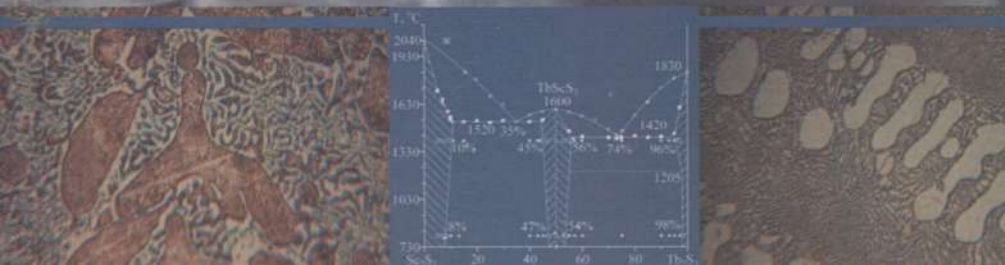


ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ СУЛЬФИДОВ 3d-, 4f-ЭЛЕМЕНТОВ



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ФГБОУ ВО ТЮМЕНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ СУЛЬФИДОВ 3d-, 4f-ЭЛЕМЕНТОВ

Коллективная монография

*В соответствии с Постановлением Президиума
Уральского отделения Российской академии наук (УрО РАН)
от 29.09.2014 № 6-14 «Об утверждении Положения
о присвоении научным изданиям грифа УрО РАН»
монографии присвоен гриф УрО РАН,
регистрационный номер № 40 от 21.10.2015 г.*

Екатеринбург, 2015

УДК 544.4
ББК Г511.21
Ф166

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ СУЛЬФИДОВ 3d-, 4f-ЭЛЕМЕНТОВ: коллективная монография. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2015. 312 с.

В монографии отражены результаты исследования фазовых равновесий в бинарных и тройных системах с участием сульфидов 3d- и 4f- элементов: построены фазовые диаграммы, установлены закономерности фазовых равновесий в рядах систем; выделены причины фазообразования с точки зрения кислотно-основной природы простых сульфидов; определены структура сложных сульфидов, их зеренное состояние, термодинамические характеристики и некоторые свойства фаз.

Данная работа может быть полезна специалистам, научным работникам преподавателям чьи научные и педагогические интересы связаны с химией сульфидных соединений. Монография рекомендуется студентам направления 04.03.01 Химия, обучающимся по программам академического и прикладного бакалавриата, профили подготовки «Неорганическая химия и химия координационных соединений» и «Физическая химия», магистрам направления 04.04.01 Химия, магистерская программа «Физико-химический анализ природных и технических систем в макро- и наносостояниях», аспирантам направления 04.06.01 Химические науки (Физическая химия).

Монография подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственных заданий №2014/228 НИР №996, НМ3750. Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Структурный анализ природных объектов и наносистем» кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВО Тюменский государственный университет.

Авторы: **О. В. Андреев, В. Г. Бамбуров, Л. Н. Монина, И. А. Разумкова, А. В. Русейкина, О. Ю. Митрошин, В. О. Андреев**

Рецензенты: **Е. В. Поляков**, д-р хим. наук, профессор, зам. директора Института химии твердого тела УрО РАН
И. Г. Жихарева, д-р хим. наук, профессор кафедры общей и физической химии Тюменского государственного нефтегазового университета
А. А. Кислицын, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой микро- и нанотехнологий Тюменского государственного университета

ISBN 978-5-7691-2429-7

© РИО УрО РАН, 2015

© Коллектив авторов, 2015

RUSSIAN FEDERATION
THE MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
THE FEDERAL STATE BUDGETARY EDUCATIONAL
INSTITUTION OF HIGHER EDUCATION
TYUMEN STATE UNIVERSITY
CHEMISTRY INSTITUTE
THE URAL DEPARTMENT OF THE RUSSIAN ACADEMY
OF SCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY OF SOLIDS

PHASE EQUILIBRIA IN THE SULFIDE SYSTEMS OF THE 3d-, 4f-ELEMENTS

Monograph / thesis by publication

The monograph is conferred on the UD RAS form heading (Ref. No. 40 dd. 21.10.2015), pursuant to the Ural Dept. of the Russian Academy of Sciences (UD RAS) General Committee prescript № 6-14 dd. 29.09.2014 «Under the statues of the UD RAS form heading conferment to the scientific publications»

Ekaterinburg, 2015

УДК 544.4
ББК Г511.21
Ф166

PHASE EQUILIBRIA IN THE SULFIDE SYSTEMS OF THE 3d-, 4f-ELEMENTS: monograph, Ekaterinburg: Editorial Publication Department of the UD RAS, 2015. 312 p.

The monograph is concerned with the research of the phase equilibria in binary and triple systems with the involvement of the sulfides of the 3d-, 4f- elements with the following results: phase diagrams are constructed; regularities of the phase equilibria with the involvement of the sulfides of the 3d-, 4f- elements are founded; the triggers of phase formation are considered from the point of view acid-base nature of the ordinary sulfides; the structure of complex sulfides is determined, viz their granula state, thermodynamic characteristics and some phase features;

This paper is relevant to the specialists, researchers and lecturers, whose scientific and educational interests are concerned with chemistry of the sulfide compounds. The monograph is recommended to the students of the academic Bachelor's program and applied Bachelor's program in Chemistry 04.03.01 trained in educational program specializations "Inorganic Chemistry and Chemistry of Coordination Compounds" and "Physical Chemistry", as well as the Master's program students in Chemistry 04.04.01, educational program specializations "Physico-Chemical Analysis of Natural and Technical Systems in Macro- and Nanostates" and Ph.D. candidates in Chemistry 04.06.01, "Physical Chemistry".

The monograph is edited with funding from Ministry of Education and Science of Russian Federation in line with the state assignment №2014/228 Scientific Research Project №996, HM3750. The research is carried out due to the equipment of the Dept. of Inorganic and Physical Chemistry of the Common Use Center "Structural Analysis of Natural Objects and Nanosystems" in the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Tyumen State University.

Authors: **O. V. Andreyev, V. G. Bamburov, L. N. Monina, I. A. Razumkova, A. V. Russeykina, O. Yu. Mitroshin, V. O. Andreyev**

Reviewers: **E. V. Polyakov**, PhD in Chemistry, Professor, Deputy Director of the Institute of Chemistry of Solids at the UD RAS.

I. G. Zhikhareva, PhD in Chemistry, Professor of the Dept. of General and Physical Chemistry of Tyumen State Oil and Gas University.

A. A. Kislitsin, PhD in Physico-Mathematical Science, Professor, Chair of the Dept. of Micro-and Nanotechnology of Tyumen State University.

ISBN 978-5-7691-2429-7

© Editorial Publication Department of the UD RAS, 2015

© The authors, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	11
ПРЕДИСЛОВИЕ	12
ГЛАВА 1. ПРОСТЫЕ СУЛЬФИДЫ $3d$ -, $4f$ -ЭЛЕМЕНТОВ	19
1.1. Системы $Me - S$ ($Me = Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu$)	19
1.2. Системы $Ln - S$ ($Ln = La - Lu$). Структура и полиморфизм соединений Ln_2S_3	31
Литература	42
ГЛАВА 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, ШКАЛА КИСЛОТНОСТИ ПРОСТЫХ СУЛЬФИДОВ $3d$ -, $4f$ -ЭЛЕМЕНТОВ	47
2.1. Кислотные и основные типы соединений	47
2.2. Степень кислотности простых сульфидов $3d$ -, $4f$ -элементов	51
Литература	61
ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РЯДУ СИСТЕМ $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$	64
3.1. Фазовые диаграммы систем $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$	64
3.1.1. Фазовая диаграмма системы $Sc_2S_3 - La_2S_3$	65
3.1.2. Фазовые диаграммы систем $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = Nd, Gd, Tb$)	71
3.1.3. Фазовые диаграммы систем $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = Dy, Er$)	78
3.1.4. Фазовая диаграмма системы $Sc_2S_3 - Tm_2S_3$	85
3.1.5. Фазовая диаграмма системы $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = Yb, Lu$)	89
3.2. Физико-химическая природа твердых растворов на основе Sc_2S_3	94
3.3. Термодинамический анализ фазовых диаграмм	98
3.4. Закономерности фазовых равновесий в системах $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$	105
Литература	108
ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РЯДУ СИСТЕМ $Sc_2S_3 - Me_2S_x$ ($Me^{+x} = Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{+}$) ¹	109
4.1. Фазовые равновесия в системах $Sc_2S_3 - Me_2S_x$ ($Me^{+x} = Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{+}$)	109
4.1.1. Фазовые равновесия в системе $Sc_2S_3 - TiS_2$	110
4.1.2. Фазовая диаграмма системы $Sc_2S_3 - Cr_2S_3$	112

4.1.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$	117
4.1.4. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$	123
4.1.5. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$	127
4.2. Термодинамический анализ фазовых диаграмм систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 -$ сульфид 3d-элементов (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+)	133
4.2.1. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$	134
4.2.2. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$	136
4.2.3. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$	137
4.3. Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 -$ сульфиды 3d-элементов	139
Литература	140
ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ	
В СИСТЕМАХ $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$	142
5.1. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$)	142
5.2. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Gd}$)	161
5.3. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$)	167
5.4. Кислотно-основная природа взаимодействия полуторных сульфидов 4f-элементов и моносulfида марганца	180
Литература	182
ГЛАВА 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ	
В СИСТЕМАХ $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$	185
6.1. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Pr}$)	185
6.2. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Dy}$)	194
6.3. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$)	201
6.4. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}, \text{Sc}$)	205
6.5. Кислотно-основная природа взаимодействия полуторных сульфидов 4f-элементов и моносulfида железа	213
Литература	216
ГЛАВА 7 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$	
7.1. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$)	218
7.2. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)	220
7.3. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Er}$)	222
7.4. Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$	226
Литература	228

ГЛАВА 8 ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ

$\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$, $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)	230
8.1. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$	230
8.2. Закономерности изменения фазовых диаграмм систем $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$)	239
8.3. Фазовые равновесия в системе $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$	248
8.3.1. Положение конод в системе $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ при температуре 970 К	248
8.3.2. Фазовая диаграмма системы $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$, теплоты фазовых превращений	251
8.3.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$, теплоты фазовых превращений	260
8.3.4. Фазовые равновесия в системе $\text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$	267
8.3.5. Фазовые равновесия в системе $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$	269
8.3.6. Фазовые равновесия в подчиненных треугольниках системы $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$	270
8.4. Фазовые диаграммы разрезов системы $\text{EuS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Nd}_2\text{S}_3$	275
8.4.1. Фазовая диаграмма системы $\text{NdCuS}_2 - \text{EuS}$	277
8.4.2. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuNdCuS}_3$	282
8.5. Фазовые равновесия в системе $\text{EuS} - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$	286
Литература	294
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	301

CONTENTS

INTRODUCTION	11
CHAPTER 1. SIMPLE SULFIDES OF THE 3 <i>d</i> -, 4 <i>f</i> -ELEMENTS	12
1.1. Me – S (Me = Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) Systems.....	19
1.2. Ln – S (Ln = La – Lu) Systems. Structure and Polymorphism of Ln ₂ S ₃	31
References	42
CHAPTER 2. THE ACID–BASE PROPERTIES, RELATIVE ACIDITY SCALE FOR SIMPLE SULFIDES OF THE 3 <i>d</i> - AND 4 <i>f</i> -ELEMENTS.	47
2.1. Acidic and Basic Types of Compounds.....	47
2.2. Relative Acidity Scale for Simple Sulfides of 3 <i>d</i> - and 4 <i>f</i> -Elements	51
References	61
CHAPTER 3. REGULARITIES OF PHASE EQUILIBRIA IN THE RANGE OF THE Sc ₂ S ₃ – Ln ₂ S ₃ SYSTEMS	64
3.1. Sc ₂ S ₃ – Ln ₂ S ₃ Phase Diagrams	64
3.1.1. Sc ₂ S ₃ – La ₂ S ₃ Phase Diagrams.....	65
3.1.2. Sc ₂ S ₃ – Ln ₂ S ₃ (Ln=Nd, Gd, Tb) Phase Diagrams	71
3.1.3. Sc ₂ S ₃ – Ln ₂ S ₃ (Ln = Dy, Er) Phase Diagrams.....	78
3.1.4. Sc ₂ S ₃ – Tm ₂ S ₃ Phase Diagram	85
3.1.5. Sc ₂ S ₃ – Ln ₂ S ₃ (Ln = Yb, Lu) Phase Diagrams	89
3.2. Physicochemical Nature of the Sc ₂ S ₃ Based Solid Solutions	94
3.3. Thermodynamic Analysis of Phase Diagrams.....	98
3.4. Regularities of Phase Equilibria in the Sc ₂ S ₃ – Ln ₂ S ₃ Systems	105
References	108
CHAPTER 4. PHASE EQUILIBRIA IN THE RANGE OF THE Sc ₂ S ₃ – Me ₂ S _x (Me ^{+x} = Ti ⁴⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ⁺) SYSTEMS....	109
4.1. Phase Equilibria in the Sc ₂ S ₃ – Me ₂ S _x (M ^{+x} = Ti ⁴⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ⁺) System	109
4.1.1. Phase Equilibria in the Sc ₂ S ₃ – TiS ₂ System.....	110

4.1.2. $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cr}_2\text{S}_3$ Phase Diagram	112
4.1.3. $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ Phase Diagram	117
4.1.4. $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ Phase Diagram	123
4.1.5. $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ Phase Diagram	127
4.2. Thermodynamic Analysis of the Phase Diagram Systems $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Sulfides of the 3d- Elements } (\text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^+)$	133
4.2.1. Thermodynamic Analysis of the $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ System	134
4.2.2. Thermodynamic Analysis of the $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ System	136
4.2.3. Thermodynamic Analysis of the $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ System	137
4.3. Regularities of Phase Equilibria in the Systems $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Sulfides of the 3d- Elements}$	139
References	140
CHAPTER 5. REGULARITIES OF THE PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ SYSTEMS	142
5.1. $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) Phase Diagrams	142
5.2. $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Gd}$) Phase Diagrams	161
5.3. Phase Equilibria $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$) Systems	167
5.4. The Acid–Base Nature of Interaction between MnS and Ln_2S_3	180
References	182
CHAPTER 6. REGULARITIES OF THE PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ SYSTEMS	185
6.1. $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Pr}$) Phase Diagrams	185
6.2. $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Dy}$) Phase Diagrams	194
6.3. $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$) Phase Diagrams	201
6.4. $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}, \text{Sc}$) Phase Diagrams	205
6.5. The Acid–Base Nature of Interaction between FeS and Ln_2S_3 of the 4f-Elements	213
References	216
CHAPTER 7. PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ SYSTEMS	218
7.1. $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{La} - \text{Nd}$) Phase Diagrams	218
7.2. $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Sm, Gd) Phase Diagrams	220

7.3. $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Tb – Er) Phase Diagrams	222
7.4. Regularities of Phase Equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ Systems	226
References	228
CHAPTER 8. CONSTRUCTION OF THE Cu_2S –EuS, EuS– Ln_2S_3 , Cu_2S – Ln_2S_3 –EuS (Ln = La – Nd, Sm, Gd) PHASE DIAGRAMS.....	230
8.1. Cu_2S –EuS Phase Diagram	230
8.2. Regularities and Changes in the EuS – Ln_2S_3 (Ln = La–Gd) Phase Diagrams.....	239
8.3. Phase Equilibria in the EuS – $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ System.....	248
8.3.1. Position of Connods in the EuS – $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ System at 970 K.....	248
8.3.2. LaCuS_2 –EuS Phase Diagram and the Phase Interaction Heat... ..	251
8.3.3. Cu_2S –Eu LaCuS_3 Phase Diagram and the Phase Interaction Hea	260
8.3.4. Phase Equilibria in the Eu $\text{LaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ System	267
8.3.5. Phase Equilibria in the $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ System.....	269
8.3.6. Phase Equilibria in the SubTriangles of the EuS – $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ System	270
8.4. Phase Diagrams of the EuS – $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Nd}_2\text{S}_3$ Subsystem	275
8.4.1. Phase Diagrams of the $\text{NdCuS}_2 - \text{EuS}$ System	277
8.4.2. Phase Diagrams of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuNdCuS}_3$ System	282
8.5. Phase Equilibria in the EuS – $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ System	286
References	294
AUTHORS	301

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

L_n — обобщенный символ элемента-лантаноида, скандия и иттрия

HS — высокоспиновое состояние электрона

LS — низкоспиновое состояние электрона

АСМ — атомно-силовой микроскоп

ВПТА — визуальный политермический анализ

ДМА — дюрOMETрический анализ

ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА — дифференциальный термический анализ

КП — координационный полиэдр

КЧ — координационное число

МСА — микроструктурный анализ

ОК — относительная кислотность

ос. ч. — особо чистый

пр.гр. — пространственная группа

РЗМ — редкоземельный металл

РЗЭ — редкоземельный элемент

РФА — рентгенофазовый анализ

РЭМ — растрОВый электронный микроскоп

СК — степень кислотности

СО — степень окисления

СТ — структурный тип

ТВЧ — токи высокой частоты

ТГА — термогравиметрический анализ

ТР — твердый раствор

ФХА — физико-химический анализ

ЭО — электроотрицательность

э.я. — элементарная ячейка

ПРЕДИСЛОВИЕ

На протяжении последних 3 десятилетий на кафедре неорганической и физической химии Тюменского государственного университета активно развивается одно из фундаментальных направлений физической химии — построение фазовых диаграмм, изучение закономерностей изменения типа фазовых диаграмм в рядах систем. Объект исследований — бинарные и тройные сульфидные системы ns^2 -, $3d$ -, $4f$ -элементов. Изучение фазовых равновесий и построение фазовых диаграмм систем представляют интерес не только как новые научные данные, но и позволяют определять условия существования и получения сложных сульфидов, разрабатывать новые методики получения образцов заданных составов, что является одним из важных направлений материаловедения.

Задача монографии — обобщить результаты изучения фазовых равновесий в сульфидных системах с участием $3d$ -(Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) и $4f$ -(La – Lu)-элементов.

Построенные фазовые диаграммы систем Sc_2S_3 – Ln_2S_3 , MnS – Ln_2S_3 , FeS – Ln_2S_3 , Cu_2S – Ln_2S_3 ($Ln = La – Lu$), Sc_2S_3 – Me_2S_x ($Me^{+x} = Ti^{4+}$, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+), EuS – Ln_2S_3 ($Ln = La, Nd, Gd$), EuS – Cu_2S , EuS – Ln_2S_3 – Cu_2S ($Ln = La, Nd, Gd$) являются справочным материалом. Информация по фазовым равновесиям, устанавливающимся в системах, структурам и свойствам фаз составляет новые знания по химии сульфидов $3d$ -, $4f$ -элементов.

Экспериментально определенные температуры и характер плавления сложных сульфидов, образующихся в изученных системах, позволяют целенаправленно выбирать методы и условия получения образцов фаз в виде моно- и поликристаллов, спеченном и литом состоянии. Построенные зависимости «состав — свойство» для образцов из областей твердых растворов создают основу для направленного формирования свойств сплавов, что способствует развитию перспективных отраслей материаловедения.

Результаты исследований, отраженные в монографии будут востребованы и интересны для организаций, научных сотрудников,

специалистов, работающих в области химии твердого тела, изучении и построении фазовых диаграмм неорганических систем, занимающихся изучением и применением сульфидов 3d- и 4f-элементов. Полученные данные и выявленные закономерности могут быть рекомендованы для включения в учебники и учебные пособия по химии сульфидов металлов и редкоземельных элементов, использованы в университетах России при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов.

Монография включает предисловие, 8 глав, списки литературы. Первая глава содержит материал о простых сульфидах 3d- и 4f-элементов: состав, структура, кристаллохимические и физико-химические характеристики сульфидов, фазовые диаграммы в бинарных системах типа Met – S (Met — 3d- и 4f-элемент) (В. Г. Бамбуров, Л. Н. Мони́на, О. В. Андреев, И. А. Разумкова). Во второй главе рассмотрены причины фазообразования в сульфидных системах с позиции теории кислотно-основного взаимодействия. Для количественной оценки кислотно-основных свойств простых сульфидов предложена величина степени кислотности (О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на). В третьей главе подробно рассматриваются закономерности фазовых равновесий в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), которые ранее были кратко представлены в коллективной монографии (О. В. Андреев, И. А. Разумкова, О. Ю. Митрошин, Н. В. Сикерина, Н. А. Хри́тохин, А. В. Соловьева), исследованы в кандидатской диссертации О. Ю. Митрошина и дополнены в кандидатской диссертации И. А. Разумковой. Подробное изложение материалов должно быть интересно студентам и аспирантам, занимающимся исследованиями в области фазовых равновесий. В основу четвертой главы монографии положены материалы кандидатской диссертации И. А. Разумковой, посвященные фазовым диаграммам систем сульфида скандия и сульфидов 3d-элементов и дополненные исследованиями, проведенными при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание НМ3750). В пятой главе отражены исследования Л. Н. Мониной, посвященные изучению характера фазовых равновесий в ряду систем с участием моносulfида марганца и сулфи-

дов 4*f*-элементов. В шестой главе приведены данные по фазовым диаграммам систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$, составляющие основу кандидатской диссертации В. О. Андреева. Закономерности смены типа фазовых диаграмм и образование химических соединений в системах рассмотрены исходя из теории кислотно-основного взаимодействия простых сульфидов. Седьмая глава содержит информацию о фазовых равновесиях в системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$, структуре и полиморфизме фаз бертоллидной и дальтониidной природы (работы О. В. Андреева). В центре внимания восьмой главы (работы А. В. Русейкиной) моносulfид европия, фазовые диаграммы двойных и тройных систем с участием сульфидов меди (I), европия (II) и 4*f*-элементов, фазовые равновесия, теплоты фазовых превращений, фазовые диаграммы разрезов систем.

Монография подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственных заданий № 2014/228 НИР № 996, НМ3750. Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Структурный анализ природных объектов и наносистем» кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВО Тюменский государственный университет.

По тематике монографии защищены докторская (О. В. Андреев) и кандидатские диссертации (О. Ю. Митрошин, В. О. Андреев, И. А. Разумкова, Л. Н. Мониina, А. В. Русейкина). Экспериментальные результаты диссертаций составляют основу данной монографии:

Докторская диссертация

1. Андреев О. В. Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием *s*-(Mg, Ca, Sr, Ba), *d*-(Fe, Cu, Ag, Y), *f*-(La – Lu) элементов: автореф. дис. ...д-ра хим. наук. Тюмень, 1999. 42 с.

Кандидатские диссертации

2. Митрошин, О. Ю. Фазовые диаграммы, термодинамический анализ систем $\text{AS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$, $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$, $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (A = Sr, Ba; Ln = La – Lu, Y, Sc), структура и характеристики образующихся фаз: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2006. 20 с.

3. Андреев В. О. Фазовые составы и структуры в системах $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$): автореф. дис. ... канд. техн. наук. Тюмень, 2007. 23 с.
4. Разумкова И. А. Термодинамико-топологический анализ систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) и $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ ($\text{A} = \text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^+$), структуры и характеристики фаз: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2009. 25 с.
5. Мони́на Л. Н. Фазовые равновесия в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), термохимические характеристики фазовых превращений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2010. 24 с.
6. Русейкина А. В. Структура соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$), фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$, $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$), термохимические характеристики фазовых превращений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2011. 21 с.

**Статьи авторов по тематике монографии,
опубликованные в ведущих научных журналах**

1. Андреев О. В. Синтез соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$), температуры и теплоты их плавления / О. В. Андреев, А. В. Русейкина // Вестник Тюменского государственного университета. 2010. № 3. С. 221-227.
2. Андреев О. В. Фазовая диаграмма системы $\text{MnS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$ / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 658-661.
3. Андреев, О. В. Фазовая диаграмма системы $\text{MnS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$, термодинамика фазовых превращений / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на // Вестник Тюменского государственного университета. Тюмень, 2011. № 5. С. 162-167.
4. Андреев О. В. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 10. С. 1479-1483.
5. Андреев О. В. Степень кислотности сульфидов 3d-, 4f-элементов как фактор, определяющий тип фазовой диаграммы в системах $\text{MS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1202-1209.
6. Андреев О. В. Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) / О. В. Андреев, О. Ю. Митрошин, И. А. Разумкова // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. № 7. С. 1239-1242.

7. Андреев О. В. Фазовые равновесия в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$) / О. В. Андреев, О. Ю. Митрошин, И. А. Разумкова // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 2. С. 366-369.
8. Андреев О. В. Фазовые равновесия в системе $\text{FeS} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ / О. В. Андреев, В. М. Андреева, В. Г. Бамбуров // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 36. № 9. С. 2393-2395.
9. Андреев О. В. Диаграммы состояния систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$) / О. В. Андреев, В. М. Андреева // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 11. С. 2261-2264.
10. Андреев О. В. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Er}_2\text{S}_3$ // Журнал неорганической химии. 1993. Т. 38. № 4. С. 693-696.
11. Андреев О. В. Взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Dy}_2\text{S}_3$ // Журнал неорганической химии. 1993. Т. 38. № 4. С. 687-692.
12. Андреев О. В. Взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{La}_2\text{S}_3$ // Журнал неорганической химии. 1988. № 4. С. 951-958.
13. Андреев О. В. Система $\text{FeS} - \text{Dy}_2\text{S}_3$ / О. В. Андреев, В. М. Андреева, Н. Н. Паршуков, В. Г. Бамбуров // Журнал неорганической химии. 1992. Т. 37. Вып. 8. С. 1882-1885.
14. Андреев О. В. Наукоемкие материалы и технологии в неорганической химии / В. Г. Бамбуров, О. В. Андреев, Н. В. Сикерина, И. А. Разумкова // Вестник Тюменского государственного университета. 2005. № 3. С. 121-131.
15. Бамбуров В. Г. Простые и сложные сульфиды щелочноземельных и редкоземельных элементов / О. В. Андреев, В. Г. Бамбуров // Журнал неорганической химии. 2002. Т. 47. № 4. С. 676-683.
16. Андреев В. О. Система $\text{FeS} - \text{La}_2\text{S}_3$ / В. О. Андреев, Т. М. Бурханова, И. М. Ковенский // Вестник Тюменского государственного университета. 2006. № 3. С. 26-31.
17. Митрошин О. Ю. Трансформация фазовых диаграмм в ряду систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) / О. Ю. Митрошин, И. А. Разумкова // Вестник Тюменского государственного университета. 2006. № 7. С. 200-204.
18. Мони́на Л. Н. Фазовые равновесия в системе $\text{MnS} - \text{Ce}_2\text{S}_3$ / Л. Н. Мони́на, Е. А. Бочкарева, А. В. Пилигри́мова, О. В. Андреев // Вестник Тюменского государственного университета. Тюмень. 2014. № 5. С. 88-99.

19. Мурашко Ю. А. Оптические и термические свойства соединений EuLnCuS_3 (Ln – La, Pr, Sm, Gd) / Ю. А. Мурашко, А. В. Русейкина, А. А. Кислицын, О. В. Андреев // Журнал Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 12. С. 1307-1312.
20. Разумкова И. А. Фазовые равновесия в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ // Научная жизнь. 2008. № 5. С. 5-8.
21. Разумкова И. А. Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Ln = Tb, Yb) // Научное обозрение. 2008. № 4. С. 12-16.
22. Русейкина А. В. Кристаллическая структура высокотемпературной полиморфной модификации и свойства соединения EuNdCuS_3 / А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, О. В. Андреев, А. А. Кислицын // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. №. 10. С. 1346-1351.
23. Русейкина А. В. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuDyCuS}_3$ / А. В. Русейкина, Ж. А. Демчук, Е. А. Турнаева // Вестник Тюменского государственного университета. 2014. №. 5 С. 105-112.
24. Русейкина А. В. Закономерности изменения фазовых диаграмм систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ (Ln = La-Gd) / А. В. Русейкина, О. В. Андреев // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58/ №. 12. С. 1671-1676.
25. Русейкина, А. В. Кристаллическая структура соединений α - и β - EuPrCuS_3 / А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, О. В. Андреев // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 10. С. 1375-1380.
26. Русейкина А. В. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$ / А. В. Русейкина, О. В. Андреев // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 11. С. 1596-1602.
27. Русейкина А. В. Теплоты фазовых превращений соединения EuGdCuS_3 / А. В. Русейкина, Ж. А. Демчук, А. А. Кислицын // Вестник Тюменского государственного университета. 2012. № 5 С. 19-25.
28. Русейкина А. В. Кристаллическая структура соединения EuLaCuS_3 / А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, О. В. Андреев // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 638-642.
29. Русейкина А. В. Кристаллическая структура соединений EuLnCuS_3 (Ln = Nd, Sm) / А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, М. С. Молокеев, О. В. Андреев // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 1. С. 86-90.
30. Русейкина А. В. Фазовые диаграммы разрезов системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS} - \text{Nd}_2\text{S}_3$ / А. В. Русейкина, О. В. Андреев, Л. А. Соловьев // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. №. 5. С. 843-848.

Патенты

1. Пат. 2434809 Российская Федерация, МПК C01F 17/00. Способ получения порошков трисульфидов европия, лантаноидов и меди / Русейкина А. В., Андреев О. В.; заявитель и патентообладатель Тюмен. гос. ун-т. № 2010112704.05; заявл. 01.04.2010; опубл. 27.11.2011, бюл. № 33. 4 с.

Монографии

2. Андреев О. В. Фазообразование в системах сульфидов ns-(Sr, Ba), 3d-(Sc, Cu) и 4f-(La-Lu)-элементов: монография / О. В. Андреев, И. А. Разумкова, О. Ю. Митрошин, Н. В. Сикерина, Н. А. Хритохин, А. В. Соловьева. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. 132 с.
3. Андреев О. В. Получение, структура, физико-химические характеристики соединений $ALnBS_3$ ($A = Sr, Eu$; $Ln = La - Lu$; $B = Cu, Ag$) / О. В. Андреев, А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, В. Г. Бамбуров. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. 164 с.

Учебное пособие

1. Андреев О. В. Фазовые равновесия, синтез, структура фаз в системах сульфидов 3d-, 4f-элементов: учебное пособие / О. В. Андреев, Л. Н. Монина, В. О. Андреев, А. В. Елышев, О. Ю. Митрошин. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2014. 512 с.

Глава 1. ПРОСТЫЕ СУЛЬФИДЫ 3d-, 4f-ЭЛЕМЕНТОВ

1.1. СИСТЕМЫ Me – S (Me = Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu)

В системах 3d-элемент — сера образуется большое разнообразие простых сульфидов различного состава (табл. 1.1, 1.2). Наиболее распространены и образующиеся во многих системах 3d-элемент — сера это сульфиды M_2S , MS , M_3S_4 , M_2S_3 , MS_2 , MS_3 , многие из которых обладают областями гомогенности и являются фазами переменного состава. При повышении содержания серы (относительно стехиометрического состава) возможно образование полисульфидов, содержащих ионы S_n^{2-} .

Таблица 1.1

Кристаллохимические характеристики некоторых сульфидов 3d-элементов*

Сульфид 3d-элемента	Сингония	Пр.гр.	СТ	Т фазовых превраще- ний, °C	Характер фазового превращения (плав- ление, твердофаз- ный распад)
1	2	3	4	5	6
Sc_2S_3	Ромбическая Кубическая	<i>Fddd</i> -	Sc_2S_3 дефект- ный NaCl	2047	Конгруэнтный
Ti_6S	-	-	-	925	Перитектоидное превращение
Ti_3S	-	-	-	1305	Инконгруэнтный
Ti_2S	Ромбическая	<i>Pnma</i>	-	1410	Инконгруэнтный
Ti_8S_9	Ромбоэдрич.	<i>R3m</i>	-	1950	Инконгруэнтный
Ti_8S_{10}	Гексагональн.	<i>P63_1/mmc</i>	-	~1820	Инконгруэнтный
$Ti_{16}S_{21}$	Ромбоэдрич.	<i>R3m</i>	-	-	-
TiS_2	Гексагональн.	<i>P3m1</i>	CdI_2	~1000	-
TiS_3	Моноклинная	<i>P2_1/m</i>	-	632	Инконгруэнтный

Продолжение табл. 1.1

1	2	3	4	5	6
$\text{Cr}_{1.03}\text{S}$	Моноклинная	-	-	600	Твердофазный распад
Cr_7S_8	Гексагонал.	$P63/mmc$	-	~320	Перитектоидное превращение
Cr_5S_6	Гексагонал.	$P31/c$	-	~325	Перитектоидное превращение
Cr_3S_4	Моноклинная	$I2/m$	-	~940	Перитектоидное превращение
$\text{Cr}_{0.7}\text{S}$	Гексагонал.	-	-	~1200	Перитектоидное превращение
Cr_2S_3	Ромбоэдр.	$R3$	-	~1100	Перитектоидное превращение
MnS_2	Кубическая	$Pa3$	FeS_2 (пирит)	404	Инконгруэнтный
Fe_7S_8	Гексагональн. Моноклинная	$P3_1$ $A2/a$	-	-	Устойчив до 220 °С
Fe_3S_4	Кубическая Ромбоэдр.	$Fd3m$	-	-	Наблюдается ниже 220 °С
Fe_2S_3	Кубическая	$Fd3m$	MgAl_2O_4	-	Нестабилен, легко окисляется на воздухе
FeS_2	Кубическая Ромбическая	$I43d$ $Pnma$	FeS_2 (пирит) FeS_2 (марказит)	743	Инконгруэнтный (полиморфное превращение при 444.5 °С)
Ni_3S_2	Ромбоэдр. Тетрагонал.	$R32$ -	-	805	Инконгруэнтный (полиморфное превращение при 550 °С)
Ni_7S_6	Ромбическая Моноклинная (или триклин)	$Bmmb$ -	-	573	Перитектоидное превращение (полиморфное превращение при 399 °С)

1	2	3	4	5	6
Ni ₃ S ₄	Кубическая	<i>Fm3m</i>	Co ₉ S ₈	303	Перитектоидное превращение
NiS ₂	Кубическая	<i>Pa3</i>	FeS ₂	1010	Конгруэнтный
Cu ₂ S	Ромбическая (α)	<i>Ab2m</i>	-	1130	Конгруэнтное (полиморфные превращения α→β 103 °С, β→γ 435 °С)
	Гексагонал. (β)	<i>P6₃/mmc</i>	Cu ₂ S		
	Кубическая (γ)	<i>Fm3m</i>	-		
Cu _{1.97} S	Ромбическая	<i>Pmnm</i>	-	-	-
Cu _{1.96} S	Тетрагонал.	<i>P4₃2₁2</i>	-	-	-
Cu _{1.8} S (Cu ₉ S ₅)	Кубическая	<i>Fm3m</i>	-	-	Эвтектоидный распад при 70 °С
	Гексагонал.	<i>R3m</i>	-	-	
Cu ₇ S ₄	Кубическая Ромбическая	<i>Fm3m</i> <i>Pnma</i>	Cu ₉ Sb ₅ Hf ₃ Cu ₈	76	Устойчив до 76 °С, эвтектоидный распад

*) данные по моносulfидам 3d-элементов приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Некоторые характеристики моносulfидов 3d-элементов

Сульфид	Сингония	Пр.гр.	СТ	Параметры э.я			Тпл, превращений, °С	Характер плавления
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ScS	Куб.	<i>Fm3m</i>	NaCl	0.519			2300	Конгр.
TiS (Ti _{1+x} S)	Гекс.	<i>P6₃/mmc</i>	NiAs	0.328		0.638	~1780	Инконгр.
CrS	Гекс.	<i>P6₃/mmc</i>	NiAs	0.346		0.578	~1650	Конгр.
CrS	Мон.	<i>C2/c</i>	-	0.383	0.591	0.609	Устойчива при низких температурах	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
α -MnS	Куб.	<i>Fm3m</i>	NaCl	0.522			1610	Конгр.
β -MnS	Куб.	<i>F43m</i>	ZnS сфалерит	0.561			Устойчивы до 300	$\beta, \gamma \rightarrow \alpha$
γ -MnS	Гекс.	<i>P63/mc</i>	ZnS вюрцит	0.398		0.644		
δ -FeS	Гекс.	<i>P63/mmc</i>	NiAs	0.345		0.583	1190	Конгр.
γ -FeS	Тетраг.	<i>P4/nmm</i>	-	0.367		0.503	325	$\gamma \rightarrow \delta$
α -FeS	Ромб.	<i>Pnma</i>	-	0.663	0.662	0.565	138	$\alpha \rightarrow \gamma$
γ -NiS	Ромбо- эдр.	<i>R3m</i>	-	0.962		0.315	Устойчива до 347	$\gamma \rightarrow \beta$
β -NiS	Гекс.	<i>P63/mmc</i>	NiAs	0.343		0.532	992	Конгр.
CuS	Гекс.	<i>P63/mmc</i>	CuS ковеллин	0.375		1.623	507	Ин- конгр.

По характеру взаимодействий и числу образующихся соединений, фазовые диаграммы систем $3d$ -элемент — сера можно условно разбить на 6 групп: 1) Sc – S; 2) Ti – S, V – S, Cr – S; 3) Mn – S, Fe – S; 4) Co – S, Ni – S; 5) Cu – S; 6) Zn – S (рис. 1.1, 1.3).

В различных источниках информация о системе Sc – S имеет противоречивый характер. В совместной работе Дж. Дисмукса и Дж. Вайта изучена фазовая диаграмма Sc – S в области 50.0-60.0% S, приведены способы получения полуторного сульфида скандия Sc_2S_3 , моносульфида ScS и сульфида нестехиометрического состава $Sc_{1.37}S_2$, описаны свойства и кристаллическая структура сульфидов, образующихся в данной области. Полуторный сульфид скандия Sc_2S_3 получен в результате высокотемпературной реакции при 1550 °C сероводорода с полуторным оксидом скандия Sc_2O_3 . Кристаллическая структура Sc_2S_3 тесно связана с кристаллической структурой NaCl, но элементарная ячейка в двенадцать раз больше

из-за сложного расположения катионных пустот. Каждый октаэдр, окружающий атом серы, имеет две вершины с катионными пустотами и валентным углом очень близким к 90° . Установлено, что Sc_2S_3 кристаллизуется в ромбической структуре, параметры элементарной ячейки (э.я.) которой кратны структуре типа NaCl : $a = 0.521$ нм в 2; $\sqrt{2}$ и $3\sqrt{2}$ раз соответственно и составляют: $a = 1.038$ нм; $b = 0.735$ нм; $c = 2.201$ нм. Стехиометрический Sc_2S_3 обладает полупроводниковыми свойствами с шириной запрещенной зоны около 2 эВ, но образцы составов между Sc_2S_3 и ScS являются хорошими электрическими проводниками. Сульфид нестехиометрического состава, содержащий избыток скандия по сравнению с полуторным сульфидом, получен при выдержке Sc_2S_3 в течение двух часов при вакууме 0.1 Па и температуре 1650°C . Структура $\text{Sc}_{1.37}\text{S}_2$ является частично беспорядочной катионно-обедненной NaCl -структурой, которая могла бы существовать непрерывно в диапазоне структур до ScS при заполнении частично занятыми катионами мест. Нестехиометрический сульфид $\text{S}_{1.37}\text{S}_2$ кристаллизуется в ромбоэдрической ячейке с параметром $a = 0.365$ нм, $b = 1.791$ нм кратными 0.517 соответственно в $1/\sqrt{2}$, $2/\sqrt{3}$ раза. Псевдосимметрия рентгеновских образцов показала, что такая кубическая подячейка существует. Моносульфид скандия получен при взаимодействии металлического скандия со стехиометрическим количеством серы в очищенной цинковой ампуле при температуре 1820°C и давлении 70 атм. Структура ScS схожа со структурой типа NaCl , параметр э.я. определен как $a = 0.519$ нм. В ходе исследований установлена электропроводность образца ScS , которая составляет не менее 10^{-3} Ом/см, а также вычислено значение абсолютного коэффициента термо-эдс равного 0.5 мВ/град при 300 К. На основе сходства структурных мотивов фаз Sc_2S_3 и $\text{Sc}_{1.37}\text{S}_2$ со структурой типа NaCl Дж. Дисмуксом и Дж. Вайтом предложена возможность существования твердого раствора между фазами ScS и Sc_2S_3 , прерываемого фазой $\text{Sc}_{1.37}\text{S}_2$. Однако более подробного исследования системы $\text{Sc} - \text{S}$ методами физико-химического анализа, однозначно доказывающего предположения авторов, проведено не было.

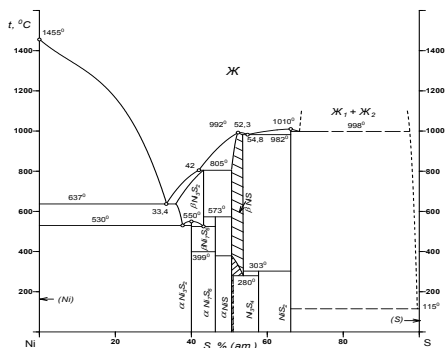
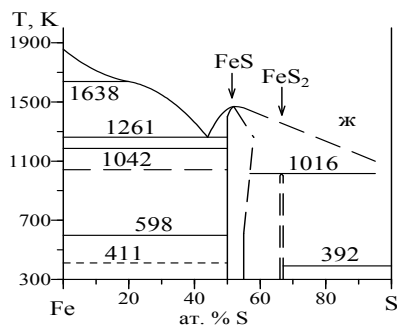
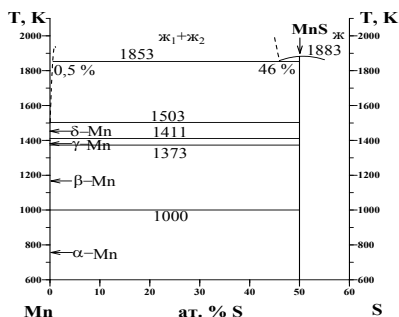
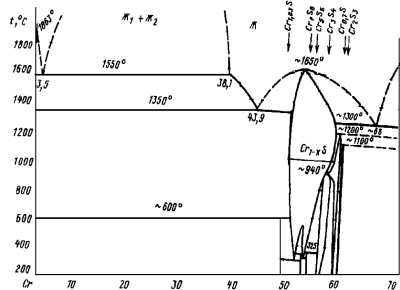
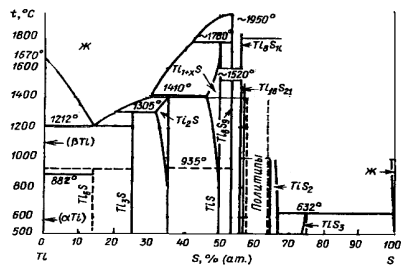
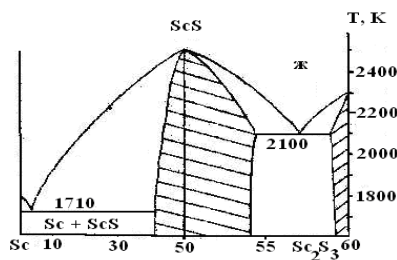


Рис. 1.1. Диаграммы состояния систем $\text{Me} - \text{S}$
($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe Ni}$)

Иной вид имеет фазовая диаграмма $\text{Sc} - \text{S}$, исследованная и описанная в совместной работе авторами О. В. Андреевым и Н. Н. Паршуковым. В построенной ими диаграмме состояния системы $\text{Sc} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ (рис. 1.1) образуются две конгруэнтно плавящиеся фазы: ScS со структурой типа NaCl $a = 0.519$ нм, $T_{\text{пл}} = 2300$ °C, и Sc_2S_3 собственной ромбической структуры $a = 1.038$; $b = 0.735$; $c = 2.201$ нм, $T_{\text{пл}} = 2050$ °C. На основе ScS за счет недостатка в решетке анионов S^{2-} или катионов Sc^{3+} образуется двухсторонний твердый раствор протяженностью $\text{ScS}_{0.75}$ (1500 °C) – $\text{ScS} - \text{Sc}_{0.83}\text{S}$ (1800 °C). Твердый раствор на основе структуры Sc_2S_3 существует в интервале составов $\text{ScS}_{1.46} - \text{ScS}_{1.55}$. Эвтектики имеют следующие координаты: 3 ат. % S, 1440 °C и 57 ат. % S, 1830 °C.

Системы $\text{Me} - \text{S}$ ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Cr}$) отличаются большим количеством образующихся сульфидов, в т.ч. фаз промежуточного состава (рис. 1.1).

В системе $\text{Ti} - \text{S}$ образуются сульфиды следующего состава: Ti_6S , Ti_3S , Ti_2S , TiS , Ti_8S_9 , Ti_8S_{10} , $\text{Ti}_{16}\text{S}_{21}$, TiS_2 , TiS_3 . При температурах выше 935 °C моносulfид титана имеет бертоллидный характер, существует двухсторонняя область гомогенности в интервале $\text{TiS}_{0.97} - \text{TiS}_{1.06}$. Но имеются данные об образовании одностороннего твердого раствора дефицитного по сере (Ti_{1+x}S) протяженностью до 4 ат. % S при 1410 °C; при низких температурах фаза Ti_{1+x}S не имеет области гомогенности и по существу является моносulfидом с дефектами в анионной подрешетке.

В системе $\text{Cr} - \text{S}$ образуется большое количество фаз с областями гомогенности на их основе (рис. 1.1). Все фазы сосредоточены в узкой области 50-60 ат. % S. Система характеризуется наличием области несмешиваемости в жидком состоянии: при 1550 °C расслоение расплава наблюдается в интервале 3.5-38.1 ат. % S. Высокотемпературная фаза Cr_{1-x}S кристаллизуется из расплава при ~1650 °C и представляет собой неупорядоченный твердый раствор, область гомогенности которого при ~1200 °C доходит до 58.5 ат. % S. При ~550 °C твердый раствор Cr_{1-x}S распадается по двум эвтектическим реакциям: $\text{Cr}_{1-x}\text{S} (\text{I}) \leftrightarrow \text{Cr}_{1.03}\text{S} + \text{Cr}_7\text{S}_8$ (при ~300 °C)

и Cr_{1-x}S (II) $\leftrightarrow \text{Cr}_5\text{S}_6 + \text{Cr}_7\text{S}_8$ (при $\sim 310^\circ\text{C}$). Соединение Cr_{1-x}S участвует в двух эвтектических реакциях и образует эвтектику с (Cr) при 1350°C и содержании 43.9 ат. % S и с (S) при $\sim 1300^\circ\text{C}$ и ~ 66 ат. % S. Образование сульфидов в системе Cr – S по перитектоидным реакциям можно представить следующим образом: $(\text{Cr}) + \text{Cr}_{1-x}\text{S} \leftrightarrow \text{Cr}_{1.03}\text{S}$ при 600°C ; Cr_{1-x}S (I) + Cr_{1-x}S (II) $\leftrightarrow \text{Cr}_7\text{S}_8$ при $\sim 320^\circ\text{C}$; $\text{Cr}_{1-x}\text{S} + \text{Cr}_3\text{S}_4 \leftrightarrow \text{Cr}_5\text{S}_6$ при $\sim 325^\circ\text{C}$; $\text{Cr}_{1-x}\text{S} + \text{Cr}_{0.7}\text{S} \leftrightarrow \text{Cr}_3\text{S}_4$ при $\sim 940^\circ\text{C}$; $\text{Cr}_{1-x}\text{S} + (\text{S}) \leftrightarrow \text{Cr}_{0.7}\text{S}$ при $\sim 1200^\circ\text{C}$; $\text{Cr}_{0.7}\text{S} + (\text{S}) \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{S}_3$ при $\sim 1100^\circ\text{C}$.

Моносulfид марганца существует в виде α , β и γ -модификациях. Устойчивая модификация α -MnS представляет собой зеленые кубические гранецентрированные кристаллы с кристаллической решеткой типа NaCl, параметр э.я. $a = 0.5224$ нм. В работах приводятся значения $a = 0.5216$ нм для монокристалла при $T = 300$ К, для поликристалла $a = 0.5222$ нм. Установлена нелинейная зависимость уменьшения параметра э.я. с понижением температуры (рис. 1.2 а). В диапазоне температур $125\div 165$ К наблюдается сжатие решетки при понижении температуры, которое сопровождается ромбоэдрическим искажением. Температурная зависимость коэффициента расширения решетки (рис. 1.2 б) имеет ряд аномалий при температурах 165 К, 147 К, 125 К. Метастабильные модификации β - и γ -MnS — розовые кристаллы с ГЦК решеткой типа сфалерита ($a = 0.5600$ нм) и гексагональной кристаллической решеткой типа вюртцита ($a = 0.3976$ нм, $c = 0.6432$ нм) соответственно. Превращение обеих метастабильных модификаций в стабильную зеленую происходит с заметной скоростью в отсутствии влаги при 200°C , при 300°C превращение протекает значительно быстрее. Данные по температурам существования модификаций α -, β - и γ -MnS на диаграмме системы Mn – S не приведены. Температура конгруэнтного плавления α -MnS по различным данным составляет 1615°C , 1610°C ; по данным составляет 1530°C .

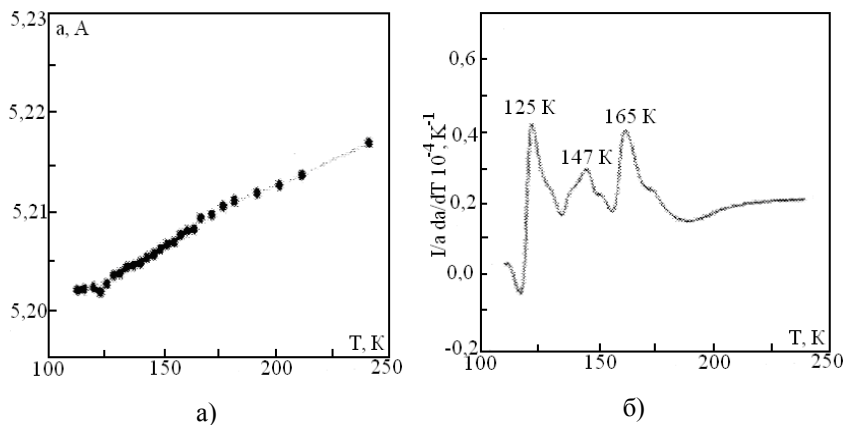


Рис. 1.2. Температурные зависимости: а — параметра решетки, б — коэффициента расширения решетки монокристалла α -MnS

Фазовая диаграмма Mn – S полностью не изучена. В системе образуются два сульфида — MnS и MnS₂. На рис. 1.1 приведена часть диаграммы состояния системы Mn – S. В системе имеется область несмешиваемости в жидком состоянии, которая простирается от 0.5 до 46 ат. % S. Температура монотектического превращения составляет ~1580 °C. При температуре 1230 °C имеет место эвтектическое превращение Ж \leftrightarrow (δ Mn) + MnS, концентрация S в эвтектике менее 0.24 ат. %. Растворимость S в Mn при температуре монотектики равна ~0.5 ат. % S. В справочнике М. В. Агеева приводится рассчитанная диаграмма состояния системы Mn – S в приближении регулярных растворов с использованием термодинамических данных (молярная свободная энергия); растворимость серы при температуре монотектики 1570 °C составляет 0.467 ат. % S. Дисульфид марганца сублимируется инконгруэнтно в виде черных кубических кристаллов со структурным типом пирита FeS₂, не растворимых в воде. Температура инконгруэнтного плавления по данным составляет 404 °C. Соединение MnS₂ при высоких давлениях порядка 14 ГПа претерпевает структурное превращение от структуры

пирита к структуре марказита Fe_2S (символ Пирсона $oP6$, пр.гр. $Pnnm$). Сведения по характеру плавления, полиморфизму соединения MnS_2 , а также его термическая устойчивость на диаграмме не приведены. Области гомогенности на основе MnS незначительны, значительно меньше 1 ат. % как со стороны серы, так и марганца, установлены методами спектрофотокалориметрии, электропроводности и термогравиметрии.

Железо образует следующие сульфиды различной степени устойчивости: FeS , Fe_7S_8 , Fe_3S_4 , Fe_2S_3 и FeS_2 . Сульфид Fe_3S_4 представляет собой, аналогично оксиду Fe_3O_4 , смесь сульфидов FeS и Fe_2S_3 . Фазы Fe и Fe_{1-x}S при сплавлении образуют эвтектику (рис. 1.1). В жидком состоянии при 1673 К имеется область несмешиваемости в интервале 5-41.5 ат. % S. Ликвидус имеет максимум при 1463 К и 51.6-52.2 ат. % S, что соответствует формуле $\text{FeS}_{1.09}$. Температура плавления FeS с содержанием 51.9 ат. % S — 1463 К. Фазы пирротин Fe_{1-x}S и пирит FeS_{2+y} существуют в виде областей гомогенности. Внутри областей гомогенности изменение состава сопровождается изменением дефектности структуры и термодинамических функций, в том числе и равновесных давлений пара. Максимальное давление паров серы зафиксировано на краю области гомогенности пирротина со стороны серы 23 атм. при 1050 °С. С понижением температуры давление паров серы существенно уменьшается. Определено положение линии сольвуса, ограничивающей область гомогенности Fe_{1-x}S со стороны S в интервале температур 220-743 °С. В области гомогенности пирита при температурах вблизи температуры его разложения давление паров серы изменяется на 6-7 порядков. При 743 °С пирит перитектически разлагается на пирротин и жидкую фазу с давлением 12-13 атм. Фаза FeS претерпевает два превращения. Низкотемпературное превращение происходит при 138 °С. Температура снижается до 50 °С при составе 52.4-52.7 ат. % S. Температура второго превращения не зависит от содержания S и составляет 325 °С. В интервале составов 50.0-51.0 ат. % S превращения при 138 °С характеризуется исчезновением сверхструктуры типа NiAs . Увеличение концентрации S вызывает образование структурных катионных вакансий в Fe_{1-x}S

(твердый раствор вычитания). Между 50.0 и 51.0 ат. % S имеется сверхструктура с 24 атомами в элементарной ячейке при 50.0 ат. % S. Фаза FeS₂ образуется по перитектической реакции при 743 °C, существует в виде двух модификаций: кубического пирита и ромбического марказита. Температура превращения марказита в пирит 444.5 °C.

