri ilə qarışmamasıdır. Məsələn, Fe-Bi sistemində komponentlər dəmirin ərimə temperaturunda belə praktiki olaraq qarışmırlar [6]. Belə maye ərintilərin qarışmasına üçüncü komponentin təsiri maraqlı kəsb edir [7].

Təqdim edilən işdə Fe-FeS- Bi_2S_3 -Bi sistemində maye ərintilərdə təbəqələşmə sahələri, monotektik proseslər və ümumiyyətlə, faza tarazlıqları FeS-Bi və Bi_2S_3 -Fe kəsikləri üzrə aparılmışdır.

Təcrübi hissə və nəticələrin təhlili

Nümunələrin ərintiləri xüsusi təmiz elementlərdən (reduksiya olunmuş dəmirdən, B4 markalı bismutdan, OCЧ 19-5 markalı kükürddən) havası sorulmuş kvarts ampullarda 1100°C -də sintez edilmişdir. Sonra nümunələr 500°C -də 100 saat müddətində tarazlığa gətirilmişdir. Hazırlanmış ərintilər fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA və mikrobərkliyin ölçülməsi) ilə tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin termoqrammaları xromel-alümel termocütünün köməyi ilə ikikoordinatlı potensiometrdə çəkilmişdir. Bir-neçə nümunənin narın əzilmiş tozlarının rentgenoqrammaları DRON-2 cihazında CuK_α monoxromatik şüalarının köməyi ilə çəkilmişdir. Mikroquruluş analizi və fazaların mikrobərkliklərinin təyini PMT-3 mikrobərklik ölçən cihaz vasitəsilə aparılmışdır.

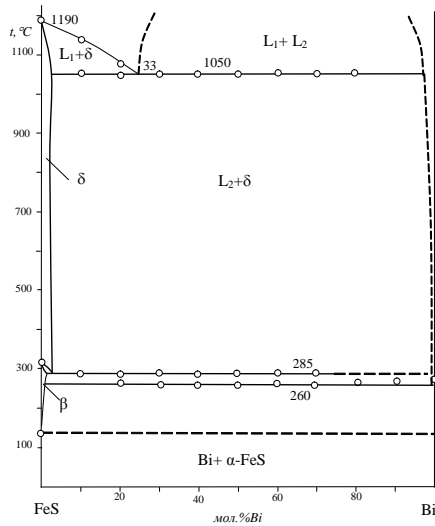
Məlumdur ki, Fe-FeS- Bi_2S_3 -Bi sistemi Bi_2S_3 -FeS, FeS-Bi və FeBi_2S_4 -Bi kəsiklərinin köməyi ilə üç tabeli üçlü sistemə trianqulyasiya edir. Tədqiq edilən FeS-Bi və Bi_2S_3 -Fe kəsiklərindən birincisi diaqonal kəsik, ikincisi isə qeyri-kvazibinar kəsikdir. Nümunələr bağlı sistemdə, vakuum şəraitində sintez edilmiş və alınan nəticələr [5]-in məlumatlarından əsaslı surətdə fərqlənir.

FeS-Bi kəsiyi kvazibinardır (şəkil 1). Kəsik üzrə ərintilər maye fazada təbəqələşir və bununla əlaqədar monotektik proses 1050°C -də baş verir. Təbəqələşmə 32-70 mol% Bi qatılıq intervalında baş verir. Təbəqələşmənin binodal əyrisi üzrə baş verən prosesin istilik effekti termiki analizdə qeyd edilmişdir.

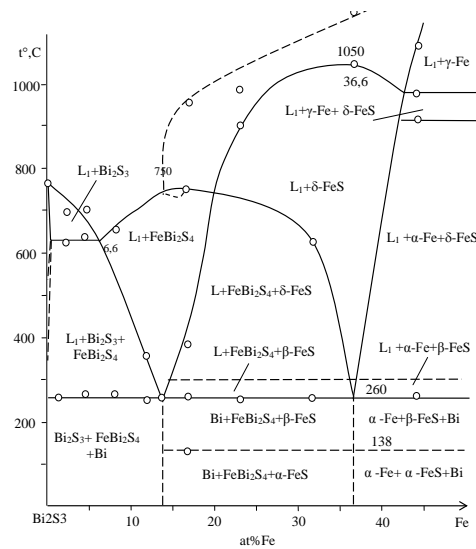
Kəsik üzrə kristallaşma elementar bismut yanında 260°C -də evtektik olmaqla başa çatır. Evtektik kristallaşma temperaturunun təmiz bismutun ərimə temperaturundan $\sim 10^\circ\text{C}$ fərqlənməsi evtektik nonvariant nöqtədə FeS-in 1 mol%-ə qədər ola biləcəyi ehtimalını verir.