В системе Ni – S существует пять сульфидов: Ni₃S₂, Ni₇S₆, NiS, Ni₃S₄ и NiS₂, из которых три — Ni₃S₂, Ni₇S₆ и NiS имеют полиморфные превращения. Высокотемпературная модификация β-Ni₃S₂ образуется по перитектической реакции: Ж + (β-NiS) ↔ (β-Ni₃S₂) при 805 °C и переходит в низкотемпературную (α-Ni₃S₂) при 550 °C. Высокотемпературная модификация β-Ni₇S₆ образуется по перитектоидной реакции: (βNi₃S₂) + (βNiS) ↔ (βNi₇S₆) при 573 °C, превращаясь в низкотемпературную α-Ni₇S₆ при 399 °C. Сульфид NiS обладает областью гомогенности ~ 4 ат. %. Его высокотемпературная модификация β-NiS плавится конгруэнтно при 992 °C и претерпевает полиморфное превращение в интервале температур 379–280 °C в зависимости от состава, в частности, эвтектоидный распад с образованием низкотемпературной модификации α-NiS и соединения Ni₃S₄ зафиксирован при 280 °C. Соединение NiS₂ плавится конгруэнтно при 1010 °C и образует с соединением β-NiS эвтектику при 982 °C и 54.8 ат. % S. Соединение Ni₃S₄ образуется при охлаждении по перитектоидной реакции (β-NiS) + NiS₂ ↔ Ni₃S₄ при 303 °C. При температурах выше монотектики (998 °C) в сплавах, богатых S, существуют две жидкости. Эвтектическое превращение Ж ↔ (Ni) + (β-Ni₃S₂) протекает при 637 °C и 33.4 ат. % S (рис. 1.1).

В системе Cu – S образуется несколько сульфидов, в том числе нестехиометрических, устойчивых при различных температурах (рис. 1.3). Фазы Cu₂S, Cu_{1.96}S, Cu_{1.79-1.765}S, CuS являются устойчивыми при стандартных условиях. Сульфид меди (I) Cu₂S плавится конгруэнтно при температуре 1130 °C и имеет область гомогенности Cu_{2-x}S (0.06 ≤ x ≤ 0.20) (дигенит), которая закономерно уменьшается с температурой. При температурах полиморфных переходов в области Cu_{2-x}S образуются соединения, имеющие несколько фазовых переходов Cu_{1.992}S — шесть, Cu_{1.985}S — пять. Соединения

Cu_2S , $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, Cu_9S_5 обладают несколькими полиморфными модификациями: Cu_2S и $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ триморфны, Cu_9S_5 диморфно.

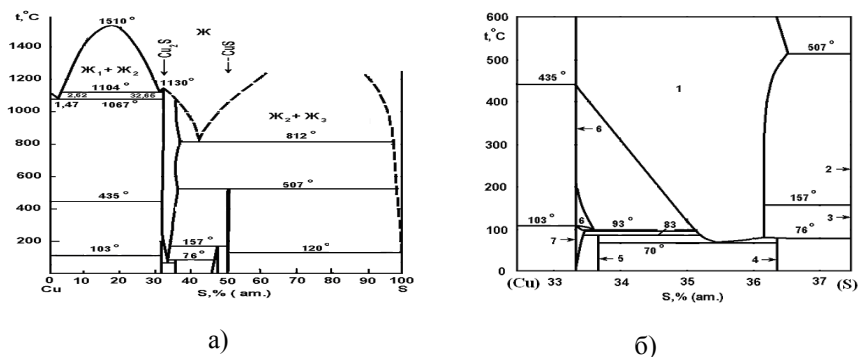


Рис. 1.3. Диаграмма состояния системы Cu – S (а) и низкотемпературная часть диаграммы (б)

Моносulfид меди CuS образуется по перитектической реакции при температуре 507 °C: $\text{Ж} + \text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \text{CuS}$. В системе протекают две монотектические реакции при температурах 1105 °C и 813 °C. Сульфид Cu_2S (халькозин) существует в трех модификациях — α , β , γ ; температуры перехода $\alpha \rightarrow \beta$ 103 °C, $\beta \rightarrow \gamma$ 435 °C. На рис. 1.3 показана низкотемпературная часть диаграммы состояния Cu – S в области 32–37 ат. % S, на которой обозначены следующие фазы: 1 — Cu_9S_5 (дигенит), которое эвтектоидно распадется с образованием фаз 5 — $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ и 4 — Cu_7S_4 ; фазы 2 — ковеллин (CuS) и 3 — «остающийся голубым» ковеллин являются модификациями моносulfида CuS ; фаза 5 ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, джарлеит), фаза 6 — гексагональный халькозин (Cu_2S) и фаза 7 (халькозин) — модификация соединения Cu_2S .

Большинство моносulfидов 3d-элементов имеют структуру NiAs. Структурный тип арсенида никеля характерен для более ковалентной (мягкой) комбинации и образуется в том случае, если есть заметное взаимодействие и, соответственно, короткое расстояние между атомами металла.

Структурный тип NaCl в ряду моносulfидов 3*d*-элементов реализуется только для MnS и ScS (табл. 1.2), характерный для ионной (жесткой) комбинации катионов и анионов (например, для sulfидов щелочно-земельных элементов). В α-MnS каждый ион Mn^{2+} связан с ближайшим к нему катионом через промежуточные анионы S^{2-} таким образом, что связь $Mn^{2+}-S^{2-}-Mn^{2+}$ линейна. Большинство моносulfидов 3*d*-элементов являются соединениями переменного состава с областью гомогенности бертоллидного типа. Моносulfид железа в силу бертоллидной природы фазы обладает дефицитом катионов в элементарной ячейке. При кристаллизации часть ионов Fe^{2+} заменяется ионами Fe^{3+} по схеме $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + \square$ (\square — вакансия), поэтому состав моносulfида записывают как $Fe_{1-x}S$ (можно встретить записи в виде Fe_8S_9 , $Fe_{10}S_{11}$ и т. п.).

1.2. СИСТЕМЫ $Ln - S$ ($Ln = La - Lu$). СТРУКТУРА И ПОЛИМОРФИЗМ СОЕДИНЕНИЙ Ln_2S_3

Термин «редкая земля» — устаревшее название оксидов редкоземельных элементов. Первоначально (с середины XVIII в.) понятие «редкая земля» применялось для описания почти всех природных, но неизвестных оксидов. Начиная с 20-х гг. XX в., это понятие распространили и на сами элементы, а также для обозначения группы элементов, которые с большим трудом можно было отделить друг от друга.

Лантаноиды характеризуются постепенным заполнением внутренних 5*d*- и 4*f*-оболочек, прикрытых слоем внешних 5*s*-, 5*p*-, 6*s*²-электронов. *d*-металлы IIIВ группы (скандий, иттрий, лантан) являются электронными аналогами с электронной конфигурацией $(n-1)d^1ns^2$. Скандий и иттрий проявляют близость химических свойств с редкоземельными элементами (РЗЭ). Эффективный ионный радиус Y^{3+} близок к радиусам РЗЭ второй половины ряда. В ряду РЗЭ иттрий размещают в соответствии с величиной rY^{3+} (КЧ = 6) между диспрозием и гольмием. Радиус Sc^{3+} (КЧ = 6) = 0.0745 нм значительно меньше радиуса иона rLu^{3+} (КЧ = 6) = 0.0861 нм.

В ряду ионов РЗЭ скандий располагают в окончании ряда. Химию скандия часто рассматривают отдельно или совместно с фактически *d*-элементом — лютецием. Многие авторы не относят лантан к ряду *f*-элементов (в связи с отсутствием заполнения *f*-подуровня), но исторически сложилось название ряда «лантаниды» (с греч. «следующий за лантаном»). Сейчас, по рекомендации ИЮПАК, принято название семейства «лантаноиды» (с греч. «подобные лантану»).

Индивидуальность каждого редкоземельного элемента проявляется в таких деталях картины фазового равновесия, как характер плавления соединений, количество фаз, ширина области гомогенности, реализация явления полиморфизма. Но, безусловно, существуют и *общие закономерности взаимодействия в системах РЗЭ — сера*:

1. Большинство соединений систем РЗЭ — сера сосредоточены области составов 50-70 ат. % S. В областях, богатых металлом (0-50 ат. % S), фазообразование происходит только в системе с лютецием, в областях, богатых серой (75-100 ат. % S) фазообразование не происходит.

2. Объединение РЗЭ в группы с однотипными фазовыми диаграммами систем $\text{LnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (1 группа La – Eu; 2 группа Gd, Lu; 3 группа Tb – Tm; в четвертую выделен Yb) коррелирует с электронным строением атомов РЗЭ и периодичностью заполнения *4f*-энергетического подуровня.

3. В ряду РЗЭ при переходе от La к Lu наблюдается тенденция уменьшения числа образующихся сульфидных фаз, их полиморфизма. Для полисульфидов наблюдается смещение состава от LnS_2 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) к $\text{LnS}_{1.85}$ ($\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Er}$). Происходящее объясняется тем, что по мере заполнения *4f*-подуровня происходит его энергетическое и пространственное заглубление, в следствие чего уменьшается атомный объем (лантаноидное сжатие) и степень участия *4f*-электронов в образовании химической связи. Соответственно, уменьшается и максимальное значение координационного числа. Для фаз Ln_2S_3 координационные числа (КЧ) изменяется от 8 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$; СТ Th_3P_4) до 7 ($\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Tm}$; СТ $\delta\text{-Ho}_2\text{S}_3$) и 6 ($\text{Ln} = \text{Yb, Lu}$; СТ Al_2O_3).

4. В условиях подавления термической диссоциации сульфиды LnS , Ln_3S_4 , Ln_5S_7 , Ln_2S_3 в том числе, вероятно, и полисульфидные фазы плавятся конгруэнтно. Исключение составляет сульфид Tb_5S_7 , разлагающийся по твердофазной реакции.

5. В рядах изоформульных сульфидных соединений происходит понижение термической стабильности фаз, которое имеет периодический характер и выражается в понижении температур плавления и энтальпий сублимации сульфидов РЗЭ.

6. Для одного и того же, редкоземельного элемента с увеличением содержания серы в сульфидных фазах изменяется характер химической связи от ионно-металлического к ионно-ковалентному, а также понижается термическая стабильность сульфидных фаз.

7. В моносulfидах РЗЭ цериевой группы дефектообразование имеет место преимущественно в анионных позициях, а в моносulfиды металлов иттриевой группы дефектообразование наблюдается как в анионных, так и катионных позициях. С увеличением порядкового номера элемента области гомогенности фаз LnS расширяются.

8. В системах $\text{Ln} - \text{S}$ в ряду $\text{Sm} - \text{Dy}$ изменяются условия существования области гомогенности со структурой типа Th_3P_4 . Дестабилизируется соединение Ln_3S_4 , область гомогенности локализуется на составе Ln_2S_3 и происходит ее сужение.

Системы $\text{Ln} - \text{S}$ от La ($[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$) до Eu ($[\text{Xe}]4f^75d^06s^2$) характеризуются образованием конгруэнтно плавящихся фаз LnS , Ln_3S_4 , Ln_2S_3 и областями твердых растворов между фазами $\text{Ln}_3\text{S}_4 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (рис. 1.4) со структурой Th_3P_4 : все структурные позиции анионов постоянно полностью заняты; структурные позиции катионов полностью заняты только в фазе Ln_3S_4 и беспорядочно образуются с увеличением содержания серы так, что в Ln_2S_3 каждый девятый катионный узел является вакантным $\text{Ln}_8\Box_1\text{S}_{12}$ (\Box — вакансия), формулу твердого раствора можно представить как $\text{Ln}_{3-x}\Box_x\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq \frac{1}{3}$).

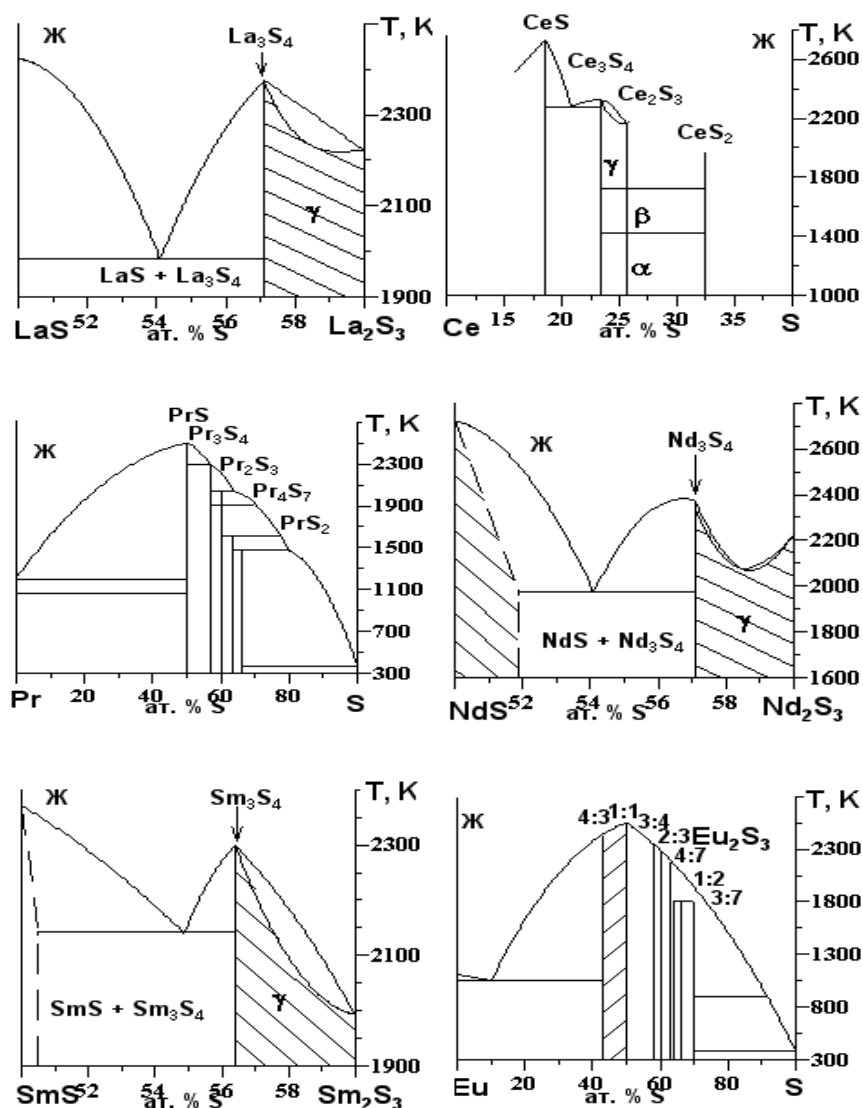


Рис. 1.4. Фазовые диаграммы систем Ln – S (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu)

Область твердого раствора между фазами $\text{Ln}_3\text{S}_4 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ обозначается как « γ -фаза» и располагается в температурном интервале существования $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$. При более низких температурах должен происходить ее распад. Температура плавления соответствующих фаз, образующихся в системах $\text{Ln} - \text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) уменьшаются за счет уменьшения доли ионной составляющей химической связи. Данными термического и дюрOMETрического методов анализа установлено, что область непрерывного твердого раствора на участке $\text{Nd}_3\text{S}_4 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ относится к III типу диаграмм по Розебому.

При изучении участка $\text{La}_3\text{S}_4 - \text{La}_2\text{S}_3$ предложена модель твердого раствора: состав $\text{LaS}_{1.45}$ ($\text{LaS}_{1.41} - \text{LaS}_{1.45}$) делит область гомогенности γ -фазы на две части, каждая из которых отличается характером взаимодействия составляющих единиц. Область $\text{LaS}_{1.33} - \text{LaS}_{1.45}$ отвечает твердому раствору с одиночными вакансиями, $\text{LaS}_{1.45} - \text{LaS}_{1.50}$ с изолированными дивакансиями.

В системе $\text{Eu} - \text{S}$ установлено наличие соединений EuS , Eu_3S_4 , полисульфида нестехиометрического состава $\text{Eu}_2\text{S}_{3.81}$, Eu_4S_7 (в чистом виде не выделено), EuS_2 . Все соединения кроме EuS нестабильны. Обнаружены сведения, что соединение Eu_2S_3 не образуется, что связано с образованием у европия стабильной f^7 -конфигурации электронов, нарушение которой вызвано значительными энергетическими трудностями. В тоже время в других источниках приведены кристаллохимические характеристики Eu_2S_3 и сообщено о полиморфизме этого соединения. Обнаружены сведения, что Eu_2S_3 переходит в EuS около 1200°C . В соединении Eu_3S_4 ($\text{EuS} \cdot \text{Eu}_2\text{S}_3$) реализуется разновалентное состояние европия, что подтверждается исследованиями эффекта Мессбауэра. Кристаллизуется $\gamma\text{-Eu}_3\text{S}_4$ инконгруэнтно $\sim 2150^\circ\text{C}$. Доля ковалентной составляющей химической связи в Eu_3S_4 составляет около 30%, а для Eu_2S_3 — 32.5 %. Различные литературные источники указывают на различие в температуре конгруэнтного плавления соединения EuS : $\sim 2250^\circ\text{C}$, $2558 \pm 16^\circ\text{C}$, 2557°C , $2400 \pm 100^\circ\text{C}$, 2400°C , $2560 \pm 50^\circ\text{C}$, $2590\text{--}2720\text{ K}$. Обладает областью гомогенности от $\text{EuS}_{0.75}$ до EuS . EuS при нагреве до 1600°C в вакууме (10^{-3} мм. рт. ст.) в течение часа теряет за счет испарения 7% веса, однако внешний вид и рент-

генограмма образца при этом не изменяются, что указывает на существование твердого раствора (ТР) на основе моносulfида.

Во вторую группу систем $Ln - S$ включают Gd и Lu . Атомы гадолиния и лютеция обладают схожим электронным строением, характеризующимся наполовину (в случае гадолиния) и полностью (для лютеция) $4f$ -подуровня: $Gd [Xe]4f^7 5d^1 6s^2$, $Lu [Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$. Соответственно для ионов Ln^{3+} электронное строение будет следующим: ... $4f^7 5d^0 6s^0$ и ... $4f^{14} 5d^0 6s^0$, что и определяет подобие фазовых диаграмм систем $Ln - S$ для гадолиния и лютеция. В системе $Lu - S$ образуются конгруэнтно плавящиеся соединения LuS , Lu_2S и Lu_2S_3 . Фаза LuS имеет широкую область гомогенности. Согласно особому положению гадолиния в ряду РЗЭ, фазовая диаграмма $Gd - S$ не отнесена к описанным выше диаграммам, проявляя сходство с соседними $Eu - S$ и $Tb - S$ только в образовании сульфидов GdS и Gd_2S_3 . С системой $Lu - S$ ее объединяет отсутствие фаз состава Ln_3S_4 и Ln_5S_7 .

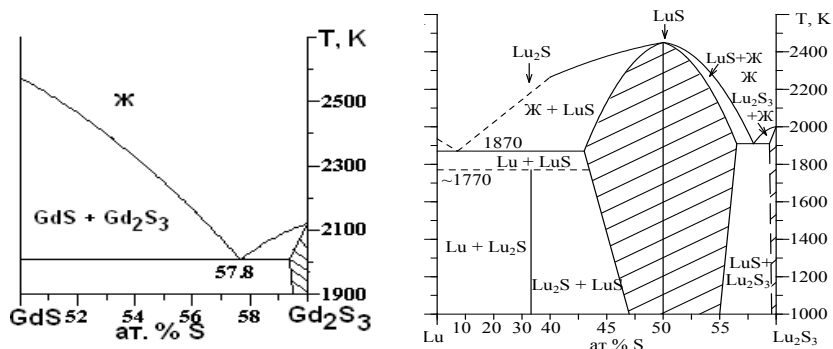


Рис. 1.5. Фазовые диаграммы систем $Ln - S$ ($Ln = Gd, Lu$)

Тип фазовых диаграмм в системах для элементов от Tb ($[Xe]4f^9 5d^0 6s^2$) до Tm ($[Xe]4f^{13} 5d^0 6s^2$) подобен (рис. 1.6). В системах образуются три соединения LnS , Ln_2S_3 , Ln_5S_7 . Соединения LnS и Ln_2S_3 для РЗЭ от Dy до Tm плавятся конгруэнтно. Фаза состава

Ln_5S_7 образуется впервые в системе с Tb, неустойчива и разлагается по твердофазной реакции. В последующих системах устойчивость соединений Dy_5S_7 и Er_5S_7 повышается, и они плавятся конгруэнтно. Для системы с участием эрбия линия ликвидуса на участке диаграммы 0-50 ат. % S рассчитана в приближении идеальных растворов, поскольку работа с расплавами редкоземельных металлов требует подбора материала тигля (аналогично и для систем с участием празеодима, европия, лютеция, тербия для которых приводится полный вид фазовой диаграммы $\text{Ln} - \text{S}$, для остальных диаграмм приведены участки $\text{LnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$).

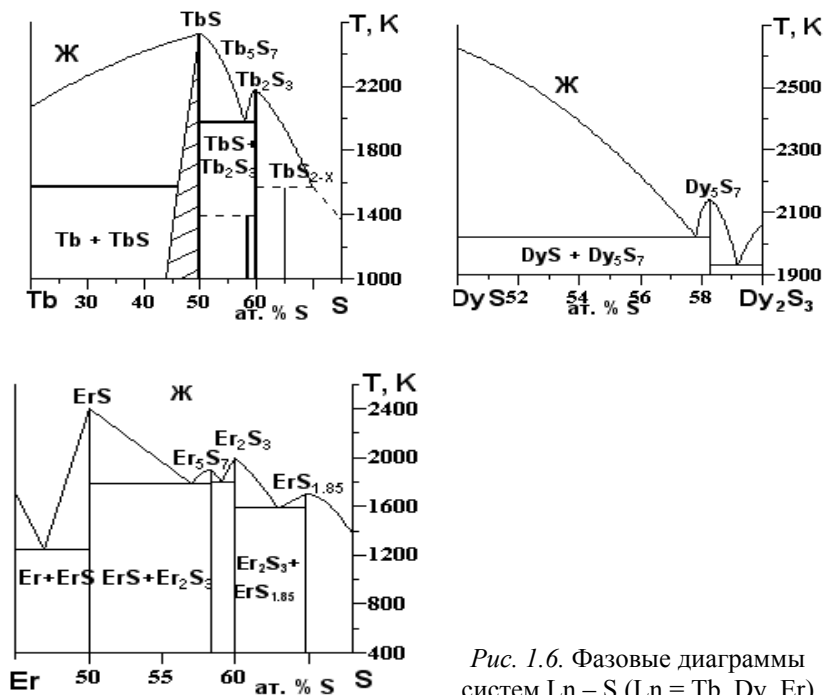


Рис. 1.6. Фазовые диаграммы систем $\text{Ln} - \text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$)

Система $\text{Yb} - \text{S}$ по причине многообразия сульфидов иттербия ($[\text{Xe}] 4f^{14}5d^06s^2$) выделена в отдельную группу. Разнообразие фаз связано с проявлением устойчивой степени окисления +2 и +3, ха-

рактерной для всех РЗЭ. В интервале составов 49-52 ат. % S существует гомогенный твердый раствор на основе YbS. Границы области гомогенности $\text{YbS}_{0.96}$ – $\text{YbS}_{1.08}$ определены по изменению периода решетки (от 5.687 Å для 49 ат. % S до 5.635 Å для 52 ат. % S), плотности, микротвердости, а также электропроводности от состава. Область гомогенности YbS со стороны, богатой серой, представляет собой твердый раствор типа вычитания иттербия из позиций в структуре типа NaCl.

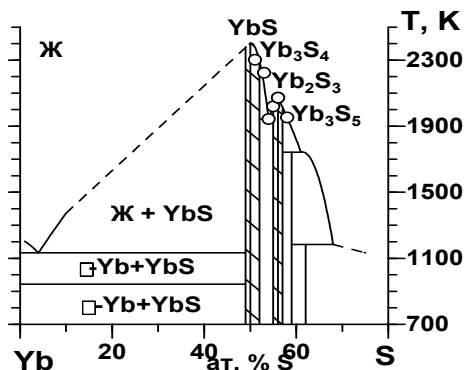


Рис. 1.7. Фазовая диаграмма системы Yb – S

Халькогениды РЗЭ представляют собой обширную группу химических соединений. Как правило, они являются фазами переменного состава и для них характерно наличие структурных вакансий. По сути, химия сульфидов РЗЭ в значительной степени химия дефектных фаз.

Полиморфизм — отличительная черта полупроводников халькогенидов (и в частности, сульфидов). Количество структурных типов для халькогенидов уменьшается от серы к теллуру. Халькогениды РЗЭ имеют большое значение для фундаментальной кристаллохимии. Большее разнообразие полиморфных форм приходится на легкие РЗЭ.

Соединения Ln_2S_3 кристаллизуются в различных структурных типах (табл. 1.3). Для полупроводников РЗЭ известно более

10 структурных типов. Для их обозначения используется номенклатура, в соответствии с которой определенные модификации (в зависимости от структурного типа) обозначают греческими буквами: α -, β -, γ -, δ -, ε -, θ - и др. (принято, что α -модификация низкотемпературная, но бывают исключения, связанные со способами получения фаз). В зависимости от места в ряду La-Lu, редкоземельный элемент проявляет разную координационную способность в соединениях с серой (табл. 1.3).

Фаза α -Ln₂S₃ (Ln = La – Dy) имеет ромбическую структуру типа α -La₂S₃, пр. гр. *Pnma* (во многих литературных источниках α -Ln₂S₃ относят к структуре α -Gd₂S₃, что также верно). Все позиции атомов в решетке заняты и наблюдается послойное распределение атомов лантанида и серы. Одинаковое число атомов металла имеют координационные числа 7 и 8 (одно- и двухшاپочные тригональные призмы), а атомы серы 5-координированные.

β -форма Ln₂S₃ (Ln = La – Sm) кубической структуры типа β -Nd₂S₃, пр.гр. *Fd3m*. Но позднее установлено, что только La₂S₃ имеет бескислородную β -модификацию. β -La₂S₃ легко поглощает кислород и образует твердый раствор замещения La₁₀S₁₄S_{1-x}O_x ($x = 0 \div 1$), при этом анионы кислорода замещают анионы серы. Крайний состав твердого раствора можно рассматривать как самостоятельную фазу с химической формулой La₁₀S₁₄O. β -фаза Ln₁₀S₁₄S_{1-x}O_x (Ln = La – Sm, $x = 0 \div 1$) образуется в тетрагональной структуре, пр. гр. *I4₁/acd*. Только в системе с лантаном $x = 0$, что приводит к образованию β -La₂S₃. Оксисульфиды Ln₁₀S₁₄O неустойчивы и в интервале 1300-1900 К разлагаются.

Модификация γ -Ln₂S₃ образуется для элементов ряда La-Dy при давлениях близких к нормальным. γ -Ln₂S₃ кристаллизуются в кубической структуре типа Th₃P₄, пр.гр. *I43d*, КЧ металла и серы равны 8 и 6, соответственно. При высоком давлении γ -Ln₂S₃ получена для РЗЭ ряда Ho-Lu, Y. Структура Th₃P₄ относится к катионно-неупорядоченным структурам: в катионных позициях γ -Ln₂S₃ статистически распределены ионы РЗЭ и вакансии. В элементарной ячейке размещается 4 формульные единицы. Атомы лантаноида

занимают 8/9 позиций атомов металла структуры Th_3P_4 , т. е. $10\frac{2}{3}$

атомов лантаноида размещены по 12 позициям в ячейке, содержащей 16 атомов серы. Структура фазы (дефектность по катиону) предопределяет возможность образования на ее основе областей гомогенности.

Взаимное превращение модификаций $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$ или $\alpha \leftrightarrow \gamma$ можно осуществить нагреванием α -модификации сульфида до температур, соответствующих полиморфным переходам, но фиксировать обратный переход из γ -модификации методами дифференциального термического анализа не удается, т. к. этот переход происходит очень медленно.

Таблица 1.3

Кристаллохимические характеристики Ln_2S_3

Ln_2S_3	Сингония	Пр.гр.	СТ	КЧ (Ln)	Параметры решетки, Å			
					a	b	c	β
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	Ромбическая	$Pnma$	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	7, 8	7.66	4.22	15.95	
$\beta\text{-La}_2\text{S}_3$	Тетрагон.	$I4_1/acd$	$\beta\text{-La}_2\text{S}_3$		15.61		20.58	
$\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$	Кубическая	$I43d$	Th_3P_4	8				
$\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$	Ромбическая	$Pnma$	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	7, 8	7.84	8.56	15.45	
$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$	Кубическая	$I43d$	Th_3P_4	8	8.630			
$\alpha\text{-Pr}_2\text{S}_3$	Ромбическая	$Pnma$	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	7, 8	7.472	15.604	4.058	
$\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$	Кубическая	$I43d$	Th_3P_4	8	8.592			
$\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$	Ромбическая	$Pnma$	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	7, 8	7.442	15.519		
$\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$	Кубическая	$I43d$	Th_3P_4	8	8.527			
$\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$	Ромбическая	$Pnma$	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	7, 8	7.33	4.00	15.46	
$\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$	Кубическая	$I43d$	Th_3P_4	8	8.448			
$\alpha\text{-Eu}_2\text{S}_3$	Ромбическая	$Pnma$	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	7, 8	7.186	15.373		
$\gamma\text{-Eu}_2\text{S}_3$	Кубическая	$I43d$	Th_3P_4	8	8.537			
$\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$	Ромбическая	$Pnma$	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	7, 8	7.338	3.932	15.273	
$\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$	Кубическая	$I43d$	Th_3P_4	8	8.387			

1	2	3	4	5	6	7	8	9
α -Tb ₂ S ₃	Ромбическая	<i>Pnma</i>	α -La ₂ S ₃	7, 8	7.303	3.901	15.200	
γ -Tb ₂ S ₃	Кубическая	<i>I43d</i>	Th ₃ P ₄	8	8.335			
α -Dy ₂ S ₃	Ромбическая	<i>Pnma</i>	α -La ₂ S ₃	7, 8	7.279	15.136	3.878	
γ -Dy ₂ S ₃	Кубическая	<i>I43d</i>	Th ₃ P ₄	8	8.292			
δ -Dy ₂ S ₃	Моноклинная	<i>P2₁/m</i>	δ -Ho ₂ S ₃	6, 7	10.17	4.02	17.57	81.17°
γ -Y ₂ S ₃	Кубическая	<i>I43d</i>	Th ₃ P ₄	8	8.306			
δ -Y ₂ S ₃	Моноклинная	<i>P2₁/m</i>	δ -Ho ₂ S ₃	6, 7	10.17	4.03	17.47	98.83°
γ -Ho ₂ S ₃	Кубическая	<i>I43d</i>	Th ₃ P ₄	8	8.265			
δ -Ho ₂ S ₃	Моноклинная	<i>P2₁/m</i>	δ -Ho ₂ S ₃	6, 7	17.452	4.001	10.128	98°
γ -Er ₂ S ₃	Кубическая	<i>I43d</i>	Th ₃ P ₄	8	8.244			
δ -Er ₂ S ₃	Моноклинная	<i>P2₁/m</i>	δ -Ho ₂ S ₃	6, 7	17.33	4.00	10.07	81.17°
γ -Tm ₂ S ₃	Кубическая	<i>I43d</i>	Th ₃ P ₄	8	8.225			
δ -Tm ₂ S ₃	Моноклинная	<i>P2₁/m</i>	δ -Ho ₂ S ₃	6, 7	17.363	3.960	10.039	98.78°
ϵ -Tm ₂ S ₃	Ромбоэдр.	<i>R3c</i>	Al ₂ O ₃	6	6.768		18.236	
θ -Yb ₂ S ₃	Кубическая	<i>Ia3</i>	Tl ₂ O ₃	6, 7	12.47			
ϵ -Yb ₂ S ₃	Ромбоэдр.	<i>R3c</i>	Al ₂ O ₃	6	6.772		18.28	
γ -Yb ₂ S ₃	Кубическая	<i>I43d</i>	Th ₃ P ₄	8	8.224			
ϵ -Lu ₂ S ₃	Ромбоэдр.	<i>R3c</i>	Al ₂ O ₃	6	6.730		18.21	
γ -Lu ₂ S ₃	Кубическая	<i>I43d</i>	Th ₃ P ₄	8	8.198			

δ -Ln₂S₃ (Ln = Ho-Tm, Y) относятся к структурному типу δ -Ho₂S₃, моноклинной сингонии пр. гр. *P2₁/m*. Для половины атомов лантаноида КЧ равно 6, для остальных 7. Для 2/3 атомов серы КЧ = 6, для 1/3 — 5. Другие модификации фаз образуются при высоком давлении.

Для иттербия известно 6 разновидностей фаз Ln₂S₃: θ -Yb₂S₃ — кубическая структура типа TlO₂, δ -Yb₂S₃ — моноклинная структура искаженного δ -Ho₂S₃, пр.гр. *P2₁*, ϕ -Yb₂S₃ — кубическая, извест-

ны также 2 ромбические структуры, различных пространственных групп $Cmm2$ и $Pbnm$ (СТ U_2S_3).

Фазы ε - Ln_2S_3 ($Ln = Tm, Yb, Lu$) имеют гексагональную структуру типа корунда α - Al_2O_3 , пр.гр. $R\bar{3}c$. Атомы лантаноидов находятся в середине октаэдра и характеризуются КЧ = 6. Для атомов серы, находящихся в тетраэдрах, КЧ = 4. Анионы образуют почти неискаженную гексагональную плотнейшую упаковку, а катионы занимают $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот. Для структурного типа корунда должно соблюдаться соотношение радиуса катиона к радиусу аниона $r/R < 0.60$

Таблица 1.4

**Температуры полиморфных переходов
некоторых полуторных сульфидов РЗЭ**

Ln_2S_3	Полиморфный переход	Температура полиморфного перехода; К
La_2S_3	$\alpha \leftrightarrow \beta$	$1072 \pm 28; 1175$
La_2S_3	$\beta \leftrightarrow \gamma$	1573
Ce_2S_3	$\alpha \leftrightarrow \gamma$	1423, 1450
Pr_2S_3		1303
Nd_2S_3		1453 ± 5
Sm_2S_3		1383; 1455
Gd_2S_3		1333; 1475
Tb_2S_3		1473 ± 10
Dy_2S_3		1455

ЛИТЕРАТУРА

1. Besancon, P. Teneur en Oxygene et formule exacte d'une famille de composés habituellement Appelés "variété β " ou "phase complexe" des sulfures des terres rares // J. of Solid State Chem., 1973. Vol. 7. P. 232-240.
2. Dismukes J., White J. The preparation, properties and crystal structures of some scandium sulfides in the $Sc_2S_3 - ScS$. Jnorg. Chem., 1964. Vol. 3. № 9. P. 1220-1228.

3. Guittard M. Domaines d'homogeneity de type NaCl formes par les monosulfures des terres rares. // C. R. Acad. Sci. Paris, 1965. T. 261, N 10. P. 2109-2112.
4. Андреев О. В. Диаграммы состояния систем Sc – S, Lu – S / О. В. Андреев, Н. Н. Паршуков // Всесоюзная конференция по физике и химии редкоземельных полупроводников: Тез. докл. Саратов, 29-31 мая 1990 г. Саратов. 1990. С. 20.
5. Андреев, О. В. Фазовая диаграмма системы Lu – Lu₂S₃ / О. В. Андреев, Г. М. Кузьмичева, Н. Н. Паршуков, С. С. Сикерин // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. № 6. С. 1024-1027.
6. База данных «Термические константы веществ» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.chem.msu.su/cgi_bin/tkv.
7. Бандуркин Г. А. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. / Г. А. Бандуркин Б. Ф. Джуринский, И. В. Танаев. М.: Наука, 1984. 232 с.
8. Быстров, В. П. Фазовые равновесия в системе железо – сера / В. П. Быстров, И. С. Бабашев, А. В. Ванюков // Цветные металлы. 1971. № 6. С. 5-12.
9. Васильева, И. Г. Диаграмма плавкости системы SmS – Sm₂S₃ / И. Г. Васильева, Я. И. Гибнер, Л. Н. Курочкина // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1983. Т. 18. № 3. С. 360-362.
10. Васильева, И. Г. О β -модификации La₂S₃ / И. Г. Васильева, Б. А. Колесов // Изв. АН СССР. Неорганические Материалы. 1986. Т. 22. № 11. С. 1786-1789.
11. Васильева, И. Г. Фазовые равновесия в системе гадолиний-сера / И. Г. Васильева, Л. Н. Курочкина // Журнал неорганической химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1872-1876.
12. Васильева, И. Г. Физико-химический аспект материаловедения сульфидов редкоземельных элементов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 1992. 49 с.
13. Вельмизов, С. И. Выращивание кристаллов EuS, EuSe, EuTe из паровой фазы / С. И. Вельмизов, В. К. Гартман, Л. А. Клиноква // Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 1. С. 31-35.
14. Гезалов, М. А. Структурные переходы в дигините Cu_{2-x}S / М. А. Гезалов, Г. Б. Гасымов, Ю. Г. Асадов, Г. Г. Гусейнов, Н. В. Белов // Кристаллография. 1979. Вып. 6. Т. 24. С. 1223-1229.
15. Глазов, В. М. Полупроводниковые халькогениды меди и серебра / В. М. Глазов, А. С. Бурханов, К. М. Грабчек. М.: ЦНИИ «Электроника», 1977. 62 с.

16. Голубков, А. В. О существовании областей гомогенности монохалькогенидов редкоземельных элементов / А. В. Голубков, В. М. Сергеева // Журнал ВХО имени Д. И. Менделеева. 1981. Т. 26. № 6. С. 645-653.
17. Горбачев, В. В. Нестехиометрические полупроводниковые соединения типа A_2B^{VI} / В. В. Горбачев // Неорган. материалы. 1981. Т. 17. С. 1558-1561.
18. Горбачев, В. В. Полупроводниковые соединения A_2B . М.: Металлургия, 1980. 132 с.
19. Горбунова, Л. Г. Фазовая диаграмма системы неодим-сера в области 50.0-60.0 ат.% серы / Л. Г. Горбунова, Я. И. Гибнер, И. Г. Васильева // Журнал неорганической химии. 1984. Т. 29. № 1. С. 222-225.
20. Горбунова, Л. Г. Фазовое равновесие в системе эрбий-сера / Л. Г. Горбунова, Я. И. Гибнер, И. Г. Васильева // Физика и химия редкоземельных полупроводников: сборник трудов. Новосибирск: Наука, 1990. С. 123-128.
21. Горбунова, Л. Г. Физико-химический анализ систем $Ln-S$ ($Ln = Nd, Er$): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1990. 19 с.
22. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, И. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. Киев: Наукова думка, 1974. 988 с.
23. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. Кн. 1. 872 с.
24. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 1. 722 с.
25. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 2. 658 с.
26. Диаграммы состояния металлических систем / под ред. Н. В. Агеева. М.: ВИНТИ, 1978. Вып. XXII. 310 с.
27. Дриц, М. Е. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочар, Л. С. Гузей. М.: Наука, 1979. 248 с.
28. Елисеев А. А. Кристаллохимия сульфидов редкоземельных сульфидов / А. А. Елисеев, Г. М. Кузьмичева // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ. 1976. Т. 11. С. 95-131.
29. Елисеев А. А. Рентгеноструктурное изучение сульфидов европия / А. А. Елисеев, О.А.Садовская, Ван Тян Нгуен // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. 10. № 12. С. 2134-2136.

30. Елисеев, А. А. О кристаллической структуре α -M₂S₃ (M = La, Nd, Sm) / А. А. Елисеев, С. И. Успенская, А. А. Федоров и др. // Журнал структурной химии. 1972. Т. 13. № 1. С. 77-80.
31. Елисеев, А. А. О полиморфизме полуторных сульфидов редкоземельных металлов / А. А. Елисеев, А. А. Гризик // Журнал неорганической химии. 1975. Т. 20. № 12. С. 168-172.
32. Елисеев, А. А. Синтез и кристаллохимия редкоземельных полупроводников / А. А. Елисеев, О. А. Садовская, Г. М. Кузьмичева // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. 1981. Т. 26. № 6. С. 612-621.
33. Елисеев, А. А. Фазовая диаграмма системы Yb S / А. А. Елисеев, Г. М. Кузьмичева, В. И. Яшков // Журнал неорганической химии. 1978. Т. 23. № 2. С. 492-496.
34. Зломанов, В. П. Р-Т-Х-диаграммы состояния систем металл халькоген / В. П. Зломанов, А. В. Новоселов М.: Наука, 1975. 208 с.
35. Кост, М. Е. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. / М. Е. Кост, А. Л. Шилов, В. И. Михеева // М.: Наука, 1983. 272 с.
36. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя. СПб.: Иван Федотов, 2002. 240 с.
37. Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ. Справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко; под ред. Р. А. Лидина. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
38. Лукашенко, Г. М. Термодинамические свойства халькогенидов / Г. М. Лукашенко, Р. И. Полоцкая. Киев: Наукова думка, 1977. 159 с.
39. Миронов, К. Е. Сульфиды редкоземельных металлов / К. Е. Миронов, А. А. Камарзин, В. В. Соколов, И. Г. Васильева, Е. Д. Попова // Редкоземельные полупроводники: сборник трудов. Баку: ЭЛМ, 1981. С. 52-92.
40. Миронов, К. Е. Фазовая диаграмма системы лантан-сера / К. Е. Миронов, И. Г. Васильева, А. А. Камарзин и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 4. С. 641-644.
41. Миронов, К. Е. Халькогениды редкоземельных металлов / К. Е. Миронов, А. А. Камарзин // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов: сб. научных трудов. Новосибирск: Наука, 1979. С. 161-167.
42. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: Академия, 2008. Т. 3. Кн. 1. 352 с.
43. Оболончик, В. А. Свойства халькогенидов европия / В. А. Оболончик, Л. А. Иванченко. Киев: Наук. думка, 1980. 92 с.

44. Перспективы исследования диаграмм редкоземельный металл-сера / И. Г. Васильева, К. Е. Миронов, В. В. Соколов, А. А. Камарзин // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. Новосибирск: Наука, 1979. С. 183-186.
45. Петраковский, Г. А. Переход антиферромагнетик ферромагнетик в сульфидах марганца $\alpha\text{-Mn}_x\text{S}$ / Г. А. Петраковский, Л. И. Рябинкина, Г. М. Абрамова и др. // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. Вып. 3. С. 474-476.
46. Подберезская, Н. В. Уточнение кристаллической структуры $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ и $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$. Соотношение структурных типов Th_3P_4 и циркона / Н. В. Подберезская, Н. В. Кожемяк, Л. Г. Голубева // Журнал структурной химии. 1979. Т. 20. № 6. С. 1092-1095.
47. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая, Е. В. Скуднова, С. Н. Чижевская. М.: Наука, 1975. 219 с.
48. Романова, О. Б. Исследование магнитосопротивления в сульфидах марганца: автореф. дис. ... канд. физ-мат. наук. Красноярский государственный университет. Красноярск, 2003. 19 с.
49. Садовская, О. А. Перспективы использования халькогенидов редкоземельных элементов в полупроводниковом материаловедении // Физика и химия редкоземельных полупроводников: сб. научных трудов. Новосибирск, 1990. С. 60-63.
50. Самсонов, Г. В. Сульфиды / Г. В. Самсонов, К. Е. Миронов, В. В. Соколов. М.: Металлургия, 1972. 140 с.
51. Свойства неорганических соединений. Справочник. / под ред. Н. К. Ефимова Л.: Химия, 1983. 392 с
52. Справочник химика: в 3 т. / под. ред. Б. П. Никольского. М.: Химия, Ленинградское отд., 1965. 1005 с.
53. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / под ред. А. В. Новоселова. М.: Наука, 1979. 340 с.
54. Халькогениды Cu (I) как р-составляющие гетеропереходов / Г. З. Идричан, Г. П. Сорокин // Неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 9. С. 1693-1695.
55. Химия. Большой энциклопедический словарь / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М.: Большая Российская энциклопедия, 2000. 792 с.
56. Ярембаш, Я. И. Халькогениды редкоземельных элементов / Я. И. Ярембаш, А. А. Елисеев. М.: Наука, 1975. 260 с.

Глава 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, ШКАЛА КИСЛОТНОСТИ ПРОСТЫХ СУЛЬФИДОВ 3d-, 4f-ЭЛЕМЕНТОВ

2.1. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СОЕДИНЕНИЙ

Теория кислот и оснований является одним из важнейших понятий химии и используется для объяснения взаимодействий, которые приводят к образованию химических соединений. В результате реакции между соединениями с кислотными и основными свойствами образуются сложные химические соединения.

Соединения кислотной природы характеризуются малой полярностью химической связи. Большая ионность связи способствует основным свойствам соединений.

Для оксидов элементов 2-го периода оценка полярности химической связи проводится по значению эффективного заряда (δ) на атоме кислорода в соединениях:

	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5
Эффективный заряд δ на атоме кислорода	-0.8	-0.35	-0.24	-0.11	-0.05
Химическая природа оксида	Сильно-основ-ный	Амфо-терный	Слабо-кислот-ный	Средне-кислот-ный	Сильно-кислот-ный

Для характеристики полярности связи также используются электрический дипольный момент и электроотрицательность атомов. Чем больше дипольный момент приобретает бинарная молекула, тем более ионный характер приобретает связь. Чем дальше отстоят два элемента один от другого по шкале электроотрицательности, тем большую склонность они обнаруживают к образованию ионной связи.

Кислотные свойства бинарных соединений увеличиваются с ростом степени окисления элемента. В явном виде зависимость

проявляется у оксидов переходных металлов. В ряду $\text{MnO-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_7$ наиболее кислотным является оксид марганца (+7).

В главных подгруппах основность изоформульных бинарных соединений растет с увеличением заряда ядра атома элемента: в ряду сульфидов щелочно-земельных элементов наиболее сильные основные свойства проявляет BaS, но в последних группах переходных элементов наблюдается противоположная тенденция. В периодах с ростом заряда ядра увеличивается кислотность сульфидов. Так Na_2S и MgS проявляют основные свойства, Al_2S_3 амфотерен, SiS_2 и P_2S_5 кислотной природы. Общая закономерность проявляется следующим образом: соединения металлических элементов (оксиды, сульфиды, фториды, нитриды и др.) проявляют основные свойства, а неметаллических — кислотные. При взаимодействии сульфидов различной природы образуются сложные соединения — тиосоли.

Теория кислот и оснований — одна из наиболее общих теорий в химии. Кислоты и основания классифицируют по-разному — в зависимости от смысла понятий «кислота» и «основание». Наиболее распространенные теории даны в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Теории кислот и оснований

Теория	Кислота	Основание
1	2	3
Аррениуса	Диссоциирует с образованием H^+ (HNO_3)	Диссоциирует с образованием OH^- (NaOH)
Бренстеда-Лоури	Донор протонов (NH_4^+ , HCl , HS^- , H_2O , $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$)	Акцептор протонов (NH_3 , OH^- , PO_4^{3-} , HS^- , H_2O)
Лукса-Флуда	Акцептор оксид-ионов (SiO_2)	Донор оксид-ионов (CaO)
Сольво-систем	Повышает концентрацию катионов растворителя (SbF_5 в BrF_3)	Повышает концентрацию анионов растворителя (KF в BrF_3)
Льюиса	Акцептор электронной пары (AlCl_3 , H^+ , SbF_5)	Донор электронной пары (OH^- , NH_3 , F^- , H_2O)

1	2		3	
Усановича	Донор катиона (в т. ч. H^+) или акцептор аниона (в т.ч. электронной пары)		Донор аниона или акцептор катиона	
Пирсона	Акцептор электронной пары		Донор электронной пары	
	Жесткая	Мягкая	Жесткое	Мягкое
	$H^+, Na^+, Ca^{2+},$ $Al^{3+}, Si^{4+}, Ti^{4+},$ $Ln^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+},$ Co^{3+}, BF_3, SiF_4	$Cu^+, Ag^+,$ $Hg^{+,2+}, Pd^{2+},$ $Pt^{2+,4+}, Tl^{3+},$ $SnCl_4$	$NH_3, F^-, OH^-,$ $O^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-,$ H_2O, CH_3COO^-	$I^-, S^{2-}, CN^-,$ $SCN^-, Cl^-,$ RS^-

С точки зрения обобщенной теории кислот и оснований Льюиса–Бренстеда–Усановича кислотой является всякое вещество, способное отдавать катионы и присоединять электроны или анионы, а основанием — любое вещество, способное отдавать электроны или анионы и присоединять катионы. Поэтому, понятие «обобщенные» кислоты и основания охватывает и нейтральные атомы и ионы, а не только химические соединения. Например, в окислительно-восстановительном процессе $Cu^+ + Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}$ более кислая частица Fe^{3+} взаимодействует с менее кислой Cu^+ , в результате образуется два иона с промежуточной кислотностью.

Теория Р. Пирсона рассматривает вопрос о том, какие свойства кислоты и основания обеспечивают термодинамическую стабильность образующегося соединения или комплекса. По Пирсону образование кристаллической решетки соединений из соответствующих ионов, образование комплексных катионов и анионов также являются кислотно-основными реакциями. Синонимом понятия «слабости» кислоты является ее «мягкость» (большая поляризуемость), а «силы» кислоты — ее «жесткость» (малая поляризуемость). Наиболее прочные соединения получаются при взаимодействии жестких кислот с жесткими основаниями и мягких кислот с мягкими основаниями. Это правило позволяет предсказывать устойчивость многих соединений и направлений протекания кислотно-основных реакций. Жесткие кислоты особенно охотно при-

соединяют электроны или анионы, а мягкие основания — присоединяют катионы или отдают электроны. Пирсон дополнил теорию Льюиса, приписав кислотным и основным частицам особую характеристику — поляризуемость (восприимчивость к действию внешних электрических полей). Жесткие частицы — частицы с малodeформируемой структурой реакционного центра. Мягкие частицы обладают высокополяризуемой, подвижной и деформируемой структурой центра. В качестве реакционноспособного центра может быть атом или группировка атомов. К жестким основаниям относятся прежде всего анионы сильноэлектроотрицательных элементов (F^- , OH^- , O^{2-}). Поскольку они обладают прочной и устойчивой электронной оболочкой, то они не имеют склонности к образованию ковалентных связей с катионами. Анионы кислородсодержащих кислот также имеют малodeформируемую структуру (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}). К мягким основаниям относят анионы с большими ионными радиусами. Часто в донорных атомах мягких оснований имеются незанятые орбитали с низкой энергией, которые могут быть использованы для образования дативной связи. Электронная оболочка жестких кислот характеризуется высокой стабильностью относительно внешних электрических полей. Наиболее жесткой кислотой является протон водорода H^+ . Недеформируемой электронной оболочкой обладают катионы со структурой инертного газа, в которых электрические и магнитные моменты всех электронов полностью скомпенсированы. Мягкие кислоты — большие катионы с деформируемой электронной оболочкой, а также некоторые катионы переходных металлов (особенно Cu^+ , Hg^{2+}), т. к. они, имея сравнительно большой радиус, легко взаимодействуют с оболочками лигандов-оснований. Мягкость соединений как кислот увеличивается с уменьшением положительного заряда иона. Вследствие этого к ним относят соединения, в которых атом металла не имеет заряда или даже заряжен отрицательно, например, Mn^- и Cr^- (реализуется в карбонильных комплексах $[Mn(CO)_5]^-$, $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$). К мягким кислотам относят и катионы неметаллов (I^+ , Br^+).

Сильное взаимодействие между жесткими кислотами и жесткими основаниями приводит преимущественно к образованию ионной связи. Она оказывается тем прочнее, чем меньше радиус ионов и выше их заряд. Мягкие соединения образуют в основном ковалентные связи. Комбинации между жесткими и мягкими основаниями неустойчивы, прежде всего потому, что они имеют тенденцию образовывать связи различного типа. Выделяют и промежуточное положение между жесткими и мягкими частицами. К промежуточным основаниям относят Br^- и пиридин, к промежуточным кислотам — Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} .

Кисотно-основное взаимодействие сводится к взаимной компенсации кислотными и основными частицами противоположностей их электронной природы, причем это взаимодействие может иметь как преимущественно ионный, так и преимущественно ковалентный характер.

2.2. СТЕПЕНЬ КИСЛОТНОСТИ ПРОСТЫХ СУЛЬФИДОВ 3*d*-, 4*f*-ЭЛЕМЕНТОВ

По кислотно-основным свойствам сульфиды металлов, если их рассматривать подобно оксидам элементов, следует отнести преимущественно к основным и амфотерным сульфидам.

Существование значительного числа сложных сульфидов, в состав которых входит два катиона, свидетельствует о том, что даже незначительные различия в кислотно-основных свойствах простых сульфидов приводят к образованию сложных соединений.

Таким образом, различие в кислотно-основных свойствах бинарных соединений, в частности сульфидов, предопределяет характер взаимодействия в системах, а, следовательно, позволяет объяснить тип фазовой диаграммы рассматриваемых систем.

Существует ряд соединений, например, образованных сульфидами 3*d*-, 4*f*-элементов, в которых сложно однозначно определить, из общих химических представлений, основной и кислотный сульфиды.

Поскольку понятия кислотности и основности относительны, то важен способ характеристики сравнительной силы обобщенных кислот и оснований — атомов и ионов.

Существуют различные способы для установления шкалы кислотности — основности химических соединений, атомов, ионов. Наиболее распространенный (и, возможно, более простой) из них — использование для этих целей системы электроотрицательностей. Так как электроотрицательность характеризует способность атома удерживать электрон в своей валентной оболочке, то сила атома или иона-основания должна быть обратно пропорциональна его электроотрицательности (основание — донор электронов), а сила атома или иона-кислоты должна быть прямопропорциональна электроотрицательности (кислота — акцептор электронов). Например, атомы с наименьшими значениями X (щелочные металлы) — сильные основания, а атомы с наибольшими X (галогены) — сильные кислоты.

Величины потенциалов ионизации также часто используются в качестве характеристик кислотности — основности. Чем больше потенциал ионизации атома или иона, тем более выражены его кислотные свойства.

Кисотно-основные свойства можно оценивать и с помощью поляризуемости, которая пропорциональна атомному и ионному объему. Чем меньше поляризуемость (размер атома или иона), тем выше кислотность и наоборот.

Для характеристики кислотно-основных свойств наиболее удачным оказывается одновременное использование таких двух свойств атомов или ионов, которые изменяются в противоположных направлениях. Потенциалы ионизации (I) и орбитальные радиусы (r_0) атомов и ионов находятся в обратной друг другу зависимости. Отношение этих величин (I/r_0) будет резко изменяющейся периодической функцией порядкового номера Z , которое имеет размерность силы и может быть названо «силовой характеристикой» (работы А. А. Годовикова). На рис. 2.1 в координатах I_i и r_0^{i+} показано, что вся совокупность катионов делится на семейства: образующие в водном растворе щелочи, основания, амфотерные

частицы, слабые и сильные кислоты. Подобная классификация катионов давно служит полезным средством для систематики соединений и химических реакций.

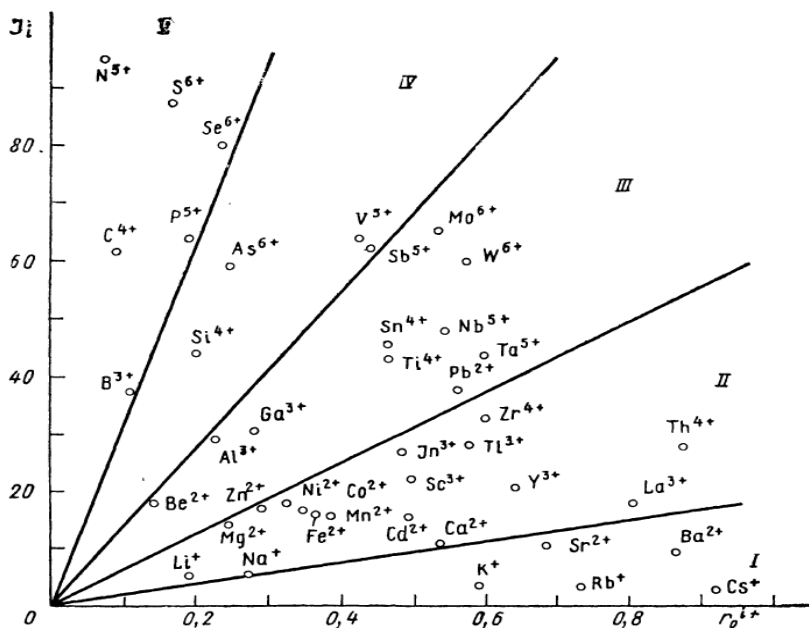


Рис. 2.1. Кислотные свойства катионов в зависимости от I_i и (эВ) и r_0^{i+} (Å).

Катионы, образующие в водном растворе: I — щелочи; II — основания; III — амфотерные частицы; IV — слабые кислоты; V — сильные кислоты

Образование химических соединений в системах металлов с общим анионом может рассматриваться как результат «конкуренции» между катионами за преимущественную координацию анионов, как результат поляризующего и контрполяризующего действия катионов. При увеличении различия в свойствах катионов должна увеличиваться устойчивость химических соединений, образующихся в системах металлов с одинаковым анионом.

Неоднократно делались попытки подобрать такое свойство катионов компонентов (при общем анионе), которое бы характеризовало

вало комплексобразование и разница в значениях которого являлась бы критерием образования соединений в системах. В качестве таких характеристик использовались: обобщенные моменты

$M = \frac{z}{r}$, где z — заряд катиона, r — его радиус; напряженности

электрического поля, создаваемого катионом $P = \frac{z}{r^2}$, коэффициен-

ты поляризации α и др. Также рассматривались разности свойств

Δx (ΔP , $\Delta \alpha$ и др.), их отношения $\frac{x_1}{x_2}$ и относительное изменение

$\frac{\Delta x}{x}$ (например, $\frac{\Delta M}{M}$, $\frac{\Delta r}{r}$).

Поляризующее действие иона-комплексобразователя зависит от строения его электронной оболочки, заряда и размера. Наибольшим поляризующим действием обладают ионы, имеющие во внешнем слое 18 или 18+2 электронов, далее следуют ионы с не полностью заполненным d-подуровнем (9-17 электронов), и, в наименьшей степени, ионы, обладающие электронной конфигурацией инертного газа.

Но *характер взаимодействия* компонентов, зависящий от природы химической связи, энергетических, электростатических (размер и заряд катиона), поляризационных характеристик электронных орбиталей катиона (поляризуемость и поляризующее действие), электронного строения катионов, т. е. от их химической индивидуальности, *определяется не одним свойством, а всей их совокупностью*. В работах П. И. Федорова и П. П. Федорова сделана попытка выделить область комплексобразования в координатах «обобщенный момент катионов — электроотрицательность» в ряду хлоридных систем $AlCl_3 - MCl_n$. Поляризующее действие катионов характеризуют величины M и P . Обобщенный момент является энергетической характеристикой, а напряженность — силовой. Но эти величины полностью поляризующего действия не характеризуют, т. к. в реальных структурах эффективные заряды не равны формальным, и величины ионных радиусов зависят от степени

ионности связи. Особенно силен этот эффект для катионов побочных групп. Поскольку эффективный заряд, как и эффективный радиус катионов, зависят от электроотрицательности элементов, то ее можно принять в качестве одной из независимых переменных. Диаграмма «обобщенный момент катионов — электроотрицательность» разбивается параболообразной кривой на две области. В одной из них находятся катионы, хлориды которых дают соединения с хлоридом алюминия, в другой — катионы, не образующие соединения.

В ряду 4*f*-элементов близость ионных радиусов (Ln^{3+}) и значений электроотрицательностей (табл. 2.2) затрудняет провести разграничения на диаграмме «обобщенный момент катионов — электроотрицательность» выявить области образования фаз в рядах систем Ln_2S_3 — сульфид 3*d*-элемента.

Количественные соотношения значений геометрических, энергетических, обобщенных характеристик атомов и ионов приводят или не приводят к образованию химических соединений в системах. Геометрический фактор включает в себя такие характеристики как ионный радиус и координационные числа ионов. К энергетическому фактору относятся электроотрицательность элементов, относительный поляризационный потенциал. Кислотно-основные свойства соединений и комплексообразующая способность ионов представляют собой обобщающие характеристики компонентов системы.

Электроотрицательность атомов, степень окисления катиона в сульфидах, значения ионных радиусов, позволяют качественно сравнить и соотнести сульфиды 3*d*-, 4*f*-элементов по кислотно-основным свойствам. Кислотные свойства простых сульфидов возрастают по мере увеличения электроотрицательности атома металлов, уменьшения величины ионного радиуса катиона. Характер фазовых равновесий зависит от соотношения кислотно-основных свойств компонентов. Соответственно, и фазовую диаграмму можно рассматривать как количественный параметр соотношения кислотно-основных свойств простых сульфидов, образующих гетерогенную систему. Когда свойства двух простых сульфидов сопос-

тавимы и ни один из них не проявляет необходимой кислотности, чтобы стать солеобразующим, то в этом случае фазовая диаграмма будет эвтектического типа. В случае достаточных различий в свойствах простых сульфидов, это может привести к образованию сложного сульфида в гетерогенной системе.

Для оценки кислотно-основных свойств простых сульфидов предложена величина степени кислотности, пропорциональная электроотрицательности, степени окисления катиона, обратно пропорциональна ионному радиусу:

$$K = K_1 K_2 \frac{X \cdot n}{r}, \quad (2.1)$$

где K — кислотность простого сульфида, K_1 — константа, учитывающая электронное строение катиона, ее значение формируется от семейства ns -, $3d$ -, $4d$ -, $4f$ -элементов; K_2 — принята равной 1 нм, для сохранения безразмерности величины кислотности (если радиусы катионов выражены в нм); n — степень окисления иона; X — электроотрицательность атома; r — ионный радиус металла.

Привлечение энергетических и геометрических характеристик атомов, ионов в одну формулу для расчета степени кислотности простых сульфидов является актуальным направлением для объяснения закономерностей фазовых равновесий в рядах систем и прогнозирования фазообразования в неизученных или малоизученных системах.

Через обобщенный момент катиона (M) уравнение (2.1) можно записать как: $K = K_1 K_2 \cdot X \cdot M$.

Уравнение (2.1) может быть написано с учетом обратной квадратной зависимости степени кислотности от радиуса катиона:

$$K = K_1 K_2 \frac{X \cdot n}{r^2}. \quad (2.2)$$

Через напряженность электрического поля катионов (P) уравнение (2.2) запишется следующим образом: $K = K_1 K_2 \cdot X \cdot P$.

Величина кислотности K является кислотно-основным показателем (КОП) простого сульфида. Расчетные данные по кислотности простых сульфидов 3d-, 4f-элементов даны в таблице 2.2.

Таблица 2.2

**Значение кислотности и относительной кислотности
простых сульфидов редкоземельных элементов,
моносulfидов марганца и железа**

	X_1	X_2	r ($KЧ = 6$), нм	$K, (X_1)^*$ (2.1)**	OK [1]***	$K, (X_1)$ (2.2)	OK [2]	$K, (X_2)$ (2.1)	OK [3]	$K, (X_2)$ (2.2)	OK [4]
La_2S_3	1.27	1.1	0.1032	36.9	0.81	357	0.65	32	0.87	310	0.69
Ce_2S_3	1.33	1.12	0.1010	39.5	0.86	391	0.71	33.3	0.89	330	0.73
Pr_2S_3	1.32	1.13	0.0990	40.0	0.87	404	0.73	34.2	0.92	346	0.77
Nd_2S_3	1.33	1.14	0.0983	40.6	0.89	413	0.75	34.8	0.93	354	0.79
Sm_2S_3	1.37	1.17	0.0958	42.9	0.94	448	0.81	36.6	0.98	382	0.85
Gd_2S_3	1.42	1.20	0.0938	45.4	0.99	484	0.88	38.4	1.02	409	0.91
Tb_2S_3	1.40	-	0.0923	45.5	0.99	439	0.89	39.3	1.05	426	0.95
MnS	1.90	1.55	0.0830	45.8	1	552	1	37.3	1	449	1
Dy_2S_3	1.43	1.22	0.0912	47.0	1.03	515	0.93	40.1	1.08	440	0.98
Y_2S_3	1.25	1.22	0.0900	41.7	0.91	463	0.81	40.6	1.09	451	1
FeS	1.95	1.83	0.0800	48.8	1.06	609	1.10	45.8	1.23	572	1.28
Ho_2S_3	1.47	1.23	0.0901	48.9	1.07	543	0.98	41	1.1	455	1.01
Er_2S_3	1.47	1.24	0.0890	49.6	1.08	557	1.01	41.8	1.12	470	1.05
Tm_2S_3	1.48	1.25	0.0880	50.5	1.10	574	1.04	42.6	1.14	484	1.08
Sc_2S_3	1.27	1.36	0.0745	51.1	1.12	686	1.24	54.8	1.47	736	1.64
Yb_2S_3	1.49	-	0.0868	51.5	1.12	593	1.07	43.5	1.17	501	1.12
Lu_2S_3	1.50	1.27	0.0861	52.3	1.14	607	1.1	44.3	1.19	515	1.15

X_1 — электроотрицательность по Хусейну; X_2 — электроотрицательность по Полингу; *) указана электроотрицательность, которая использовалась в расчетах; **) указана формула, по которой рассчитывалось значение кислотности; ***) в квадратных скобках указан номер шкалы относительной кислотности.

	r ($KЧ=8$), нм	$K, (X_1),$ (2.1)	OK [5]	$K, (X_1)$ (2.2)	OK [6]	$K, (X_2)$ (2.1)	OK [7]	$K, (X_2)$ (2.2)	OK [8]
La_2S_3	0.1160	32.8	0.82	283	0.69	28.4	0.88	245	0.73
Ce_2S_3	0.1143	34.9	0.87	305	0.74	29.4	0.91	257	0.76
Pr_2S_3	0.1126	35.2	0.88	312	0.76	30.1	0.93	267	0.79
Nd_2S_3	0.1109	36	0.90	324	0.79	30.8	0.95	278	0.83
Sm_2S_3	0.1079	38.1	0.95	353	0.86	32.5	1.01	301	0.90
Gd_2S_3	0.1063	40.1	1	377	0.92	33.9	1.05	319	0.95
Tb_2S_3	0.1040	40.4	1.01	388	0.95	34.9	1.08	336	1
MnS	0.0960	40	1	412	1	32.3	1	336	1
Dy_2S_3	0.1027	41.7	1.04	407	0.99	35.6	1.10	347	1.03
Y_2S_3	0.1019	36.8	0.92	361	0.88	35.9	1.11	352	1.05
FeS	0.0920	42.4	1.06	461	1.12	39.8	1.23	432	1.23
Ho_2S_3	0.1015	43.4	1.09	428	1.04	36.4	1.13	358	1.07
Er_2S_3	0.1004	43.9	1.10	438	1.06	37.1	1.15	369	1.10
Tm_2S_3	0.0994	44.7	1.12	449	1.09	37.7	1.17	380	1.13
Sc_2S_3	0.0870	43.8	1.10	503	1.22	46.9	1.45	539	1.60
Yb_2S_3	0.0985	45.4	1.14	461	1.12	38.4	1.19	390	1.16
Lu_2S_3	0.0977	46.1	1.15	471	1.14	39	1.21	399	1.19

Имеется несколько шкал электроотрицательностей, наиболее распространенной из которых является шкала Л. Полинга. Концепция электроотрицательности атомов была создана Полингом, прежде всего, для оценки ионности связи, т. е. смещения центра тяжести электронного облака связи в сторону одного из атомов. Шкала по М. Хусейну рассчитана при использовании эффективного заряда ядра ($Z_{\text{эффект.}}$) и ковалентного радиуса на основании уравнения:

$$X = 0.77 \frac{Z_{\text{эффект.}}}{r^2} + 0.24. \quad (2.3)$$

Атом не имеет точного размера, т. к. его электронная плотность сильно размыта. Поэтому радиус атома — условное понятие, зави-

сящее от способа его определения. Поскольку методики расчетов радиусов несколько различны, существует большое число таблиц ионных радиусов. Радиус ионов изменяется в зависимости от его координационного числа. Наиболее известны таблицы Полинга, Шеннона и Прюитта. Эффективные ионные радиусы описывают ионы как жесткие недеформируемые сферы, силовое поле вокруг которых имеет центральную симметрию. Если ион находится в позиции, не обладающей центром симметрии, или подвергается односторонним внешним воздействиям, то должна происходить деформация электронных оболочек иона (понятие о поляризуемости ионов).

Для составления шкалы кислотности удобно использовать относительные кислотности (ОК) простых сульфидов:

$$OK = \frac{K(\mathcal{E}_x S_y)}{K(MnS)}. \quad (2.4)$$

Относительная кислотность моносulfида марганца выбрана в качестве I-го приближения при составлении шкалы кислотности, поскольку катион Mn^{2+} обладает устойчивой наполовину заполненной подоболочкой ($[Ar]4s^0 3d^5$). При делении вычисленных значений степени кислотности простых сульфидов $\mathcal{E}_x S_y$ на кислотность MnS , получены численные значения относительной кислотности и построена шкала значений (табл. 2.2, рис. 2.2).

Шкала относительной кислотности (рис. 2.2, шкала 1) наглядно демонстрирует соотношение кислотно-основных свойств простых сульфидов $3d$ -(Mn, Fe) и $4f$ -(La – Lu) элементов. С увеличением численных значений относительной кислотности возрастает кислотность сульфида и, наоборот, с уменьшением значений возрастает основность.

Особый интерес в применении теории кислотно-основного взаимодействия простых сульфидов представляют системы $MnS - Ln_2S_3$, $FeS - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$), в которых сложные сульфиды образуются для редкоземельных элементов начала и окончания ряда, но не образуются для РЗЭ второй и частично третьей тетрад (гл. 5, 6).

На рис. 2.2. представлены 4 шкалы кислотности, составленные по данным таблицы 2.2 (нумерация шкал проведена в соответствии с номером присвоенным в таблице). Отличия вида шкал определяется использованными значениями электроотрицательности элементов (по Хусейну или Поллингу), ионным радиусом (при КЧ = 6 и КЧ = 8) и формулой для расчета кислотности (формула 2.1 и 2.2).

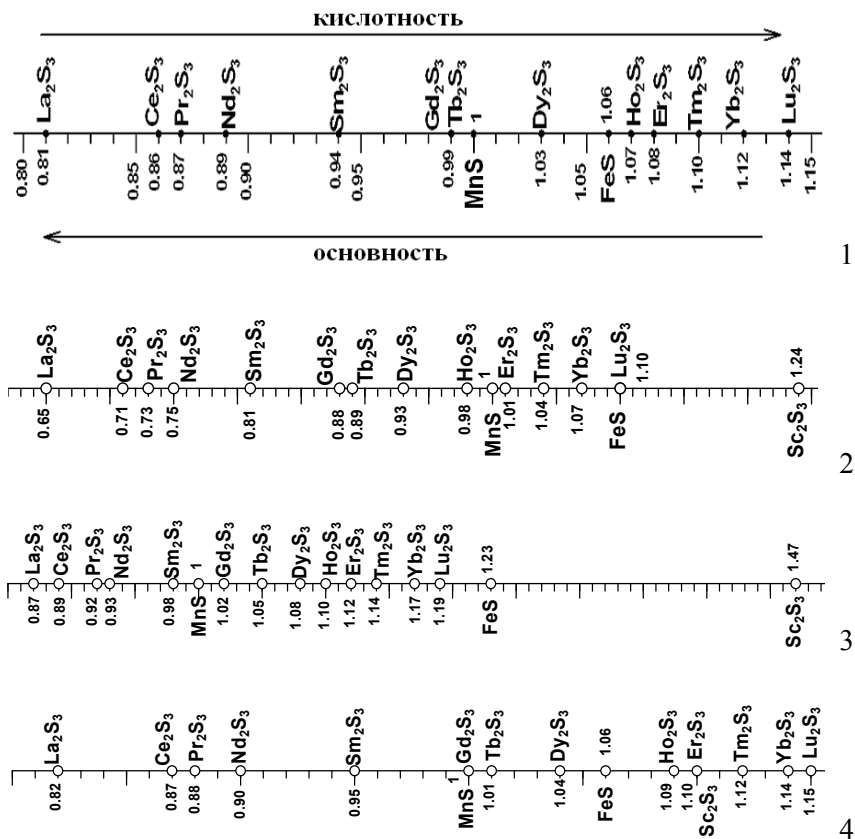


Рис. 2.2. Шкалы относительной кислотности простых сульфидов 3d-(Mn, Fe, Sc), 4f-(La-Lu) элементов: 1) $K=X \cdot n/r$, КЧ = 6, X по Хусейну; 2) $K=X \cdot n/r^2$, КЧ = 6, X по Хусейну; 3) $K=X \cdot n/r$, КЧ = 6, X по Поллингу; 4) $K=X \cdot n/r$, КЧ = 8, X по Хусейну

Поскольку метод расчета коэффициента K_1 пока не найден, его значение вычислено из корреляции положения моносulfидов MnS и FeS на шкале, так, чтобы расположить соединения в центре участка диаграмм состояния эвтектического типа (рис. 2.3).

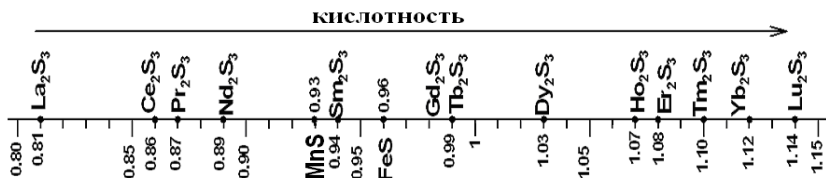


Рис. 2.3. Шкала относительной кислотности простых сульфидов 3d-(Mn, Fe), 4f-(La – Lu) элементов при $K_1(\text{MnS}) = 0.93$ и $K_1(\text{FeS}) = 0.90$

ЛИТЕРАТУРА

1. Husain M. Electronegative, radii elements / M. Husain, A. Batra, K.S. Srivastava // Polyhedron. 1989. V. 8. № 9. P. 1233-1234.
2. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallography. 1976. A. 32. P. 751-767.
3. Андреев, О. В. Степень кислотности сульфидов 3d-, 4f-элементов как фактор, определяющий тип фазовой диаграммы в системах $\text{MS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe}$; $\text{Ln} = \text{La-Lu}$) / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1202-1209.
4. Андреев, О. В. Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием s-(Mg, Ca, Sr, Ba), d-(Fe, Cu, Ag, Y), f-(La – Lu) элементов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Тюмень, 1999. 42 с.
5. Андреев, О. В. Закономерности фазовых равновесий в системах сульфидов, селенидов, фторсульфидов редкоземельных элементов / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на, А. В. Елышев, В. Б. Харитонцев // Сборник трудов X Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Самара. 1-5 июля 2013. Т. 1. С. 6-10.
6. Андреев, О. В. Кислотно-основные свойства простых сульфидов, как фактор определяющий тип фазовой диаграммы систем / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на, А. В. Елышев // Материалы VI Всероссийской кон-

- ференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». г. Воронеж. 15-19 окт. 2012. С. 289-291.
7. Андреев, В. О. Фазовые составы и структуры в системах $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$): автореф. дис. ... канд. техн. наук. Тюмень, 2007. 23 с.
 8. Аноганикум: в 2 т. / под ред. Л. Кольдица. М.: Мир. 1984. Т. 1. 672 с.
 9. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2001. 743 с.
 10. Бацанов, С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. М: Диалог-МГУ. 2000. 292 с.
 11. Бурханова, Т. М. Фазовые диаграммы систем $\text{MgS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}$): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень. 2001. 17 с.
 12. Кертман, А. В. Сульфидные и фторсульфидные ИК-материалы, фазовые диаграммы, структура и свойства сульфидных соединений галлия, индия, лантаноидов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Тюмень. 2010. 46 с.
 13. Кертман, А. В. Сульфидные и фторсульфидные ИК-материалы: Монография. Тюмень: Изд-во ТюмГУ. 2010. 156 с.
 14. Моница, Л. Н. Фазовые равновесия в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), термодинамические характеристики фазовых превращений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2010. 24 с.
 15. Неорганическая химия: 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: Академия, 2004. Т. 1. 240 с.
 16. Паничев, С. А. Общая химия / С. А. Паничев, Н. А. Христин, Л. П. Паничева. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2001. 412 с.
 17. Паршуков, Н. Н. Фазовые равновесия в системах $\text{Lu-S}, \text{AS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln} = \text{Sm-Lu}, \text{Y}$): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 1998. 19 с.
 18. Соловьева, А. В. закономерности фазовых равновесий в системах $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{FeS}, \text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3, \text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2012. 22 с.
 19. Урусов, В. С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
 20. Андреев, О. В. Фазовые равновесия, синтез, структура фаз в системах сульфидов 3d-, 4f-элементов: учебное пособие / О. В. Андреев, Л. Н. Моница, В. О. Андреев, А. В. Елышев, О. Ю. Митрошин. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2014. 512 с.
 21. Андреев, О. В. Фазообразование в системах сульфидов ns-(Sr, Ba), 3d-(Sc, Cu) и 4f-(La-Lu)-элементов: монография / О. В. Андреев,

И. А. Разумкова, О. Ю. Митрошин, Н. В. Сикерина, Н. А. Хритохин, А. В. Соловьева. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. 132 с.

22. Федоров, П. П. К вопросу о предсказании образования соединений в двойных солевых системах с общим анионом / П. П. Федоров, П. И. Федоров // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18. № 1. С. 205-208.
23. Федоров, П. И. Образование соединений в двойных системах с хлоридами галлия (III), индия (III) и таллия (I) / П. И. Федоров, П. П. Федоров // Журнал неорганической химии. 1974. Т. 19. № 1. С. 215-220.
24. Федоров, П. П. Комплексообразование в двойных системах с участием хлоридов двухвалентных металлов / П. П. Федоров, П. И. Федоров // Журнал неорганич. химии. 1975. Т. 20. № 4. С. 1088-1090.

Глава 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РЯДУ СИСТЕМ $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$

В данной главе монографии рассмотрен и детально изложен материал о процессах изучения фазовых равновесий, а также методики получения объектов исследования и построения фазовых диаграмм.

3.1. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$

Фазовые равновесия в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$) изучались французскими исследователями Радиером и Ларуелле, которые зафиксировали образование сложных сульфидов состава ScLnS_3 с участием $\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$, за исключением прометия и европия, кристаллизующихся в ромбической сингонии (пр. гр. Pna_21 или Pnam) (табл. 3.1) [1] с ориентировочной температурой плавления 1600°C [1, 2].

Таблица 3.1

Кристаллографические данные соединений типа LnScS_3 [1, 2]

LnScS_3	Параметры э.я., нм			LnScS_3	Параметры э.я., нм			$\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{S}_7$	Параметры э.я., нм			
	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	β , град
LaScS_3	0.718	0.653	0.960	TbScS_3	0.703	0.637	0.948	$\text{Sc}_2\text{Gd}_3\text{S}_7$	1.241	0.374	1.134	104.9
CeScS_3	0.715	0.651	0.955	DyScS_3	0.703	0.636	0.945	$\text{Sc}_2\text{Tb}_3\text{S}_7$	1.237	0.372	1.131	104.8
PrScS_3	0.711	0.649	0.953	YScS_3	0.700	0.636	0.946	$\text{Sc}_2\text{Dy}_3\text{S}_7$	1.236	0.373	1.130	104.8
NdScS_3	0.711	0.645	0.950	HoScS_3	0.698	0.636	0.946	$\text{Sc}_2\text{Ho}_3\text{S}_7$	1.233	0.372	1.128	104.7
SmScS_3	0.707	0.643	0.950	YScS_3	0.700	0.636	0.946	$\text{Sc}_2\text{Er}_3\text{S}_7$	1.229	0.374	1.126	104.9
GdScS_3	0.704	0.639	0.947	ErScS_3	0.697	0.633	0.942	ScEr_3S_6	1.074	1.184	0.382	108.2

В системе $\text{Sc} - \text{Er} - \text{S}$ Радиером и Ларуелле синтезированы сложные сульфиды составов ScEr_3S_6 и $\text{Sc}_2\text{Er}_3\text{S}_7$, полученные спеканием смеси металлического Er с полуторными сульфидами эрбия

Er_2S_3 и скандия Sc_2S_3 в молекулярном соотношении 1:4:3. Для редкоземельных элементов конца ряда ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) сложные сульфиды состава ScLnS_3 французскими учеными не получены [1, 2].

В более поздних работах автора монографии И. А. Разумковой и О. Ю. Митрошина [3-5] установлены фазовые равновесия в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), построены фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) определены кристаллохимические и физико-химические характеристики образующихся соединений, выведены закономерности на весь ряд РЗЭ.

В соответствии с тетрадным эффектом в ряду редкоземельных элементов, фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ разбиты на четыре группы: $\text{La} (4f^0 5d^1 6s^2) - \text{Tb} (4f^7 5d^1 6s^1)$; $\text{Dy} (4f^9 5d^0 6s^2) - \text{Er} (4f^{12} 5d^0 6s^2)$; $\text{Tm} (4f^{13} 5d^0 6s^2)$ и $\text{Yb} (4f^{14} 5d^0 6s^2) - \text{Lu} (4f^{14} 5d^1 6s^2)$, что согласуется с проявлением внутренней периодичностью в ряду РЗЭ и коррелирует с монотонным сближением ионных радиусов $r_{\text{Ln}^{3+}}$ и $r_{\text{Sc}^{3+}}$. В каждой из групп происходит непрерывное изменение метрических параметров диаграмм состояний.

3.1.1. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$

Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ по принятой в физико-химическом анализе классификации, относится к диаграммам дистектического типа. Образование в системе сложного сульфида LaScS_3 (при охлаждении из расплава шихты исходных сульфидов в пропорции 1:1) доказано совокупностью физико-химических методов анализа. На дифрактограмме пробы образца состава 50 мол. % La_2S_3 присутствуют рефлексы только фазы LaScS_3 . По данным микроструктурного анализа образец — однофазный. Температурная стабильность фазы подтверждена различными температурами отжига.

Дифрактограмма трисульфидскандия лантана LaScS_3 идентифицирована в ромбической сингонии (пр. гр. $Pnma$) с параметрами э.я.: $a = 0.718$ нм, $b = 0.654$ нм, $c = 0.960$ нм (рис. 3.1, табл. 3.2). Параметры э.я. согласуются с литературными данными [1, 2].

**Дифрактометрические
данные для фазы LaScS_3**

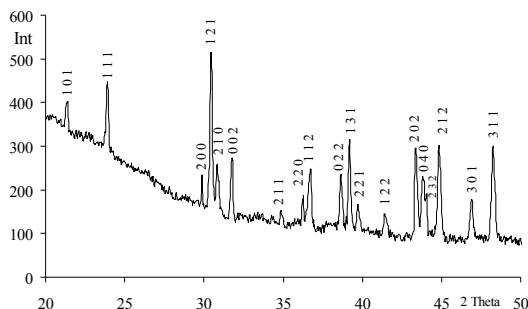


Рис. 3.1. Дифрактограмма фазы LaScS_3 ,
отожженной при температуре 1400 °С.

Условия съемки: Co K α излучение,
Fe — фильтр

Ромбическая сингония, пр. гр. $Pnam$,
 $a = 0.718$, $b = 0.654$, $c = 0.960$ нм

d	h k l	I
4.8211	1 0 1	204
4.3232	1 1 1	477
3.4694	2 0 0	204
3.4093	1 2 1	999
3.3608	2 1 0	318
3.2721	0 0 2	409
2.9860	2 1 1	91
2.8772	2 2 0	205
2.8382	1 1 2	385
2.7049	0 2 2	385
2.6701	1 3 1	635
2.6323	2 2 1	180
2.5315	1 2 2	135
2.3968	0 4 0	590
2.3870	2 3 0	430
2.3455	2 1 2	595
2.2480	3 0 1	295

Усредненное значение микротвердости фазы принято равным 3200 МПа (рис. 3.2). Для установления области гомогенности на основе LaScS_3 методами физико-химического анализа изучены образцы ближайшего к соединению составов 48 мол. % La_2S_3 и 52 мол. % La_2S_3 , отожженные и закаленные при температуре от 800 °С до 1400 °С. Микроструктура исследуемых образцов — двухфазна, на шлифах присутствуют большие кристаллы соединения LaScS_3 , по границам которых располагается эвтектическая смесь (рис. 3.3). Микротвердость кристаллов фазы LaScS_3 в данных образцах равна 3100 МПа для состава 48 мол. % La_2S_3 и 3280 МПа для состава 52 мол. % La_2S_3 .

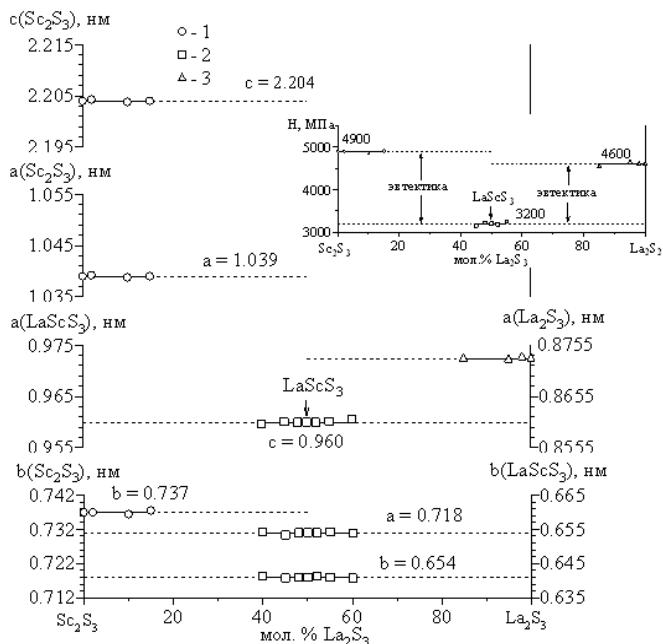


Рис. 3.2. Зависимость «состав — свойство» для образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$, отожженных при температуре 1400°C

В последующих образцах микротвердость фазы LaScS_3 так же колеблется относительно усредненного значения 3200 МПа. Значительного изменения параметров э.я. фазы LaScS_3 , находящейся в двухфазной области по отношению к чистой фазе LaScS_3 , не происходит. Данные свидетельствуют об отсутствии области твердого раствора на основе трисульфидскандия лантана. Температура конгруэнтного плавления LaScS_3 определена методом ВПТА и составляет 1770°C . О конгруэнтном плавлении фазы LaScS_3 свидетельствует максимум на линии ликвидус, приходящийся на составе 50 мол. % La_2S_3 , и, как следствие, образование двух эвтектик с исходными сульфидами. Сложный сульфид LaScS_3 разбивает систему

$\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ на две подчиненные системы эвтектического типа $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LaScS}_3$ и $\text{LaScS}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$.

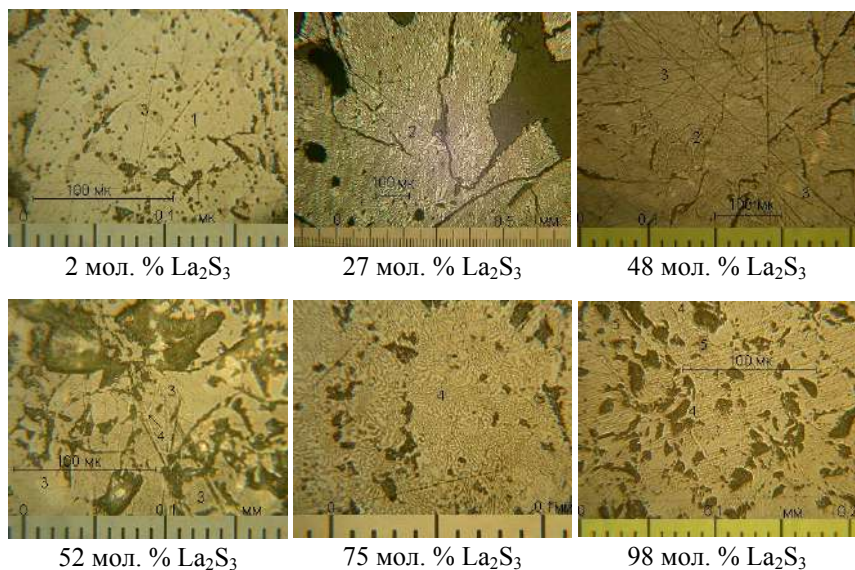


Рис. 3.3. Микроструктура образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$, полученных охлаждением из расплава и отожженными при температуре 1670 К
 1 — Sc_2S_3 , 2 — эвтектика между фазами Sc_2S_3 и LaScS_3 , 3 — LaScS_3 ,
 4 — эвтектика между фазами LaScS_3 и La_2S_3 , 5 — La_2S_3

В подчиненной эвтектической системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LaScS}_3$ фазы Sc_2S_3 и LaScS_3 имеют одинаковую окраску, вследствие чего плохо различимы при МКА. Для достижения контрастности фаз проведение травления уксусной кислотой с концентрацией 0.2 М в течение 6-10 секунд, после чего фаза LaScS_3 , подвергнувшись травлению в большей степени, становилась по отношению к фазе Sc_2S_3 несколько темнее. Состав и температура плавления эвтектики определены при изучении образцов подсистемы микроструктурным и визуаль-но-политермическим методами анализа. В доэвтектической области на фотографиях шлифов составов 2-25 мол. % La_2S_3 видны пер-

вично выпавшие зерна фазы Sc_2S_3 , между которыми располагается эвтектическая смесь кристаллов (рис. 3.3).

Усредненный размер зерен фазы Sc_2S_3 в доэвтектической области уменьшается от 50×30 мкм для состава 10 мол. % La_2S_3 до 10×10 мкм, для состава 25 мол. % La_2S_3 . Образец состава 27 мол. % La_2S_3 определен как эвтектический. На фотографии шлифа присутствует мелкодисперсная, с линейным размером 1-2 мкм, смесь кристаллов сопряженных фаз Sc_2S_3 и LaScS_3 (рис. 3.3). Образец состава 30 мол. % — заэвтектический. По микроструктуре образца видно, что первично выпавшими зернами являются зерна фазы LaScS_3 , между которыми располагается эвтектика. Усредненный размер зерен сульфида LaScS_3 в образце данного состава составляет 10×20 мк. В последующих образцах состава 30-48 мол. % La_2S_3 наблюдается закономерное увеличение размера зерен фазы LaScS_3 до 50×40 мк и уменьшение содержания эвтектической смеси кристаллов. Температура плавления эвтектики найдена визуальнополитермическим методом анализа как средняя из температур начала плавления проб образцов в подсистеме и составляет 1610 °С. Пересечение линий ликвидус с линией солидус, найденных при ВПТА, приходится на состав 27 мол. % La_2S_3 , что согласуется, с найденным при МСА составом эвтектики.

При охлаждении из расплава и последующим гомогенизирующим отжиге образцов подсистемы при температурах 800 °С и 1400 °С методами физико-химического анализа не обнаружено заметного растворения на основе фазы Sc_2S_3 . Усредненное значение микротвердости синтезируемого полуторного сульфида скандия Sc_2S_3 равно 4900 МПа, колебание в двухфазной области происходит в интервале 4850-4950 МПа (рис. 3.2). Значения параметров э.я. исходного полуторного сульфида скандия составляют: $a = 1.039$ нм, $b = 0.737$ нм, $c = 2.204$ нм. Усредненное значение данных величин в двухфазной области составов не отличается от их исходных значений (рис. 3.2). Результаты микроструктурного анализа так же свидетельствуют об отсутствии твердого раствора. Образец состава 2 мол. % La_2S_3 , отожженный при температурах 800 °С и 1400 °С,

имеет две фазы. На фотографии шлифа видна светлая фаза Sc_2S_3 и более малая по площади темная фаза LaScS_3 (рис. 3.3).

Подчиненная система $\text{LaScS}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ относится к эвтектическому типу, без заметных областей растворения на основе сопряженных фаз. Состав эвтектики определен при микроструктурном анализе образцов подсистемы и составляет 75 мол. % La_2S_3 . Эвтектика представляет собой чередование длинных игольчатых кристаллов фаз LaScS_3 и La_2S_3 размером 1×8 мкм (рис. 3.3). Температура плавления эвтектики установлена методом ВПТА — 1570°C . Состав эвтектик, найденный по данным МСА, хорошо согласуется с составом, найденным из положения ветвей линий ликвидус. Характер микроструктуры фаз в данной подсистеме идентичен микроструктуре фаз в области 0-50 мол. % La_2S_3 . Фазы LaScS_3 и La_2S_3 , так же как и фазы Sc_2S_3 и LaScS_3 , кристаллизуются в виде больших овальных зерен. Размер зерен фаз La_2S_3 и LaScS_3 в образцах состава 52 мол. % La_2S_3 и 98 мол. % La_2S_3 соответственно равны 30×50 мкм. и 50×70 мкм.

Полуторный сульфид лантана имеет три α -, β - и γ -модификации. Температуры полиморфных переходов составляют 900°C и 1300°C . На основе этих модификаций комплексом методов ФХА не обнаружено существование заметных твердых растворов. Образцы, содержащие 98 мол. % La_2S_3 и отожженные при температурах 800°C , 1200°C , 1400°C , по МСА и РФА, двухфазны. Заметного изменения параметров э.я. и микротвердости фазы La_2S_3 от состава при всех температурах отжига не наблюдается.

Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ (рис. 3.4) классифицирована как система дистектического типа, без заметных областей растворимости на основе исходных и промежуточной фаз. Различие в эффективных радиусах лантана и скандия $r^2(\text{La}^{+3}) = 0.1071$ нм и $r\text{La}^{+3} = 0.0748$ нм [6]) составляет 32 %. Наиболее вероятно, геометрический фактор и стал причиной отсутствия в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ заметных областей твердых растворов. В системе определены составы и температуры плавления эвтектик, а также температура и характер плавления сложного сульфида LaScS_3 .

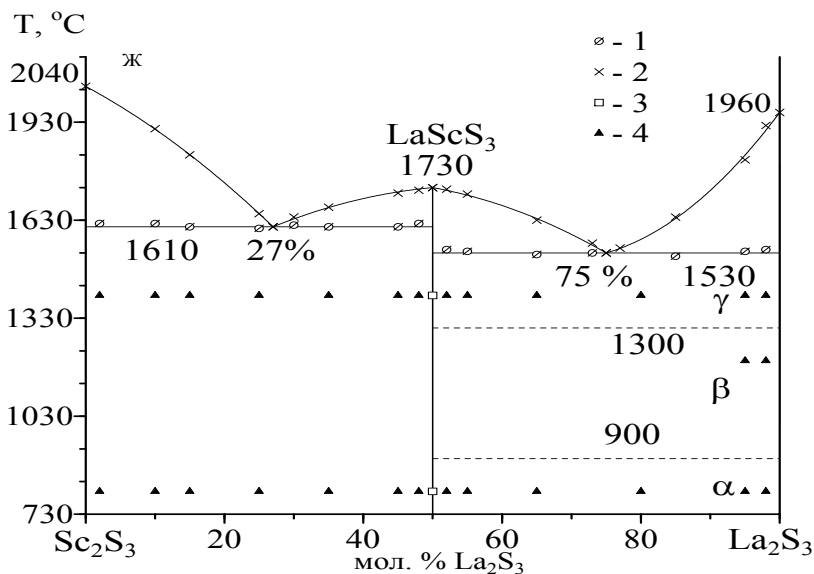


Рис. 3.4. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$.

Результаты ВПТА: 1 — начало плавления пробы; 2 — полный расплав пробы. Состояние образцов по результатам методов РФА, МСА, ДМА: 3 — однофазный; 4 — двухфазный

3.1.2. Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$)

Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) качественно подобны системе с участием лантана. В ряду систем $\text{La} - \text{Nd} - \text{Gd} - \text{Tb}$ происходит сближение ионных радиусов, что коррелирует с образованием твердых растворов на основе исходных сульфидов и образующегося во всех системах соединения состава LnScS_3 .

При эквимольном соотношении исходных сульфидов в системах образуется сложное соединение LnScS_3 , стабильное в исследуемом интервале температур от 800 °C до конгруэнтного расплава, температура которого определена методом ВПТА как средняя

по результатам плавления проб образцов состава 50 мол. % Ln_2S_3 (табл. 3.3). Вывод о характере плавления можно сделать, опираясь на следующие данные: соединения состава LnScS_3 образуют эвтектики с сопряженными фазами (Sc_2S_3 и Ln_2S_3); на линии ликвидус имеется максимум плавления, приходящийся на состав 50 мол. % Ln_2S_3 ; охлажденные из расплава образцы с содержанием 50 мол. % Ln_2S_3 , до и после отжига по данным МСА и РФА имеют одну фазу.

Трисульфидскандия лантаноида LnScS_3 идентифицирован в орторомбической сингонии (пр. гр. *Pnma*) с параметрами э.я. (табл. 3.3), уменьшение которых коррелирует с уменьшением ионных радиусов лантаноидов $r\text{Nd}^{+3} = 0.0995$, $r\text{Gd}^{+3} = 0.0938$, $r\text{Tb}^{+3} = 0.0923$ нм [6]. С уменьшением параметров э.я. связано увеличение усредненных значений микротвердостей (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Соединение	Параметры э.я.			<i>H</i> , МПа	<i>T</i> _{плав} , °С
	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм		
NdScS_3	0.712	0.646	0.952	3500	1690
GdScS_3	0.704	0.639	0.947	3800	1630
TbScS_3	0.702	0.638	0.944	3800	1600

На основе соединений LnScS_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) методами физико-химического анализа зафиксировано образование двусторонних областей гомогенности, достигающее при температуре отжига 1400 °С значений: 48-52 мол. % Nd_2S_3 , 46-54 мол. % Gd_2S_3 и 45-56 мол. % Tb_2S_3 . В соответствии с положениями Н.С. Курнакова, соединения LnScS_3 отнесено к дальтонидам с двухсторонней областью твердого раствора на основании следующих данных:

1) на изотерме «состав — параметр э.я.» наблюдается заметный излом (с учетом доверительного интервала), приходящийся на состав 50 мол. % Ln_2S_3 (рис. 3.5);

2) на графике «состав — микротвердость» имеется явно выраженный экстремум, приходящийся на состав 50 мол. % Ln_2S_3 (рис. 3.5).

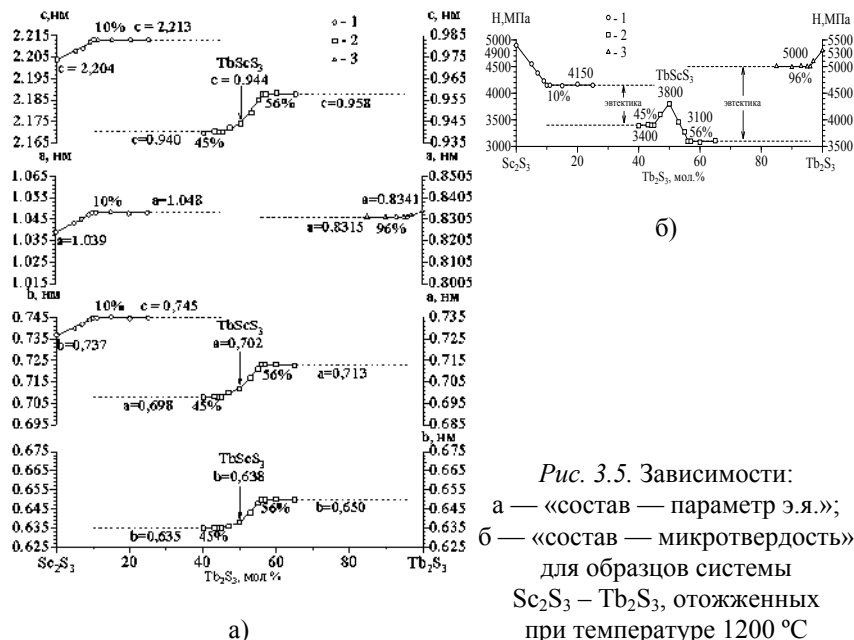


Рис. 3.5. Зависимости:
 а — «состав — параметр э.я.»;
 б — «состав — микротвердость»
 для образцов системы
 $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tb}_2\text{S}_3$, отожженных
 при температуре 1200 °С

Дальтони́дом следует считать фазу переменного состава в пределах области гомогенности, которой на зависимостях «состав — свойство» имеется сингулярная точка (что наблюдается в изучаемых нами объектах), приходящаяся на один и тот же состав, который отвечает закону кратных отношений Дж. Дальтона [7].

Соединение LnScS_3 разбивает систему $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) на две подчиненные системы ($\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LnScS}_3$ и $\text{LnScS}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$) эвтектического типа с образованием ограниченных областей растворимости на основе сопряженных фаз.

Границы области растворимости на основе Sc_2S_3 определены при изучении образцов подсистемы методами физико-химического анализа (рис. 3.5, 3.6). На дифрактограммах проб образцов в области гомогенности присутствуют смещенные в сторону ближних углов рефлексы только исходного полуторного сульфида скандия. Смещение рефлексов в сторону ближних углов свидетельствует об увеличении параметров э.я. Sc_2S_3 в области образования твердого

раствора, что связано с замещением иона скандия ($r\text{Sc}^{+3} = 0.0748 \text{ нм}$) на больший ион лантаноида ($r\text{Nd}^{+3} = 0.0995 \text{ нм}$, $r\text{Gd}^{+3} = 0.0938$, $r\text{Tb}^{+3} = 0.0923 \text{ нм}$ [6]) (рис. 2.5). Излом на графике зависимости «состав — параметр э.я.» приходится при температуре отжига 1400°C на составы 3 мол. % Nd_2S_3 , 6 мол. % Gd_2S_3 , 10 мол. % Tb_2S_3 . Микроструктурный анализ подтверждает протяженности областей твердого раствора. Все шлифы в данной области подсистемы однофазны. Изменения микротвердости Sc_2S_3 от состава качественно подобны изменениям параметров решетки (рис. 3.5). При более низкотемпературном отжиге в 800°C зафиксировано уменьшение протяженности области твердого раствора до 3 мол. % Nd_2S_3 , 5 мол. % Gd_2S_3 , 8 мол. % Tb_2S_3 , что свидетельствует о температурной зависимости прохождения линий сольвуса.

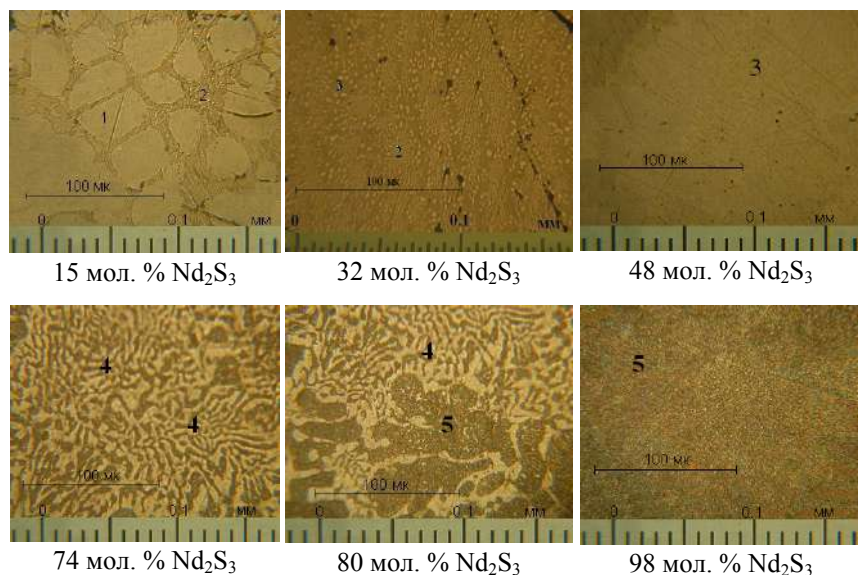
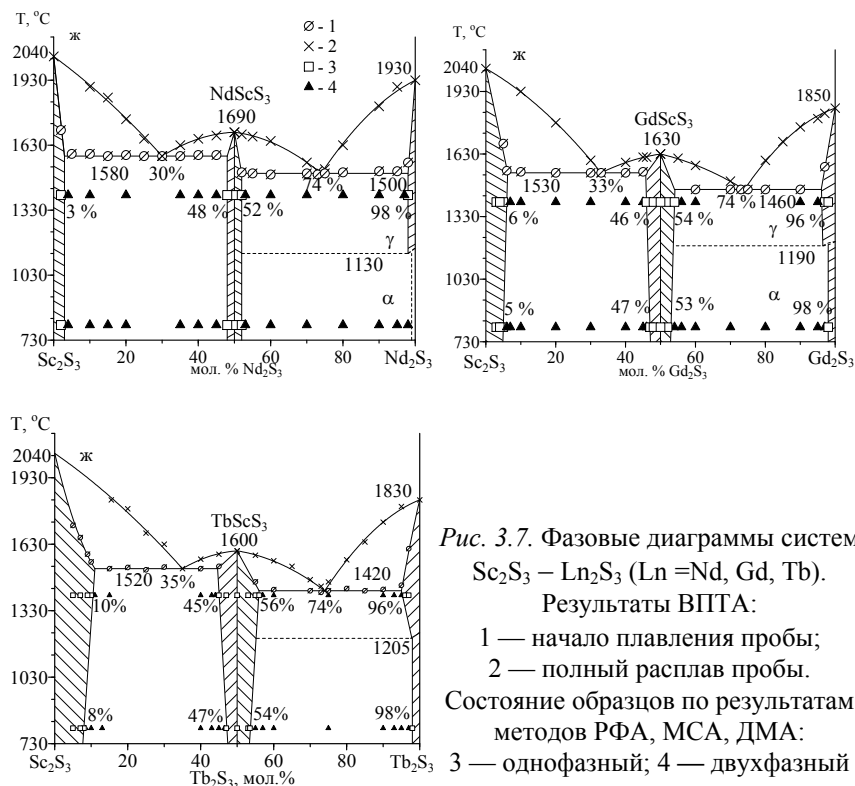


Рис. 3.6. Микроструктура образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$, полученных охлаждением из расплава и отожженных при температуре 1400°C .