Bi_2S_3 – Fe kəsiyi qeyri-kvazibinardır və onun faza diaqramı şəkil 2-də verilmişdir. O, üç tabeli üçbucağı kəsir və onların hamısında kristallaşma sırf

evtektik xarakterlidir və evtektikalar elementar bismutun çox yaxınlığında (~260°C-də) başa çatır. Üçlü sistemin bu hissəsində fazaların bir qismi və ya tamamilə hamısı təbəqələşmə altında kristallaşır. Bi_2S_3 tərəfdən kəsik təbəqələşmə sahəsi ilə ~12 at% Fe tərkibdə görüşür, sonra ~13,04% Fe tərkibdə FeBi_2S_4 – Bi kəsiyi ilə kəşir. Kəşimə nöqtəsində monotektik prosesin temperaturu FeBi_2S_4 – Bi kəsiyində olduğu kimi 750°C-yə bərabərdir. Kəşimədən sonra kəsik FeS - FeBi_2S_4 -Bi tabeli üçbucağından keçir. Bu hissədə FeS fazası tamamilə təbəqələşmə altında ilkin kristallaşır. Burada kəsik tabeli üçbucağın əsas monovariant əyrisini 22,5 at% Fe tərkibdə kəsdikdən sonra FeS və FeBi_2S_4 fazalarının birgə kristallaşması başlayır və bir monovariant əyrini kəşir. Kəşimə nöqtəsində monovariant prosesin temperaturu 1050°C təyin edilir.



Şəkl. 1. FeS-Bi kəsiyinin hal diaqramı



Şəkl. 2. Bi_2S_3 – Fe kəsiyinin faza diaqramı

Qeyd edildiyi kimi Fe-Bi sistemində təbəqələşmə dəmirin ərimə temperaturunda və bütün qatılıq intervalında baş verir. Beləliklə, maye ərintilərdə təbəqələşmə Fe-Bi tərəfdən başlayır və Fe-Bi-S üçlü sistemində genişlənərək geniş qatılıq sahəsini əhatə edir.

ƏDƏBİYYAT

1. Аллазов М.Р., Мустафаева К.З., Алиев О.А., Гасанова З.Т. Границы высокотемпературного раслаивания в системе $\text{Fe} - \text{Bi} - \text{S}$ //AzTU, Elmi əsərlər. Fundamental elmlər. 2013, №2, cild XII (45), s.135-137
2. Mustafayeva K.Z., Məmmədov N.V. NiBi_2S_4 -Bi sisteminin faza diaqramı //Bakı Universiteti xəbərlər, təbiət elm.ser, 2008, №3, s.28-31.
3. Mustafayeva K.Z. CoBi_2S_4 - Bi sisteminin tədqiqi /III Res.konf. “ Kimyəvi birləşmələrin sintezi və çevrilmələri” Bakı: BDU, 2007, s.129

4. Mustafayeva K.Z. Co-Bi-S sistemində təbəqələşmənin sərhədinin təyini /X Resp. elmi konf. "Fiziki-kimyəvi analiz və qeyri-üzvi materialşünaslıq" məqalə toplusu. Bakı, 2007, c.92-95
5. Уразов Г.Г., Большаков К.А., Федоров П.И., Василевская И.И. Тройная система Fe- Bi – S //Ж.неорг.химии, 1967, №10, с.2546-2549.
6. Диаграмма состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник. / Банных О.А., Бугберг П.Б., Алисова С.П. и др. М.: Metallurgiya, 1986, 440с.
7. Скварцов А.М., Кучук А.В., Москвин А.В. и др. Фазовые равновесия в бинарных и тройных системах. Санкт-Петербург, 2007, 61 с.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАЗРЕЗАХ FeS-Bi И Bi₂S₃-Fe

М.Р.АЛЛАЗОВ, Р.Дж.МИРЗОЕВА, О.А.АЛИЕВ, К.З.МУСТАФАЕВА

РЕЗЮМЕ

Сплавлением элементов в закрытых системах синтезированы образцы разрезов FeS-Bi и Bi₂S₃-Fe тройной системы Fe-Bi-S и проведены их анализ методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) и измерением микротвердости. Построены фазовые диаграммы указанных разрезов и определено, что разрез FeS-Bi квазибинарный, а разрез Bi₂S₃-Fe неквазибинарный. В обоих разрезах установлены широкие области расслаивания в жидкой фазе. Полная кристаллизация по разрезам завершается у висмута при ~260°C.

Ключевые слова: сложные сульфиды висмута, фазовая диаграмма, расслаивание в жидком состоянии.

PHASE EQUILIBRIA IN FeS-Bi AND Bi₂S₃-Fe CUTS

M.R.ALLAZOV, R.J.MIRZAYEVA, O.A.ALIYEV, K.Z.MUSTAFAYEVA

SUMMARY

Alloying elements in closed systems, samples of the FeS-Bi and Bi₂S₃-Fe cuts and the Fe-Bi-S ternary system were synthesized and their analysis by differential thermal (DTA), X-ray diffraction (XRD), microstructure (MSA) and the measurement of microhardness was conducted. The phase diagrams of these sections were constructed and it was determined that the section FeS-Bi is quasi-binary, while the incision Bi₂S₃-Fe is not quasi-binary. Wide separation regions in the liquid phase in both sections were set. Total crystallization of sections is completed in bismuth ~ 260°C.

Key words: bismuth sulfide complex, phase diagram, stratification in the liquid state.

Redaksiyaya daxil oldu: 04.05.2015-ci il
Çapa imzalandı: 25.06.2015-ci il.