1 — Sc_2S_3 , 2 — эвтектика между фазами Sc_2S_3 и NdScS_3 , 3 — NdScS_3 ,
4 — эвтектика между фазами NdScS_3 и Nd_2S_3 , 5 — Nd_2S_3

Составы эвтектик определены при изучении образцов подсистем микроструктурным и визуально-политермическим методами анализа. Для проведения микроструктурного анализа, ввиду одинаковой окраски фаз Sc_2S_3 и LnScS_3 , шлифы образцов подсистем подверглись травлению уксусной кислотой с концентрацией 0.1 М в течение 6-8 секунд. Фаза LnScS_3 , подвергаясь травлению в большей степени, становится по отношению к фазе Sc_2S_3 более темной (рис. 3.6). Микроструктура образцов подсистем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LnScS}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) идентична. Рассмотрим на примере системы с участием неодима. В доэвтектической области (5-25 мол. % Nd_2S_3) подсистемы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NdScS}_3$ присутствуют первично выпавшие зерна фазы Sc_2S_3 и эвтектическая смесь кристаллов. Усредненный размер зерен фазы Sc_2S_3 в образце состава 5 мол. % Nd_2S_3 составляет 45×75 мкм. По мере приближения состава образца к составу 25 мол. % Nd_2S_3 происходит уменьшение размеров зерен фазы Sc_2S_3 и увеличение содержания эвтектической смеси кристаллов. Размер зерен в образце состава 25 мол. % Nd_2S_3 равен 10×15 мкм. Образец состава 30 мол. % Nd_2S_3 — эвтектический. На фотографии шлифа образца данного состава в равновесии находятся мелкодисперсные кристаллы сопряженных фаз Sc_2S_3 и NdScS_3 . Размер кристаллов в эвтектике ориентировочно составляет 1×2 мкм. Последующие образцы составов 35-48 мол. % Nd_2S_3 относятся к заэвтектическим. Первично выпавшими кристаллами в данной области подсистемы являются кристаллы фазы NdScS_3 . Увеличение размера кристаллов фазы NdScS_3 по мере приближения состава образца к составу 50 мол. % Nd_2S_3 происходит от 10×30 мкм. для состава 35 мол. % Nd_2S_3 до 45×80 мкм. для состава 45 мол. % Nd_2S_3 . Температура плавления эвтектики найдена визуально-политермическим методом анализа и составляет 1580°C . Пересечение линий ликвидус с эвтектической горизонталью происходит на составе 30 мол. % Nd_2S_3 , что подтверждает данные микроструктурного анализа относительно состава эвтектики. Положение ветвей линии ликвидус определено описанием экспериментальных точек конца плавления проб образцов подсистемы полиномами второй степени. Координаты эвтектик в подсистемах $\text{Sc}_2\text{S}_3 -$

(Ln = Gd, Tb) составляют 1580 °C, 33 мол. % Gd_2S_3 и 1520 °C, 35 мол. % Tb_2S_3 (рис. 3.7).



В подсистеме $LnScS_3 - Ln_2S_3$ после травления уксусной кислотой с концентрацией 0.1 М в течение 6-8 секунд фаза Ln_2S_3 становится по отношению к фазе $LnScS_3$ несколько темнее. В доэвтектической области (образцы составов 55-73 мол. % Nd_2S_3) присутствуют первично выпавшие зерна фазы $NdScS_3$ и эвтектика (рис. 3.6). Усредненный размер зерен фазы в данном интервале составов уменьшается от 30×50 мкм до 10×10 мкм. Образцы составов 75-97 мол. % Nd_2S_3 заэвтектические. Первично выпавшими

кристаллами в данных образцах являются округлые зерна фазы Nd_2S_3 размер, которых составляет 8×10 мкм для состава 75 мол. % Nd_2S_3 , и 45×52 мкм. — для 97 мол. % Nd_2S_3 . Найденный по МСА составы эвтектики и минимум на диаграмме плавкости приходится на состав 74 мол. % Nd_2S_3 . Температура плавления эвтектики, найденная при ВПТА, равна 1500°C . Подобная микроструктура образцов наблюдается в подсистемах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LnScS}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$). Координаты эвтектик, в которых составляют 1580°C , 74 мол. % Gd_2S_3 и 1580°C , 75 мол. % Tb_2S_3 .

При исследовании граничных к фазе Ln_2S_3 составов методами физико-химического анализа обнаружено образование на α - и γ - модификациях ограниченной области растворимости. На основе высокотемпературных модификаций $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3(\text{CT Th}_3\text{P}_4)$ образуются узкие области твердого раствора, протяженность которых при температуре отжига 1400°C составляет 2 мол. %, 4 мол. % и 4 мол. % Sc_2S_3 соответственно. По микроструктурному анализу образцы, находящиеся в области гомогенности, однофазны. Изменения усредненных значений микротвердости образцов систем в области твердого раствора при температуре 1400°C представлены на рис. 2.5. В пределах области твердого раствора параметр э.я. кубической структуры типа Th_3P_4 увеличивается (рис. 3.5). Растворимость на основе низкотемпературных модификаций $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$, при температуре отжига 800°C составляют 1 мол. %, 2 мол. % и 2 мол. % Sc_2S_3 соответственно. Температуры полиморфного перехода твердого раствора на основе Ln_2S_3 определены по данным ДТА и составляют $1130, 1190$ и 1205°C .

Системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) (рис. 3.7) по физико-химической классификации относятся к системам дистектического типа, как и система $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$. Различие эффективных радиусов $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.0748$ нм и $r_{\text{Nd}^{3+}} = 0.0995$ нм составляет 27 %, что близко к пороговому значению, при котором начинают образовываться заметные твердые растворы. Дальнейшее сближение ионных радиусов приводит к увеличению твердых растворов в ряду РЗЭ.

3.1.3. Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$)

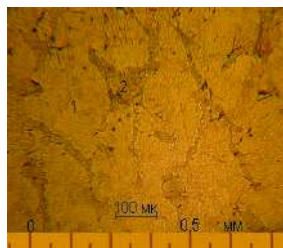
Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Dy}_2\text{S}_3$ и $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ подобны и выделены во вторую группу. В системе протекает сложное химическое взаимодействие, приводящее к образованию двух сложных сульфидов составов LnScS_3 и Ln_3ScS_6 .

Физико-химические характеристики соединений LnScS_3 , кристаллизующихся в ромбической сингонии (пр. гр. $Pnma$) и плавящихся инконгруэнтно, представлены в таблице 3.4. О перитектическом характере плавления соединений свидетельствуют следующие данные:

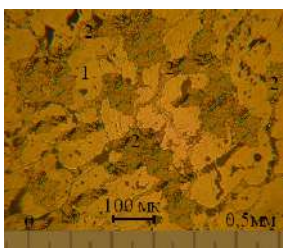
- появление жидкой фазы в пробах образцов составов от 20 до 45 мол. % Ln_2S_3 (ВПТА) зафиксировано при температуре 1545 °C (1515 °C — для системы с участие эрбия), что, в пределах ошибки эксперимента, совпадает с температурой плавления пробы образца стехиометрического состава LnScS_3 ;
- в микроструктуре проб образцов, охлажденных из расплава и содержащих от 25 до 50 мол. % Ln_2S_3 , присутствуют первично образованные из расплава кристаллы Sc_2S_3 . По периметру кристаллов имеется поле кристаллов фазы LnScS_3 (образцы 13-40 мол. % Dy_2S_3 и 30-40 мол. % Er_2S_3), кроме перечисленных, фаз имеется поле эвтектики между фазами LnScS_3 и Ln_3ScS_6 (40-50 мол. % Ln_2S_3) (рис. 3.8);
- в образцах 57-62 мол. % Ln_2S_3 , охлажденных из расплава, присутствуют первичные кристаллы фазы LnScS_3 и эвтектика между фазами LnScS_3 и Ln_3ScS_6 .

Таблица 3.4

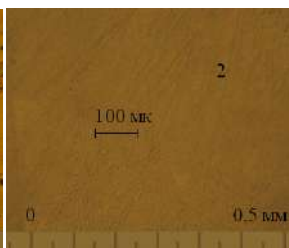
Соединение	Параметры э.я.				H, МПа	$T_{\text{плав}}, ^\circ\text{C}$
	a, нм	b, нм	c, нм	$\beta, ^\circ$		
DyScS_3	0.700	0.637	0.943		3800	1540
ErScS_3	0.697	0.633	0.942		3800	1510
Dy_3ScS_6	1.118	1.262	0.354	94.7	2600	1530
Er_3ScS_6	1.113	1.258	0.353	94.5	2800	1530



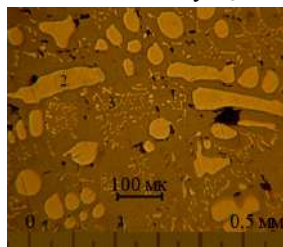
20 мол. % Dy_2S_3



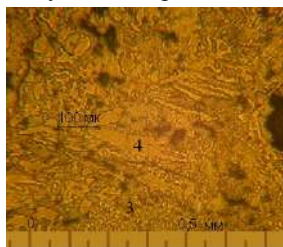
DyScSc_3 из расплава



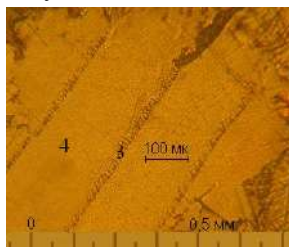
DyScSc_3 отожженный



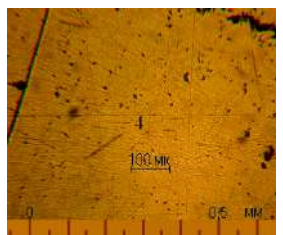
55 мол. % Dy_2S_3
из расплава



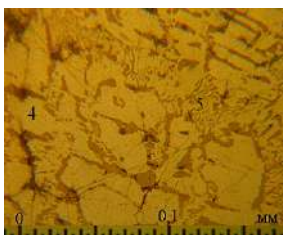
68 мол. % Dy_2S_3



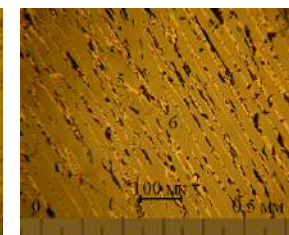
73 мол. % Dy_2S_3



75 мол. % Dy_2S_3



78 мол. % Dy_2S_3



85 мол. % Dy_2S_3

Рис. 3.8. Микроструктура образцов системы Sc_2S_3 — Dy_2S_3 , полученных охлаждением из расплава и отожженных при температуре 1400 °C.

1 — Sc_2S_3 , 2 — DyScSc_3 , 3 — эвтектика между фазами DyScSc_3 и Dy_3ScS_6 , 4 — Dy_3ScS_6 , 5 — эвтектика между фазами Dy_3ScS_6 и Dy_2S_3 , 6 — Dy_2S_3

Трисульфидскандия лантаноида, как и в системах описанных ранее, относится к дальтонииду с двухсторонней областью гомогенности, протяженность которой при 1400 °C 43-56 мол. % Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$), при 800 °C уменьшается до 45-54 мол. % Ln_2S_3 .

Шлифы образцов данных составов гомогенны. На дифрактограммах проб образцов присутствуют рефлексы только фаз LnScSc_3 , и отсутствуют рефлексы фаз Sc_2S_3 и Ln_3ScSc_6 . Образцы составов 42, 58 (1400 °C) и 44, 55 (800 °C) мол. % Ln_2S_3 двухфазны. На шлифах образцов присутствуют зерна кристаллов LnScSc_3 средним размером 80×100 мкм, между которыми видны, в первом случае, твердый раствор на основе фазы Sc_2S_3 , во втором — фаза Ln_3ScSc_6 . На изотерме «состав — параметр э.я.» наблюдается заметный излом (с учетом доверительного интервала), приходящийся на состав 50 мол. % Ln_2S_3 на графике «состав — микротвердость» имеется явно выраженный экстремум, приходящийся на состав 50 мол. % Ln_2S_3 (рис. 3.9). Изотермы «состав — свойство» при температуре отжига 800 °C качественно подобны.

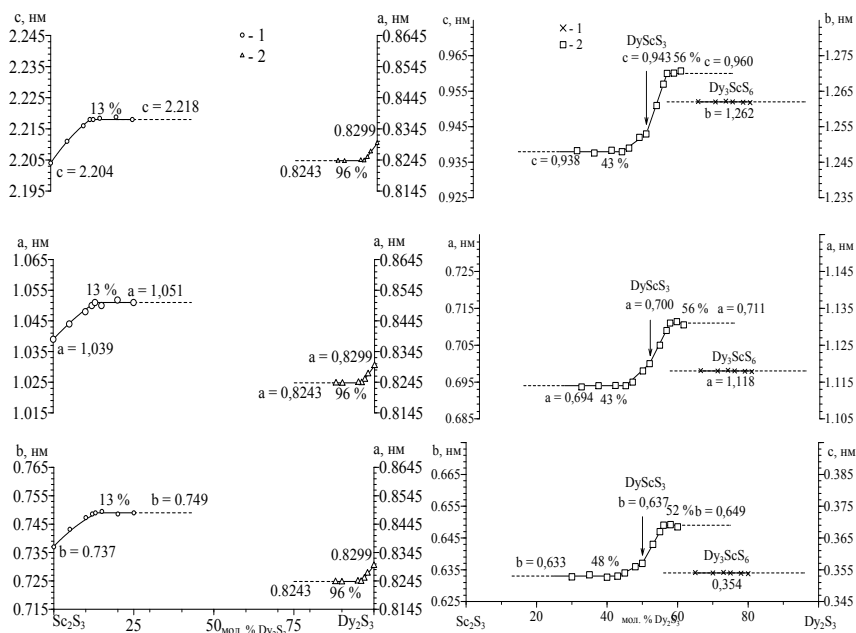


Рис. 3.9. Зависимость «состав — параметры э.я.» для образцов систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Dy}_2\text{S}_3$, отожженных при температуре 1400 °C

Соединение Ln_3ScS_6 кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/m$), физико-химические характеристики которого приведены в табл. 3.4. Структура соединения состава Ln_3ScS_6 (рис. 3.10) определена подбором структурного аналога в рамках программы Inorganic Crystal Structure Database, 2002. Соединение Ln_3ScS_6 следует отнести к структуре типа A_2X_3 . Из известных соединений подобной структуры были выбраны структуры с низкой сингонией типа ромбической и моноклинной. Методом сравнения положения основных рефлексов и их интенсивностей установлено, что соединение Ln_3ScS_6 имеет СТ $\delta\text{-Tm}_2\text{S}_3$. В ряду сульфидов РЗЭ в δ -модификации кристаллизуются сульфиды от диспрозия до тулия.

Таблица 3.5

**Дифрактометрические данные
для фазы Dy_3ScS_6**

d	h	k	l	I
4.1724	1	2	0	238
3.6897	-1	3	0	573
3.6026	0	1	1	999
3.5070	-1	1	1	499
3.4499	-2	3	0	294
3.2950	1	1	1	235
3.1955	2	2	0	297
3.1302	-1	2	1	331
3.1012	-2	1	1	191
3.0788	-2	0	1	177
2.8146	2	1	1	552
2.7102	-2	4	0	406
2.6944	-4	1	0	215
2.6608	-1	3	1	156
2.5884	0	3	1	160
2.5486	-3	0	1	320
2.5006	-3	4	0	172
2.4505	-4	3	0	164

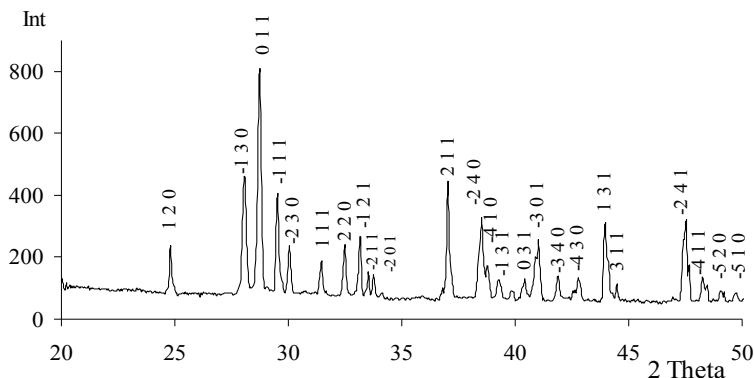


Рис. 3.10. Дифрактограмма фазы Dy_3ScS_6 , отожженной при температуре 1400 °С. Условия съемки: излучение $\text{Co K}\alpha$, Fe — фильтр
Моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/m$, $a = 1.118$, $b = 1.262$,
 $c = 0.960$ нм, $\beta = 94.7^\circ$

Сближение в ряду РЗЭ ионных радиусов $r_{\text{Sc}^{3+}}$ и $r_{\text{Ln}^{3+}}$ определяет возможность изоморфного замещения в структуре $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 1/3 катионов лантаноидов на скандий. Можно предположить, что меньшие по размеру ионы скандия занимают в моноклинной структуре δ -фазы определенные катионные позиции, что и приводит к образованию соединений Ln_3ScS_6 .

Во время травления образца состава 75 мол. % Ln_2S_3 , различными кислотами разных концентраций ($\text{C}(\text{HCl}) = 0.1$ и 0.2 М; $\text{C}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1$ и 0.2 М), происходит равномерное растворение образца, не выявляющее какую-либо фазовую неоднородность. Методы ФХА однозначно подтверждают образование фазы Ln_3ScS_6 , которая плавится конгруэнтно. Дифрактограммы образцов фазы, отожженной при 800 и 1400 °С идентичны и схожи с дифрактограммой образца, полученного из расплава. Кристаллы фазы Ln_3ScS_6 имеют усредненное значение микротвердостей 2600 для Dy_3ScS_6 и 2800 МПа для Er_3ScS_6 (рис. 3.9), что значительно меньше микротвердости фаз LnScS_3 и Ln_2S_3 . Данный факт также подтверждает образование соединения. На основе сложного сульфида со-

става Ln_3ScS_6 заметных областей гомогенности не обнаружено. Образцы составов 74 и 76 мол. % Ln_2S_3 по данным МСА и РФА, двухфазны, изменение параметров э.я. и микротвердости фазы Ln_3ScS_6 от состава не происходит. Температурная стабильность фазы подтверждена различными температурами отжига.

О характере конгруэнтного плавления соединения гексасульфидскандия трилантаноида свидетельствуют:

- наличие локального максимума на кривой ликвидуса на составе 75 мол. % Ln_2S_3 ;
- образцы, содержащие 75 мол. % Ln_2S_3 , охлажденные резко из расплава, состоят из кристаллов соединения Ln_3ScS_6 и следов эвтектика, которые образованы соединением с сопряженными фазами;
- образование соединением Ln_3ScS_6 эвтектик с фазами LnScS_3 и Ln_2S_3 .

Протяженность твердого раствора, образующегося в системах на основе полуторного сульфида скандия, определена: 1) при температурах отжига 800 и 1400 °С по излому на зависимости «состав — параметр э.я.», «состав — микротвердость»; 2) появление в образцах второй фазы, и приходится на состав 13 мол. % Dy_2S_3 и 30 мол. % Er_2S_3 (рис. 3.9). Вторая фаза в образцах начинает присутствовать в виде узкой полоски между овальными зернами фазы Sc_2S_3 . Различные цвета фаз позволяют выявить микроскопические примеси соединения LnScS_3 . На графике зависимости параметр э.я. от состава наблюдается незначительное положительное отклонение от закона Вегарда, из чего можно предположить, что в твердом состоянии взаимодействие между анионами серы и катионами скандия более сильное, чем между серой и лантаноидом. Микроструктурный анализ подтверждает протяженность области твердого раствора.

Dy_2S_3 имеет две модификации α , γ . Температуры полиморфных переходов составляют 1300 °С [8]. На основе модификаций комплексом методов ФХА обнаружено существование областей твердых растворов, достигающих при 1400 °С 96 мол. % $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$, при 800 °С — 98 мол. % $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$. В области растворимости происходит изменение микротвердости и параметров э.я. α -, γ -модификаций Dy_2S_3 . Образование заметной области растворимости на основе

Er_2S_3 в системе не обнаружено. Параметры э.я. и микротвердость фазы Er_2S_3 не претерпевают заметных изменений от состава и равны: $a = 1.742$ нм, $b = 0.398$ нм, $c = 1.009$ нм и 4450 МПа соответственно (рис. 3.9).

Заключение о составе эвтектики сделано исходя из различной морфологии расположения зерен фаз в до- и заэвтектических областях. Эвтектика между фазами LnScS_3 и Ln_3ScS_6 образована чередующимися крупными зернами сопряженных фаз средних размером 12×12 мкм. Эвтектика между Ln_3ScS_6 и Ln_2S_3 представляет собой чередование длинных игольчатых кристаллов фаз. Из количественного соотношения в образцах первично выпавших кристаллов фаз и эвтектической смеси установлены составы эвтектик 66 мол. % Dy_2S_3 — 1430 °C и 81 мол. % Dy_2S_3 — 1460 °C; 65 мол. % Er_2S_3 — 1450 °C и 83 мол. % Er_2S_3 — 1475 °C. Ветви линии ликвидус, положение которых найдено методом ВПТА, также направлены в эвтектические составы.

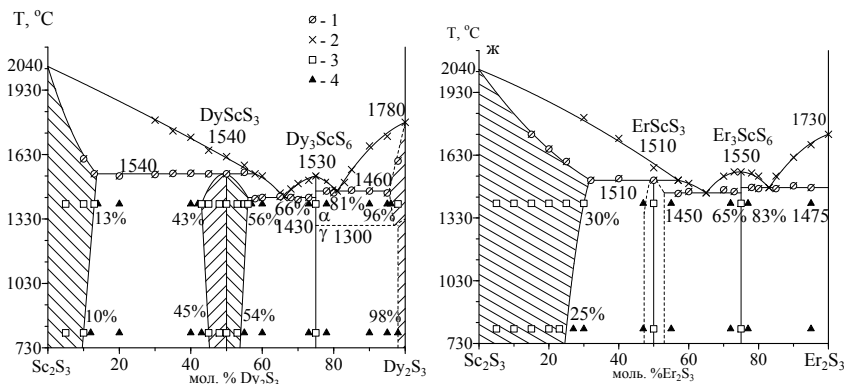


Рис. 3.11. Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$).

Результаты ВПТА: 1 — начало плавления пробы; 2 — полный расплав пробы. Состояние образцов по результатам методов РФА, МСА, ДМА: 3 — однофазный; 4 — двухфазный

Системы, отнесенные ко второй группе в ряду РЗЭ, Sc_2S_3 — Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$) (рис. 3.11) характеризуются образованием двух соединений состава: LnScS_3 (ромбическая сингония, инконгруэнтное плавление); Ln_3ScS_6 (моноклинная сингония, конгруэнтное плавление). В ряду РЗЭ наблюдается понижение термической стабильности соединения LnScS_3 . Прямо пропорционально дальнейшему уменьшению ионного радиуса лантаноида $r_{\text{Ln}^{3+}}$ изменяется параметр э.я. соединений LnScS_3 . Дальнейшее сближение ионных радиусов $r_{\text{Sc}^{3+}}$ и $r_{\text{Ln}^{3+}}$ приводит к образованию протяженных областей твердых растворов (различие в ионных радиусах в данной группе принимает значения от 21 % до 17 %). Изменение координат эвтектик в системах согласуется с изменением температур плавления фаз.

3.1.4. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$

Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$ отнесена к третьей группе в ряду РЗЭ. В системе зафиксировано образование сложного сульфида Tm_3ScS_6 , плавящегося конгруэнтно, и обширной области гомогенности на основе полуторного сульфида скандия. Наличие в системе сульфида состава TmScS_3 , который образуется во всех предыдущих случаях, не зафиксировано.

Сложный сульфид состава Tm_3ScS_6 , образующийся в системе, плавится без разложения при температуре 1565 °С. О характере конгруэнтного плавления свидетельствуют: наличие максимума на кривой ликвидуса на составе 75 мол. % Tm_2S_3 и образование соединений эвтектик с Sc_2S_3 и Tm_2S_3 .

Соединение Tm_3ScS_6 , также как и изоформульное соединение с участием эрбия Er_3ScS_6 , кристаллизуется в моноклинной сингонии со структурным типом $\delta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ (установление структурного типа описано в предыдущем параграфе), параметры э.я.: $a = 1.112$ нм; $b = 1.286$ нм; $c = 0.352$ нм; $\beta = 94.32^\circ$. Усредненное значение микротвердости фазы — Н (Tm_3ScS_6) = 2940 МПа. На основе Tm_3ScS_6 твердые растворы методами ФХА не обнаружены: параметры э.я. и микротвердость образцов фазы Tm_3ScS_6 остаются неизменными

во всем интервале составов, при различных температурах отжига (800, 1400 °C).

На основе полутормного сульфида скандия образуется протяженная область гомогенности, достигающая при температуре отжига 1400 °C 40 мол. % Tm_2S_3 , при 800 °C — 33 мол. % Tm_2S_3 . Границы растворимости определены при совокупности ФХА: все образцы в данных областях составов, при соответствующих отжигах, по данным РФА, МСА однофазны. На микроструктуре образцов присутствуют только кристаллы фазы Sc_2S_3 . Цветовые вкрапления фазы Tm_3ScSc_6 отсутствуют (рис. 3.12).

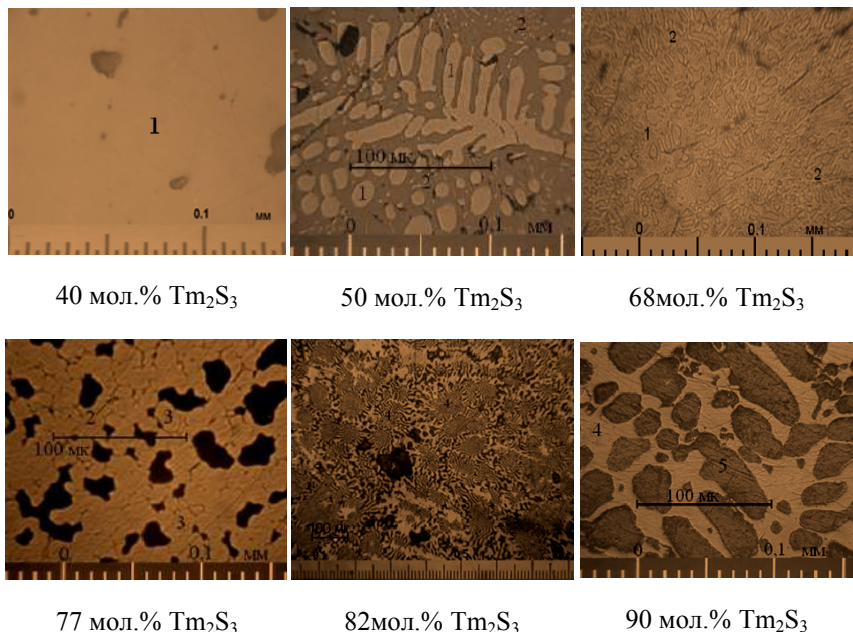


Рис. 3.12. Микроструктура образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$, полученных охлаждением из расплава и отожженных при температуре 1400 °C.

1 — Sc_2S_3 , 2 — эвтектика между фазами Sc_2S_3 и Tm_3ScSc_6 , 3 — Tm_3ScSc_6 , 4 — эвтектика между фазами Tm_3ScSc_6 и Tm_2S_3 , 5 — Tm_2S_3

В пределах области гомогенности происходит увеличение параметров э.я. Sc_2S_3 до: $a = 1.063$ нм; $b = 0.760$ нм; $c = 2.228$ нм и уменьшение значения микротвердости до 3180 МПа. На изотерме «состав — параметр э.я.» плавно, с положительным отклонением от закона Вегарда, наблюдается изменение параметров э.я. в области твердого раствора. Положительное отклонение от закона Вегарда свидетельствует о том, что сила взаимодействия между компонентами матрицы, на основе которой образуется твердый раствор, больше чем сила взаимодействия с лигирующим компонентом. На графике зависимости «состав — микротвердость» имеется разброс в данных, в пределах доверительного интервала. Усредненные значения микротвердости от состава изменяется в пределах области гомогенности линейно. Экспериментальные данные для линии ликвидуса получены методом ВПТА до 1830 °С и обобщены полиномом второй степени. Солидус твердого раствора имеет вогнутый характер.

Растворимость на основе Tm_2S_3 не зафиксирована. Отсутствие твердых растворов на основе Tm_2S_3 , как и на основе Er_2S_3 , можно объяснить типом структуры полуторных сульфидов, которые кристаллизуются в моноклинной сингонии. Параметры э.я. сульфида Tm_2S_3 составляют $a = 1.742$ нм; $b = 0.398$ нм; $c = 1.009$ нм; $\beta = 98.65^\circ$, микротвердость $H = 5000$ МПа. В области составов 80-100 мол. % Tm_2S_3 параметры э.я. Tm_2S_3 не претерпевают изменения, микротвердость сульфида так же остается постоянной и колеблется в интервале значений 4970-5020 МПа, разброс в пределах ошибки от значения микротвердости для $H(\text{Tm}_2\text{S}_3) = 5000$ МПа.

Эвтектики, образующиеся в системе, зафиксированы при МСА и ВПТА образцов подсистем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_3\text{ScS}_6$, $\text{Tm}_3\text{ScS}_6 - \text{Tm}_2\text{S}_3$. Микроструктура образцов в подсистеме $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_3\text{ScS}_6$ в области составов 50-65 мол. % Tm_2S_3 представлена первично выпавшими светлыми скелетообразными зернами твердого раствора на основе Sc_2S_3 , между которыми видна эвтектическая смесь кристаллов сопряженных фаз. Усредненный размер первично выпавших зерен для образца состава 50 мол. % Tm_2S_3 ориентировочно составляет

15 × 40 мкм. Образец состава 70 мол. % Tm_2S_3 — эвтектический. На фотографии шлифа видна эвтектическая смесь кристаллов фаз Sc_2S_3 и Tm_3ScS_6 . Размер эвтектических кристаллов равен 3 × 10 мкм. Последующий образец состава 73 мол. % Tm_2S_3 — заэвтектический. На фотографии микроструктуры образца видны закристаллизовавшиеся в первую очередь темные кристаллы фазы Tm_3ScS_6 размером 10 × 25 мкм, по границам которых располагается эвтектика. Найденный при МСА состав эвтектики согласуется с данными ВПТА. Пересечение ветвей линии ликвидус с линией солидус происходит вблизи состава 70 мол. % Tm_2S_3 . Температура плавления эвтектики определена методом ВПТА как средняя из температур плавления проб образцов двухфазной области подсистемы; координаты эвтектики приняты равными 70 мол. % Tm_2S_3 , 1530 °С.

Микроструктура образцов в подсистеме Tm_3ScS_6 – Tm_2S_3 качественно подобна. В доэвтектической области из расплава в первую очередь кристаллизовались овальные зерна фазы Tm_3ScS_6 , по границам которым располагалась эвтектика (рис. 3.12). Усредненный размер зерен фазы Tm_3ScS_6 для образца состава 77 мол. % Tm_2S_3 ориентировочно составляет 18 × 23 мкм. В заэвтектической области микроструктура представлена первично выпавшими кристаллами фаз Tm_2S_3 и эвтектикой сопряженных фаз. Усредненный размер зерен фазы Tm_2S_3 для образца состава 90 мол. % Tm_2S_3 ориентировочно составляет 23 × 60 мкм. Координаты эвтектики приняты равными 80 мол. % Tm_2S_3 , 1485 °С.

Понижение термической стабильности (температура и характер плавления, вычисленные значения теплот плавления $\Delta H_{\text{пл}}$) фаз LnScS_3 в ряду систем Sc_2S_3 – Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) привело к отсутствию в системе Sc_2S_3 – Tm_2S_3 фазы данного состава (рис. 3.13). По данным ФХА, образец состава 50 мол. % Tm_2S_3 (TmScS_3), отожженный при 500, 800 и 1400 °С, двухфазный. На дифрактограммах присутствуют рефлексы твердого раствора на основе Sc_2S_3 и соединения Tm_3ScS_6 , на микроструктуре образца видны первично выпавшие зерна твердого раствора на основе Sc_2S_3 и эвтектика фаз Sc_2S_3 и TmScS_3 .

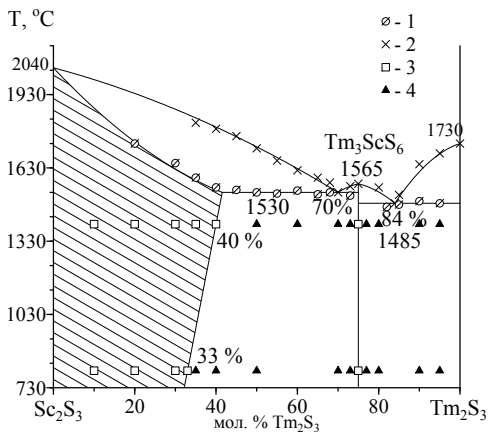


Рис. 3.13. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$.

Результаты ВПТА: 1 — начало плавления пробы; 2 — полный расплав пробы. Состояние образцов по результатам методов РФА, МСА, ДМА: 3 — однофазный; 4 — двухфазный

3.1.5. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$)

По принятой в физико-химическом анализе классификации, фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$) относятся к системам эвтектического типа с обширными областями твердых растворов на основе исходных фаз, имеющие термическую зависимость.

Границы твердых растворов определены по данным МСА и РФА. При проведении микроструктурного анализа, ввиду одинаковой окраски полуторного сульфида скандия с полуторными сульфидами лантаноидов, как и в прочих случаях, применялось травление соляной кислотой концентрацией 0.2 М в течение 7-10 секунд. После травления полуторный сульфид лантаноида становилась по отношению к фазе Sc_2S_3 более темным.

По МСА и РФА, все образцы в интервале составов 0-43 мол. % Yb_2S_3 и 0-45 мол.% Lu_2S_3 , отожженные при температуре 1400 °С,

однофазны. На шлифах данных составов присутствуют только кристаллы фазы Sc_2S_3 (рис. 3.14).

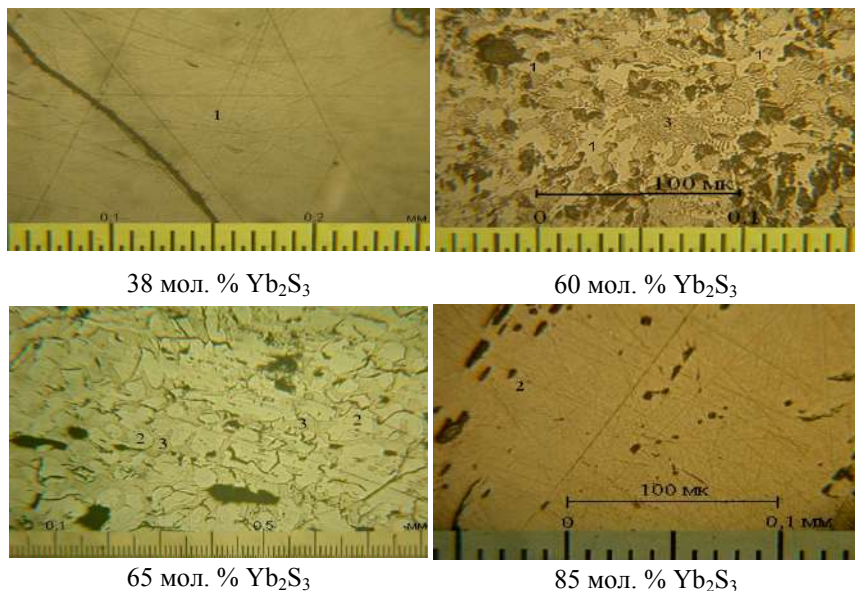


Рис. 3.14. Микроструктура образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Yb}_2\text{S}_3$, полученных охлаждением из расплава и отожженными при температуре 1400 °С.
1 — Sc_2S_3 ; 2 — Yb_2S_3 ; 3 — эвтектика между фазами Sc_2S_3 и Yb_2S_3

На дифрактограммах образцов тех же составов имеются только рефлексы фазы Sc_2S_3 , положение которых смещается в сторону ближних углов при увеличении в образце мольного содержания Ln_2S_3 . Параметры э.я. исходного Sc_2S_3 составляют: $a = 1.039$, $b = 0.737$, $c = 2.204$ нм, при максимальной растворимости 43 мол. % Yb_2S_3 увеличиваются до: $a = 1.067$, $b = 0.763$, $c = 2.232$ нм, при 45 мол. % Lu_2S_3 увеличиваются до: $a = 1.072$, $b = 0.765$, $c = 2.235$ нм. На зависимости «состав — параметр э.я.» для фазы Sc_2S_3 имеется положительное отклонение от закона Вегарда (рис. 3.15), что свидетельствует о том, что в твердом состоянии взаимодействие меж-

ду анионами серы и катионами скандия более сильное, чем между серой и лантаноидом. Микротвердость фазы Sc_2S_3 в области твердого раствора уменьшается в интервале значений 4900-3100 МПа для системы с иттрием, 4900-3050 МПа — для системы с лютецием (рис. 3.15). Область гомогенности носит температурную зависимость и при температуре отжига 800 °С растворимость на основе фазы Sc_2S_3 уменьшается, составляя 38 мол. % Yb_2S_3 и 42 мол. % Lu_2S_3 . Изотермы «состав — свойство» фазы Sc_2S_3 для температур отжига 800 и 1400 °С совпадают в пределах ошибок определений. Уменьшение микротвердости фазы в области растворимости при 800 °С происходит от 4900 МПа для Sc_2S_3 до значения 3350 МПа (38 мол.% Yb_2S_3) и 3250 МПа (42 мол.% Lu_2S_3), увеличение параметров э.я. до: $a = 1.058$, $b = 0.757$, $c = 2.223$ нм — для системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ и $a = 1.069$, $b = 0.763$, $c = 2.232$ нм — для системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Lu}_2\text{S}_3$.

На основе Ln_2S_3 также образуется протяженная область гомогенности. Для определения границ области гомогенности проведено два гомогенизирующего отжига при температурах 800, 1400 °С. При температуре отжига 1400 °С образцы составов 82-100 мол. % Yb_2S_3 и 79-100 мол. % Lu_2S_3 , по данным РФА и МСА, однофазны. Параметры э.я. полуторного сульфида иттербия в области гомогенности уменьшаются от $a = 0.6740$, $c = 1.8147$ нм до $a = 0.6584$; $c = 1.8109$ нм; полуторного сульфида лютеция — от $a = 0.6722$; $c = 1.8160$ нм до $a = 0.6561$; $c = 1.8119$ нм (рис. 3.15). Усредненные значения микротвердости в области твердого раствора изменяется от 4600 до 3630 МПа для Yb_2S_3 и от 4720 до 3230 МПа для Lu_2S_3 (рис. 3.15). Границы области растворимости при температуре 1400 °С приняты равными 18 мол.% Sc_2S_3 (в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Yb}_2\text{S}_3$) и 21 мол.% Sc_2S_3 (в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Lu}_2\text{S}_3$). При понижении температуры растворимость на основе Yb_2S_3 уменьшается и составляет при температуре отжига 800 °С 14 мол.% Sc_2S_3 , на основе Lu_2S_3 17 мол. % Sc_2S_3 . Образование обширных областей растворимости на основе исходных фаз согласуется с различием в ионных радиусах скандия ($r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.0748$ нм) и лантаноидов ($r_{\text{Yb}^{3+}} = 0.0858$, $r_{\text{Lu}^{3+}} = 0.0848$ нм) [6], которое не превышает 15 %.

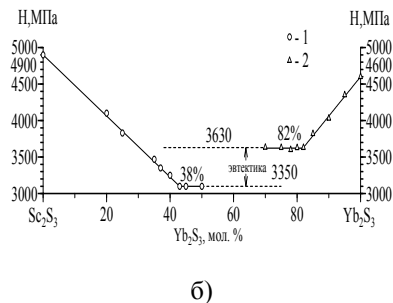
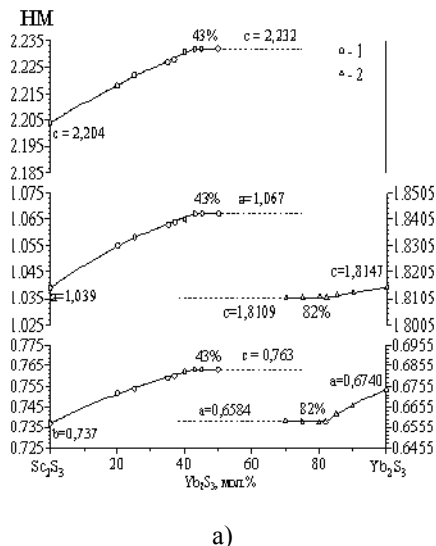


Рис. 3.15. Зависимости:
 а — «состав — параметр э.я.»;
 б — «состав — микротвердость»
 для образцов системы
 $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Yb}_2\text{S}_3$, отожженных
 при температуре 1200 °С

Эвтектика в системе зафиксирована при изучении двухфазных образцов микроструктурным и визуально-политермическим методами анализа. В результате, идентичности микроструктуры образцов систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$, рассмотрим на примере системы с участие иттербия. В образцах, содержащих 47-60 мол.% Yb_2S_3 , первично образовавшихся из расплава, являются зерна фазы Sc_2S_3 . Например, на фотографии шлифа доэвтектический образца состава 55 мол. % Yb_2S_3 видны большие темные кристаллы фазы Sc_2S_3 , по границам которых располагается эвтектическая смесь сопряженных фаз (рис. 3.14). Усредненный размер кристаллов фазы составляет 25×70 мкм. Образец состава 70 мол.% Yb_2S_3 , как и все последующие образцы, заэвтектический. Микроструктура образца представлена большими (размером 25×65 мкм) протравившимися зернами фазы и эвтектикой сопряженных фаз. Образцы составов 64 мол. % Yb_2S_3 и 61 мол. % Lu_2S_3 — эвтектические, на которых видна эвтектическая смесь кристаллов фаз Sc_2S_3 и Ln_2S_3 . Размер эвтектических кристаллов равен 8×20 мкм. Температура плавления эвтектики найдена по ВПТА и составляет 1470 °С и 1530 °С соответственно.

В системах не обнаружены фазы составов LnScS_3 и Ln_3ScS_6 . На дифрактограммах проб образцов составов 50 и 75 мол. % Ln_2S_3 , полученных из расплава, присутствуют рефлексы только исходных фаз (рис. 3.16). По МСА шлифы составов 50 и 75 мол. % Ln_2S_3 из расплава так же двухфазны.

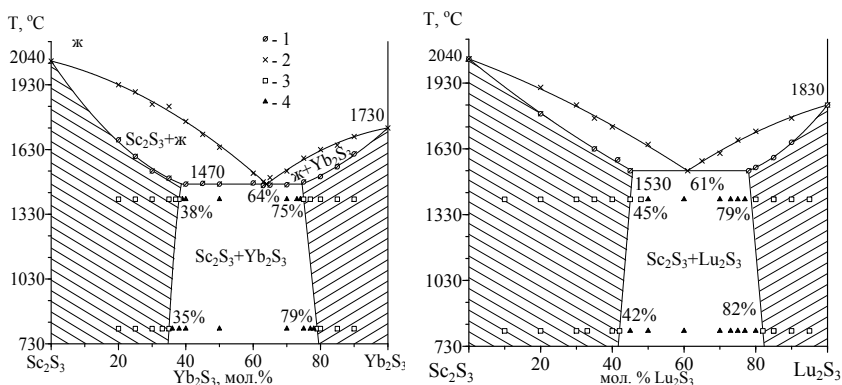


Рис. 3.16. Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$). Результаты ВПТА: 1 — начало плавления пробы; 2 — полный расплав пробы. Состояние образцов по результатам методов РФА, МСА, ДМА: 3 — однофазный; 4 — двухфазный

Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Lu}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$) по физико-химической классификации относятся к системам эвтектического типа. Система характеризуется образованием протяженных областей твердых растворов на основе исходных фаз, что коррелирует с близостью ионных радиусов $r\text{Sc}^{3+}$ и $r\text{Ln}^{3+}$, различие которых составляет 13 и 12 % соответственно, отвечая правилу Юм-Розери о критерии образования твердых растворов.

3.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ SC_2S_3

В соответствии с правилом Юм-Розери [9] предпосылками для образования твердых растворов замещения могут служить:

1) растворимость возможна, если кристаллические решетки растворенного элемента и растворителя одинаковы;

2) образование твердого раствора возможно, если атомные радиусы растворенного элемента ($r_{\text{р.э.}}$) и растворителя ($r_{\text{р-ль}}$) отличаются не более, чем на 15 %:

$$\Delta r = \left(\frac{r_{\text{р.э.}} - r_{\text{р-ль}}}{r_{\text{р-ль}}} \right) * 100\% \leq 15\%;$$

3) максимальная растворимость достигается, если растворяемый элемент и растворитель имеют одинаковую валентность, причем металлы с меньшей валентностью стремятся раствориться в металлах с большей валентностью;

4) растворенный элемент и растворитель должны иметь близкую электроотрицательность (различие не должно превышать 0.2-0.4), в противном случае рассматриваемые элементы вместо твердых растворов склонны к образованию интерметаллических соединений.

Для твердых растворов *внедрения* правила Юм-Розери следующие:

1) атом растворенного элемента должен иметь атомный радиус меньший, чем размер пустот (пор) в кристаллической решетке растворителя, но быть больше размера самой маленькой из возможных пор — тетраэдрической поры, то есть должно выполняться правило Хэгга:

$$0.25 \cdot r_{\text{р-ль}} \leq r_{\text{р.э.}} \leq 0.59 \cdot r_{\text{р-ль}};$$

2) растворенный элемент и растворитель должны иметь близкую электроотрицательность.

Сравнивая основные показатели (табл. 3.5), перечисленные в правиле Юм-Розери, как критерии для образования твердых рас-

творов можно прийти к выводу, что твердые растворы в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Lu}_2\text{S}_3$ имеют в основном характер замещения.

Таблица 3.5

	CO	$r(\text{Ln}^{+3})_{\text{нм}}$ [5]	Δr , %	χ [9]	$\Delta\chi$	TP, мол.% Ln_2S_3	Кристаллическая структура, $\text{Э}_2\text{S}_3^1$
Sc	+3	0.0748		1.36			орторомбическая
La	+3	0.1071	44	1.10	0.2	—	кубическая
Nd	+3	0.0995	34	1.14	0.2	0-3	кубическая
Gd	+3	0.0938	26	1.20	0.1	0-6	кубическая
Tb	+3	0.0923	24			0-10	кубическая
Dy	+3	0.0908	22	1.22	0.1	0-13	кубическая
Er	+3	0.0881	18	1.24	0.1	0-30	моноклинная
Tm	+3	0.0869	17	1.25	0.1	0-40	моноклинная
Yb	+3	0.0858	15			0-43	гексагональная
Lu	+3	0.0848	14	1.27	0.1	0-45	гексагональная

Наличие вакантных узлов в кристаллической структуре полуторного сульфида скандия приводит к образованию областей твердых растворов в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), протяженность которых возрастает при сближении ионных радиусов $r\text{Ln}^{3+}$ и $r\text{Sc}^{3+}$. Изменение параметров э.я. для изоформульных составов из области твердого раствора закономерно уменьшается. Различие в ионных радиусах $r\text{Sc}^{3+}$ и $r\text{Ln}^{3+}$, изменение параметров э.я. от Sc_2S_3 до состава 5 мол. % Ln_2S_3 и микротвердости представлены в таблице 3.6. Закономерное увеличение параметров э.я. в области твердого раствора, подчиняющееся закону Вегарда, коррелирует монотонному уменьшению микротвердости.

Твердые растворы на основе полуторного сульфида скандия в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ можно разделить на два типа образования: внедрение, характерное для систем с участием лантаноидов $\text{Nd} - \text{Dy}$; замещение — для систем с $\text{Er} - \text{Lu}$.

¹ Указана высокотемпературная модификация полуторного сульфида.

**Изменение параметров элементарной ячейки и микротвердости
в области от Sc_2S_3 до 5 мол. % Ln_2S_3 $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$)**

Ln	$r(\text{Ln}^{+3})$, нм	Δr , %	Параметры э.я. для состава 5 мол. % Ln_2S_3			H , МПа	Δa , нм	ΔH , МПа
			a , нм	b , нм	c , нм			
Nd ¹	0.0995	34	1.046	0.744	2.211	4600	0.009	300
Gd	0.0938	26	1.049	0.747	2.213	4300	0.010	600
Tb	0.0923	24	1.047	0.746	2.212	4400	0.008	500
Dy	0.0908	22	1.046	0.745	2.212	4500	0.007	400
Er	0.0881	18	1.045	0.743	2.210	4550	0.006	350
Tm	0.0869	17	1.044	0.742	2.209	4680	0.005	220
Yb	0.0858	15	1.043	0.741	2.208	4710	0.004	190
Lu	0.0848	14	1.043	0.741	2.208	4740	0.004	160

Твердый раствор внедрения на основе полуторного сульфида скандия образуется благодаря вакансиям в позиции скандия. Атомы Ln располагаются в стехиометрических вакансиях Sc_2S_3 , в результате чего число атомов в э.я. кристалла увеличивается. Это согласуется с уменьшением пикнометрической плотности в сочетании с определениями объема элементарной ячейки в интервале составов гомогенности (рис. 3.17, табл. 3.8). Сопоставление изменения параметров э.я. для изоформульных составов в области твердого раствора, установлено резкое изменение параметров с участием лантаноидов от Gd до Er, что связано с внедрением Ln^{3+} в кристаллическую решетку Sc_2S_3 . Изменение микротвердости для состава 5 мол. % Ln_2S_3 подчиняется той же закономерности, что связано с деформацией э.я. в результате внедрения иона большего радиуса в кристаллическую ячейку.

¹ Для системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ область твердого раствора на основе полуторного сульфида скандия составляет только 3 мол. % Nd_2S_3 , поэтому значения приведены для крайнего состава, а не как во стольких случаях для 5 мол. % Ln_2S_3 .

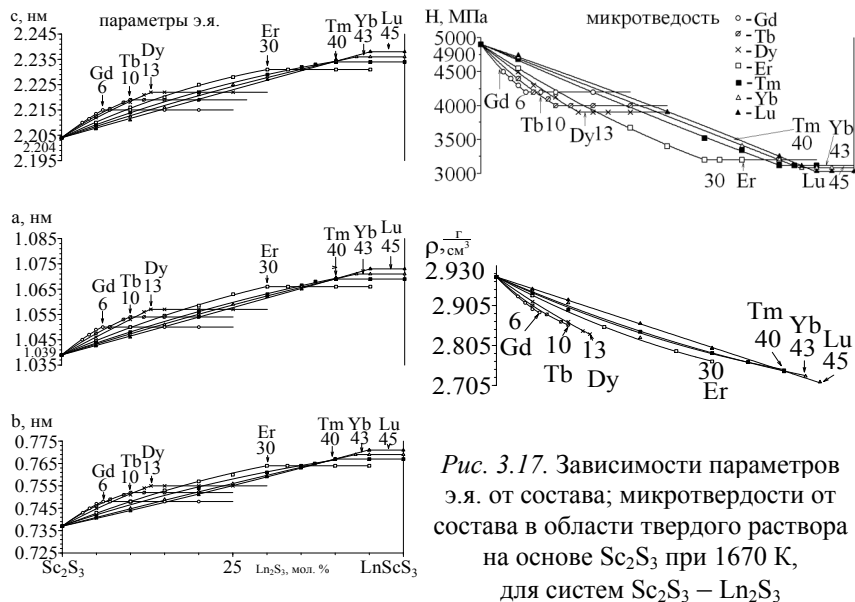


Рис. 3.17. Зависимости параметров э.я. от состава; микротвердости от состава в области твердого раствора на основе Sc_2S_3 при 1670 К, для систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$

Таблица 3.7

Физико-химические характеристики области твердого раствора на основе полуторного сульфида скандия при 1670 К в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Ln = La – Lu)

Ln	$r(\text{Ln}^{+3})$, нм	Δr , %	TP, мол. % Ln_2S_3	Параметры э.я.			H, МПа	$\rho_{\text{рентг}}$, $\text{г}/\text{см}^3$	$\rho_{\text{пикн}}$, $\text{г}/\text{см}^3$
				a, нм	b, нм	c, нм			
Sc	0.0748			1.039	0.736	2.204	4900	2.9768	2.9296
La	0.1071	30.4	—	—	—	—	—	—	—
Nd	0.0995	25.1	0-3	1.043	0.741	2.208	4600	2.9440	2.8973
Gd	0.0938	20.6	0-6	1.050	0.748	2.215	4200	2.8879	2.8420
Tb	0.0923	19.3	0-10	1.054	0.752	2.219	4000	2.8564	2.8111
Dy	0.0908	18.0	0-13	1.057	0.755	2.222	3900	2.8332	2.7882
Er	0.0881	15.4	0-30	1.066	0.764	2.231	3200	2.7650	2.7211
Tm	0.0869	14.3	0-40	1.069	0.767	2.234	3120	2.7427	2.6992
Yb	0.0858	13.2	0-43	1.071	0.769	2.236	3080	2.7281	2.6848
Lu	0.0848	12.1	0-45	1.073	0.771	2.238	3030	2.7135	2.6704

В системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) разница в ионных радиусах замещающих друг друга ионов не должна превышать 15% (для $\Delta r(\text{Er}^{+3}) = 15\%$, для $\Delta r(\text{Tm}^{+3}) = 14\%$, для $\Delta r(\text{Yb}^{+3}) = 13\%$, для $\Delta r(\text{Lu}^{+3}) = 12\%$), что способствует формированию обширных областей гомогенности, образованных по механизму замещения. При этом число атомов в элементарной кристаллической ячейке остается постоянным, с чем связано незначительное изменение параметров э.я. и усредненное значение микротвердости для изоформульных составов в области твердого раствора (рис. 3.17, табл. 3.8).

3.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Термодинамический анализ расплава позволяет прогнозировать фазовые равновесия в твердом состоянии, оценить теплоты плавления простых и сложных сульфидов, сопоставить данные прогноза с экспериментальными данными по твердофазным равновесиям.

На основе данных термического анализа, по уравнению Ван Лаара (3.1) и из коэффициентов регрессии его линеаризованной формы (3.2) оценены теплоты плавления простых и сложных сульфидов [4, 10].

$$\ln \frac{x^L}{x^S} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{\text{пл}}} + \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} \left(\ln \frac{x^S}{x^L} \right), \quad (3.2)$$

где $T_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$ — температура и теплота плавления соединения; x^L и x^S составы жидкой и твердой фаз (мольное содержание соединения) при температуре T [11]. Ориентировочная погрешность вычисления теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ составляет 30%.

Термодинамическая оценка отклонения от идеального поведения компонентов в расплаве проведена на основе данных термического анализа по уравнению Ван Лаара (3.3).

$$\bar{G}^E = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}}(T - T_{пл}) + RT \ln \frac{x^S}{x^L}, \quad (3.3)$$

где \bar{G}^E — избыточная свободная парциальная энергия Гиббса, R — газовая постоянная.

Для минимизации погрешности математической аппроксимации, преимущественно, использовались экспериментальные данные по температурам ликвидуса и солидуса. Поскольку экспериментальные точки, лежащие на коноде, практически отсутствуют, данные по составам на линиях ликвидуса (x^L) и солидуса (x^S) при указанной температуре взяты с кривых, полученных аппроксимацией экспериментальных данных алгебраическими полиномами не выше второй степени по методу наименьших квадратов с помощью программного комплекса EdstateT.

Оценка теплот перехода компонентов подсистем в твердые растворы (теплот растворения, или теплот образования твердых растворов) на основе экспериментально построенных кривых сольвуса установлена согласно уравнению Шредера–Ле Шателье (3.4)

$$\frac{1}{T} = A + B \ln x^S. \quad (3.4)$$

Теплота растворения вычислена из уравнения.

Кривые сольвуса, ограничивающие области твердого раствора, хорошо аппроксимируются моделью (4). Термодинамическая оценка отклонения от идеального поведения растворенного компонента в твердом растворе (Sc_2S_3) сделана в соответствии с уравнением (5)

$$\bar{G}^E = \Delta H_{пл}(AT - 1) - RT \ln x^S. \quad (3.5)$$

В ряду систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) проявляются закономерности, характерные для ряда РЗЭ и их соединений, происходит постоянная трансформация фазовых равновесий. Актуально сопоставить экспериментально установленных изменений диаграмм и вычисленных термодинамических характеристик, что позволяет сделать прогноз образования фаз в конденсированном состоянии и оценить достоверность прогноза.

На первом этапе термодинамического анализа, согласно методике, фазовые диаграммы систем были разбиты на подсистемы эвтектического типа, в каждой из которых, по уравнению Ван Лаара (3.1), были оценены теплоты плавления соединений Sc_2S_3 , Ln_2S_3 , LnScS_3 и Ln_3ScS_6 . Составы жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии, определялись по положению конод в нисходящих к эвтектике ветвях линий ликвидуса и солидуса.

Таблица 3.8

**Оценка теплоты плавления соединений
по уравнению Ван Лаара (1)**

Система $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$	$\Delta H_{\text{пл}}(\text{Sc}_2\text{S}_3)$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{пл}}(\text{LnScS}_3)$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{пл}}(\text{Ln}_3\text{ScS}_6)$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{пл}}(\text{Ln}_2\text{S}_3)$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{пл}}(\text{Ln}_2\text{S}_3)^1$, кДж/моль [3, 12]
La	65	132		49	46
Nd	66	99		60	
Gd	66	91		59	60
Tb	63	66		57	94
Dy	98	160 ²	108	114	96
Er	56	271 ²	201	127	133
Tm	96		121	106	354
Yb	53			37	
Lu	25			38	684

Теплоты плавления полутормного сульфида скандия, вычисленные из различных подсистем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LnScS}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$), имеют удовлетворительную сходимостъ (табл. 2.8). Среднее значение вычисленной теплоты плавления с учетом заметной погрешности термодинамической оценки составило $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Sc}_2\text{S}_3) = 66 \pm 19$ кДж/моль.

¹ Вычисленные теплоты плавления полутормного сульфида лантаноида из систем $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Ln} = \text{La} - \text{Tm}$).

² Низкая достоверность в виду малого числа экспериментальных точек, так как соединение LnScS_3 плавится инконгруэнтно.

Недостоверность полученных значений $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Sc}_2\text{S}_3)$ в системах с участием диспрозия и эрбия связана с тем, что образующееся соединение LnScS_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$) плавится инконгруэнтно, в результате чего вычисление производилось в условно выбранной подсистеме $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LnScS}_3$, тем не менее, сопоставимо с теплотами плавления, полученными из подсистем с участием РЗЭ $\text{La} - \text{Tb}$. Положительное отклонение в значении теплоты плавления Sc_2S_3 в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$ неадекватно, так как есть промежуточное фазообразование. Для систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$) значения теплоты плавления полуторного сульфида скандия заметно более низкие, чем в ряду РЗЭ, но если провести расчеты, предположив отсутствие твердых растворов, то значения будут соотноситься с данными полученными из подсистем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LnScS}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$).

Вычисленные теплоты плавления Ln_2S_3 , при ориентировочной погрешности до 30%, хорошо согласуются с данными теплот плавления полуторных сульфидов лантаноидов ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$), рассчитанными для систем $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Ln} = \text{La} - \text{Tm}$) в работе О.Ю. Митрошина [3] (табл. 2.8). Разница в вычисленных теплотах плавления полуторного сульфида тулия из систем $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Tm}_2\text{S}_3$ в три раза превышает значение, полученное в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$. Данное расхождение можно объяснить тем, что в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$ присутствует промежуточное фазообразование, близкое к сульфиду тулия (1:3), что отрицает возможность положительных отклонений от идеальности, и свидетельствует о достоверном значении теплоты плавления, которое не сопоставимо с завышенным значением $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Tm}_2\text{S}_3) = 354 \text{ кДж/моль}$, полученным из системы $\text{SrS} - \text{Tm}_2\text{S}_3$, относящейся к системам дистектического типа с образованием соединения состава SrTm_2S_4 [3, 12]. Вычисленные теплоты плавления из различных систем для Lu_2S_3 отличаются в несколько десятков раз, что, возможно, связано с тем, что расчеты проведены в системе с образование обширной области твердого раствора на основе полуторного сульфида. Значения для $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Yb}_2\text{S}_3)$, вычисленные из системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$, в которой также образуется протяженная область твердого раствора, близки к значению $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Lu}_2\text{S}_3)$.

Качественная зависимость вычисленных теплот плавления соединений LnScS_3 из подсистем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LnScS}_3$ и $\text{LnScS}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$) коррелирует с результатами физико-химического анализа. Общий характер изменения $\Delta H_{\text{пл}}(\text{LnScS}_3)$ в ряду $\text{La} - \text{Tb}$ позволяет прогнозировать отсутствие фазы LnScS_3 для лантаноидов конца ряда, что подтверждается уже для системы с участием тулия (табл. 3.8). Аномально высокие значения теплот плавления соединения LnScS_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$) связаны с тем, что данные соединения плавятся инконгруэнтно, а для термодинамических расчетов были условно приняты за конгруэнтно плавящиеся фазы.

Избыточные интегральные свободные энергии Гиббса G^E и энергии взаимного обмена A_G (кДж/моль) в эвтектике $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LnScS}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$) характеризуются положительным отклонением от идеальности (рис. 3.18). Температурная зависимость \overline{G}^E (Sc_2S_3) хорошо описывается линейной моделью $\overline{G}^E = \overline{H}^E - T\overline{S}^E$ с параметрами: $\overline{H}^E = -2.2$ кДж/моль и $\overline{S}^E = -1$ Дж/моль·К (коэффициент корреляции $r > 0,99$) для системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LaScS}_3$; $\overline{H}^E = -2.1$ кДж/моль и $\overline{S}^E = -1$ Дж/моль·К (коэффициент корреляции $r = 0.13$) для системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NdScS}_3$; $\overline{H}^E = -2.5$ кДж/моль и $\overline{S}^E = -1$ Дж/моль·К (коэффициент корреляции $r = 0.89$) для системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{GdScS}_3$; $\overline{H}^E = 1.8$ кДж/моль и $\overline{S}^E = 0$ Дж/моль·К (коэффициент корреляции $r = 0.03$) для системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{TbScS}_3$.

Избыточные интегральные свободные энергии Гиббса G^E и энергии взаимного обмена A_G (кДж/моль) в эвтектике $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ приведены в табл. 3.9.

В целом, расплавы характеризуются отрицательным отклонением от идеальности. Отрицательное отклонение от идеальности в системах позволяет прогнозировать образование промежуточных фаз в подсистемах $\text{LnScS}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ для последующих лантаноидов ряда. Предпочтительный состав таких фаз становится понятным из анализа хода изменения \overline{G}^E (Ln_2S_3) (рис. 3.18).

**Избыточные интегральные свободные энергии Гиббса G^E
и энергии взаимобмена A_G в эвтектике $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$**

<i>Подсистема</i>	G^E , кДж/моль	A_G , кДж/моль	<i>Подсистема</i>	G^E , кДж/моль	A_G , кДж/моль
$Sc_2S_3 - LaScS_3$	0.9	3.8	$LaScS_3 - La_2S_3$	-0.3	-1.3
$Sc_2S_3 - NdScS_3$	1.0	4.2	$NdScS_3 - Nd_2S_3$	-1.0	-4.1
$Sc_2S_3 - GdScS_3$	0.4	2.0	$GdScS_3 - Gd_2S_3$	-0.7	-2.8
$Sc_2S_3 - TbScS_3$	0.6	2.7	$TbScS_3 - Tb_2S_3$	-0.6	-2.3
$(DyScS_3) - Dy_3ScS_6$	-0.7	-2.9	$Dy_3ScS_6 - Dy_2S_3$	-0.1	-0.3
$(ErScS_3) - Er_3ScS_6$	-2.6	-10.6	$Er_3ScS_6 - Er_2S_3$	-1.7	-7.9
$Sc_2S_3 - Tm_3ScS_6$	-1.2	-19.2	$Tm_3ScS_6 - Tm_2S_3$	1.5	6.4
$Sc_2S_3 - Yb_2S_3$	-0.8	-3.7	$Sc_2S_3 - Lu_2S_3$	-1.1	-4.7

Наиболее значительное отрицательное отклонение расплава от идеальности зафиксировано в районе 75 мол.% Ln_2S_3 , что позволяет предположить существование в расплаве устойчивых ассоциаций при соотношении $Sc_2S_3:Ln_2S_3 = 1:3$ и прогнозировать с большой вероятностью существование в этом районе фазы состава Ln_3ScS_6 для последующих РЗЭ, в соответствии с отмеченной выше общей закономерностью обогащения фазообразования в ряду лантаноидов. Соединение подобного состава образуется уже в системе $Sc_2S_3 - Dy_2S_3$.

Для систем $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = Yb, Lu$) не обнаружено склонности к промежуточному фазообразованию, так как не выполняется условие отрицательного отклонения от идеальности (рис. 3.19). Значения теплот плавления компонентов заметно более низкие, чем у их аналогов. Занижения значений может быть связано с внесенной в расчеты погрешности из-за наличия обширных областей гомогенности.

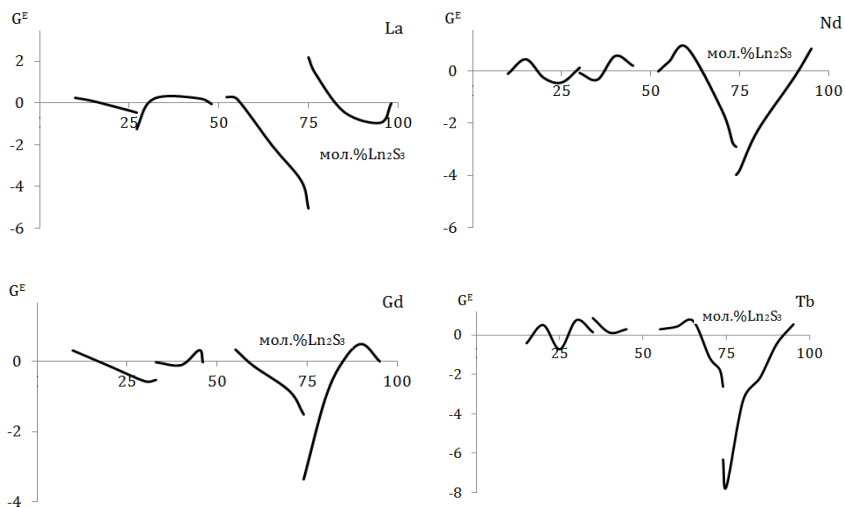


Рис. 3.18. График избыточных парциальные свободные энергии Гиббса (\bar{G}^E) компонентов расплава от состава в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$)

В системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Yb , Lu) положительное отклонение расплава от идеальности в районе 20-50 мол.% Ln_2S_3 свидетельствует о невозможности образования наиболее характерной фазы состава LnScS_3 . Избыточные интегральные свободные энергии Гиббса G^E и энергии взаимнообмена A_G (кДж/моль) в эвтектике $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ приведены в таблице 3.10. Температурная зависимость \bar{G}^E (Ln_2S_3) неплохо описывается линейной моделью $\bar{G}^E = \bar{H}^E - T\bar{S}^E$ с параметрами $= -17.5$ кДж/моль·К и $= -9$ Дж/моль·К (коэффициент корреляции $= 0.94$) для системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Yb}_2\text{S}_3$; $\bar{H}^E = -16.3$ кДж/моль·К и $= -8$ Дж/моль·К (коэффициент корреляции $r = 0.96$) для системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Lu}_2\text{S}_3$.

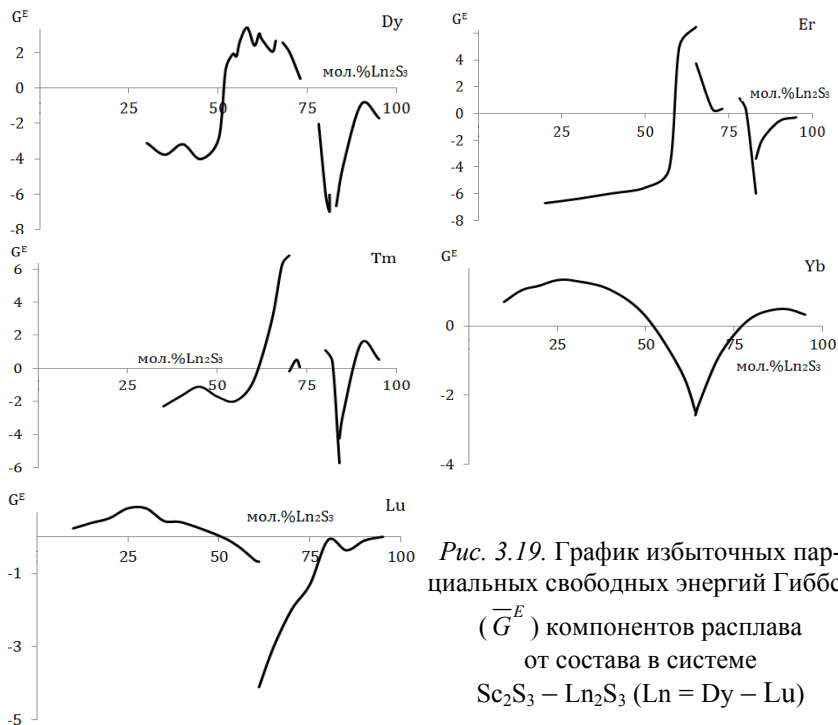


Рис. 3.19. График избыточных парциальных свободных энергий Гиббса (\bar{G}^E) компонентов расплава от состава в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$)

3.4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$

В системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$) образуется сложный сульфид LnScS_3 , имеющий структуру ромбического типа. Соединение образуется для статистически наиболее вероятного соотношения компонентов. С увеличением порядкового номера РЗЭ уменьшается ионный радиус лантаноидов Ln^{3+} , что приводит к закономерному уменьшению параметров элементарной ячейки соединений LnScS_3 . Температура плавления сложных сульфидов LnScS_3 в ряду $\text{La} - \text{Er}$ монотонно уменьшается. Также понижаются

вычисленные теплоты плавления соединений LaScS_3 132 кДж/моль, NdScS_3 99 кДж/моль, GdScS_3 91 кДж/моль, TbScS_3 66 кДж/моль. Характер плавления изменяется с конгруэнтного $\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$ на инконгруэнтный $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Er}$.

Соединения LnScS_3 могут быть отнесены к типу тиосолей, образованных кислотным сульфидом Sc_2S_3 и менее кислотными сульфидами Ln_2S_3 . Соотношение кислотно-основных свойств у простых сульфидов установлено в результате сравнения электроотрицательностей скандия и лантаноидов, степени окисления элементов в сульфидах, соотношения ионных радиусов. Данные по отношению электроотрицательностей Sc и $\text{La} - \text{Lu}$ далеко не однозначны. По шкале Полинга, скандий наиболее электроотрицателен [1]. По Барту, электроотрицательности Sc и La соизмеримы [6]. В изоформульных соединениях Sc_2S_3 и Ln_2S_3 катионы имеют формальный заряд +3. Заметно меньший ионный радиус $r_{\text{Sc}^{+3}} = 0.0748$ нм позволяет заключить, что Sc_2S_3 относительно Ln_2S_3 будет проявлять кислотные свойства. Увеличение электроотрицательности лантаноидов и уменьшение ионного радиуса $r_{\text{Ln}^{3+}}$ приводит к усилению кислотности соединений Ln_2S_3 . Пошаговое сближение кислотно-основных свойств сульфидов Ln_2S_3 и Sc_2S_3 определяет уменьшение различий и устойчивости соединений LnScS_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$), что полностью согласуется с понижением температур плавления соединений, вычисленных теплот плавления, и изменением характера плавления с конгруэнтного на инконгруэнтный.

В системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Tm}$) образуются соединения состава Ln_3ScS_6 , плавящиеся конгруэнтно и кристаллизующиеся в моноклинной сингонии. Структурным аналогом соединения определена моноклинная структура фазы $\delta\text{-Tm}_2\text{S}_3$. В ряду сульфидов Ln_2S_3 в δ -модификации кристаллизуются сульфиды для РЗЭ $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$. δ -модификация обнаружена также для Dy_2S_3 [2].

Сближение в ряду РЗЭ ионных радиусов $r_{\text{Sc}^{3+}}$ и $r_{\text{Ln}^{3+}}$ определяет возможность изоморфного замещения в структуре $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 1/3 катионов лантаноидов на скандий. Можно предположить, что меньшие по размеру ионы скандия занимают в моноклинной

структуре δ -фазы определенные катионные позиции, что и приводит к образованию соединений Ln_3ScS_6 . Замена части катионов РЗЭ на скандий расширяет интервалы устойчивости структуры Ln_3ScS_6 в ряду РЗЭ: $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), а Ln_3ScS_6 ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Tm}$). Простые сульфиды $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ существуют в интервалах значений ионных радиусов $r\text{Dy}^{3+} = 0.0908 - r\text{Tm}^{3+} = 0.0869$ нм. Для соединений Ln_3ScS_6 интервалы значений приведенных радиусов катионов составляют: $\frac{3r\text{Tb}^{3+} + r\text{Sc}^{3+}}{4} = 0.0875$ и $\frac{3r\text{Dy}^{3+} + r\text{Sc}^{3+}}{4} = 0.0863$ нм.

Близость полученных граничных значений радиусов позволяет заключить, что соединения $\delta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ и Ln_3ScS_6 с подобными структурами существуют в определенных интервалах ионных радиусов.

Соединения Ln_3ScS_6 так же относятся к типу тиосолей. В ряду РЗЭ термическая стабильность соединений достаточно постоянна и особые тенденции не прослеживаются. Атомы скандия составляют $1/3$ катионов. Различия в характеристиках должны быть умножены на $1/3$ и заметно менее сказываются. В основном сказывается лишь изменение параметров редкоземельных ионов.

В системах образуются заметные области твердых растворов, протяженность которых зависит от структуры простых и сложных сульфидов и соотношения ионных радиусов $r\text{Sc}^{3+}$ и $r\text{Ln}^{3+}$. Образование заметных твердых растворов на основе соединений с моноклинной структурой Ln_3ScS_6 и $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$) не зафиксировано. Структуры относятся к катионноупорядоченным, и явление изоморфизма для них маловероятно. Протяженность твердых растворов на основе соединений LnScS_3 , Sc_2S_3 и $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ с ромбической структурой, $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ с кубической увеличивается прямо пропорционально сближению ионных радиусов $r\text{Sc}^{3+}$ и $r\text{Ln}^{3+}$.

В ряду систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ установлено проявление двух закономерностей, характерных для РЗЭ и их соединений. Внутренняя периодичность проявляется в выделении типов фазовых диаграмм. Смена типов фазовых диаграмм коррелирует с периодичностью заполнения $4f$ электронной оболочки. Монотонно изменяются параметры э.я. сульфидов, протяженности твердых растворов на их основе, температуры плавления соединений LnScS_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов, П. Г. Хальколантанаты редких элементов / П. Г. Рустамов, О. М. Алиев, А. В. Эйнуллаев и др. М.: Наука, 1989. 284 с.
2. Ярембаш, Я. И. Халькогениды редкоземельных элементов / Я. И. Ярембаш, А. А. Елисеев. М.: Наука, 1975. 260 с.
3. Митрошин, О. Ю. Фазовые диаграммы, термодинамический анализ систем $A^{II}S - Ln_2S_3$, $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$, $SrS - Ln_2S_3$ ($A^{II} = Sr, Ba$; $Ln = La - Lu, Y, Sc$), структура и свойства образующихся фаз: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2006. 25 с.
4. Андреев, О. В. Фазаобразование в системах сульфидов ns-(Sr, Ba) 4f-(La-Lu) элементов / О. В. Андреев, И. А. Разумкова, О. Ю. Митрошин, Н. В. Сикерина, Н. А. Хритохин, А. В. Соловьева. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. 132 с.
5. Разумкова, И.А. Термодинамико-топологический анализ систем $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$) и $Sc_2S_3 - A_xS_y$ ($A = Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{+}$), структуры и характеристики фаз: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2009. 25 с.
6. Husain, M. Electronegativity scale from x-ray photoelectron spectroscopic data / M. Husain, A. Batra // Pergamon Press 1989, polyhedron V. 8. № 9. P. 1233-1236.
7. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2000. 527 с.
8. Андреев, О. В. Взаимодействие в системах $SrS - Ln_2S_3$ ($Ln = Tb, Dy, Er$) и закономерности фазообразования в системах $SrS - Ln_2S_3$ / О. В. Андреев, Н. Н. Паршуков, А. В. Кертман // Журнал неорганической химии. 1998. Т. 43. № 7. С. 1223-1228.
9. Урусов, В. С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
10. Дж. Эмсли. Элементы: Справочник: пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
11. Андреев, О. В. Закономерности фазовых равновесий в системах $SrS - Ln_2S_3$ ($Ln = Yb - Lu, Y, Sc$) / О. В. Андреев, О. Ю. Митрошин, Н. А. Хритохин, И. А. Разумкова // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 3. С. 440-445.
12. Khritohin, N. A. Thermodynamics of Phase Changes in Systems $BaS - Ln_2S_3$ ($Ln = Pr, Sm, Gd, Tb, Er, Lu$) / N. A. Khritohin, O. V. Andreev, O. Yu. Mitroshin // Journal of Equilibria and Diffusion. 2004. V. 25. №. 6. P. 515-519.

Глава 4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РЯДУ СИСТЕМ $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Me}_2\text{S}_x$ ($\text{Me}^{+x} = \text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{+}$)¹

4.1. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Me}_2\text{S}_x$ ($\text{Me}^{+x} = \text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{+}$)

Системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Me}_2\text{S}_x$ вызывают интерес возможностью образования новых соединений с участием $3d$ -элементов составов (ScMeS_3 , ScMe_3S_6 , MeSc_2S_4 , MeScS_2), наличие неспаренных электронов в структуре которых, позволяет ожидать проявление уникальных свойств у данных веществ: тензометрических, полупроводниковых, магнитных. Близкие значения ионных радиусов $3d$ -элементов, позволяют прогнозировать наличие у простых и сложных сульфидов областей твердых растворов, при изменении состава которых происходит изменение свойств фаз, что позволяет целенаправленно управлять характеристиками материалов. Так, например, открытое в начале XXI в. явление колоссального магнитосопротивления в образцах твердых растворов в системах моносульфидов $3d$ -металлов ($\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$) [1] повысило интерес теоретиков и практиков к халькогенидам переходных металлов.

Различия энергетических и геометрических характеристик $3d$ -элементов представлены в таблице 4.1. В соответствии с расширенной формулировкой правила Юм-Розери предопределяется вероятность образования новых сложных соединений или областей твердых растворов [2].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание НМ3750).

Таблица 4.1

**Соотношение геометрических и энергетических характеристик
3d-элементов**

	Валентные электроны	Степени окисления ¹	$r (Me^{+x}),$ nm^2 [3]	$\Delta O, \chi$		$\frac{r_{Sc^{+3}} - r_{Me^{+x}}}{r_{Sc^{+3}}}, \%$	$\frac{\chi_{Me^{+x}} - \chi_{Sc^{+3}}}{\%}$	
				по Полингу [4]	по Батру [5]		по Полингу	по Хусейну
Sc	$3d^1 4s^2$	+ 3	0.0748	1.36	1.27			
Ti	$3d^2 4s^2$	+3, +4	0.0745	1.54	1.49	0.4	13	17
V	$3d^3 4s^2$	+3, +4	0.0720	1.63	1.69	3.7	20	33
Cr	$3d^5 4s^1$	+2, +3, +4	0.0690	1.66	1.79	7.8	22	41
Mn	$3d^5 4s^2$	+2, +3, +4, +6, +7	0.0830	1.55	1.90	11.0	14	50
Fe	$3d^6 4s^2$	+2, +3	0.0750	1.83	1.95	0.3	35	54
Co	$3d^7 4s^2$	+2, +3	0.0790	1.88	1.89	5.6	38	49
Ni	$3d^8 4s^2$	+2, +3	0.0830	1.91	1.98	11.0	40	56
Cu	$3d^{10} 4s^1$	+1, +2	0.0910	1.90	1.93	21.7	40	52
Zn	$3d^{10} 4s^2$	+2	0.0880	1.66	1.87	17.6	22	47

4.1.1. Фазовые равновесия в системе $Sc_2S_3 - TiS_2$

Сульфиды титана имеют перитектический тип плавления. Наиболее характерны степени окисления титана 3+ и 4+. Отсутствие данных о сульфиде титана (III) обусловило выбор в качестве объекта исследования систему $Sc_2S_3 - TiS_2$. Сульфид титана (IV) пла-

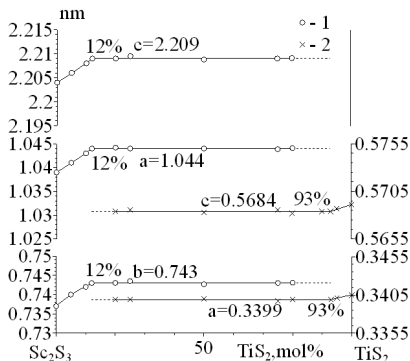
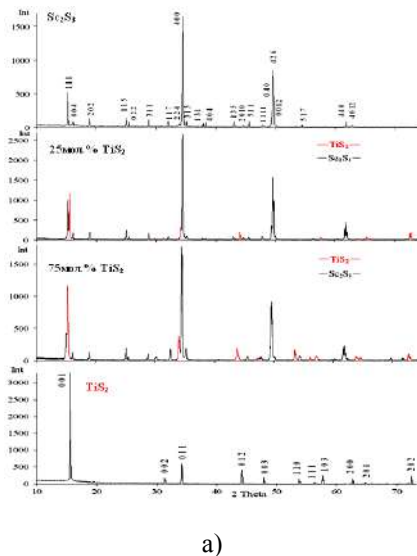
¹ Жирным выделены наиболее характерные степени окисления.

² Радиус иона металла указан в наиболее характерной степени окисления.

вится по перитектической реакции при температуре 1000 °С [6], в связи с этим представляется невозможным изучение фазовой диаграммы системы. При попытке получить литые образцы в данной системе при различных условиях, происходило смещения с разреза $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{TiS}_2$ в области, обедненные серой. Наиболее оптимальным был вариант изучения фазовых равновесий в системе при температуре 900 °С. Образцы получены спеканием исходных сульфидов в заданном стехиометрическом составе в запаянных откакумированных кварцевых ампулах, предварительно покрытых слоем углерода в течение 500 часов во избежание взаимодействия образцов с материалом ампулы. Данная термическая обработка позволила достичь равновесия, не приводя к разрушению материала контейнера. Увеличение температуры отжига или продолжительности приводило к разрушению ампулы и обеднению пробы серой.

На основе данных РФА в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{TiS}_2$ при температуре 900 °С зафиксированы области твердых растворов на основе исходных сульфидов, достигающие 12 мол. % TiS_2 и 7 мол. % Sc_2S_3 . В области твердого раствора зафиксировано изменение параметров э.я. для: Sc_2S_3 от $a = 1.039$, $b = 0.737$, $c = 2.204$ нм (для Sc_2S_3) до $a = 1.037$, $b = 0.736$, $c = 2.201$ нм (для состава 12 мол. % TiS_2); TiS_2 от $a = 0.3405$, $c = 0.5691$ нм (для TiS_2) до $a = 0.3409$, $c = 0.5704$ нм (для состава 7 мол. % Sc_2S_3) (рис. 4.1 б). В силу того, что образцы изучаемой системы не были получены в литом образце, не представлялось возможным оценить усредненные значения изменения микротвердости в области твердого раствора.

Химическое взаимодействие компонентов системы не приводит к образованию наиболее вероятных соединений стехиометрических составов в соответствии с законом Дж. Дальтона (закон кратных отношений), $\text{Sc}_2\text{S}_3 : \text{TiS}_2$ 1: 3, 1: 1, 3: 1. Рентгенофазовый анализ образцов составов 25, 50, 75 мол.% TiS_2 подтвердил отсутствие промежуточного фазообразования при температуре отжига 900 °С. На дифрактограммах присутствуют только рефлексы исходных сульфидов (рис. 4.1 а).



б)

Рис. 4.1. а — дифрактограммы (CuK α , Ni) и б — зависимость «состав — параметр э.я.» для образцов системы Sc $_2$ S $_3$ — TiS $_2$, отожженных при температуре 900 °C

4.1.2. Фазовая диаграмма системы Sc $_2$ S $_3$ — Cr $_2$ S $_3$

Исследовательская группа во главе с П. Г. Рустамовым в конце XX в. занималась изучением фазовых равновесий в системах Cr $_2$ S $_3$ — Ln $_2$ S $_3$ (Ln = Nd, Gd, Dy, Tm, Yb) [7], в которых было установлено образование тройных соединений составов Ln $_3$ CrS, LnCrS $_3$ и LnCr $_3$ S $_6$. Хальколантанаты хрома являются тугоплавкими, устойчивыми на воздухе веществами. Соединения LnCrS $_3$ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) являются парамагнетиками.

Поскольку скандий Sc (3d 1 4s 2) является электронным аналогом для ряда РЗЭ La, Gd и Lu и в соответствии с ионным радиусом rSc $^{3+}$ = 0.0730 нм его можно расположить после лютеция rLu $^{3+}$ = 0.0848 нм [3], предположив, что диаграмма состояния системы Cr $_2$ S $_3$ — Sc $_2$ S $_3$ будет подобна системам последней тетрады.

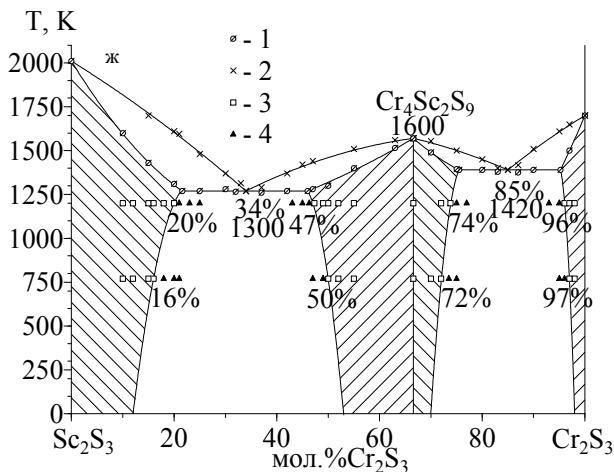


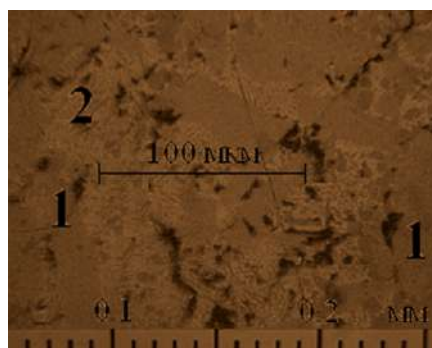
Рис. 4.2. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cr}_2\text{S}_3$. Результаты ВПТА: 1 — начало плавления и 2 — полный расплав пробы. 3 — однофазное; 4 — двухфазное состояние образцов по результатам РФА, МСА, ДМА

Экспериментально построенная фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cr}_2\text{S}_3$, по принятой в физико-химическом анализе классификации, относится к диаграммам дистектического типа с образованием сложного сульфида состава $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$, плавящегося без разложения (рис. 4.2), и ограниченных областей растворимости на основе исходных фаз и соединения.

В системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cr}_2\text{S}_3$ при соотношении исходных сульфидов 1: 2 образуется соединение состава $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$, кристаллизующееся в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки (э.я.): $a = 0.3547$; $c = 0.6082$ нм. Соединение плавится конгруэнтно при температуре 1600 °С, о чем свидетельствует наличие локального максимума на кривой ликвидуса на составе 66.6 мол. % Cr_2S_3 и образование соединением эвтектик с исходными сульфидами. Усредненное значение микротвердости составляет 3570 МПа.

На основе $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$ существует двусторонняя область гомогенности, протяженность которой зафиксирована при изучении образцов системы МСА, а также при построении изотерм «состав —

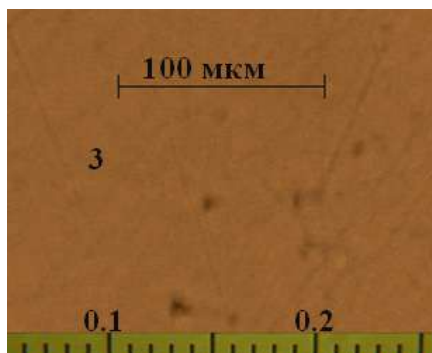
свойство». При температуре 1200 °С образцы, находящиеся в интервале составов 47-74 мол.% Cr_2S_3 , однофазны. На шлифах данных составов присутствует фаза $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$, цветовые включения примесных фаз не обнаружены (рис. 4.3).



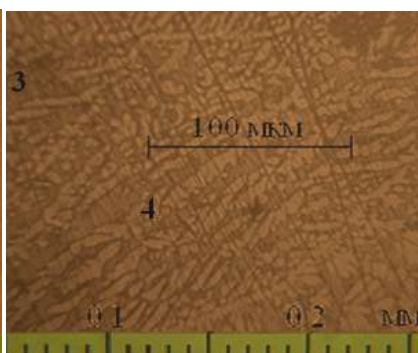
15 мол. % Cr_2S_3



40 мол. % Cr_2S_3



50 мол. % Cr_2S_3



80 мол. % Cr_2S_3

Рис. 4.3. Микроструктура образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cr}_2\text{S}_3$, полученных охлаждением из расплава и отожженных при температуре 1400 °С.

1 — Sc_2S_3 , 2 — эвтектика между фазами Sc_2S_3 и $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$, 3 — $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$, 4 — эвтектика между фазами $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$ и Cr_2S_3 , 5 — Cr_2S_3

Рефлексы, присутствующие на дифрактограммах образцов в данном интервале составов, принадлежат только $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$. На графике зависимости «состав — микротвердость» наблюдается острый максимум, приходящийся на состав 66.6(6) мол. % Cr_2S_3 (рис. 4.4). Уменьшение микротвердости в области составов 0-66.6(6) мол. % Cr_2S_3 происходит до значения 3150 МПа, в области 66.6(6)-100 мол.% Cr_2S_3 до значения 3400 МПа. В области однофазности параметры э.я. фазы $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$ незначительно увеличиваются. Параметры э.я. фазы $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$ в двухфазной области со стороны Sc_2S_3 составляют: $a = 0.3601$; $c = 0.6148$ нм, со стороны Cr_2S_3 : $a = 0.3523$; $c = 0.6044$ нм. Наличие на графиках «состав — свойства» точки экстремума, приходящейся на состав 66,6 мол.% Cr_2S_3 (рис. 4.4), позволяет считать соединение $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$ дальтони-том, на основе которого имеется двухсторонняя область твердого раствора. При более низкой температуре отжига 800 °С растворимость на основе $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$ уменьшается. Границы области растворимости при температуре определены методами ФХА и составляют 50-72 мол. % Cr_2S_3 .

На основе Sc_2S_3 образуется протяженная область гомогенности, достигающая, при температуре отжига 1200 °С значения 20 мол. % Cr_2S_3 при 800 °С — 16 мол. % Cr_2S_3 . На дифрактограммах проб образцов в данной области составов присутствуют рефлексы только фазы Sc_2S_3 , шлифы образцов гомогенны (рис. 4.3). В пределах области растворимости происходит закономерное уменьшение параметров э.я. фазы Sc_2S_3 до: $a = 1.037$; $b = 0.735$; $c = 2.199$ нм и значения микротвердости до 4150 МПа (рис. 4.4). На графике зависимости параметр э.я. от состава наблюдается незначительное положительное отклонение от закона Вегарда, из чего можно предположить, что в твердом состоянии взаимодействие между анионами серы и катионами скандия более сильное, чем между серой и хромом.

При исследовании граничных к фазе Cr_2S_3 составов методами физико-химического анализа обнаружено образование ограниченной области растворимости, имеющей температурный характер, достигающей при 1200 °С — 4 мол. % Sc_2S_3 , при 800 °С — ориентиро-

вочно 3 мол. % Sc_2S_3 . Границы области растворимости определены при МСА образцов подсистемы, а так же при построении изотерм «состав — свойство», где свойство — микротвердость, параметры э.я. фазы Cr_2S_3 (рис. 4.4). Микротвердость фазы Cr_2S_3 в области гомогенности уменьшается от 4000 до 3770 МПа. Параметры гексагональной э.я. исходной фазы Cr_2S_3 равны: $a = 0.5937$; $c = 1.6690$ нм, параметры э.я. Cr_2S_3 в образцах двухфазной области составляют: $a = 0.6005$; $c = 1.6732$ нм.

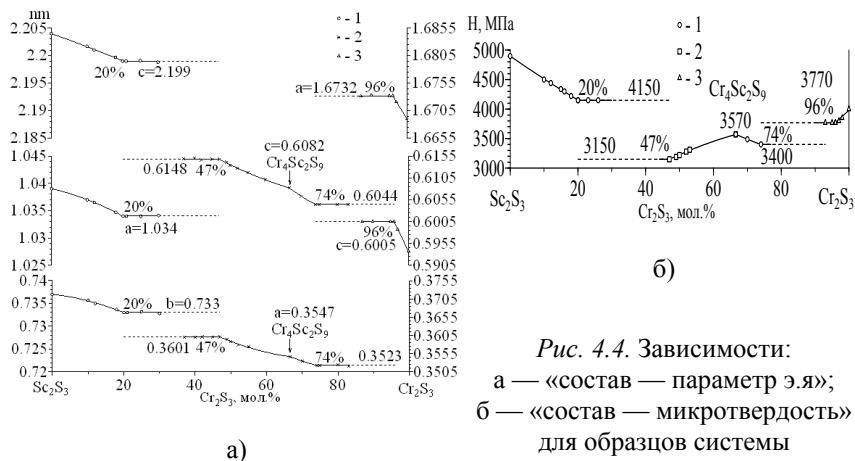


Рис. 4.4. Зависимости:
а — «состав — параметр э.я»;
б — «состав — микротвердость»
для образцов системы
 $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cr}_2\text{S}_3$, отожженных
при температуре 1200 °С

В подсистеме $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$ на основании данных МСА и положения линии ликвидуса состав эвтектики принят равным 34 мол. % Cr_2S_3 , а температура ее плавления, по данным ВПТА, составляет 1300 °С. Микроструктура эвтектики представляет смесь мелкодисперсных кристаллов сопряженных фаз Sc_2S_3 и $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$ с линейным размером 2×7 мкм (рис. 4.3). В подсистеме $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9 - \text{Cr}_2\text{S}_3$ состав эвтектической смеси принят равным 85 мол. % Cr_2S_3 , температура плавления — 1420 °С. Эвтектика представляет собой чередование длинных игольчатых кристаллов $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$ и Cr_2S_3 размером 1×8 мкм (рис. 4.3) [8].

4.1.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$

Из базы данных PCPDFWIN 2007 (№ 00-083-1908) известна информация об образовании промежуточного соединения MnSc_2S_4 , для которого определен структурный тип MgAl_2O_4 , пространственная группа $Fd3m$, приведены значения параметра э.я. $a = 1.061$ нм. Характер и температура плавления фазы, а также особенности характера фазовых равновесий в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ не установлены.

При исследовании образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$, полученных из расплава установлено, что система относится к эвтектическому типу (рис. 4.5). Координаты положения эвтектики определены методами МСА и из положения ветвей линии ликвидуса. Методом ВПТА определено усредненное значение температуры плавления эвтектики, которая составляет 1290°C . Точки ликвидуса от соединения Sc_2S_3 до состава 65 мол. % MnS , а также от MnS до состава 70 мол. % MnS аппроксимированы полиномами второй степени. Их пересечение с горизонталью эвтектической температуры происходит на составе 68 ± 0.5 мол.% MnS . На основании микроструктурного анализа, а также результатов ВПТА, положение эвтектики определено как 68 мол. % MnS .

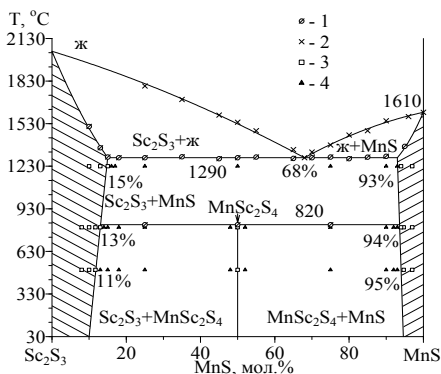


Рис. 4.5. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$.

Результаты ВПТА: 1 — начало плавления пробы; 2 — полный расплав пробы. Состояние образцов по результатам методов РФА, МСА, ДМА: 3 — однофазный; 4 — двухфазный

Соединение MnSc_2S_4 получено при сплавлении исходных сульфидов в эквимольном соотношении с последующим отжигом при температуре 800 °С в течение 1000 часов (рисунок РФА и МСА до и после отжига). Сложный сульфид кристаллизуется в кубической сингонии с параметром э.я. $a = 1.0612$ нм, что в пределах ошибки исследования согласуется с базой данных PCPDFWIN 2007, усредненное значение микротвердости принято равным $H(\text{MnSc}_2\text{S}_4) = 3700$ МПа. При высокотемпературном отжиге (1230 °С — 150 ч) образование соединения не зафиксировано, на рентгенограммах данного образца присутствуют рефлексы только исходных сульфидов марганца и скандия.

Комплексом методов физико-химического анализа установлено, что сложный сульфид разлагается по твердофазной реакции при температуре 817 °С:



Вывод о характере разложения соединения сделан исходя из следующих данных:

- термический анализ: на термограмме соединения присутствует характерный пик плавления MnSc_2S_4 , приходящийся на температуру 817 °С, а также пик плавления эвтектики;
- рентгенофазовый анализ: на рентгенограммах отожженных при 800 °С образцов в области составов 20-48 мол. % MnS имеются рефлексы только фаз MnSc_2S_4 и Sc_2S_3 , в области 52-85 мол. % MnS — фаз MnSc_2S_4 и MnS (рис. 4.6);
- микроструктурный анализ: микроструктура отожженных при 800 °С образцов представлена в виде однородного поля серого цвета кристаллов фаз MnSc_2S_4 и эвтектической смеси, а также с первично выпавшими из расплава овальными темно-серыми кристаллами полуторного сульфида скандия (с линейным размером 100×75 мкм) для области составов 20-48 мол. % MnS , или продолговатыми темно-серыми кристаллами первично выпавшего из расплава Sc_2S_3 (5×20 мкм) для области составов 52-85 мол. % MnS и мелкодисперсными зернами размером 2×8 мкм Sc_2S_3 из эвтектической смеси (рис. 4.7).

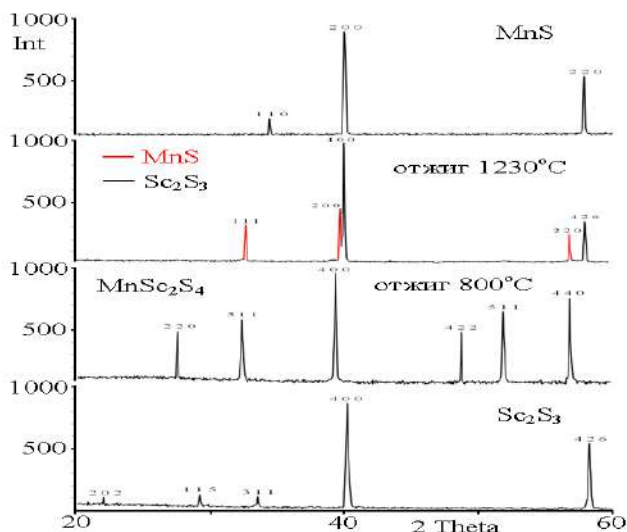
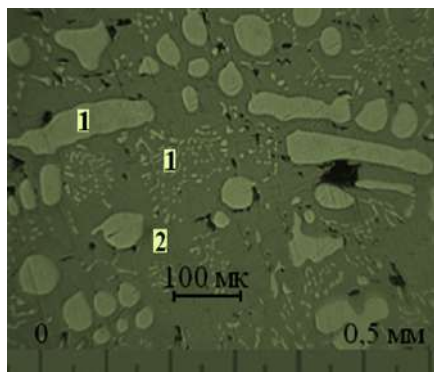


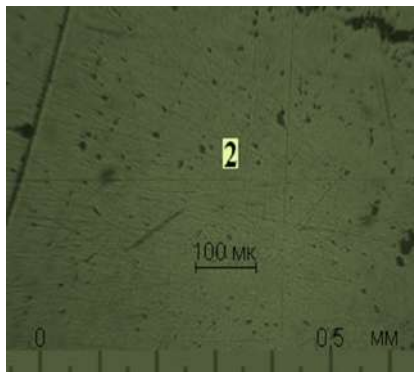
Рис. 4.6. Дифрактограммы образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$, отожженных при температуре 800°C и 1230°C . Условия съемки: излучение $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$), Ni — фильтр

На основе исходных сульфидов методами физико-химического анализа, а также при построении зависимостей «состав — свойство», зафиксированы ограниченные области твердых растворов, имеющие температурную зависимость по составу (рис. 4.8). Сравнительно малое различие в ионных радиусах скандия и марганца ($r\text{Sc}^{3+} = 0.0748$ и $r\text{Mn}^{2+} = 0.0830 \text{ нм}$ [3]) приводит к незначительным изменениям параметров э.я. в твердых растворах на основе исходных сульфидов.

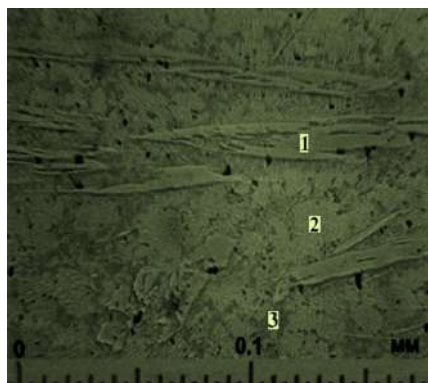
Изучение микроструктуры образцов в режиме сканирования поверхности на зондовой нанолaborатории «Ntegra» в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ выбрано три состава 25, 50, 75 мол. % MnS, каждый из которых характеризует интересующую нас область на диаграмме плавок — доэвтектическую, заэвтектическую и состав, на котором ниже линии ликвидус происходит образование сложного сульфида MnSc_2S_4 (рис. 4.9). Все образцы получены охлаждением из расплава.



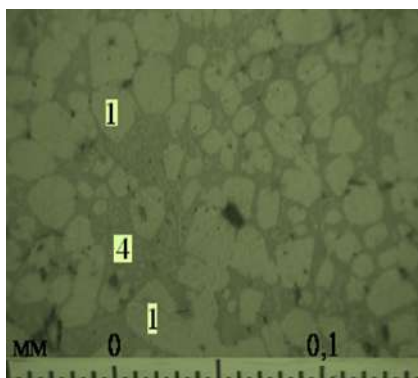
48 мол. % MnS



50 мол. % MnS



52 мол. % MnS



50 мол. % MnS из расплава

Рис. 4.7. Фотографии шлифов образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$.
Образцы получены охлаждением из расплава и отожжены при температуре 800°C . Изображенные на фотографиях фазы и эвтектики между фазами обозначены: 1 — Sc_2S_3 ; 2 — MnSc_2S_4 ; 3 — MnS ; 4 — эвтектика между фазами Sc_2S_3 и MnS

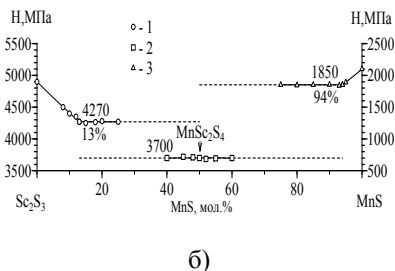
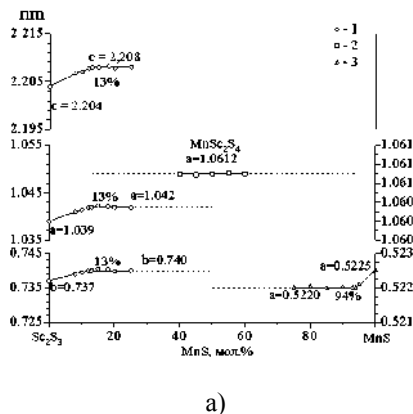


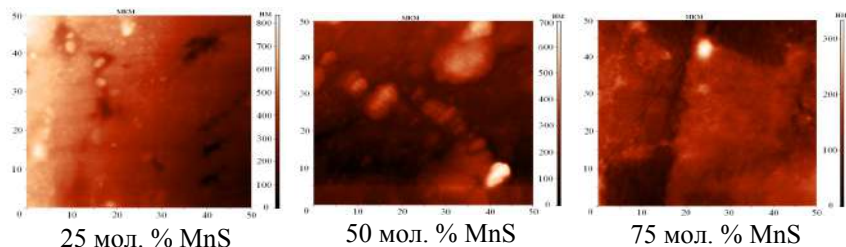
Рис. 4.8. Зависимости:
 а — «состав — параметр э.я»;
 б — «состав — микротвердость»
 для образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$,
 отожженных при температуре 1200°C

По результатам анализа получено три изображения:

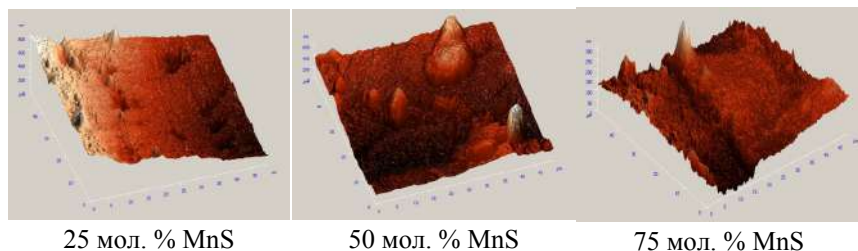
- поверхность образца в двухмерном изображении, с цветовым градиентом высот, где за начало отсчета берется наименьшая точка на поверхности образца;
- изменение свойств по поверхности образца, где по цветовому градиенту видно, как изменяется какое-либо свойство по поверхности среза образца;
- поверхность образца в трех мерном изображении.

Сканированию подвергалась не вся поверхность среза образца, а участки размером 50×50 мкм.

Образец состава 25 мол. % MnS. Поверхность среза образца неоднородна (рис. 4.9 а). В трехмерном изображении четко фиксируются углубления и возвышенности поверхности образца, которые следует трактовать как дефекты поверхности. Помимо дефектов поверхности в двухмерном изображении, видны чередующиеся светлые и темные полосы, которые соответствуют данным, полученным на оптическом микроскопе. Топографию поверхности можно интерпретировать как чередование первично выпавших кристаллов Sc_2S_3 и полей эвтектики, находящейся между ними.



а)



б)

Рис. 4.9. Изображения морфологии поверхности образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$, полученных путем кристаллизации из расплава, методом латеральной силовой микроскопии (получение изображения локальной силы трения по поверхности образца).

а — поверхность образцов в двумерной проекции; б — поверхность образцов в трехмерной проекции

Образец состава 50 мол. % MnS. На поверхности образца состава 50 мол. % MnS, который приближен к эвтектическому типу, более явно проявляются первично выпавшие кристаллы Sc_2S_3 и эвтектика (рис. 4.9 б). Первично выпавшие кристаллы Sc_2S_3 имеют меньший размер, чем на составе 25 мол. % MnS, хорошо различимы на микрофотографии. При детальном рассмотрении зерна установлено, что оно состоит из множества поликристаллов, грани которых отчетливо видны на поверхности. Вокруг зерна заметны меньшие по размеру зерна эвтектики, которые заполняют остав-

шее пространство среза в виде мелкозернистой поверхности. Размер первично выпавшего зерна составляет 20.

Образец состава 75 мол. % MnS. Состав образца наиболее приближен к эвтектическому типу, это обусловило практически полное отсутствие первично выпавших зерен. Поверхность образца наиболее однородна, высота рельефа составляет не более 300 нм (рис. 4.9).

В связи с тем, что перепад высот для образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ составляет не более 800 нм, то на них можно создавать гладкие поверхности и осуществлять контакт с другими элементами. Вероятно, данный материал можно применять в качестве подложек в микропроцессорном производстве.

4.1.4. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$

Твердые растворы $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ проявляют явление колоссального магнитосопротивления [1]. Сопоставляя геометрические и энергетические характеристики $3d$ -элементов (табл. 4.1.) можно предположить, что в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ будет зафиксировано образование твердых растворов с подобными свойствами.

По классификации физико-химического анализа, фазовая диаграмма относится к системам эвтектического типа с обширным твердым раствором на основе полуторного сульфида скандия, который имеет температурную зависимость (рис. 4.10). Образование сложных сульфидов в системе не зафиксировано.

Границы области растворимости определены при совокупности методов физико-химического анализа и достигают 32 мол. % NiS при температуре 800 °C, 30 мол. % NiS при 500 °C и 28 мол. % NiS при 200 °C. Все образцы в данных областях составов, при соответствующих отжигах, по данным микроструктурного и рентгенофазового анализов — однофазны. Микроструктура образцов в области твердого раствора представлена только кристаллами фазы Sc_2S_3 без цветовых вкраплений фазы NiS. В пределах области гомогенности происходит увеличение параметров э.я. Sc_2S_3 от: $a = 1.039$; $b = 0.737$; $c = 2.204$ нм до: $a = 1.052$, $b = 0.749$, $c = 2.220$ нм и увели-

чение значения микротвердости от 4900 до 6300 МПа (рис. 4.11). На зависимости «состав — параметр э.я.» плавно, с положительным отклонением от закона Вегарда, наблюдается изменение параметров э.я. в области твердого раствора, что свидетельствует о том, что сила взаимодействия между компонентами матрицы, на основе которой образуется твердый раствор, больше, чем сила взаимодействия с лигирующим компонентом (рис. 4.11). На графике зависимости «состав — микротвердость» имеется разброс в данных, в пределах доверительного интервала. Микротвердость от состава изменяется в пределах области гомогенности линейно.

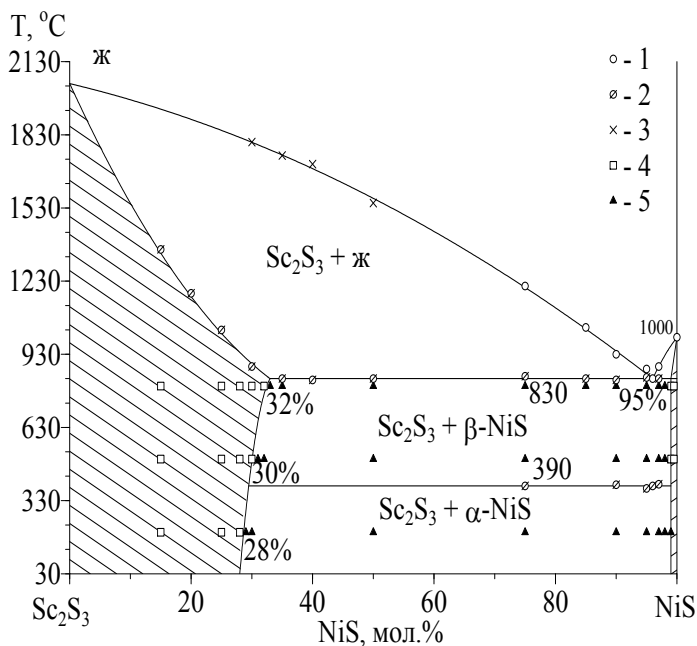


Рис. 4.10. Фазовая диаграмма системы Sc_2S_3 — NiS . Результаты ДТА

1 — полный расплав пробы; ВПТА: 2 — начало плавления пробы; 3 — полный расплав пробы. Состояние образцов по результатам методов РФА, МСА, ДМА: 4 — однофазный; 5 — двухфазный

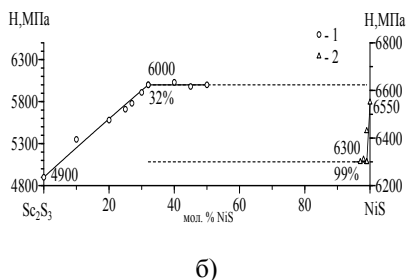
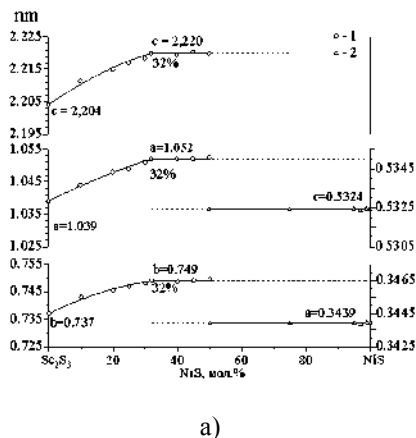


Рис. 4.11. Зависимости:
 а — «состав — параметр э.я.»;
 б — «состав — микротвердость»
 для образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$,
 отожженных при температуре
 1200 °С

Твердый раствор на основе $\beta\text{-NiS}$ (СТ NiAs) достигает 1 мол. % Sc_2S_3 , зафиксирован МСА и ДТА (рис. 4.12), а также при построении графика зависимости «состав — микротвердость». Микротвердость фазы $\beta\text{-NiS}$ в области гомогенности уменьшается от 6550 до 6270 МПа. По данным РФА, параметры э.я., в пределах ошибки анализа, не изменялись.

Координаты положения эвтектики определены методами МСА и из положения ветвей линии ликвидуса. Усредненное значение температуры плавления эвтектики составляет 830 °С. Их пересечение линий ликвидуса с горизонталью эвтектической температуры происходит на составе $5 \pm 0,5$ мол. % Sc_2S_3 . На шлифах доэвтектических образцов (2, 3, 3, 5 и 4 мол. % NiS) присутствуют овальные светлые кристаллы фазы NiS и эвтектическая смесь фаз NiS и Sc_2S_3 (рис. 4.13). Морфология эвтектики в образцах различных составов постоянна. Эвтектика образована мелкодисперсными овальными кристаллами фаз NiS и Sc_2S_3 . В образцах области 25-65 мол. % Sc_2S_3 присутствуют крупные темно-серые кристаллы фазы Sc_2S_3 , достигающие нескольких миллиметров.

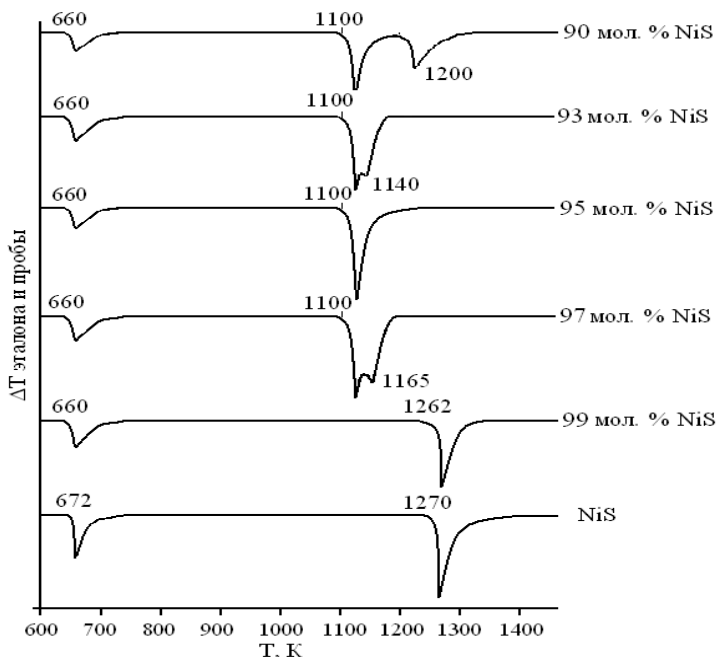


Рис. 4.12. Дифференциальные термические линии проб образцов системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$. Условия анализа на установке ДТА: скорость нагрева 25 К/мин, масса пробы 0.3 г

Химическое взаимодействие компонентов системы не приводит к образованию наиболее вероятного соединения стехиометрических составов « NiSc_2S_4 ». Все образцы, содержащие 50 мол. % NiS и охлажденные из расплава, отожженные при температурах 1070, 770 и 470 К, по данным РФА и МСА, двухфазны. Образцы представляют собой первично выпавшие из расплава темно-серые кристаллы фазы Sc_2S_3 (200 × 500 мкм), между которыми расположена эвтектическая смесь кристаллов фаз NiS и Sc_2S_3 . На рентгенограммах проб образцов присутствуют рефлексы только исходных сульфидов.

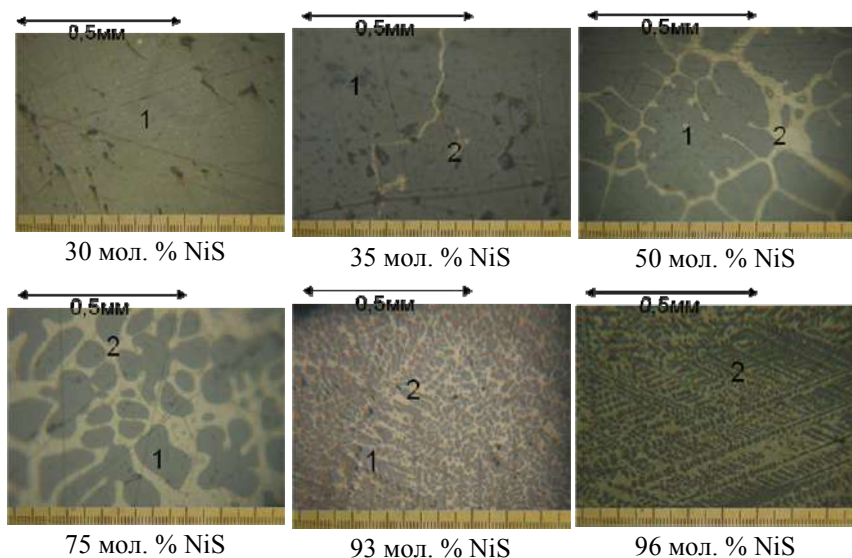


Рис. 4.13. Фотографии шлифов образцов системы Sc_2S_3 – NiS . Образцы получены охлаждением из расплава и отожжены при температуре 800°C .

Изображенные на фотографиях фазы и эвтектики между фазами обозначены: 1 — Sc_2S_3 , 2 — эвтектика между фазами Sc_2S_3 и NiS

4.1.5. Фазовая диаграмма системы Sc_2S_3 – Cu_2S

В работах сорокалетней давности отечественных и зарубежных авторов встречается информация о соединениях CuScS_2 и Cu_3ScS_3 , которые обладают полупроводниковыми свойствами [9,10], установлены кристаллохимические характеристики: CuScS_2 — тригональная сингония ($P3m1$), параметры: $a = 0.3733$ нм, $c = 0.6098$ нм, $c/a = 0.163$ нм, $z = 1$; Cu_3ScS_3 — гексагональная сингонии ($\bar{P}3$), параметры: $a = 0.376$ нм, $c = 0.593$ нм, $c/a = 1.577$, $z = 1$. При комнатной температуре CuScS_2 является полупроводником n-типа, Cu_3ScS_3 — p-тип [9]. Ширина запрещенной зоны для собственной

проводимости Cu_3ScS_3 равна 1.88 эВ [11], тогда как значение ΔE_s для CuScS_2 составляет 2.30 эВ [9]. Сведения о построении фазовой диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ установлены автором монографии И. А. Разумковой.

В результате протекания в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ сложных химических взаимодействий происходит образование двух сложных сульфидов составов CuScS_2 и фазы со структурой деформированной шпинели состава CuSc_3S_5 , твердых растворов на основе полуторного сульфида скандия, сульфида меди и фазы CuScS_2 , трех перитектик (рис. 4.14).

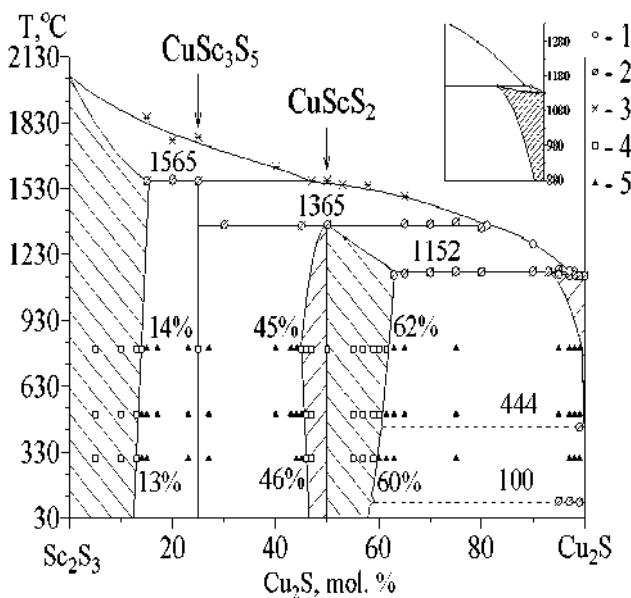


Рис. 4.14. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$.

Результаты ДТА 1 — полный расплав пробы;

ВПТА: 2 — начало плавления пробы; 3 — полный расплав пробы.

Состояние образцов по результатам методов РФА, МСА, ДМА:

4 — однофазный; 5 — двухфазный

Соединение CuScS_2 ($1\text{Cu}_2\text{S}:1\text{Sc}_2\text{S}_3$) имеет гексагональную сингонию пр.гр. P3m1 с параметрами э.я.: $a = 0.3734$, $c = 0.6102$ нм, плавится по перетектической реакции при температуре 1365°C . Усредненное значение микротвердости фазы равно $H(\text{CuScS}_2) = 4300$ МПа (рис. 4.15). На дифференциально-термических кривых пробы фазы CuScS_2 не зафиксировано никаких тепловых эффектов, что свидетельствует о том, что соединение CuScS_2 не имеет полиморфных переходов. Анализ микроструктуры поверхности образца состава 50 мол. % Cu_2S позволяет выявить малую степень компактности и невысокую степень связи между гранулами, что характерно для несверхпроводящих структур. По топографии, поверхность образца, соответствующего соединению CuScS_2 , слоистая: состоит из кристаллов шириной 0.7 мкм и толщиной 0.5 мкм (рис. 4.16).

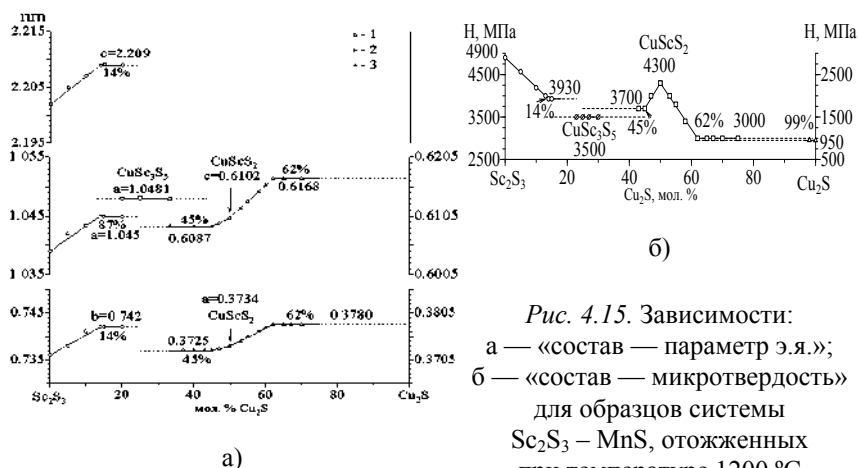
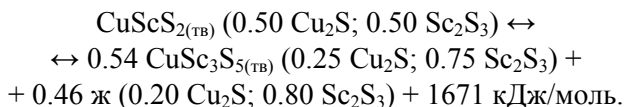


Рис. 4.15. Зависимости:
а — «состав — параметр э.я.»;
б — «состав — микротвердость»
для образцов системы
 Sc_2S_3 — MnS , отожженных
при температуре 1200°C

На основе CuScS_2 методами ФХА зафиксировано образование двусторонней области гомогенности, которая имеет термическую зависимость. Образцы составов 45-62 мол. % Cu_2S , отожженные при температуре 800°C , по данным МСА и РФА, однофазны. На изотерме «состав — параметр э.я.» наблюдается заметный излом (с учетом доверительного интервала), приходящийся на состав

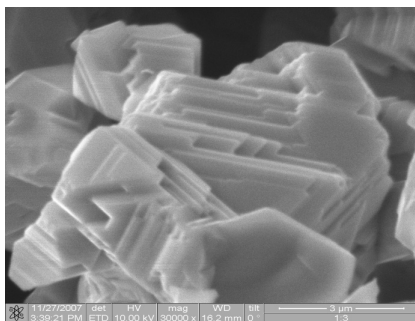
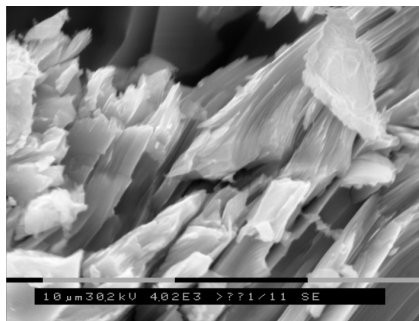
50 мол. % Cu_2S . На графике «состав — микротвердость» имеется явно выраженный экстремум, приходящийся на состав 50 мол. % Cu_2S . В соответствии с учением Н. С. Курнакова, наличие сингулярных точек на зависимостях «состав — свойство» свидетельствует о различном механизме образования твердых растворов слева и справа от данного состава и позволяет считать соединение CuScS_2 дальтони́дом с двухсторонней областью гомогенности (рис. 4.15).

Соединение CuScS_2 разлагается инконгруэнтно. Пик теплового эффекта разложения проявляется при усредненной температуре 1365°C . При построении треугольника Таммана определена теплота плавления CuScS_2 (1). Из положения на фазовой диаграмме горизонтальной линии разложения соединения составлено балансное уравнение фазового превращения:



Подсистема $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuScS}_2$ относится к перитектическому типу с ограниченной растворимостью на основе Cu_2S . Протяженность твердого раствора на основе Cu_2S достигает при 800°C 1 мол. % Sc_2S_3 .

В результате замещения части атомов скандия атомами меди образуется фаза со структурой деформированной шпинели состава CuSc_3S_5 . Структура соединения определена в рамках программы Inorganic Crystal Structure Database, 2002. Полученная дифрактограмма CuSc_3S_5 по природе близка дифрактограмме соединения $\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{2.1}\text{S}_4$ с искаженной структурой шпинели. Методом сравнения положения основных рефлексов и их интенсивностей установлено, что соединение CuSc_3S_5 имеет СТ MgAl_2O_4 и идентифицировано в кубической сингонии пр.гр. $Fd3m$, рассчитанный параметр э.я. принят равным $a = 1.0481$ нм. Усредненное значение микротвердости $H(\text{CuSc}_3\text{S}_5) = 3500$ МПа.



CuScS₂ увеличенный в 3800 раз

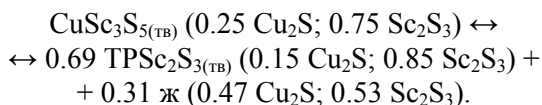
CuSc₃S₅ увеличенный в 12000 раз

Рис. 4.16. Топография поверхности образцов соединений, отожженных при 800 °С

Изученная топография поверхности образца состава 25 мол. % Cu₂S на растровом электронном микроскопе показала, что конгломераты кристаллов образованы из глобул с поперечным сечением 5 мкм (рис. 4.16). Микроструктура поверхности образца позволяет выявить большую степень компактности и высокую степень связи между гранулами.

Для соединения состава CuSc₃S₅ построена карта распределения элементов по образцу в выбранных участках (рис. 4.17), на которой отсутствуют области скопления каких-либо элементов, что подтверждает получение нового сложного сульфида, позволяет сделать заключение о методе получения гомогенного образца заданного состава.

Соединение CuSc₃S₅ плавится по перитектической реакции при температуре 1565 °С:



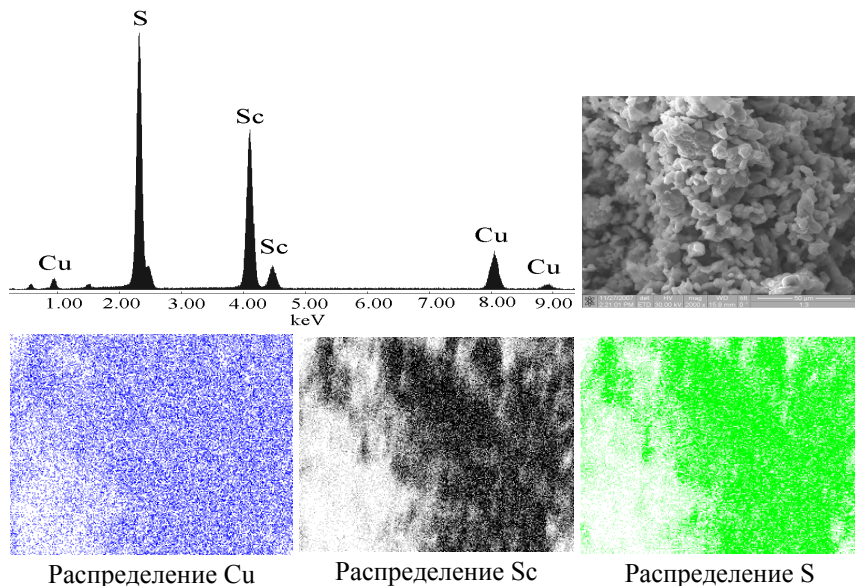


Рис. 4.17. Спектр и распределение элементов в образце соединения CuSc_3S_5

На основе полутормного сульфида скандия зафиксирована протяженная область гомогенности, достигающая при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 14 мол. % Cu_2S . В результате замещения меньшего по радиусу иона скандия $r(\text{Sc}^{3+}) = 0.730\text{ нм}$ на больший ион меди $r(\text{Cu}^{+}) = 0.920\text{ нм}$ в области твердого раствора происходит увеличение значений параметров э.я.: для Sc_2S_3 $a = 1.039$, $b = 0.736$, $c = 2.203\text{ нм}$; а для Sc_2S_3 , находящегося в равновесии с фазой типа шпинели $a = 1.045$, $b = 0.744$, $c = 2.207\text{ нм}$. Также в области гомогенности происходит изменение значений микротвердости от $H(\text{Sc}_2\text{S}_3) = 4900\text{ МПа}$ до $H(\text{Sc}_2\text{S}_3) = 4500\text{ МПа}$ (рис. 4.13).

На основе CuSc_3S_5 , по данным МСА и РФА, не зафиксировано образование твердого раствора. Все образцы в области 20-30 мол. % Cu_2S двухфазны. На изотерме «состав — свойство» отсутствует точка экстремума.

Изучение отожженных при 230, 500 и 800 °С образцов состава 75 мол. % Cu_2S , на котором, по данным авторов [9, 10], образуется соединение Cu_3ScS_3 , не подтвердило образование данной фазы. На дифрактограммах присутствуют рефлексы твердого Cu_2S и соединения CuScS_2 , на микроструктуре образца видны первично выпавшие зерна CuScS_2 и эвтектика фаз Cu_2S и CuScS_2 .

4.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ Sc_2S_3 – СУЛЬФИД 3d-ЭЛЕМЕНТОВ (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+)

По уравнению Шредера–Ле-Шателье (4.1) рассчитаны положения эвтектической точки и линий ликвидуса одним из расчетных данных теплоты плавления полуторного сульфида скандия (гл. 3) и литературных значений для сульфидов 3d-элементов:

$$\ln x_T = \frac{\Delta H_{\text{пл}} (T - T_{\text{пл}})}{RTT_{\text{пл}}}, \quad (4.1)$$

где R — газовая постоянная; $\Delta H_{\text{пл}}$ принимается постоянной в интервале $T_{\text{пл}} - T$.

Построив по уравнению Шредера кривые температурной зависимости растворимости для твердой фазы каждого из компонентов двойной системы, можно найти эвтектическую точку и получить диаграмму растворимости.

Недостатком использования уравнения Шредера–Ле-Шателье является то, что оно выведено исходя из допущения, что теплота растворения равна теплоте плавления компонента и не зависит от температуры, поэтому применение данного метода возможно лишь в системах, которые близки к идеальным.

В экспериментально построенных системах Sc_2S_3 – сульфид 3d-элементов (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+) проведен термодинамический анализ фазовых превращений на основе данных термического анализа в приближении регулярных растворов (Гильдебранд) по уравнению Ван Лаара (гл. 3).

4.2.1. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$

По уравнению Шредера–Ле-Шателье, значения теплот плавления исходных сульфидов $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Sc}_2\text{S}_3) = 65.33$ кДж/моль, полученные из расчетов фазовых диаграмм систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$, и $\Delta H_{\text{пл}}(\text{MnS}) = 25$ кДж/моль [12], рассчитаны, предполагается вид фазовой диаграммы системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$, который относится к эвтектическому типу (табл. 4.2). Пересечение линий ликвидуса с эвтектической горизонталью происходит на составе 76 мол. % MnS, который близок к экспериментально определенному (68 мол. % MnS). Не совпадение координат эвтектик обусловлено наличием областей гомогенности на основе исходных сульфидов, что не учитывается в уравнении Шредера. При подстановке координат эвтектики в уравнение (1) получаем вычисленную теплоту плавления MnS, равную 24.6 кДж/моль, литературное значение 25 кДж/моль.

Таблица 4.2

**Рассчитанные по уравнению Шредера–Ле-Шателье
термодинамические величины и мольные доли**

Область Sc_2S_3 — эвтектика			Область эвтектика — MnS		
$T(X^L)$	$\ln X^L$	X^L	$T(X^L)$	$\ln X^L$	X^L
2100	-0.34018	0.7116	1800	-0.07109	0.9314
1900	-0.73408	0.4799	1700	-0.16935	0.8442
1700	-1.22066	0.2950	1600	-0.2799	0.7559
1500	-1.83699	0.1593	1500	-0.4052	0.6668
1400	-2.21119	0.1096	1400	-0.54838	0.5779

По уравнению Ван Лаара вычислены теплоты плавления для исходных сульфидов: $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Sc}_2\text{S}_3) = 40$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{пл}}(\text{MnS}) = 28$ кДж/моль. Вычисленная теплота плавления для сульфида марганца, с учетом ориентировочной погрешности до 50 %, согласуется с литературными данными $\Delta H_{\text{пл}}(\text{MnS}) = 26.1 \pm 0.2$ кДж/моль [12]. Значения теплоты плавления для полуторного сульфида скандия несколько занижены. Отрицательное отклонение от идеальности свидетельствует о склонности к фазообразованию (табл. 4.3).

В системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ расплав характеризуется отрицательным отклонением от идеальности. В эвтектике избыточная интегральная свободная энергия Гиббса $\bar{G}^E = -0.4$ кДж/моль, а энергия взаимосообмена $A_G = -1.6$ кДж/моль. Температурная зависимость \bar{G}^E (MnS) описывается линейной моделью $\bar{G}^E = \bar{H}^E - T\bar{S}^E$ с параметрами $\bar{H}^E = -3.8$ кДж/моль·К и $\bar{S}^E = -2$ Дж/моль·К (коэффициент корреляции $r = 0.46$).

Таблица 4.3

**Избыточные парциальные свободные энергии Гиббса
компонентов расплава в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$**

Область Sc_2S_3 — эвтектика				Область MnS — эвтектика			
T, K	$X^L (\text{Sc}_2\text{S}_3)$	$X^S (\text{Sc}_2\text{S}_3)$	$\bar{G}^E (\text{Sc}_2\text{S}_3),$ кДж/моль	T, K	$X^L (\text{MnS})$	$X^S (\text{MnS})$	$\bar{G}^E (\text{MnS}),$ кДж/моль
2085	0.75	0.96	0.36	1850	0.96	0.99	0.13
1970	0.65	0.94	0.18	1820	0.90	0.99	0.60
1840	0.55	0.92	-0.28	1750	0.85	0.98	0.22
1770	0.50	0.91	-0.54	1720	0.80	0.97	0.55
1725	0.45	0.90	-0.25	1650	0.75	0.95	0.13
1617	0.35	0.87	0.16	1600	0.70	0.94	0.08
1560 (эвт)	0.32	0.85	0.10	1560 (эвт)	0.68	0.93	-0.55

Термодинамическая оценка отклонения от идеального поведения компонентов в расплаве, вычисленная по уравнению (2), свидетельствует об отрицательном отклонении от идеальности, особенно заметном в районе $\text{Sc}_2\text{S}_3:\text{MnS} = 1:1$. Экспериментально установлено, что в температурном интервале от 300 до 1090 К образуется соединение состава MnSc_2S_4 .

4.2.2. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$

Теплоты плавления, вычисленные для системы из уравнения Ван Лаара, составляют $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Sc}_2\text{S}_3) = 45$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{пл}}(\text{NiS}) = 2.9$ кДж/моль и хорошо сопоставимы с теплотами плавления, согласно литературным данным, для сульфида никеля ($\Delta H_{\text{пл}}(\text{NiS}) = 2.6$ кДж/моль) [12], и сульфида скандия, рассчитанным для систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$.

В системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ расплав характеризуется отрицательным отклонением от идеальности (табл. 4.4). В эвтектике избыточная интегральная свободная энергия Гиббса $G^E = -4.2$ кДж/моль, а энергия взаимобмена $A_G = -89.0$ кДж/моль. Температурная зависимость \overline{G}^E (NiS) хорошо описывается линейной моделью $\overline{G}^E = \overline{H}^E - T\overline{S}^E$ с параметрами $\overline{H}^E = -34$ кДж/моль·К и $\overline{S}^E = -27$ Дж/моль·К (коэффициент корреляции $r > 0.99$).

Таблица 4.4

**Избыточные парциальные свободные энергии Гиббса
компонентов расплава в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$**

Область Sc_2S_3 — эвтектика				Область NiS — эвтектика			
T, K	$X^L (\text{Sc}_2\text{S}_3)$	$X^S (\text{Sc}_2\text{S}_3)$	$\overline{G}^E (\text{Sc}_2\text{S}_3),$ кДж/моль	T, K	$X^L (\text{NiS})$	$X^S (\text{NiS})$	$\overline{G}^E (\text{NiS}),$ кДж/моль
2070	0.70	0.95	1.00				
2015	0.65	0.94	0.91				
1980	0.60	0.93	1.36				
1820	0.50	0.90	-0.58				
1480	0.25	0.81	-1.43				
1310	0.15	0.76	-0.35				
1200	0.10	0.72	-0.32				
1140	0.07	0.69	0.62	1170	0.97	0.99	-2.66
1120	0.06	0.68	1.19	1130	0.96	0.99	-3.75
1100 (эвт)	0.05	0.67	1.95	1100 (эвт)	0.95	0.99	-4.55

Отрицательное отклонение расплава от идеальности в районе 50-90 мол. % NiS указывает на возможность образования промежуточной фазы. Однако изучение наиболее характерных для фазообразования составов 1: 1 и 3: 1 (NiSc_2S_4 и $\text{Sc}_6\text{NiS}_{10}$) при различных температурах отжига, не подтвердили образование новых соединений.

4.2.3. Термодинамический анализ системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$

В системе $\text{CuScS}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$ расплав характеризуется заметным отрицательным отклонением от идеальности, наиболее существенным в области 75-90 мол. % Cu_2S по оси составов $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ (50-20 мол. % CuScS_2 в системе $\text{CuScS}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$). В эвтектике избыточная интегральная энергия Гиббса $\bar{G}^E = -1.0$ кДж/моль, энергия взаимообмена $A_G = -15.3$ кДж/моль. Температурная зависимость \bar{G}^E (Cu_2S) хорошо описывается линейной моделью $\bar{G}^E = \bar{H}^E - T\bar{S}^E$ с параметрами $\bar{H}^E = -2.8$ кДж/моль и $\bar{S}^E = -2$ Дж/(моль · К), коэффициент корреляции $r = 0.85$. Резкое снижение \bar{G}^E (CuScS_2) в районе 75-85 мол. % Cu_2S по оси составов $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ (свыше -4.3 кДж/моль), свидетельствует о возможности образования в расплаве ассоциаций со стехиометрическим составом Sc_2S_3 : $\text{Cu}_2\text{S} = 1: 3$. Образование фазы состава Cu_3LnS_3 отмечено для систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$) [13]. Следует отметить, что в системах с участием лантаноидов от Sm до Er в интервале составов 60-85 мол. % Cu_2S (по оси составов $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$) образуется область гомогенности фазы C_0 . Экспериментальные исследования составов в данной области при различных температурах отжига не подтвердили фазообразование (табл. 4.5).

Теплота плавления, вычисленная из подсистемы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{CuScS}_2$, составляет $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Sc}_2\text{S}_3) = 36$ кДж/моль, что значительно ниже теплоты плавления сульфида скандия, вычисленной и усредненной из систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\Delta H_{\text{пл}} = 65$ кДж/моль).

В подсистеме $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{CuScS}_2$ расплав характеризуется незначительным положительным отклонением от идеальности, за исключением состава 25 мол. % Cu_2S (по оси составов $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$) $\bar{G}^E(\text{Sc}_2\text{S}_3) = -3.1$ кДж/моль, что соответствует фазообразованию (табл. 4.6).

Таблица 4.5

**Избыточные парциальные свободные энергии Гиббса
компонентов расплава в системе $\text{CuScS}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$**

Область Sc_2S_3 — эвтектика				Область Cu_2S — эвтектика			
T, K	X^L (CuScS_2)	X^S (CuScS_2)	\overline{G}^E (CuScS_2), кДж/моль	T, K	X^L (Cu_2S)	X^S (Cu_2S)	\overline{G}^E (Cu_2S), кДж/моль
1720	0.90	0.97	-1.02				
1720	0.86	0.97	-0.37				
1700	0.80	0.95	-1.02				
1690	0.74	0.95	-0.75				
1675	0.70	0.93	-1.24				
1660	0.60	0.92	-0.36				
1600	0.50	0.88	-3.05				
1566	0.40	0.85	-3.04				
1510	0.30	0.82	-4.28	1410	0.98	1.00	0.01
1470	0.20	0.79	-2.87	1400	0.96	0.99	0.01
1400	0.10	0.75	-1.16	1390	0.94	0.98	-0.02
1385	0.07	0.74	1.50	1385	0.93	0.98	-0.04

Таблица 4.6

**Избыточные парциальные свободные энергии Гиббса
компонентов расплава в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{CuScS}_2$**

T, K	X^L (Sc_2S_3)	X^S (Sc_2S_3)	\overline{G}^E (Sc_2S_3), кДж/моль
2080	0.74	0.91	0.05
2050	0.70	0.90	0.22
2000	0.66	0.88	-0.08
1970	0.60	0.86	0.69
1680	0.50	0.81	-3.07
1755	0.40	0.75	0.53

4.3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Sc_2S_3 – СУЛЬФИДЫ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

Близость ионных радиусов скандия ($r\text{Sc}^{3+} = 0.0748$ нм) и 3d-элементов ($r\text{V}^{4+} = 0.0720$ – $r\text{Cu}^{1+} = 0.0910$ нм) [3] приводит к образованию областей твердых растворов на основе сульфидов 3d-элементов (7 мол. % Sc_2S_3 (Ti), 4 мол. % Sc_2S_3 (Cr), 7 мол. % Sc_2S_3 (Mn), 1 мол. % Sc_2S_3 (Ni), 1 мол. % Sc_2S_3 (Cu)) и сульфида скандия (12 мол. % TiS_2 , 20 мол. % Cr_2S_3 , 15 мол. % MnS , 32 мол. % NiS , 14 мол. % Cu_2S), а также к образованию сложных сульфидов с высоко симметричной структурой: кубическая сингония MnSc_2S_4 , CuSc_3S_5 ; гексагональная — CuScS_2 . Наличие протяженных областей растворов гомогенностей на основе сульфида скандия обусловлено наличием катионных вакансий в соединении (1/3 позиция). По отклонению избыточных парциальных энергий Гиббса компонентов в расплаве от идеальности спрогнозирована возможность фазообразования в конденсированном состоянии. Отрицательное отклонение от идеальности, особенно заметное в районе Sc_2S_3 : $\text{MnS} = 1:1$, соответствует образованию соединения MnSc_2S_4 , разлагающемуся по твердофазной реакции при 820°C .

Термодинамико-топологический анализ систем Sc_2S_3 – Me_2S_x позволил установить согласованность в закономерностях изменения фазовых равновесий, полученных экспериментально, и вычисленных методами термодинамического анализа по уравнениям Ван Лаара. В построенных впервые фазовых диаграммах систем Sc_2S_3 – Me_2S_x ($\text{Me}^{X+} = \text{Cr}^{3+}$, Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+) не выявлено общих закономерностей. Каждая система характеризуется своим типом фазовых равновесий:

Фазовые равновесия в системе Sc_2S_3 – TiS_2 изучены при температуре 900°C и характеризуются отсутствием промежуточного фазообразования. При данной температуре зафиксированы незначительные области растворимости в исходных соединениях (12 мол. % TiS_2 в Sc_2S_3 и 7 мол. % Sc_2S_3 в TiS_2).

Фазовая диаграмма системы Sc_2S_3 – Cr_2S_3 относится к системам дистектического типа с образованием соединения состава

$\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$, кристаллизующегося в гексагональной сингонии и плавящегося конгруэнтно. На основе исходных фаз и фазы $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$ зафиксировано образование ограниченных областей растворимости.

Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ относится к системам эвтектического типа с образованием соединения MnSc_2S_4 разлагающегося по твердофазной реакции ниже температуры плавления эвтектики. Соединение MnSc_2S_4 кристаллизуется в кубической сингонии пр.гр. $Fd3m$. На основе исходных сульфидов зафиксированы ограниченные области твердых растворов, имеющие температурную зависимость по составу.

Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ относится к системам эвтектического типа с образованием обширной области гомогенности на основе Sc_2S_3 . В системах не обнаружен сложный сульфид составов NiSc_2S_4 .

Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ характеризуется образованием двух сложных сульфидов составов CuScS_2 и CuSc_3S_5 плавящихся с разложением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романова, О. Б. Исследование магнитосопротивления в сульфидах марганца: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Красноярск, 2003. 19 с.
2. Андреев, О. В. Научные материалы технологии в неорганической химии / О. В. Андреев, Н. В. Сикерина, И. А. Разумкова // Вестник ТюмГУ. 2005. № 3. С. 121-131.
3. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. 1976. A 32. P. 751.
4. Дж. Эмсли. Элементы. Справочник: пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
5. Husain M. Electronegativity scale from X-ray photoelectron spectroscopic data / M. Husain, A. Batra, K. S. Srivastava // Polyhedron. 1989. V. 8. № 9. P.1233-1237.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. Т. 2 / под общ. ред. Н. П. Лекишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
7. Рустамов, П. Г. Хальколантанаты редких элементов / П. Г. Рустамов, О. М. Алиев, А. В. Эйнуллаев, И. П. Алиев. М.: Наука, 1989. 284 с.

8. Разумкова, И. А. Взаимная растворимость Sc_2S_3 и Cr_2S_3 / И. А. Разумкова, А. А. Кириченко // Тезис докл. 7-го семинара СО РАН — УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2-5 февраля 2010 г.). Новосибирск, 2010. С. 87.
9. Алиев, О. М. Исследование взаимодействия в системе $\text{Ln}_2\text{X}_3 - \text{Cu}_2\text{X}$ (A-Cu, Ln-PЗЭ, X-S, Se, Te) // Исследование в области неорганической и физической химии. 1981. № 12. С. 80-89.
10. Dismukes J.P., Smith R.T. Physical properties and crystal structure of a new semiconducting I-III-VI₂ Compound, CuScS_2 // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. № 5. P. 913-922.
11. Алиев, У. М. Рентгенографические и физические исследования полупроводниковых соединений типа Cu_3ScX_3 (X = S, Se) / У. М. Алиев, А. Б. Агаев // Хим. наук. Баку.: ИНФХ АН Азерб. ССР. 1971. 20 с.
12. Горбачев, В. В. Полупроводниковые соединения A_2B . М.: Металлургия, 1980. 132 с.
13. Андреев, О. В. Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием s-(Mg, Ca, Sr, Ba), d-(Fe, Cu, Ag, Y), f-(La-Lu) элементов: дис. ... д-ра хим. наук. Тюмень, 1999. 430 с.

Глава 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$

В ряду экспериментально изученных систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) по количеству образующихся сложных сульфидов и характеру их плавления выделено 4 основных типа фазовых диаграмм.

I тип. Системы $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) с образованием инконгруэнтно плавящихся соединений $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ и MnCe_2S_4 .

II тип. Системы $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) эвтектического типа с образованием ограниченных областей твердых растворов на основе исходных компонентов.

Система $\text{MnS} - \text{Tb}_2\text{S}_3$ промежуточного типа с образованием сложного сульфида MnTb_4S_7 , разлагающегося по твердофазной реакции.

III тип. Системы $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) с образованием двух сложных сульфидов MnLn_2S_4 и MnLn_4S_7 .

IV тип. Система $\text{MnS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$ с образованием одного конгруэнтно плавящегося соединения MnLu_2S_4 .

5.1. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$)

Лантан является первым элементом ряда лантаноидов. Однако, согласно электронному строению $_{57}\text{La} [\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$ его относят к *d*-элементам подгруппы скандия. В целом химию лантана рассматривают совместно с рядом *4f*-элементов, поскольку проявляется типичная степень окисления +3 и близость ионных радиусов с последующим элементом церием.

Церий первый элемент ряда лантаноидов, у которого на 4-м энергетическом уровне появляются *f*-электроны $_{58}\text{Ce} [\text{Xe}] 4f^2 5d^0 6s^2$. Валентные энергетические подуровни атома церия могут быть представлены и как $4f^1 5d^1 6s^2$. Для атома церия характерной

степенью окисления является +4, что, безусловно, влияет на химию данного металла. Но вместе с тем, близость ионных радиусов дает основания для сопоставления поведения лантана и церия в гетерогенных превращениях.

В работах французских исследователей 1960 — нач. 1970-х гг. считается маловероятным образование соединений MnLn_2S_4 с участием лантана и церия, но в то же время указывается на возможное существование фазы MnLa_2S_4 неизвестной структуры. На основе высокотемпературных модификациях полуторного сульфида лантана и церия образуются твердые растворы типа Th_3P_4 , но их протяженность невелика. На основе MnS образуется твердый раствор типа NaCl , но величины растворимости не изучались.

Рентгенометрические данные по соединениям MnLn_4S_7 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) гексагональной сингонии приведены в картотеке PDF. Также имеются рентгенометрические характеристики для соединения $\text{La}_{32.66}\text{Mn}_{11}\text{S}_{60}$ ($\text{La}_6\text{Mn}_2\text{S}_{11}$) образующегося в моноклинной сингонии.

Для экспериментального изучения фазовых равновесий в системе $\text{MnS} - \text{La}_2\text{S}_3$ и построения фазовой диаграммы было синтезировано 17 образцов различных составов, всего методами физико-химического анализа изучено около 30 проб образцов.

Фазовая диаграмма системы $\text{MnS} - \text{La}_2\text{S}_3$ (рис. 5.1) относится к типу диаграмм с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ ($2\text{MnS} \cdot 3\text{La}_2\text{S}_3$) на составе 60 мол. % La_2S_3 — 40 мол. % MnS , которое кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр.гр. *Bm*, $a = 1.67$ нм, $b = 1.07$ нм, $c = 1.41$ нм, $\beta = 101.5^\circ$), что согласуется с литературными данными. Микротвердость кристаллов соединения равна 3800 МПа (при массе нагрузки на индентор 40 г.) и измерена для образцов составов 50-66.6(6) мол. % La_2S_3 по методу Виккерса (рис. 5.1).

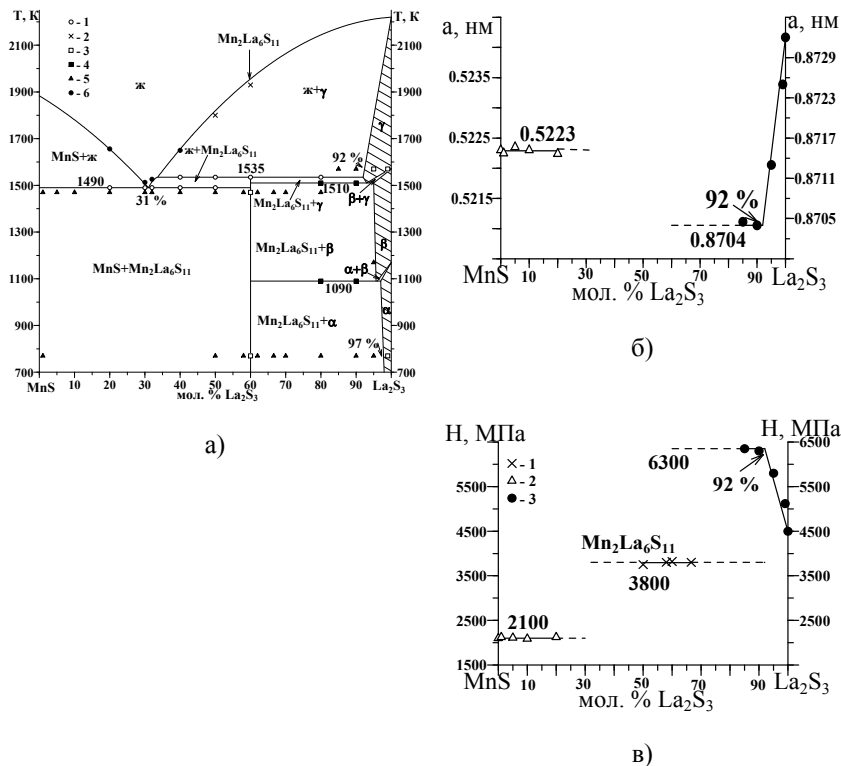


Рис. 5.1. Фазовая диаграмма системы MnS – La₂S₃ (а)

Условные обозначения: данные ДСК 1 — тепловой эффект, соответствующий невариантному фазовому равновесию (плавление эвтектики, сложного сульфида), 6 — завершение плавления первичных кристаллов, 4 — эвтектоидное взаимодействие; данные ВПТА 2 — полное расплавление пробы; состояние образцов по данным МСА и РФА: 3 — гомогенный образец, 5 — двухфазный образец. Зависимость «состав — параметр элементарной кубической ячейки» (б); зависимость «состав — микротвердость» (в) для образцов системы MnS – La₂S₃, отожженных при 1470 К (2) и 1570 К (3). Параметр э.я. фаз: $a(\text{MnS}) = 0.5223 \text{ нм}$, $a(\gamma\text{-La}_2\text{S}_3) = 0.8732 \text{ нм}$; значения микротвердости фаз: $H(\text{MnS}) = 2100 \text{ МПа}$, $H(\gamma\text{-La}_2\text{S}_3) = 4500 \text{ МПа}$ ($P = 0.04 \text{ кг}$), $H(\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}) = 3800 \text{ МПа}$ (1, отжиг 770 К)

Твердых растворов на основе фазы $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ не обнаружено. В образце, содержащем 60 мол. % La_2S_3 , охлажденном из расплава, присутствуют 3 фазы: первичные темно-коричневые зерна $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$, светло-коричневые зерна $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$, образовавшиеся по периметру первичных зерен, эвтектика между MnS и $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ (рис. 5.2).

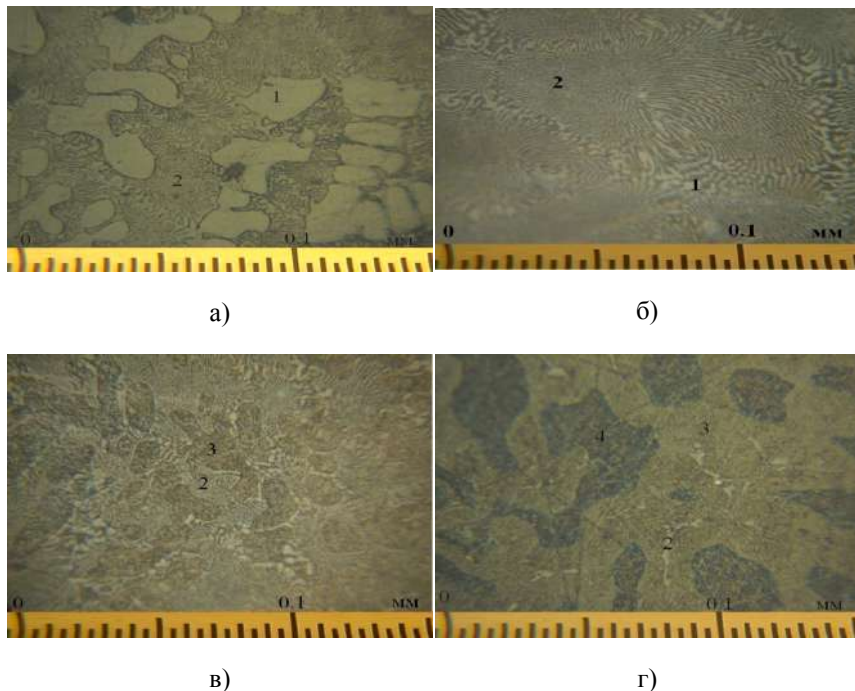


Рис. 5.2. Фотографии микроструктуры образцов системы $\text{MnS} - \text{La}_2\text{S}_3$, травление $\text{HCl } 1:300$.

а — 20 мол. % La_2S_3 . Образец из расплава; б — 30 мол. % La_2S_3 . Образец из расплава; в — 40 мол. % La_2S_3 . Отжиг 1470 К; г — 60 мол. % La_2S_3 .

Присутствуют фазы: 1 — первичные кристаллы MnS ; 2 — эвтектика между фазами MnS и $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$; 3 — первичные кристаллы $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$; 4 — первичные кристаллы $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$

На дифрактограмме данного образца идентифицированы рефлексы фазы с кубической структурой типа Th_3P_4 ($\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$), сложного сульфида $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ и слабые рефлексы фазы MnS . Микроструктура образца соединения $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$, охлажденного из расплава и затем отожженного при 1470 К, образована зернами 50-150 мкм светло серого цвета, которые приобретают коричневые оттенки при травлении HCl (разбавление $1\text{HCl}:200\text{H}_2\text{O}$). На дифрактограмме того же образца, длительно отожженного при 770 К, имеются рефлексы только $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ моноклинной структуры (табл. 5.1).

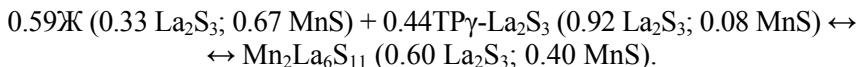
Таблица 5.1

Дифрактометрические данные для фазы $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$
Моноклинная сингония, пр. гр. B/m (8),
 $a = 1.674$ нм, $b = 1.068$ нм, $c = 1.409$ нм, $\beta = 101.50^\circ$

$2\theta_{\text{экс}}$	$\Delta 2\theta$ ($2\theta_{\text{экс}} - 2\theta_{\text{теор}}$)	$d_{\text{экс}}$	Δd ($d_{\text{экс}} - d_{\text{теор}}$)	$I_{\text{отн}}, \%$	hkl
21.8327	-0.0133	4.0676	0.0026	10.1	1 1 3
24.4733	-0.0057	3.6344	0.0010	24.6	-4 2 0
25.0636	-0.0184	3.5501	0.0028	100	-1 2 3
25.2785	-0.0005	3.5204	0.0002	23.4	2 2 2
27.5960	-0.0070	3.2298	0.0010	11.1	-4 2 2
33.0310	-0.0110	2.7097	0.0010	82.6	-3 3 3
33.7475	0.0765	2.6538	-0.0057	8.5	-5 3 1
35.4691	-0.0139	2.5288	0.0010	18.1	-4 2 4
35.8950	-0.0160	2.4998	0.0012	59.3	4 1 4
35.9950	-0.0670	2.4931	0.0046	49.1	-3 1 5
38.3070	-0.0150	2.3478	0.0010	51.1	3 3 3
43.4476	-0.0094	2.0811	0.0005	23.1	-7 2 3
46.0276	0.0196	1.9703	-0.0007	7.1	-4 2 6
46.4889	0.0259	1.9518	-0.0010	14.7	1 1 7
48.2008	-0.0222	1.8864	0.0009	46.3	6 3 2
50.1742	0.0142	1.8168	-0.0004	8.3	-7 1 5
50.9420	-0.0060	1.7912	0.0003	12	-8 1 4
51.5080	0.0290	1.7728	-0.0008	3.4	6 0 6
53.2413	0.0223	1.7191	-0.0006	9.4	7 1 5
53.6615	0.0075	1.7066	-0.0002	11.7	-4 4 6
55.3140	0.0840	1.6595	-0.0022	1.3	-6 5 4
56.9430	-0.0240	1.6158	0.0007	13.7	5 5 1

Микроструктура образца состава 60 мол. % La_2S_3 , кристаллизованного из расплава, указывает на термическую нестабильность сложного сульфида и его распад при высоких температурах. Инконгруэнтный характер плавления сложного сульфида подтверждается и микроструктурным анализом образцов составов 40, 50, 58, 66.6(6), 70, 80 мол. % La_2S_3 , охлажденных из расплава: при кристаллизации из расплава в первую очередь выпадают кристаллы твердого раствора $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ (наиболее тугоплавкая фаза), при дальнейшем понижении температуры, за счет частичного растворения γ -фазы в избытке солевого расплава, образуются кристаллы соединения $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$, которые на фотографиях микроструктуры видны по краям первичных зерен, в последнюю очередь из расплава кристаллизуются эвтектические кристаллы, имеющие наиболее низкую температуру кристаллизации (рис. 5.2).

Температура инконгруэнтного разложения сложного сульфида $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, составляет 1535 К. Эффект плавления соединения $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ в образцах, содержащих 40-90 мол. % La_2S_3 , проявляется при постоянной температуре 1535 К. Из пяти параллельных отжигов образцов состава 60 мол. % La_2S_3 в четырех образцах оставались следовые количества эвтектических кристаллов, что фиксировалось на термических зависимостях. Методом ДСК зафиксировано плавление эвтектических кристаллов фаз MnS и $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$, а затем кристаллов фазы $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ (рис. 5.3). На основании построенной фазовой диаграммы составлено балансное уравнение инконгруэнтного плавления сложного сульфида $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$:



На основе моносульфида марганца образование твердого раствора не обнаружено. Образец, содержащий 99 мол. % MnS и отожженный при 1470 и 770 К, по данным микроструктурного анализа, является двухфазным. Параметр элементарной кубической ячейки MnS и значение микротвердости фазы (усредненные значения приняты равными $a = 0.5223$ нм, $H = 2100$ МПа) в двухфазных образцах не изменяются в пределах погрешности анализов (усредненные значения приняты равными $a = 0.5223$ нм, $H = 2100$ МПа) (рис. 5.1).

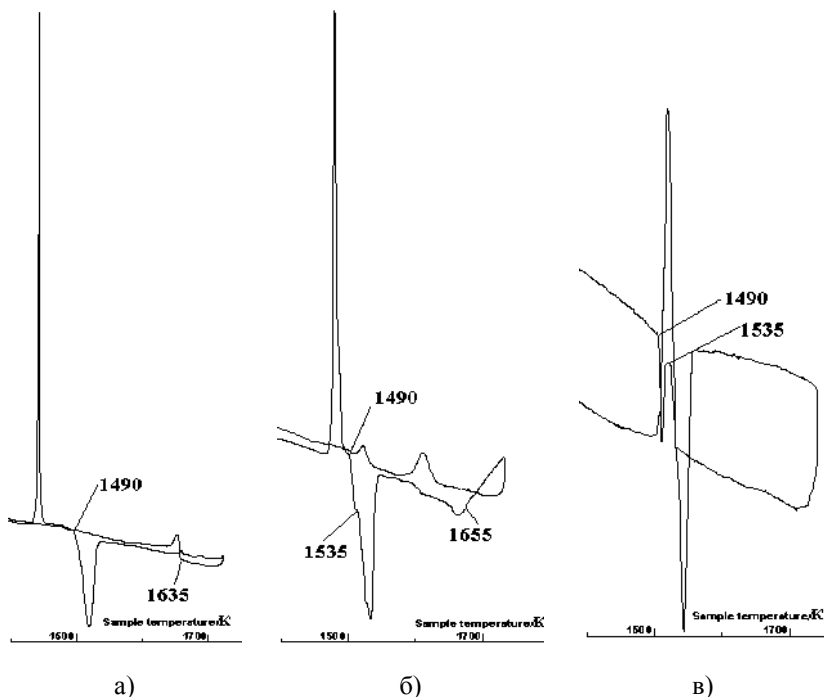


Рис. 5.3. Дифференциальные термические зависимости образцов системы $\text{MnS} - \text{La}_2\text{S}_3$, отожженных при 1470 К:

а — 20 мол. % La_2S_3 ; б — 40 мол. % La_2S_3 ; в — 60 мол. % La_2S_3 .

Эффекты ДСК: 1490 К — плавление эвтектики; 1635 К — первичных кристаллов MnS ; 1535 К — фазы $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$; 1655 К — первичных кристаллов ТР $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$

На основе трех полиморфных модификаций полуторного сульфида лантана образуются области гомогенности. Протяженность твердого раствора на основе высокотемпературной модификации $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ при 1570 К равна 92-100 мол. % La_2S_3 . Параметр элементарной ячейки уменьшается от $a = 0.8732$ нм ($\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$) до 0.8704 нм; микротвердость изменяется от 4500 до 6300 МПа (рис. 5.1). Твердый раствор на основе низкотемпературной α -модификации при 770 К составляет 97-100 мол. % La_2S_3 , параметры ромбиче-

ской ячейки $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ незначительно уменьшаются: a — от 0.758 до 0.755 нм, b — от 1.586 до 1.584 нм, c — от 0.414 до 0.413 нм.

Температура эвтектоидных реакций в области твердого раствора на основе La_2S_3 зафиксирована методом дифференциальной сканирующей калориметрией (табл. 5.3).

Между фазами MnS и $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ образуется мелкозернистая эвтектика с размерами кристаллов 1-3(5) мкм. Тепловой эффект плавления эвтектики проявляется при 1490 К (рис. 5.2). Состав эвтектики принят равным 31 мол. % La_2S_3 при согласовании методов термического и микроструктурного анализов, а также построением треугольника Таммана. Размер первичных зерен фаз для MnS составляет 20-90 мкм, для $\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ 20-50 мкм. Линии ликвидуса в высокотемпературной части диаграммы (> 1700 К) построены по данным ВПТА, в низкотемпературной части — по данным ДСК и аппроксимированы полиномами второй степени.

Фазовые равновесия, устанавливающиеся в системе $\text{MnS} - \text{Ce}_2\text{S}_3$ подобны таковым с участием лантана. В системе происходит сложное взаимодействие, приводящее к образованию между двумя исходными компонентами MnS и Ce_2S_3 промежуточной тройной фазы. Структурная стабильность промежуточной фазы максимальна на составе 50 мол. % Ce_2S_3 — 50 мол. % MnS и ей можно приписать химическую формулу MnCe_2S_4 . Термическая устойчивость фазы существенно зависит от температуры и продолжительности отжига проб образцов. Участок диаграммы с содержанием более 50 мол. % Ce_2S_3 изучен в 4-5 параллельных опытах. Образцы для изучения были получены кристаллизацией из расплава и при спекании шихты исходных компонентов заданных составов. В таблице 5.2 приведены данные по условиям получения, отжига и фазовому составу, образцов содержащих 50-95 мол. % Ce_2S_3 .

По данным рентгенофазового анализа, рефлексy тройной фазы обнаруживаются во всех образцах, кристаллизованных из расплава, содержащих 40-80 мол. % Ce_2S_3 с разной интегральной интенсивностью (табл. 5.2). Наиболее интенсивные рефлексy тройной фазы наблюдаются в образце, содержащем 50 мол. % Ce_2S_3 . Для выявления границ зерен фаз близких по цветам, применяли травление по-

верхности образца раствором соляной кислоты в соотношениях 1 HCl: 50 H₂O, 1 HCl: 100 H₂O, 1 HCl: 150 H₂O, 1 HCl: 200 H₂O.

Таблица 5.2

Условия получения и фазовый состав образцов в системе MnS – Ce₂S₃

<i>Состав образца, мол. % Ce₂S₃</i>	<i>Температура получения образца</i>	<i>Время синтеза/отжига</i>	<i>Фазовый состав по данным РФА*</i>	<i>Микро-структура образца</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
50	Более 1800 К (кристаллизован из расплава)	2 цикла по 2 мин	γ-Ce ₂ S ₃ , MnCe ₂ S ₄ , MnS (рис. 5.4 а)	Рис. 5.5 б
	1470 К	1 ч, 0.5 ч	γ-Ce ₂ S ₃ , MnS (рис. 5.4 б)	Рис. 5.5 в
	1170 К	1400 ч	MnCe ₂ S ₄ (рис. 5.4 в)	Гомогенен на 95-97 %
	1170 К	4000 ч	α-Ce ₂ S ₃ , MnCe ₂ S ₄ (менее 3-5 %)	Гомогенен на 92-95 %
	1270 К	Спекание шихты в течение 160 ч	MnCe ₂ S ₄ (рентгенограмма идентична рис. 5.4 в)	
60	Более 1850 К (кристаллизован из расплава)	2 цикла по 2 мин	γ-Ce ₂ S ₃ , MnCe ₂ S ₄ (~20-25 %)	Рис. 5.5 г
	1470 К	0.5 ч	γ-Ce ₂ S ₃ , MnCe ₂ S ₄ (~6 %)	Количество кристаллов фазы MnCe ₂ S ₄ заметно уменьшилось
	1170 К	1400 ч	α-Ce ₂ S ₃ , MnCe ₂ S ₄ (менее 3-5 %)	Гомогенен на 90-92 %
66.6(6)	Более 1900 К (кристаллизован из расплава)	2 цикла по 2 мин	γ-Ce ₂ S ₃ , MnCe ₂ S ₄ (~4 %)	Аналогична микроструктуре на рис.

1	2	3	4	5
				5.5 г, но количество фазы MnCe_2S_4 заметно уменьшилось
	1470 К	0.5 ч	$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, MnCe_2S_4	-//-
	1170 К	1400 ч	$\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$, MnCe_2S_4 (~ 10 %)	Между кристаллами $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$ присутствует 2 фазы — MnS , MnCe_2S_4
	1170 К	4000 ч	$\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$, MnS , MnCe_2S_4 (~2-3 %)	-//-
70	Более 1900 К (кристаллизован из расплава)	2 цикла по 2 мин	$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, MnCe_2S_4 (~5-7 %)	Большие первичные зерна, вокруг которых тонкие области 2-й фазы
	1470 К	0.5 ч	$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, MnCe_2S_4 (менее 5 %)	-//-
75	1470 К	0.5 ч	$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$	Гомогенен на 96-97 %
80	~2000 К (кристаллизован из расплава)	2 цикла по 2 мин	$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$	Гомогенен на 97-98 %
	1470 К	0.5 ч	$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$	
	1170 К	2200 ч	$\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$, MnCe_2S_4	Гомогенен на 90-92 %
85	~2000 К (кристаллизован из расплава)	2 цикла по 2 мин	$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$	Гомогенен на 98-99 %

1	2	3	4	5
	1470 К	0.5 ч	$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$	Рис. 5.6 а
	1170 К	2200 ч	$\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$, MnCe_2S_4 (наиболее сильные рефлексы)	Гомогенен на 92-94 %
90	1470 К	0.5 ч	$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$	Рис. 5.6 б
	1170 К	2200 ч	$\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$	Гомогенен на 95-97 %
95	1470 К	0.5 ч	$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$	Гомогенен
	1370 К	500 ч	$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$ (рис. 5.7)	Двухфазен, распад твер- дого раствора
	1170 К	2200 с	$\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$	Следы 2-й фазы

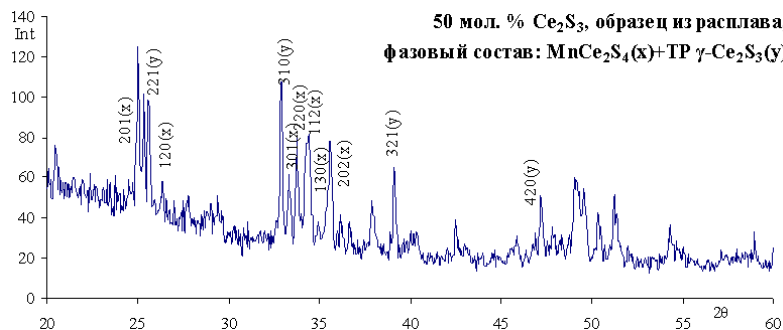
*) фазы перечислены в порядке уменьшения их содержания по данным РФА.

На рис. 5.5 б представлена фотография микроструктуры шлифа образца, охлажденного из расплава: тройная фаза образуется по периферии первичных зерен $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$; в межзеренном пространстве присутствуют мелкие эвтектические кристаллы. Зерна фазы $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ крайне легко подвергаются травлению соляной кислотой, а тройная фаза взаимодействуют с HCl медленнее, поэтому следует применять более концентрированный раствор кислоты и увеличивать время выдержки, вследствие чего кристаллы $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ имеют сильно вытравленную поверхность темного цвета, а кристаллы тройной фазы приобретают коричневый оттенок. Зерна MnS , присутствующие в эвтектике, травлению практически не подвержены, в отраженном свете они остаются светлого цвета. Характер зеренной структуры образца, содержащего 50 мол. % Ce_2S_3 , охлажденного из расплава, аналогичен микроструктуре образца, полученного в идентичных условиях, содержащего 60 мол. % La_2S_3 . Дифрактограмма образца состава 50 мол. % Ce_2S_3 , охлажденного из расплава,

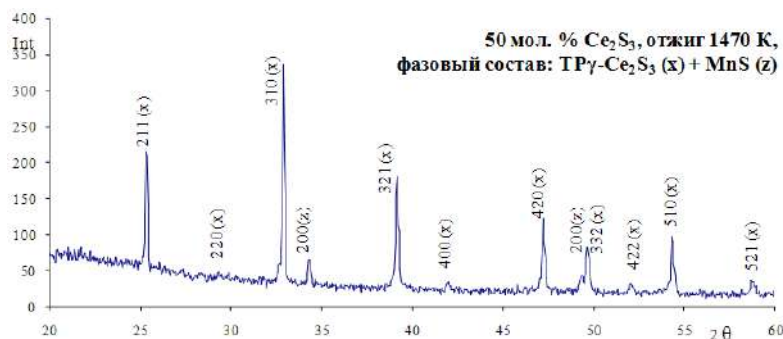
содержит в основном рефлексы двух фаз — $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ и тройной фазы (рис. 5.4а). Рефлексы, которые можно было бы отнести к моносulfиду марганца, по положению совпадают с отражением (112) от плоскости кристаллической решетки тройной фазы, но уширение данной линии и указывает на поглощение меньшей по площади пика от плоскости (200) для кристаллической решетки MnS .

Отжиг образца, содержащего 50 мол. % Ce_2S_3 , при температуре 1470 К в течение 0.5 ч и 1 ч привел к изменению фазового состава образца: на дифрактограмме присутствуют рефлексы кубических структур $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ и MnS (рис. 5.4 б). Изменилась и микроструктура образца: тройная фаза, формировавшаяся по перитектической реакции на периферии зерна отсутствует, мелкодисперсные эвтектические кристаллы более выражены (рис. 5.5 в). Поскольку тройная фаза плохо подвергается травлению, то применялся раствор 1 HCl : 50 H_2O , что подтвердило ее отсутствие. Так как при таком травлении поверхность кристаллов $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ сильно изъязвлена, то на фотографии приведена микроструктура при травлении 1:200 (рис. 5.5 в). Отжиг при 1470 К в течение 720 ч не привел к образованию гомогенного образца, что может служить предпосылкой установления динамического равновесия в нем. Микроструктура и дифрактограмма данного образца в целом подобна для образца, охлажденного из расплава, но количество и размер первичных зерен фазы $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ значительно уменьшились. В межзеренном пространстве также присутствуют эвтектические кристаллы. Данные РФА пробы образца показали уменьшение количества рефлексов $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ и увеличения интенсивности рефлексов соединения MnCe_2S_4 .

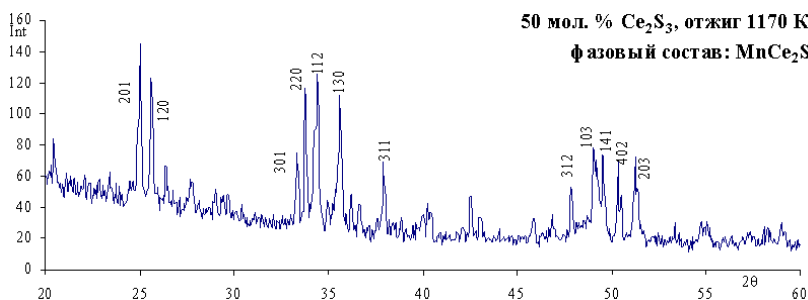
При отжиге образца состава 50 мол. % Ce_2S_3 при 1170 К в течение 1400 ч изменился фазовый состав: на рентгенограмме присутствовали только рефлексы, которые можно было бы отнести к тройной фазе (рис. 5.4 в). По данным МСА образец не является гомогенным, вторая фаза присутствует на уровне 3-5%. При увеличении продолжительности отжига до 4000 ч вновь произошли изменения в фазовом составе: на рентгенограмме пробы образца присутствовали в основном рефлексы ромбической модификации $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$ и только наиболее сильные рефлексы от тройной фазы (~3-5%).



a)



б)



в)

Рис. 5.4. Дифрактограммы образца, содержащего 50 мол. % Ce_2S_3 .
Условия съемки: излучение $\text{Cu K}\alpha$, ($\lambda_{\text{ср.}} = 1.54184 \text{ \AA}$), Ni — фильтр

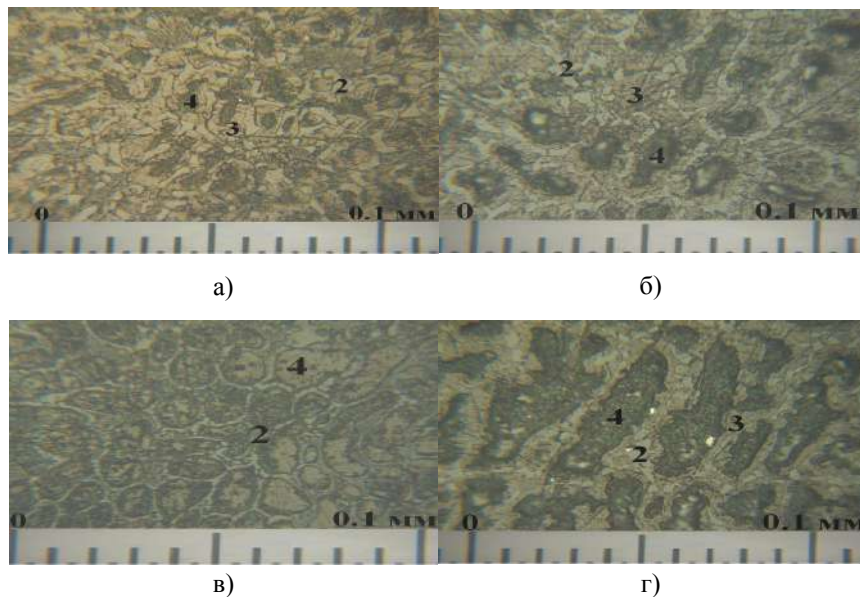


Рис. 5.5. Фотографии микроструктуры образцов системы MnS – Ce₂S₃.
 а — 40 мол. % Ce₂S₃. Образец из расплава. Травление HCl 1:100 5 с;
 б — 50 мол. % Ce₂S₃. Образец из расплава. Травление HCl 1:100 10 с;
 в — 50 мол. % Ce₂S₃. Отжиг 1470 К (1 час). Травление HCl 1:200 5 с;
 г — 60 мол. % Ce₂S₃. Образец из расплава. Травление HCl 1:100 5 с.
 Присутствуют фазы: 2 — эвтектика между фазами MnS и MnCe₂S₄;
 3 — кристаллы фазы MnCe₂S₄, образованные по перитектической реакции; 4 — первичные кристаллы TPγ-Ce₂S₃

При анализе в программном комплексе PDWin 4.0 и Powder 2.0, а также при сопоставлении с картотеккой рентгенометрических данных рефлексы тройной фазы совпадали с положением отражений для тетрагональной сингонии фазы Ce₁₀S₁₄O. Известно, что La₂S₃ имеет три полиморфных модификаций — α, β и γ. Тетрагональный β-La₂S₃ легко поглощает кислород и образует твердый раствор замещения La₁₀S₁₃S_{1-x}O_x (x = 0÷1), при этом анионы кислорода замещают анионы серы. Крайний состав твердого раствора можно рассматривать как самостоятельную фазу с химической формулой

$\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. β -фаза $\text{Ln}_{10}\text{S}_{13}\text{S}_{1-x}\text{O}_x$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$, $x = 0 \div 1$) образуется в тетрагональной структуре, пр. гр. $I4_1/acd$. Только в системе с лантаном $x = 0$, что приводит к образованию $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$. На основании данных о термической нестабильности тройной промежуточной фазы можно сделать предположение, что вследствие повышенного вовлечения в структуру полуторного сульфида церия атомов кислорода, образующийся в системе малоустойчивый оксисульфид $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ стабилизируется присутствием в достаточном количестве атомов марганца с образованием.

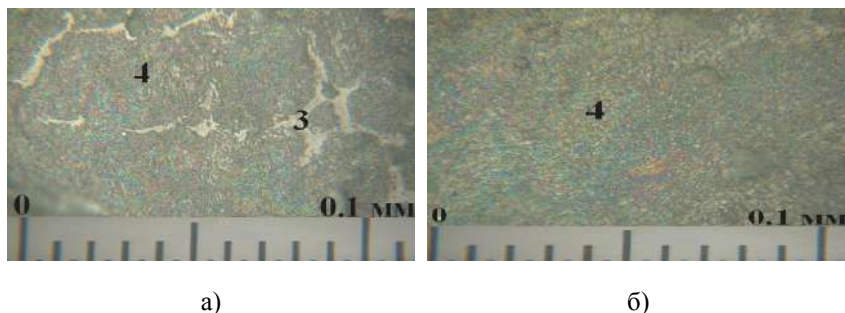


Рис. 5.6. Фотографии микроструктуры образцов системы $\text{MnS} - \text{Ce}_2\text{S}_3$
а — 85 мол. % Ce_2S_3 . Отжиг при 1470 К. Травление HCl 1:150 5 с;
б — 90 мол. % Ce_2S_3 . Отжиг при 1470 К. Травление HCl 1:150 5 с.
Присутствуют фазы: 3 — кристаллы фазы MnCe_2S_4 , образованные по перитектической реакции; 4 — кристаллы $\text{TPy-Ce}_2\text{S}_3$

Микротвердость кристаллов соединения MnCe_2S_4 составляет 3620 МПа ($P = 0.040$ кг) и измерена для образцов, содержащих 48-66.6(6) мол. % Ce_2S_3 , отожженных при 1170 К. Температура инконгруэнтного разложения сложного сульфида MnCe_2S_4 зафиксирована методом ДСК для образцов 50 и 66.6(6) мол. % Ce_2S_3 . Тепловой эффект разложения проявляется при температуре 1523 К. На рис. 5.10 в приведена термограмма образца состава 50 мол. % Ce_2S_3 (отжиг 1470 К), на которой проявились два тепловых эффекта: плавление эвтектических кристаллов и кристаллов соединения MnCe_2S_4 .

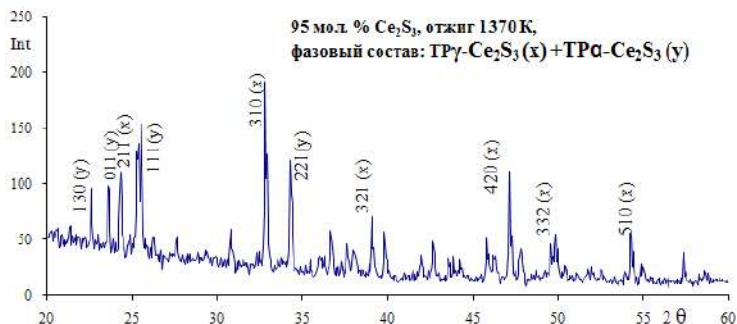


Рис. 5.7. Дифрактограмма образца, содержащего 95 мол. % Ce_2S_3 (1370 К)

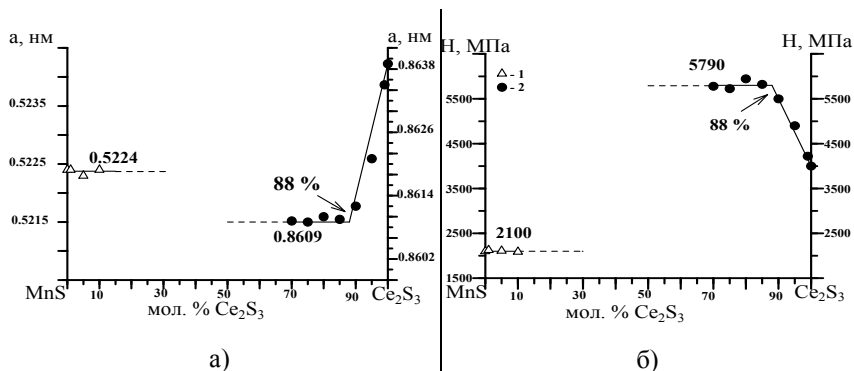


Рис. 5.8. Зависимости «состав — свойство» для образцов системы $\text{MnS} - \text{Ce}_2\text{S}_3$, отожженных при 1470 К. а — «состав — параметр элементарной кубической ячейки»; б — «состав — микротвердость».

Параметр э.я. фаз: $a(\text{MnS}) = 0.5224$ нм, $a(\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3) = 0.8639$ нм;
значения микротвердости фаз:

$H(\text{MnS}) = 2100$ МПа, $H(\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3) = 4000$ МПа ($P = 0.04$ кг)

Аналогично системе с лантаном, не обнаружено образование твердого раствора на основе сульфида марганца в системе с участием церия. На основе полиморфных модификаций Ce_2S_3 образует-ся ограниченная область твердого раствора. Сопоставление данных микроструктурного, рентгенофазового анализов, построение зави-

симостей «состав — параметр элементарной кубической ячейки» и «состав — микротвердость» для образцов в интервале 99-70 мол. % Ce_2S_3 позволяет определить граничный состав твердого раствора на основе $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ при 1470 К равным 88 мол. % Ce_2S_3 . По данным МСА, образцы, содержащие 90-99 мол. % Ce_2S_3 , однофазны (рис. 5.6 б). Параметр э.я. в области твердого раствора уменьшается от $a = 0.8639$ нм ($\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$) до 0.8609 нм (рис. 5.8 а). Уменьшение параметра ячейки связано с размерным фактором: различие в эффективных ионных радиусах составляет 18 % ($r\text{Mn}^{2+}$ (КЧ = 6, HS) = 0.0830 нм, $r\text{Ce}^{3+} = 0.1010$ нм), что не способствует образованию протяженной области гомогенности по правилу Юм-Розери. Микротвердость фазы $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ в пределах твердого раствора изменяется от 4000 МПа до 5790 МПа (рис. 5.8 б).

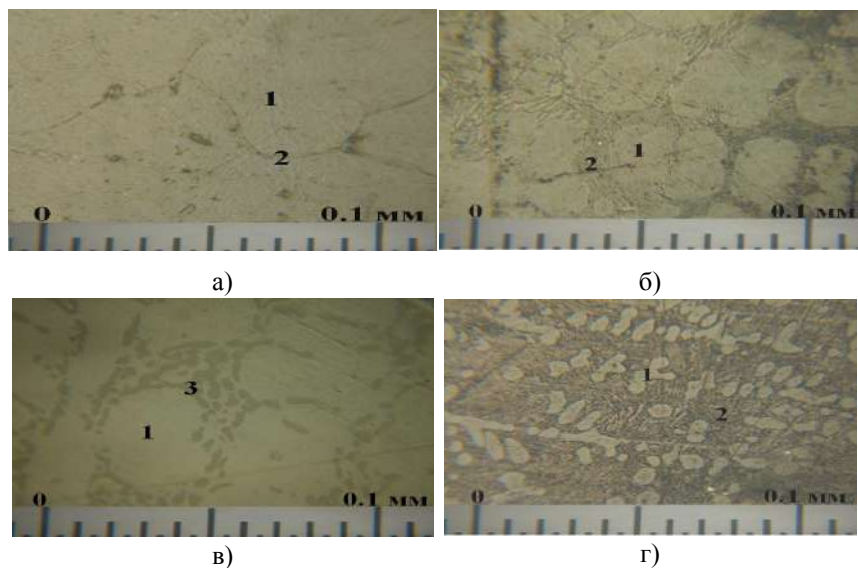


Рис. 5.9. Фотографии микроструктуры образцов системы $\text{MnS} - \text{Ce}_2\text{S}_3$. а — 1 мол. % Ce_2S_3 . Отжиг 1470 К. Травление HCl 1:200 5 с; б — 5 мол. % Ce_2S_3 . Образец из расплава. Травление HCl 1:200 5 с; в — 5 мол. % Ce_2S_3 . Отжиг 1170 К; г — 25 мол. % Ce_2S_3 . Образец из расплава. Травление HCl 1:200 5 с. Присутствуют фазы: 1 — первичные кристаллы MnS ; 2 — эвтектика между фазами MnS и MnCe_2S_4 ; 3 — кристаллы фазы MnCe_2S_4

Область двухфазности MnS и MnCe_2S_4 носит эвтектический характер, что следует из данных МСА. Характер расположения зерен, размер и цвет подобен системе с участием лантана. Тепловой эффект плавления эвтектических кристаллов проявляется при постоянной температуре и зафиксирован для образцов 30-35 мол. % Ce_2S_3 . Температура эвтектики составляет 1500 К. Состав эвтектики принят равным 34 мол. % Ce_2S_3 , при согласовании методов ДСК и МСА.

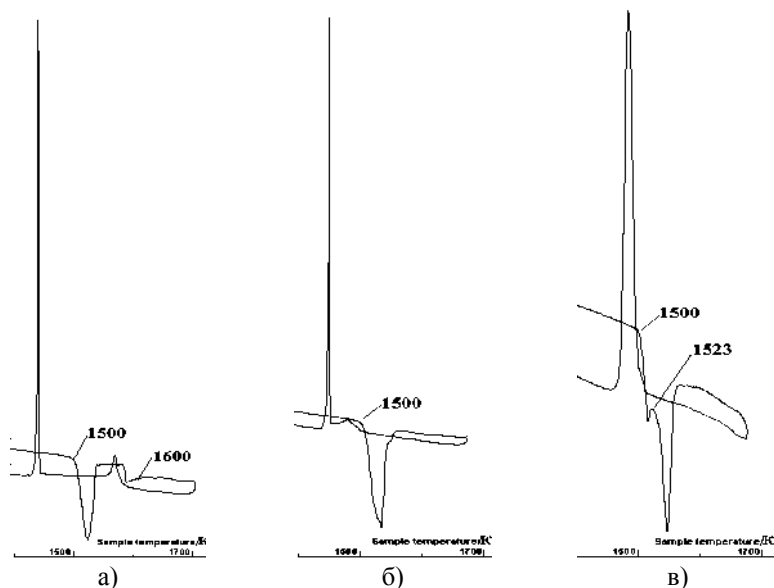


Рис. 5.10. Дифференциальные термические зависимости проб образцов системы $\text{MnS} - \text{Ce}_2\text{S}_3$ (отжиг 1470 К).

а — 30 мол. % Ce_2S_3 ; б — 35 мол. % Ce_2S_3 ; в — 50 мол. % Ce_2S_3

Построенные фазовые диаграммы систем позволяют составить уравнения эвтектических и эвтектоидных фазовых превращений (табл. 5.3). Теплоты превращений определены из данных ДСК построением треугольника Таммана, либо для установленных составов эвтектоидных превращений.

Теплоты плавления эвтектик в параллельных определениях, при построении треугольника Таммана воспроизводимы. Теплоты твердофазных эвтектоидных превращений методом ДСК определены впервые. После завершения фазового превращения образец имел структуру γ -фазы типа Th_3P_4 . Не удалось установить влияние кинетики превращения на площадь фиксируемого пика, в виду чего полученные значения рассматриваются как предварительные и взяты в ().

Таблица 5.3

Балансные уравнения эвтектических и эвтектоидных фазовых превращений в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$)

Вид фазового превращения	Координаты инвариантных точек		Химические уравнения фазовых превращений	$\Delta H_{\text{пл}}$ кДж/г
	мол. % Ln_2S_3	T, K		
Плавление эвтектиче- ских кри- сталлов	31	1490	$0.48\text{MnS} + 0.52\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ (0.60 La_2S_3 ; 0.40 MnS) \leftrightarrow Ж (0.31 La_2S_3 ; 0.69 MnS)	92
	34	1500	$0.32\text{MnS} + 0.68\text{MnCe}_2\text{S}_4$ (0.50 Ce_2S_3 ; 0.50 MnS) \leftrightarrow Ж (0.34 Ce_2S_3 ; 0.66 MnS)	96
Эвтектоид- ное пре- вращение в области твёрдого раствора на основе Ln_2S_3	93	1510	$0.07\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ (0.60 La_2S_3 ; 0.40 MnS) + + 0.93 $\text{TP}\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ (0.95 La_2S_3 ; 0.05 MnS) \leftrightarrow $\text{TP}\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ (0.93 La_2S_3 ; 0.07 MnS)	(0.5)
	96	1090	$0.03\text{Mn}_2\text{La}_6\text{S}_{11}$ (0.60 La_2S_3 ; 0.40 MnS) + + 0.97 $\text{TP}\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ (0.97 La_2S_3 ; 0.03 MnS) \leftrightarrow $\text{TP}\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ (0.96 La_2S_3 ; 0.04 MnS)	(3)
	93	1340	$0.04\text{MnCe}_2\text{S}_4$ (0.50 Ce_2S_3 ; 0.50 MnS) + + 0.96 $\text{TP}\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$ (0.95 Ce_2S_3 ; 0.05 MnS) \leftrightarrow $\text{TP}\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ (0.93 Ce_2S_3 ; 0.07 MnS)	(5)

5.2. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Gd}$)

Данные системы относятся к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе исходных компонентов (V тип по Розебому, рис. 5.11). Различие ионных радиусов $r\text{Pr}^{3+} = 0.0990$ нм и $r\text{Mn}^{2+} = 0.08830$ нм составляет 16 %, а $r\text{Gd}^{3+} = 0.0938$ нм и разница 12%, что предопределяет образование протяженных областей твердых растворов по типу замещения.

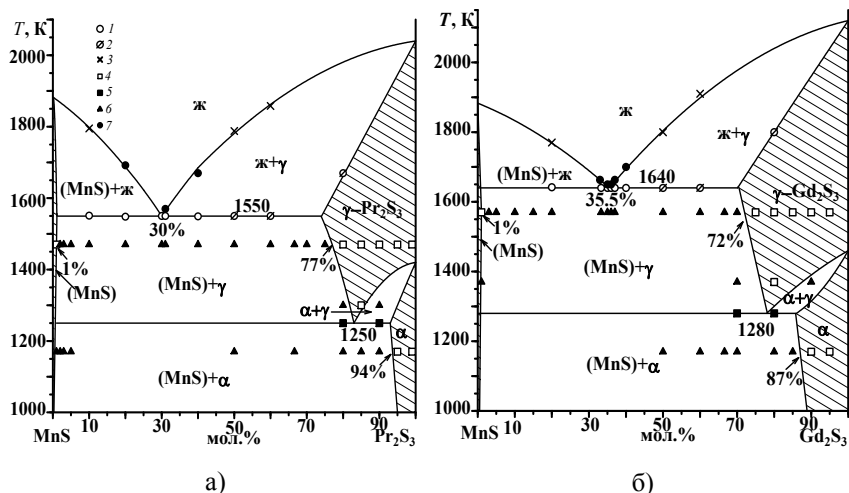


Рис. 5.11. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$ (а) и $\text{MnS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$ (б). Условные обозначения: данные ДСК 1 — тепловой эффект, которому соответствует невариантное фазовое равновесие, плавление эвтектики, 7 — завершение плавления первичных кристаллов, 5 — эвтектоидное взаимодействие; данные ВПТА 2 — начало плавления пробы; 3 — полный расплав пробы; состояние образцов по данным МСА и РФА: 4 — гомогенный, 6 — двухфазный

Температура плавления эвтектических кристаллов закономерно увеличивается и составляет: 1550 К в системе $\text{MnS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$, 1585 К в системе с неодимом, ориентировочно 1610 К для самария, 1640 К в системе с гадолинием (рис. 5.11 а-в). Состав эвтектики, установ-

ленный при согласовании термического и микроструктурного анализов, также смещается к более тугоплавкому компоненту: 30 мол. % Pr_2S_3 , 31 мол. % Nd_2S_3 (рис. 5.13), ориентировочно 34 мол. % Sm_2S_3 , 35.5 мол. % Gd_2S_3 (рис. 4.14). Форма, цвет и характер расположения первичных до- и заэвтектических, эвтектических кристаллов во всех системах подобен (рис. 5.12-5.14). По данным РФА в образцах из области двухфазности, кристаллизованных из расплава и отожженных при 1470 К (Pr, Nd), 1570 К (Sm, Gd) обнаруживаются рефлексы только кубических структур типа NaCl (MnS) и Th_3P_4 ($\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$).

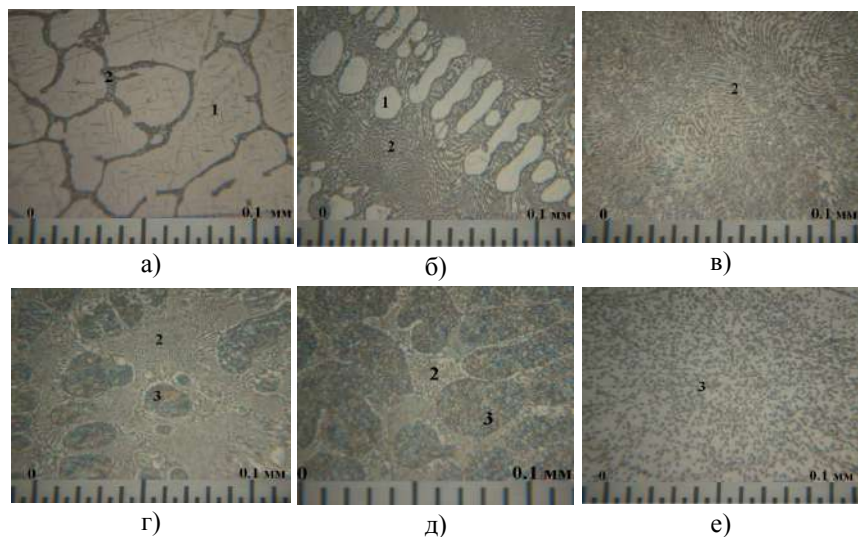


Рис. 5.12. Фотографии микроструктуры системы $\text{MnS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$

(травление HCl 1:200 5 с). а — 5 мол. % Pr_2S_3 , образец из расплава; б — 20 мол. % Pr_2S_3 , образец из расплава; в — 30 мол. % Pr_2S_3 , образец из расплава; г — 40 мол. % Pr_2S_3 , образец из расплава; д — 50 мол. % Pr_2S_3 , образец отожжен при 1470 К; е — 90 мол. % Pr_2S_3 , образец отожжен при 1470 К. Темные точки — ямки, образовавшиеся в результате травления.

Присутствуют фазы: 1 — зерна TP MnS , 2 — эвтектика между TPMnS и $\text{TP}\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$, 3 — зерна $\text{TP}\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$

Во всех системах обнаружена небольшая область твердого раствора на основе моносulfида марганца; растворимость не превышает 1 мол. % Ln_2S_3 . В системе $\text{MnS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$ параметр элементарной кубической ячейки для фазы MnS увеличивается от 0.5224 нм до 0.5230 нм, микротвердость также увеличивается от 2200 МПа до 2340 МПа (рис. 5.15). На основе полиморфных модификаций полупторных сульфидов празеодима, неодима, самария и гадолиния образуются ограниченные области твердых растворов. В системе $\text{MnS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$ при 1470 К твердый раствор на основе высокотемпературной γ -модификации полупторного сульфида празеодима существует в интервале 100-77 мол. % Pr_2S_3 , при уменьшении температуры до 1170 К протяженность гомогенной области закономерно уменьшается до интервала 100-94 мол. % Pr_2S_3 . Параметр элементарной кубической ячейки для γ -фазы уменьшается в области твердого раствора от 0.8580 нм (для $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$) до 0.8549 нм, что согласуется с соотношением эффективных ионных радиусов, микротвердость возрастает от 4500 МПа до 6290 МПа (рис. 5.15).

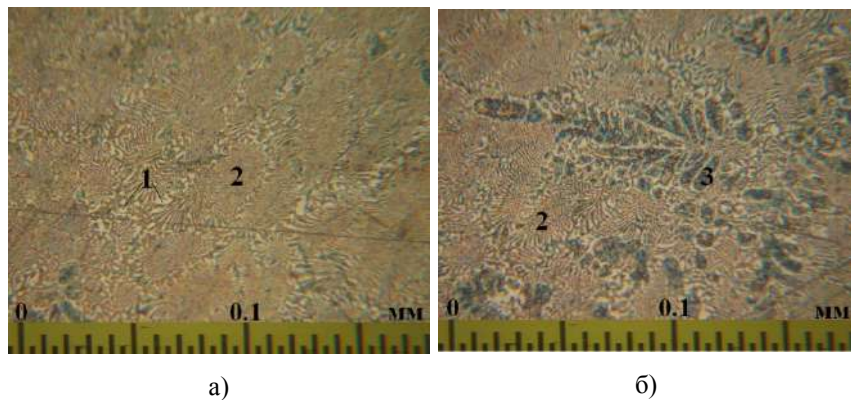
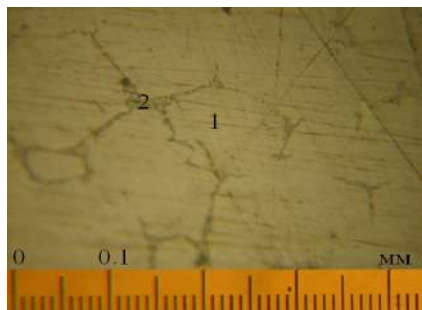
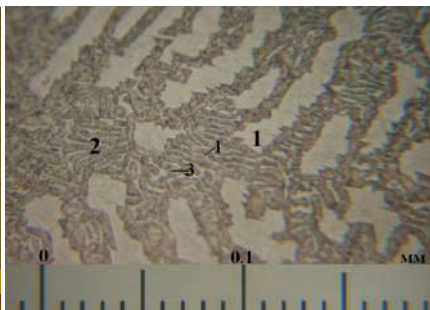


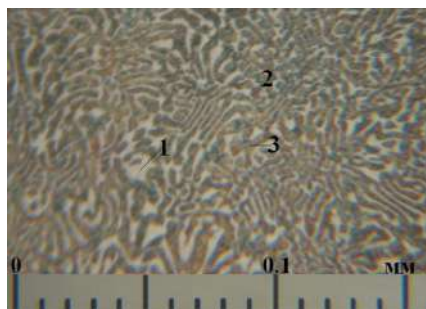
Рис. 5.13. Фотографии микроструктуры системы $\text{MnS} - \text{Nd}_2\text{S}_3$, охлажденных из расплава (травление HCl 1:200). а — 30 мол. % Nd_2S_3 , б — 33.3(3) мол. % Nd_2S_3 . Присутствуют фазы: 1 — зерна $\text{TP}(\text{MnS})$, 2 — эвтектика между MnS и $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$, 3 — зерна $\text{TP}(\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3)$



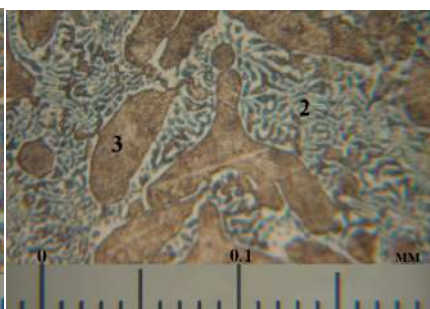
а)



б)



в)



г)

Рис. 5.14. Фотографии микроструктуры образцов системы $\text{MnS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$
а — 3 мол. % Gd_2S_3 —97 мол. % MnS , травление HCl 1:200 5 с, присутствуют фазы: 1 — зерна TP (MnS), 2 — эвтектика между MnS и $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$, образец отожжен при 1570 К; б — 25 мол. % Gd_2S_3 — 75 мол. % MnS , травление HCl 1:200 5 с, присутствуют фазы: 1 — зерна TP (MnS), 2 — эвтектика между MnS и $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$, 3 — зерна TP ($\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$), образец из расплава; в — 35 мол. % Gd_2S_3 — 65 мол. % MnS , травление HCl 1:200 5 с, присутствуют фазы: 1 — зерна TP (MnS), 2 — эвтектика между MnS и $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$, 3 — зерна TP ($\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$), образец из расплава; г — 40 мол. % Gd_2S_3 — 60 мол. % MnS , травление HCl 1:200 5 с, присутствуют фазы: 2 — эвтектика между MnS и $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$, 3 — зерна TP ($\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$), образец из расплава

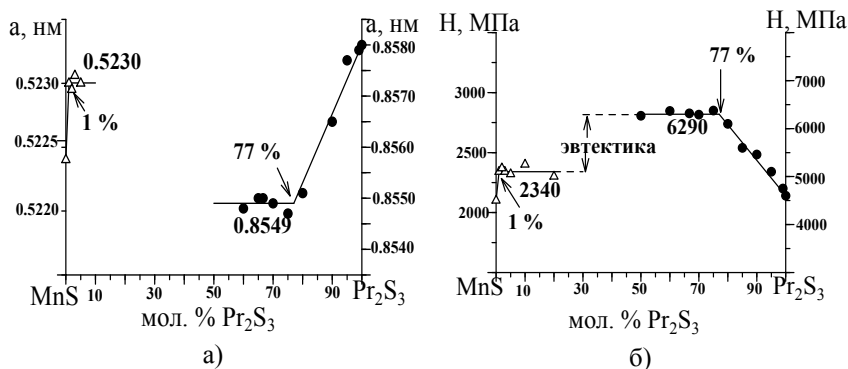


Рис. 5.15. Зависимость «состав — параметр элементарной кубической ячейки» (а) и «состав — микротвердость» (б) для образцов системы $\text{MnS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$, отожженных при 1470 К. Параметры э.я. фаз: $a(\text{MnS}) = 0.5224$ нм, $a(\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3) = 0.8580$ нм; значения микротвердости фаз: $\text{MnS } H = 2100$ МПа, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3 H = 4600$ МПа ($P = 0.04$ кг)

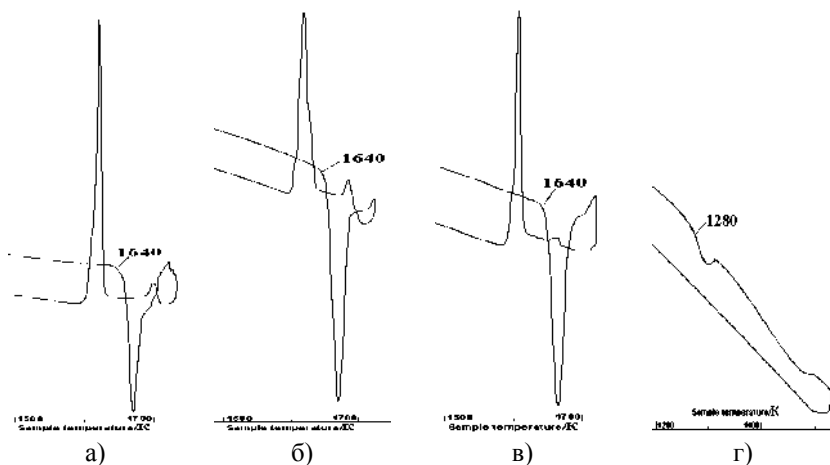


Рис. 5.16. Дифференциальные термические зависимости проб образцов системы $\text{MnS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$. а — 35 мол. % Gd_2S_3 ; б — 36 мол. % Gd_2S_3 ; в — 37 мол. % Gd_2S_3 . Присутствуют пики тепловых эффектов: плавление эвтектических (1640 К) и первичных кристаллов; г — 70 мол. % Gd_2S_3 , отожженного при 1170 К. Присутствует пик эвтектоидного взаимодействия (1280 К)

На рентгенограммах образцов из области двухфазности, отожженных при 1170 К, присутствуют рефлексы MnS и рефлексы ромбической структуры типа α -Ln₂S₃. В области твердого раствора на основе низкотемпературной модификации α -Ln₂S₃ при РФА обнаруживаются рефлексы только α -Ln₂S₃. Для системы с участием гадолиния закономерности в изменении параметров элементарной ячейки и микротвердости аналогичны.

Температура эвтектоидного превращения в системах с участием празеодима и гадолиния зафиксирована для двух образцов — 80 и 90 мол. % Pr₂S₃ (в системе MnS – Pr₂S₃), 70 и 80 мол. % Gd₂S₃ (в системе MnS – Gd₂S₃), и которая составляет 1250 К и 1280 К соответственно.

Таблица 5.4

Балансные уравнения эвтектических и эвтектоидных фазовых превращений в системах MnS – Ln₂S₃ (Ln = Pr, Gd)

Вид фазового превращения	Координаты инвариантных точек		Химические уравнения фазовых превращений	$\Delta H_{пл}$ кДж/г
	мол. % Ln ₂ S ₃	T, К		
Плавление эвтектических кристаллов	30	1550	0.60TPMnS(0.01 Pr ₂ S ₃ ; 0.99 MnS) + 0.40TP γ -Pr ₂ S ₃ (0.74 Pr ₂ S ₃ ; 0.26 MnS) \leftrightarrow Ж (0.30 Pr ₂ S ₃ ; 0.70 MnS)	97
	35.5	1640	TPMnS(0.01 Gd ₂ S ₃ ; 0.99 MnS) + TP γ -Gd ₂ S ₃ (0.70 Gd ₂ S ₃ ; 0.30 MnS) \leftrightarrow 2 Ж (0.355 Gd ₂ S ₃ ; 0.645 MnS)	95
Эвтектоидное превращение в области твердого раствора на основе Ln ₂ S ₃	84	1250	0.10TPMnS(0.01 Pr ₂ S ₃ ; 0.99 MnS) + 0.90TP α -Pr ₂ S ₃ (0.93 Pr ₂ S ₃ ; 0.07 MnS) \leftrightarrow TP γ -Pr ₂ S ₃ (0.84 Pr ₂ S ₃ ; 0.16 MnS)	(9)
	78	1280	0.06 TPMnS(0.01 Gd ₂ S ₃ ; 0.99 MnS) + 0.94 TP α -Gd ₂ S ₃ (0.85 Gd ₂ S ₃ ; 0.15 MnS) \leftrightarrow TP γ -Gd ₂ S ₃ (0.78 Gd ₂ S ₃ ; 0.22 MnS)	(5)

5.3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$)

Системы $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$) объединяет образование сложных сульфидов (одного или двух) характер плавления, физико-химические характеристики и структура которых закономерно изменяются при заполнении электронами $4f$ -энергетического подуровня. По сравнению с атомом гадолиния, характеризующимся устойчивым наполовину заполненным $4f$ -подуровнем, у атома тербия появляется сразу 2 электрона дополнительных электрона Tb $[\text{Xe}]4f^9 5d^0 6s^2$. Поэтому ожидалось, что фазовая диаграмма системы $\text{MnS} - \text{Tb}_2\text{S}_3$ будет иметь отличительные черты от системы с участием гадолиния. Однако вычисленные значения относительной степени кислотности сульфидов тербия и гадолиния близки к значению степени кислотности моносulfида марганца, что указывает на близость кислотно-основных свойств этих сульфидов, и как следствие — фазовые диаграммы $\text{MnS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$ и $\text{MnS} - \text{Tb}_2\text{S}_3$ должны быть одного типа.

Экспериментально методами физико-химического анализа установлено, что фазовая диаграмма системы $\text{MnS} - \text{Tb}_2\text{S}_3$ относится к переходному типу диаграмм от эвтектической диаграммы ($\text{MnS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$) к диаграмме с образованием конгруэнтно плавящегося соединения ($\text{MnS} - \text{Dy}_2\text{S}_3$). В системе образуется сложный сульфид MnTb_4S_7 . В образце 66.6(6) мол. % Tb_2S_3 , охлажденном из расплава на микроструктуре присутствуют зерна $\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$ и эвтектика. После отжига при температуре 1170 К на рентгенограмме образца присутствуют рефлексы моноклинной сингонии сложного сульфид MnTb_4S_7 . На основе α - и γ -модификаций Tb_2S_3 образуется область твердого раствора: граница при 1570 К составляет 84 мол. % Tb_2S_3 , при 1170 К — 95 мол. % Tb_2S_3 . Температура эвтектоидного превращения составляет 1350 К (рис. 5.18).

Величина твердого раствора на основе MnS уменьшается с понижением температуры: при 1570 К граница составляет 6 мол. % Tb_2S_3 , при 1170 К — 3 мол. % Tb_2S_3 (рис. 4.17). Область двухфазности твердых растворов MnS и $\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$ аналогично области $\text{TP MnS} + \text{TP } \gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$: в образцах, содержащих 10-80 мол. % Tb_2S_3 и отожженных при 1570 К, при микроструктурном и рентгенофазовом

анализе проб обнаруживаются две фазы — MnS и $\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$. По совокупности данных МСА и ДСК состав эвтектики принят равным 27 мол. % Tb_2S_3 , температура плавления эвтектических кристаллов — 1663 К.

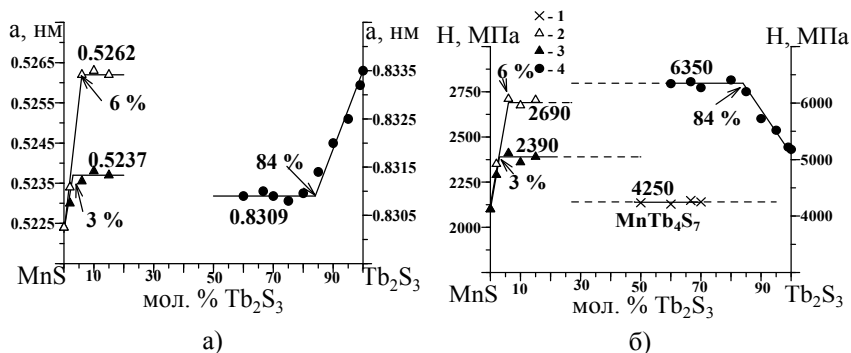


Рис. 5.17. а — зависимости «состав — параметр элементарной кубической ячейки» и б — «состав — микротвердость» для образцов системы MnS — Tb_2S_3 , отожженных и закаленных от температуры 1570 К (2, 4) и 1170 К (3).

Значения микротвердости фаз: $H(\text{MnS}) = 2100$ МПа,
 $H(\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3) = 5100$ МПа ($P = 0.04$ кг), $H(\text{MnTb}_4\text{S}_7) = 4250$ МПа (1);
 параметры э.я. фаз: $a(\text{MnS}) = 0.5224$ нм, $a(\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3) = 0.8335$ нм

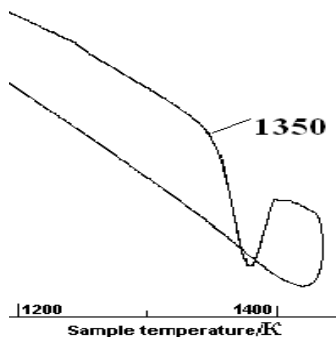


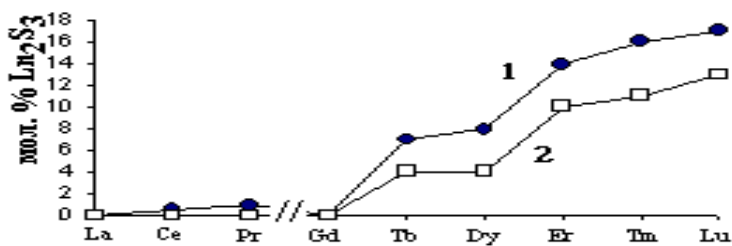
Рис. 5.18. Дифференциальная термическая зависимость пробы образца состава 85 мол. % Tb_2S_3 , отожженного при 1170 К. Присутствует пик эвтектоидного взаимодействия (1350 К)

Системы $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) характеризуются образованием двух сложных сульфидов MnLn_2S_4 и MnLn_4S_7 при соотношениях исходных компонентов $1\text{MnS}:1\text{Ln}_2\text{S}_3$ и $1\text{MnS}:2\text{Ln}_2\text{S}_3$. Сложный сульфид MnLn_2S_4 для $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$ кристаллизуется из расплава в ромбической структуре, плавление — конгруэнтное. В системе с участием тулия его структура меняется. Соединение MnTm_2S_4 существует в виде двух полиморфных модификаций: из расплава кристаллизуется в кубической сингонии, в низкотемпературной области стабильна модификация ромбической сингонии. Сложный сульфид MnLn_4S_7 моноклинной сингонии. Характер плавления изменяется с инконгруэнтного для MnDy_4S_7 на конгруэнтный для элементов $\text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$ и Tm . В системе $\text{MnS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$ образуется один конгруэнтно плавящийся сложный сульфид MnLn_2S_4 кубической структуры. Во всех системах на основе исходных компонентов образуется ограниченная область твердых растворов. На основе MnS величина протяженности твердого раствора по типу замещения закономерно увеличивается с уменьшением разницы в эффективных ионных радиусах Mn^{2+} и Ln^{3+} :

Ln	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Lu
$\Delta r, \%$	12	10	9	8	8	7	6	4

Величина растворимости на основе моносulfида марганца увеличивается от 1 мол. % Gd_2S_3 (при 1570 К) до 17 мол. % Lu_2S_3 (рис. 5.19 а). Качественное увеличение растворимости в ряду Gd-Lu коррелирует не только со сближением ионных радиусов до 4 %, но и проявлением ионами Ln^{3+} координационных чисел 7, 6, приближенных к координационному числу марганца в MnS ($\text{КЧ} = 6$). Величина растворимости на основе полиморфных модификаций Ln_2S_3 зависит от структуры полуторного сульфид лантаноида и типа фазовых диаграмм систем (рис. 5.19 б). Постоянное увеличение протяженности твердого раствора в ряду La-Gd коррелирует со сближением ионных радиусов. Уменьшение растворимости на основе $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ в ряду Gd-Tb-Dy предопределяется образованием сложного сульфид MnLn_4S_7 и увеличением его термической стабильности. Заметно меньшая растворимость (3-6 мол. % MnS) на основе моно-

клинной структуры соединений Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$), гексагональной Lu_2S_3 (1-2 мол. % MnS), а также низкотемпературной ромбической Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$) (3-13 мол. % MnS), определяется характеристиками структур, в которых отсутствуют структурные катионные вакансии как в структуре γ -фазы типа Th_3P_4 . В целом данные зависимости по протяженности твердых растворов подтверждают «гадолиниевый излом».



а)



б)

Рис. 5.19. Зависимости протяженности твердых растворов в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{La} = \text{La} - \text{Lu}$) при $T=1570$ К (1) и $T=1170$ К (2): а — на основе MnS ; б — на основе Ln_2S_3

В системе $\text{MnS} - \text{Dy}_2\text{S}_3$ образуется 2 сложных сульфида MnDy_2S_4 и MnDy_4S_7 с различным характером плавления. Рентгенограммы образца состава 50 мол. % Dy_2S_3 , охлажденного из расплава и образца, отожженного при 1570 К и 1170 К качественно

подобны между собой и идентифицированы в ромбической сингонии. При изучении микроструктуры образцов не обнаруживается присутствие 2-й фазы. При воздействии HCl (1:200, 1:100 в течение 4-6 с) на шлиф образец травился равномерно. По усредненным данным микротвердость фазы MnDy_2S_4 — 4020 МПа ($P = 0.040$ кг).

Фаза MnDy_4S_7 образуется по перитектической реакции: $0.86\text{Ж} (0.64 \text{ Dy}_2\text{S}_3; 0.36 \text{ MnS}) + 0.14\text{TP}\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3 (0.85 \text{ Dy}_2\text{S}_3; 0.15 \text{ MnS}) \leftrightarrow \text{MnDy}_4\text{S}_7 (0.67 \text{ Dy}_2\text{S}_3; 0.33 \text{ MnS})$. Образец состава 66.6(6) мол. % Dy_2S_3 , кристаллизованный из расплава не является гомогенным: на микроструктуре присутствуют первично кристаллизованные зерна $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ по периферии которых образуются кристаллы фазы MnDy_4S_7 ; на рентгенограмме присутствуют рефлексы 2-х фаз — $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ и MnDy_4S_7 . Образец состава 66.6(6) мол. % Dy_2S_3 , отоженный при 1570 К (в течение 30-120 минут), 1170 К (2000-2800 ч), становился гомогенным. Рентгенограмма образца не содержит рефлексов сопряженных фаз. При МСА проб образца присутствие 2-й фазы не обнаружено, шлиф травился равномерно.

Сложный сульфид MnDy_2S_4 образует эвтектические смеси с сопряженными фазами. Температура эвтектоидного превращения: $0.15\text{MnDy}_4\text{S}_7(0.67 \text{ Dy}_2\text{S}_3; 0.33 \text{ MnS}) + 0.85\text{TP}\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3(0.93 \text{ Dy}_2\text{S}_3; 0.07 \text{ MnS}) \leftrightarrow \text{TP}\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3(0.89 \text{ Dy}_2\text{S}_3; 0.11 \text{ MnS})$ составляет 1390 К (рис. 5.20).

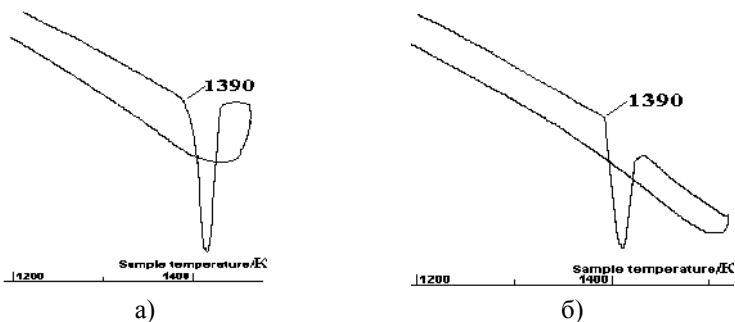
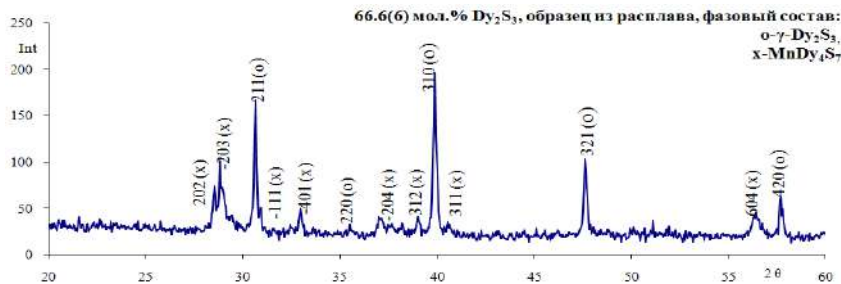
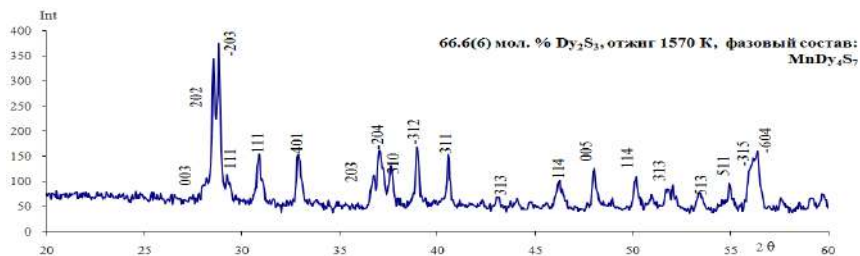


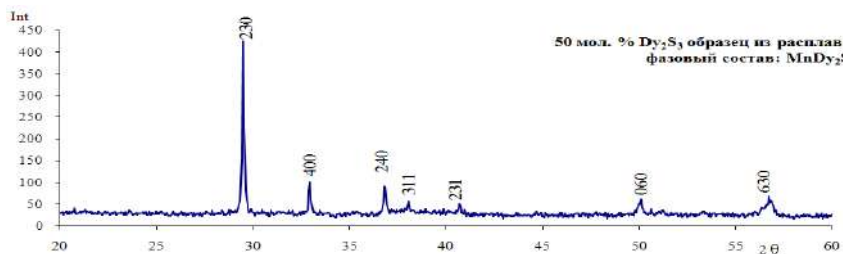
Рис. 5.20. Дифференциальные термические зависимости проб образцов системы $\text{MnS} - \text{Dy}_2\text{S}_3$, отоженных при 1170 К. а — 85 мол. % Dy_2S_3 , б — 90 мол. % Dy_2S_3 . Присутствует пик эвтектоидного взаимодействия (1390 К)



а)



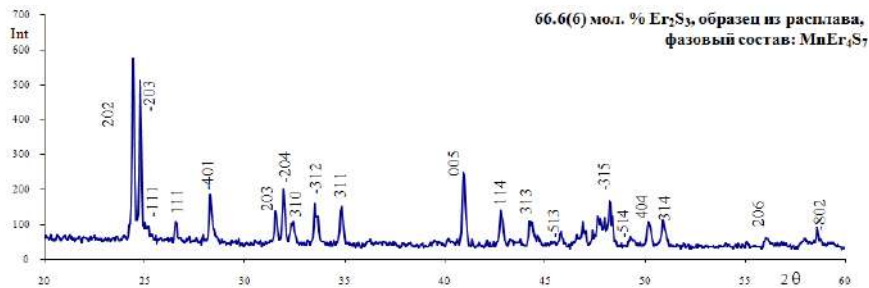
б)



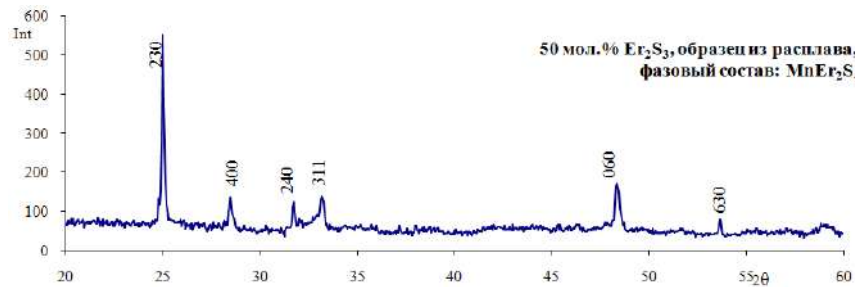
в)

Рис. 5.21. Дифрактограммы образцов системы $\text{MnS} - \text{Dy}_2\text{S}_3$.

Химические и фазовые составы образцов: а — 66.6(6) мол. % Dy_2S_3 , образец охлажден из расплава, $\text{TP}\gamma$ - Dy_2S_3 и MnDy_4S_7 ; б — 66.6(6) мол. % Dy_2S_3 , отжиг 1570 К, MnDy_4S_7 ; в — 50 мол. % Dy_2S_3 , образец охлажден из расплава, MnDy_2S_4 . Условия съемки: излучение $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda_{\text{ср.}} = 1.79021\text{\AA}$), Fe — фильтр



а)



б)

Рис. 5.22. Дифрактограммы образцов системы $\text{MnS} - \text{Er}_2\text{S}_3$. Химические и фазовые составы образцов: а — 66.6(6) мол. % Er_2S_3 , образец охлажден из расплава, MnEr_4S_7 ; б — 50 мол. % Er_2S_3 , образец охлажден из расплава, MnEr_2S_4 . Условия съемки: излучение $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_{\text{ср.}} = 1.54184 \text{ \AA}$), Ni — фильтр

В системе $\text{MnS} - \text{Er}_2\text{S}_3$ образуется 2 сложных сульфида MnEr_2S_4 и MnEr_4S_7 . На дифрактограмме образца состава 50 мол. % Er_2S_3 , охлажденного из расплава, присутствуют рефлексы только ромбической сингонии соединения MnEr_2S_4 . Дифрактограммы образцов, полученные кристаллизацией из расплава и отожженными при 1670 К и 1170 К, качественно подобны между собой. Параметр ромбиче-

ской ячейки рассчитан для образцов отожженных при 1170 К и составляет $a = 1.251$ нм, $b = 1.261$ нм, $c = 0.373$ нм. По данным МСА образцы, полученные из расплава и отожженные, гомогенны. Соединение MnEr_4S_7 кристаллизуется из расплава в моноклинной сингонии, при отжиге структура фазы не изменяется и дополнительных рефлексов не появляется. Параметры моноклинной ячейки: $a = 1.261$ нм, $b = 0.377$ нм, $c = 1.141$ нм, $\beta = 105.17^\circ$. По данным МСА образцы гомогенны. Образующиеся в системе соединения разбивают фазовую диаграмму на подчиненные области двухфазности эвтектического типа: $\text{MnS} - \text{MnEr}_2\text{S}_4$, $\text{MnEr}_2\text{S}_4 - \text{MnEr}_4\text{S}_7$, $\text{MnEr}_4\text{S}_7 - \text{Er}_2\text{S}_3$. Сложный сульфид MnEr_2S_4 образует эвтектики с сопряженными сульфидами: с MnS — 33 мол. % Er_2S_3 , $T = 1742$ К, с MnEr_4S_7 — 60 мол. % Er_2S_3 , $T = 1750$ К. Сульфид MnEr_4S_7 образует эвтектику с исходным сульфидом Er_2S_3 : 75 мол. % Er_2S_3 , $T = 1760$ К.

В системе $\text{MnS} - \text{Tm}_2\text{S}_3$ образуется 2 сложных сульфида MnTm_2S_4 и MnTm_4S_7 . Соединение MnTm_2S_4 существует в виде двух полиморфных модификаций: из расплава кристаллизуется в кубической сингонии (структурный тип шпинели), в низкотемпературной области стабильна модификация ромбической сингонии. Параметр элементарной кубической ячейки высокотемпературной модификации фазы $\beta\text{-MnTm}_2\text{S}_4$ составляет $a = 1.0950$ нм. Параметр сложного сульфида $\beta\text{-MnTm}_2\text{S}_4$ не изменяется в образцах, содержащих 40-60 мол. % Tm_2S_3 . Низкотемпературная модификация $\alpha\text{-MnTm}_2\text{S}_4$ изоструктурна фазам MnDy_2S_4 и MnEr_2S_4 . Параметр ромбической ячейки составляет $a = 1.243$ нм, $b = 1.250$ нм, $c = 0.364$ нм. Сложный сульфид MnTm_4S_7 из расплава кристаллизуется в моноклинной сингонии, дифрактограммы пробы образца из расплава и отожженного при 1670 К, 1170 К подобны. Параметр моноклинной ячейки составляет $a = 1.252$ нм, $b = 0.373$ нм, $c = 1.134$ нм, $\beta = 105.27^\circ$. Сложные сульфиды MnTm_2S_4 и MnTm_4S_7 образуют эвтектики с сопряженными фазами.

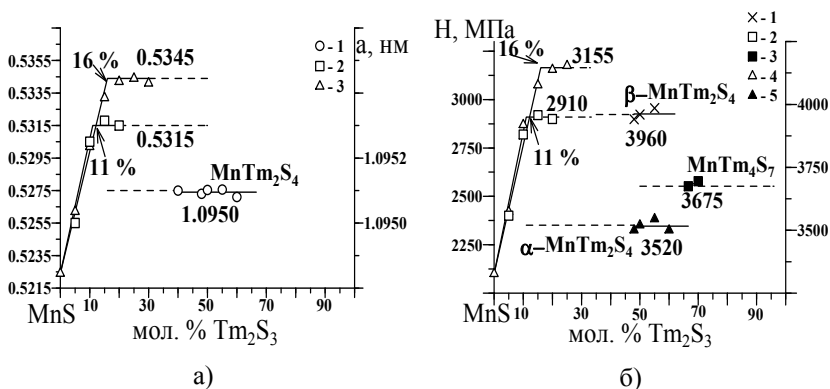
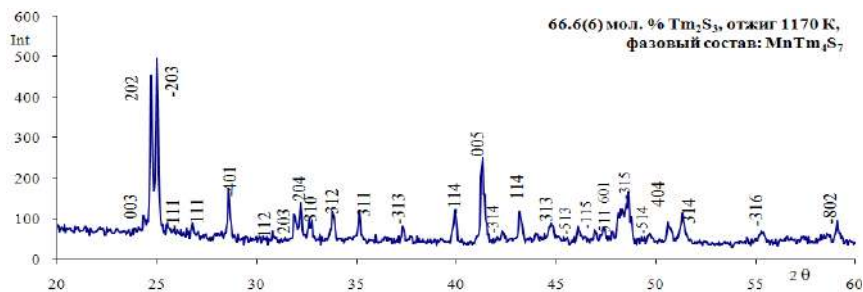
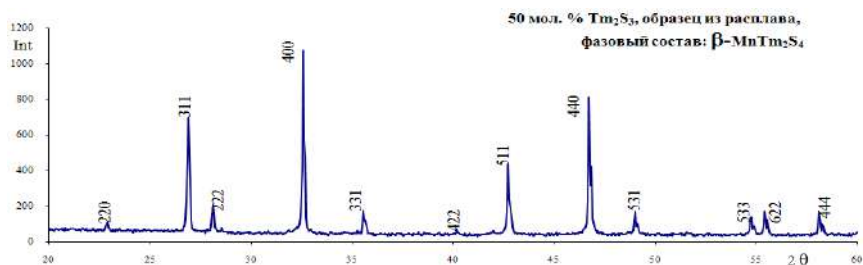


Рис. 5.23. а — зависимость «состав – параметр элементарной кубической ячейки» для образцов системы $\text{MnS} - \text{Tm}_2\text{S}_3$, отожженных при 1670 К (3) и 1170 К (2), $a(\text{MnS}) = 0.5224$ нм; зависимость «состав – параметр элементарной кубической ячейки высокотемпературной модификации фазы $\beta\text{-MnTm}_2\text{S}_4$ » для образцов, отожженных при 1670 К (1); б — «состав – микротвердость» для образцов системы $\text{MnS} - \text{Tm}_2\text{S}_3$, отожженных при 1670 К (4) и 1170 К (2), $H(\text{MnS}) = 2200$ МПа ($P = 0.040$ кг). Условные обозначения: 1 — микротвердость высокотемпературной модификации $\beta\text{-MnTm}_2\text{S}_4$, 5 — микротвердость низкотемпературной модификации $\alpha\text{-MnTm}_2\text{S}_4$, 3 — микротвердость фазы MnTm_4S_7

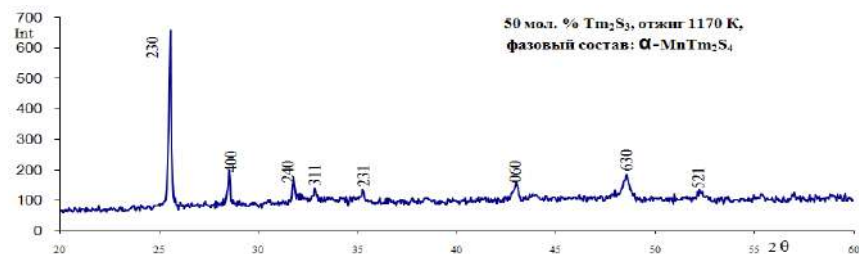
На основе исходных сульфидов образуются области гомогенности. Величина растворимости на основе MnS составляет 16 мол. % Tm_2S_3 при 1670 К, определена по излому на зависимости «состав-параметр элементарной кубической ячейки» и подтверждена зависимостью «состав-микротвердость». Параметр элементарной ячейки фазы MnS увеличивается в области твердого раствора от 0.5224 нм до 0.5345 нм. Значение микротвердости фазы MnS изменяется от 2200 МПа для MnS до 3155 МПа в пределах твердого раствора. Закономерно с уменьшением температуры отжига до 1170 К растворимость уменьшается до 11 мол. % Tm_2S_3 . Растворимость на основе моноклинной структуры $\delta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ составляет 94 мол. % Tm_2S_3 при 1670 К, 96 мол. % Tm_2S_3 при 1170 К.



а)



б)

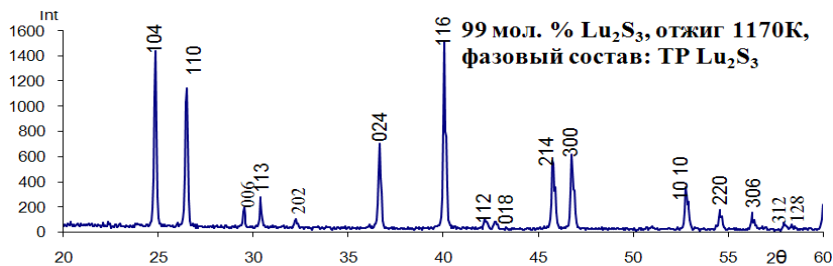


в)

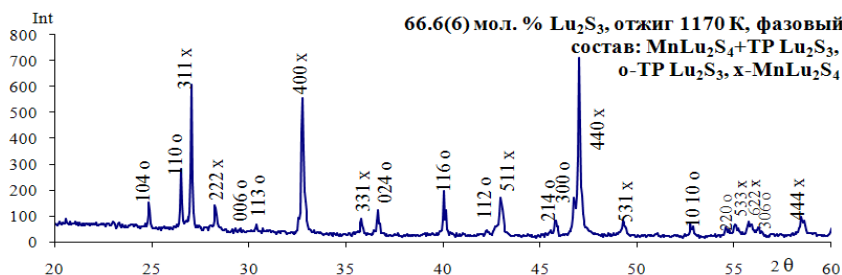
Рис. 5.24. Диффрактограммы образцов системы $\text{MnS} - \text{Tm}_2\text{S}_3$.

Химические и фазовые составы образцов: а — 66.6(6) мол. % Tm_2S_3 , отжиг 1170 К, MnTm_4S_7 ; б — 50 мол. % Tm_2S_3 , образец охлажден из расплава, $\beta\text{-MnTm}_2\text{S}_4$; в — 50 мол. % Tm_2S_3 , отжиг 1170 К, $\alpha\text{-MnTm}_2\text{S}_4$.

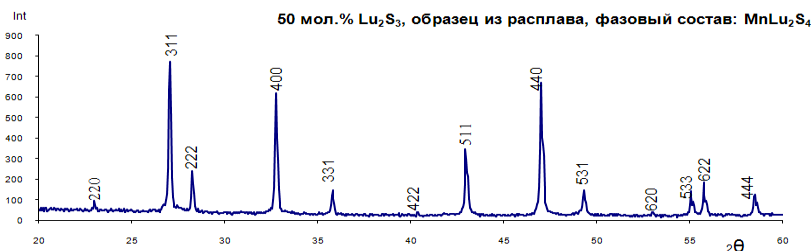
Условия съемки: излучение $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_{\text{cp.}} = 1.54184 \text{ \AA}$), Ni — фильтр



a)



б)



в)

Рис. 5.25. Дифрактограммы образцов системы $\text{MnS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$.
Условия съемки: излучение $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_{\text{ср.}} = 1.54184 \text{ \AA}$), Ni — фильтр

Система $\text{MnS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$ относится к типу фазовых диаграмм с конгруэнтно плавящимся соединением. В системе образуется со-

единение MnLu_2S_4 . На рентгенограмме образца состава 50 мол. % Lu_2S_3 , охлажденного из расплава, присутствуют рефлексы только кубической структуры соединения MnLu_2S_4 (СТ MgAl_2O_4). Дифрактограммы образца, отожженного и закаленного от температур 1670 К и 1170 К качественно подобны между собой. Параметр элементарной кубической ячейки $a = 1.0930$ нм.

Соединение MnLu_2S_4 существует во всем температурном интервале, вплоть до температуры плавления. Микротвердость MnLu_2S_4 , по усредненным данным, составляет 3750 МПа ($P = 0.040$ кг).

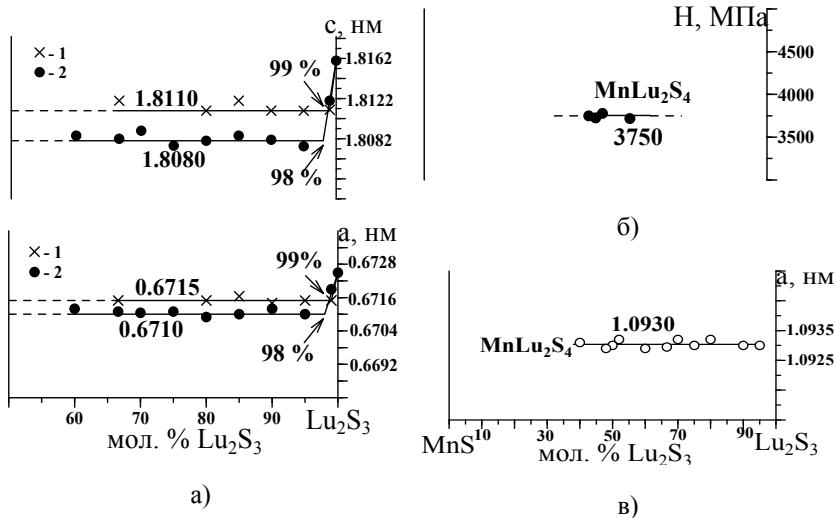


Рис. 5.26. а — зависимость «состав — параметр элементарной гексагональной ячейки» для образцов системы $\text{MnS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$. Условные обозначения: 1 — образцы отожженные при 1170 К, 2 — при 1670 К. Параметр э.я. $\varepsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$ $a = 0.6726$ нм, $c = 1.8160$ нм; б — зависимость «состав — микротвердость соединения MnLu_2S_4 », в — «состав — параметр элементарной кубической ячейки MnLu_2S_4 » для образцов системы $\text{MnS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$, отожженных при 1670 К

На основе гексагональной структуры ϵ - Lu_2S_3 образуется небольшая ограниченная область твердого раствора. Образец 99 мол. % Lu_2S_3 , отожженный при 1670 К и 1170 К, гомогенный. На рентгенограмме данного образца присутствуют рефлексы только гексагональной структуры типа корунда (ϵ - Lu_2S_3). Построена зависимость параметра элементарной гексагональной ячейки от состава для Lu_2S_3 . Граничный состав твердого раствора на основе Lu_2S_3 принят равным 98 мол. % Lu_2S_3 при 1670 К, 99 мол. % Lu_2S_3 при 1170 К при согласовании данных МСА и РФА.

На основе MnS образуется протяженная область твердого раствора. Граница твердого раствора определена по излому на кривых «состав-параметр элементарной кубической ячейки» и «состав-микротвердость» и составляет 17 мол. % Lu_2S_3 при 1670 К, 13 мол. % Lu_2S_3 при 1170 К. При температуре отжига 1170 К в образце состава 15 мол. % Lu_2S_3 присутствуют удлиненные игольчатые зерна фазы MnLu_2S_4 размером до 3 мкм в ширину и 50 мкм в длину.

Области двухфазности подчиненных систем $\text{MnS} - \text{MnLu}_2\text{S}_4$ и $\text{MnLu}_2\text{S}_4 - \text{Lu}_2\text{S}_3$ носят эвтектический характер. На рис. 6.52в представлена фотография микроструктуры образца, содержащего 25 мол. % Lu_2S_3 , на которой присутствуют первичные кругло-овальные зерна MnS светлого цвета (размер зерне до 25 мкм) и мелкозернистая эвтектика между MnS и MnLu_2S_4 (отжиг 1670 К, травление HCl 1:200 5 с). По данным МСА состав эвтектики между MnS и MnLu_2S_4 приходится на состав 38 мол. % Lu_2S_3 и подтверждается положением линий ликвидуса и солидуса. Характер эвтектики между MnLu_2S_4 и Lu_2S_3 меняется. Эвтектические зерна вытянутые, длина доходит до 10 мкм, а ширина составляет не более 3 мкм. Состав эвтектики между MnLu_2S_4 и Lu_2S_3 определен на основании микроструктуры образца состава 75 мол. % Lu_2S_3 . На фотографии образца состава 90 мол. % Lu_2S_3 (образец охлажден из расплава) присутствуют большие (длиной более 120 мкм, шириной 7-10 мкм) вытянутые первичные зерна Lu_2S_3 .

5.4. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛУТОРНЫХ СУЛЬФИДОВ 4f ЭЛЕМЕНТОВ И МОНОСУЛЬФИДА МАРГАНЦА

Существование значительного числа сложных сульфидов в состав которых входит два катиона металлов свидетельствует о том, что даже незначительные различия в кислотно-основных свойствах простых сульфидов приводят к образованию сложных соединений. Особый интерес в применении теории кислотно-основного взаимодействия представляют системы ряда $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$), в которых сложные сульфиды образуются для редкоземельных элементов (РЗЭ) начала и окончания ряда, но не образуются для РЗЭ второй тетрады. При сопоставимости кислотно-основных свойств простых сульфидов не происходит образование сложных соединений и фазовая диаграмма данной системы будет эвтектического типа. При достаточных различиях в кислотно-основных свойствах простых сульфидов, более кислотный сульфид выступает в качестве солеобразующего, что приводит к образованию сложного сульфида и типу фазовой диаграмме с образованием соединений.

В ряду систем $MnS - Ln_2S_3$ и проявляется подобная закономерность: сложные сульфиды образуются в системах начала ряда РЗЭ для лантана и церия, следом имеются участки фазовых диаграмм эвтектического типа, затем в системах снова образуются сложные сульфиды.

В ряду редкоземельных элементов, в следствие лантаноидного сжатия, увеличивается электроотрицательность атомов РЗЭ, монотонно уменьшается ионный радиус $r_{Ln^{3+}}$ и, как следствие, возрастает кислотность соединений Ln_2S_3 .

Диаграммы эвтектического типа в системах $MnS - Ln_2S_3$ характерны для $Ln = Pr - Gd$. Относительная кислотность MnS должна быть соизмерима с кислотно-основными свойствами соответствующих соединений Ln_2S_3 , что и должно приводить к фазовым диаграммам эвтектического типа. На шкале относительной кислотности (рис. 2.2 шкала 1) соединение MnS расположено на границе перехода от диаграмм эвтектического типа к диаграммам с образо-

ванием тиолантанатов, т. е. между полуторными сульфидами тербия и диспрозия.

Таблица 5.5

**Различие относительных кислотностей простых сульфидов
и термическая стабильность сложных сульфидов
в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$)**

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
ΔOK^*	0.19	0.14	0.13	0.11	0.06	0.01	0.01	-0.03	-0.07	-0.08	-0.10	-0.12	-0.14			
Сложный сульфид	Характер плавления сложного сульфида/тип фазовой диаграммы															
MnLn ₂ S ₄	-	Инконгр.	Диаграммы эвтектического типа				-	Конгруэнтный								
MnLn ₄ S ₇	-	-					Твердоф. распад	Инконгр.	Конгруэнтный		-					
Mn ₂ Ln ₆ S ₁₁	Инконгр.	-					-									
Тип сложного сульфида	Тиоманганаты						Тиолантанаты									

В системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Ce$) кислотные свойства MnS преобладают над свойствами соединений La_2S_3 и Ce_2S_3 , о чем также свидетельствуют и положительные значения разницы относительных кислотностей для простых сульфидов:

$$\Delta OK = OK(MnS) - OK(Ln_2S_3). \quad (5.1)$$

Образующиеся сложные сульфиды $Mn_2La_6S_{11}$ и $MnCe_2S_4$ следует рассматривать как тиоманганаты (табл. 5.5). Поэтому для этих соединений более корректно записывать формулу сложного сульфида как $La_6Mn_2S_{11}$ и Ce_2MnS_4 .

В системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = Pr, Gd, Tb$) кислотно-основные характеристики сульфидов MnS и Ln_2S_3 соизмеримы, фазовые диаграммы эвтектического типа. Образующееся соединение $MnTb_4S_7$ термически не устойчиво твердофазный распад при температурах ниже 1370 К.

В системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = Dy - Lu$) степень кислотности для сульфидов Ln_2S_3 имеет большее значение, чем для MnS . Различие относительных кислотностей, рассчитанных по формуле (5.1)

имеет отрицательное значение (табл. 5.5). Образующиеся сложные сульфиды MnLn_2S_4 ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$) и MnLn_4S_7 ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Tm}$) следует отнести к тиолантанатам, для которых справедливо общепринятое написание химических формул сложных сульфидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев, О. В. Степень кислотности сульфидов 3d-, 4f-элементов как фактор, определяющий тип фазовой диаграммы в системах $\text{MS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{Ln} = \text{La-Lu}$) / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1202-1209.
2. Андреев, О. В. Кислотно-основные свойства простых сульфидов, как фактор определяющий тип фазовой диаграммы систем / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на, А. В. Елышев // Материалы VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах», г. Воронеж, 15-19 окт. 2012. С. 289-291.
3. Андреев, О. В. Закономерности фазовых равновесий в системах сульфидов, селенидов, фторсульфидов редкоземельных элементов / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на, А. В. Елышев, В. Б. Харитонцев // Сборник трудов X Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, Самара, 1-5 июля 2013. Т. 1. С. 6-10.
4. Андреев, О. В. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 10. С. 1479-1483.
5. Андреев, О. В. Фазовая диаграмма системы $\text{MnS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$ и термодинамика фазовых превращений / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на // Вестник Тюменского государственного университета. 2011. № 5. С. 162-167.
6. Андреев, О. В. Фазовая диаграмма системы $\text{MnS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$ / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 658-661.
7. Мони́на, Л. Н. Фазовые равновесия в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), термохимические характеристики фазовых превращений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень. 2010. 24 с.
8. Мони́на, Л. Н. Термический анализ систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) / Л. Н. Мони́на, О. В. Андреев // Тезисы докладов международной конференции «Исследование материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газов», г. Санкт-Петербург. 2012. С. 129-134.

9. C. Adolphe. Contribution a l'etude d'un groupe de sulfures isostructuraux des terres rares et d'yttrium de types Y_5S_7 et FeY_4S_7 // Ann. Chim. 1965. T. 271. № 10. P. 10-18.
10. Collin G. Sur une famille de sulfures hexagonaux de type $M Ln_4S_7$ ou $M_2Ln_4S_7$ dans le group cerique des elements des terres rares / G. Collin, F. Rouyer, J. Loriers // C.R.Acad.Sc. Paris. 1968. T. 266. Serie C. P. 689-691.
11. Agaev, A. B. Compounds with a Y_5S_7 -derived Structure: Synthesis, X-ray Diffraction Analysis, and Physical Properties / A. B. Agaev, V. O. Aliev, O. M. Aliev // J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.). 1996. V. 41. P. 306-323.
12. Monina L. N. $MnS - Tm_2S_3$ Phase Diagram / L. N. Monina, O. V. Andreev // Book of abstracts «2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes», Miskolc-Lillafured, Hungary. October 8-12, 2012. P. 166.
13. Monina, L. N. Definition of heats of melting MnS and Pr_2S_3 / L. N. Monina, V. O. Andreev // XVII International Conference on chemical thermodynamics in Russia: Kazan. 2009. V. 2. P. 283.
14. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallography. 1976. A. 32. P. 751-767.
15. Мони́на, Л. Н. Теплота плавления сульфида Gd_2S_3 / Л. Н. Мони́на, О. В. Андреев, О. С. Бороздина // Тезисы заочных докладов седьмого семинара СО РАН — УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». г. Новосибирск, 2010. С. 15.
16. Мони́на, Л. Н. Твердые растворы в системах $MnS - Ln_2S_3$ ($Ln = La-Lu$) // Тезисы докладов IX международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, г. Пермь, 2010. С. 220.
17. Мони́на, Л. Н. Система $MnS - Ce_2S_3$ / Л. Н. Мони́на, О. В. Андреев // Материалы VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах», г. Воронеж, 15-19 окт. 2012. С. 342-344.
18. Андреев, О. В. Степень кислотности сульфидов 3d-, 4f-элементов как фактор, определяющий тип фазовой диаграммы в системах $MS - Ln_2S_3$ ($M = Mn, Fe$; $Ln = La - Lu$) / О. В. Андреев, Л. Н. Мони́на // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1202-1209.
19. Мони́на Л. Н. Взаимодействие в системе $MnS - Lu_2S_3$ / Л. Н. Мони́на, Г. Ф. Миникаева // Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», г. Екатеринбург. 2014. С. 211-213.

20. Мони́на, Л. Н. Синтез и структура соединений MnLn_2S_4 и MnLn_4S_7 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) // Сборник трудов VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», г. Иваново, 24-27 июня, 2014. С. 216-217.
21. Мони́на, Л. Н. Фазовые равновесия в системе $\text{MnS} - \text{Ce}_2\text{S}_3$ / Л. Н. Мони́на, Е. А. Бочкарева, А. В. Пилигри́мова, О. В. Андре́ев // Вестник Тюменского государственного университета. Тюмень. 2014. № 5. С. 88-99.
22. Monina, L. N. The calculation of the coordinates eutectic point of $\text{MnS} - \text{Tb}_2\text{S}_3$ system // XX International Conference on chemical thermodynamics in Russia: Nizhni Novgorod. 22-26 june, 2015. P. 275.

Глава 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ FeS – Ln₂S₃

Основной признак, положенный в классификацию фазовых диаграмм систем FeS – Ln₂S₃ (Ln = La – Lu) — количество и состав образующихся сложных сульфидов. По этому признаку в системах FeS – Ln₂S₃ выделено 6 типов фазовых диаграмм:

I тип. Фазовые диаграммы систем FeS – Ln₂S₃ (Ln = La, Ce). В системах образуются сложные сульфиды составов FeLn₂S₄ и FeLn₄S₇. Фазы плавятся инконгруэнтно.

II тип. В системе FeS – Pr₂S₃ образуется единственный сложный сульфид FePr₄S₇, плавящийся инконгруэнтно.

III тип. Диаграммы эвтектического типа с ограниченной растворимостью на основе исходных сульфидов проявляется в системах FeS – Ln₂S₃ (Ln = Nd, Gd, Tb, Dy).

IV тип. Системы FeS – Ln₂S₃ (Ln = Ho, Er) с образованием сложного сульфида FeLn₄S₇. Соединения FeHo₄S₇ и FeEr₄S₇ изоструктурны, кристаллизуются в моноклинной сингонии.

V тип. Фазовые диаграммы систем FeS – Ln₂S₃ (Ln = Tm, Yb) с образованием двух сложных сульфидов Fe₄Ln₂S₇ и FeLn₄S₇. Фазы Fe₄Ln₂S₇ имеют структуру типа шпинели, а FeLn₄S₇ моноклинную структуру. Сложные сульфиды Fe₄Ln₂S₇ и FeLn₄S₇ плавятся конгруэнтно. Область двухфазности FeS + Fe₄Ln₂S₇ перитектического типа.

VI тип. Фазовая диаграмма системы FeS – Lu₂S₃, в которой образуется два сложных сульфида Fe₄Lu₂S₇ и FeLu₂S₄, кристаллизующиеся в кубической структуре типа шпинели, плавятся конгруэнтно.

6.1. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ FeS – Ln₂S₃ (Ln = La – Pr)

В системе FeS – La₂S₃ протекает сложное химическое взаимодействие, приводящее к образованию двух сложных сульфидов FeLa₂S₄ и FeLa₄S₇ плавящихся инконгруэнтно, между фазами FeS и FeLa₂S₄ образуется эвтектика (рис. 6.1 а)

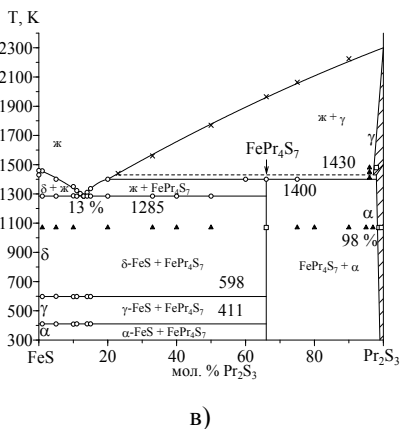
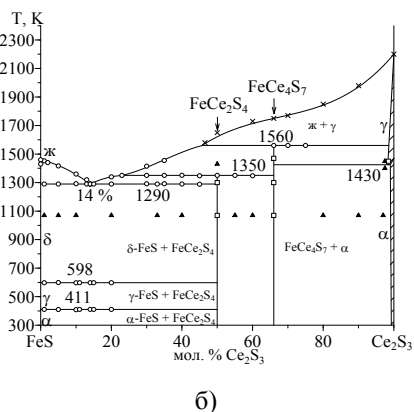
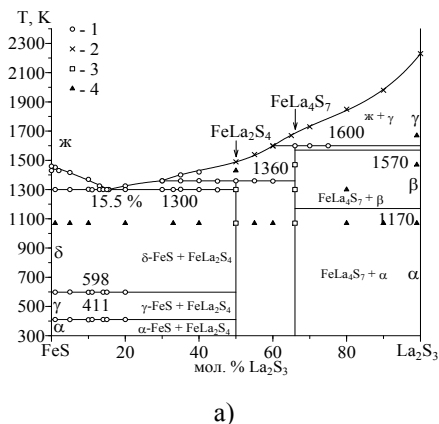


Рис. 6.1. Фазовые диаграммы систем FeS – Ln₂S₃ (Ln = La — а, Се — б, Pr — в). Условные обозначения: данные ДТА 1 — тепловой эффект, которому соответствует неинвариантное фазовое равновесие (плавление эвтектики, сложного сульфида), данные ВПТА 2 — полный расплав пробы; состояние образцов по данным МСА и РФА: 3 — гомогенный, 4 — двухфазный образец

Рентгенометрические данные соединения FeLa₂S₄ идентифицированы в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки, $a = 1.658$ нм, $b = 1.408$ нм, $c = 1.771$ нм, $\beta = 143.2^\circ$. Образцы сложного сульфида FeLa₂S₄ получены в нескольких параллельных синтезах, как в литом состоянии, так и в спеченном. Все образцы отожжены до равновесного состояния. Дифрактограммы их проб соотносятся между собой по количеству и интенсивности пиков. Микротвердость кристаллов фазы FeLa₂S₄ составляет 3600 МПа.

Литые образцы сложного сульфида FeLa_2S_4 , полученные кристаллизацией из расплава и отожженные при температуре 1070 К в течение 600 часов, практически однофазны. Кристаллы фазы FeLa_2S_4 имеют желто-зеленый цвет. При травлении HCl (1:200) поверхность кристаллов приобретает волнистую поверхность. Проявляются границы между зернами. Соединение FeLa_2S_4 разлагается инконгруэнтно по реакции: $\text{FeLa}_2\text{S}_4 \leftrightarrow \text{Ж} + \text{FeLa}_4\text{S}_7$. При дифференциальном термическом анализе проб образцов, содержащих 35, 40, 45, 50, 55, 60 мол. % La_2S_3 , зафиксирован пик теплового эффекта плавления соединения FeLa_2S_4 . Пики плавления и кристаллизации фазы в пробах образцов различного химического состава проявляются при одной и той же усредненной температуре 1360 К (рис. 6.5). Построение треугольника Таммана показывает, что площадь пиков увеличивается при приближении к координате 50 мол. % La_2S_3 . Форма пика, наличие на нем линейного участка однозначно свидетельствуют о том, что на фазовой диаграмме зафиксированному процессу соответствует неинвариантное фазовое равновесие.

Образцы сложного сульфида состава FeLa_4S_7 также получены в нескольких параллельных синтезах и отожжены при 1070 К в течение 600-800 часов.

Дифрактограмма сложного сульфида FeLa_4S_7 идентифицирована в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки, $a = 1.029$ нм, $c = 0.573$ нм (рис. 6.3 б). Температура инконгруэнтного плавления фазы FeLa_4S_7 по реакции: $\text{FeLa}_4\text{S}_7 \leftrightarrow \text{FeLa}_2\text{S}_4 + \gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ составляет 1600 К. Усредненное значение микротвердости — 4300 МПа. Инконгруэнтный характер плавления соединения FeLa_4S_7 подтверждается видом микроструктуры образцов в области 67-100 мол. % La_2S_3 .

Микроструктура образцов, охлажденных из расплава, из области 50-66.6(6) мол. % La_2S_3 представлена зернами фазы FeLa_4S_7 (10-100 мкм), по периметру которых расположены зерна фазы FeLa_2S_4 . В образцах, охлажденных из расплава, присутствуют поля эвтектики $\text{FeS} + \text{FeLa}_2\text{S}_4$, находящиеся между зернами фазы FeLa_2S_4 . В незначительном количестве присутствуют темные серо-

зеленые кристаллы фазы La_2S_3 , расположенные внутри зеленовато-серых зерен фазы FeLa_4S_7 . Кристаллы фазы La_2S_3 более заметно проявляются после травления поверхности шлифа раствором HCl (1:150) (рис. 6.4).

Соединения FeLa_2S_4 , FeLa_4S_7 не образуют заметных областей твердых растворов. Отсутствие растворимости на основе FeS и La_2S_3 коррелирует с различием эффективных ионных радиусов $r_{\text{Fe}^{2+}}$ ($\text{KЧ} = 8$, HS) = 0.092 нм, $r_{\text{La}^{3+}}$ ($\text{KЧ} = 8$) = 0.1160 нм.

В системе $\text{FeS} - \text{La}_2\text{S}_3$ между фазами FeS и FeLa_2S_4 образуется эвтектика, представляющая собой смесь мелкодисперсных кристаллов фаз с размерами от 1-5 до 10 мкм. На термограммах проб образцов из интервала 0-50 мол. % La_2S_3 присутствует пик, в котором имеется явно выраженный линейный участок (рис. 6.5 б-е). Форма пика позволяет сделать заключение о том, что зафиксированному процессу на фазовой диаграмме соответствует неинвариантное фазовое равновесие. Максимальная площадь пика зафиксирована на составе 15.5 % La_2S_3 и убывает при приближении к составам FeS и FeLa_2S_4 . Температура эвтектики установлена по усредненным данным дифференциального термического анализа и составляет 1300 К. На дифрактограммах проб образцов из интервала 0-50 мол. % La_2S_3 имеются только рефлексы сопряженных фаз FeS и FeLa_2S_4 .

В системе $\text{FeS} - \text{La}_2\text{S}_3$ не обнаружено областей твердых растворов на основе полиморфных модификаций исходных сульфидов FeS и La_2S_3 . Образцы, содержащие 1 мол. % La_2S_3 и отожженные при 1070 К, являются двухфазными. Не происходит изменение параметров элементарной ячейки $\alpha\text{-FeS}$ гексагональной сингонии $a = 0.5985$ нм, $c = 1.174$ нм. Вторая фаза присутствует в виде эвтектики, образованной кристаллами FeS и FeLa_2S_4 . Образцы, содержащие 98 мол. % La_2S_3 , отожжены при температурах 1070 К, 1470 К, 1620 К. Данные образцы, по данным микроструктурного анализа, двухфазные.

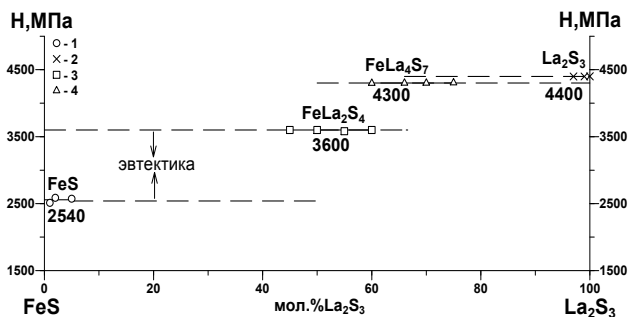
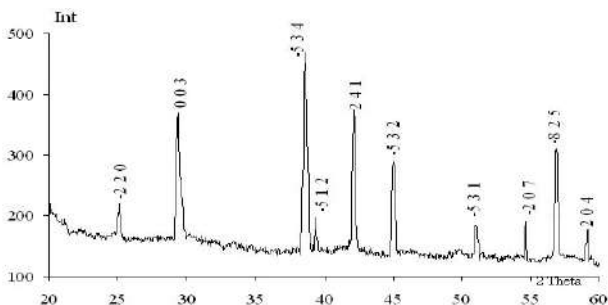
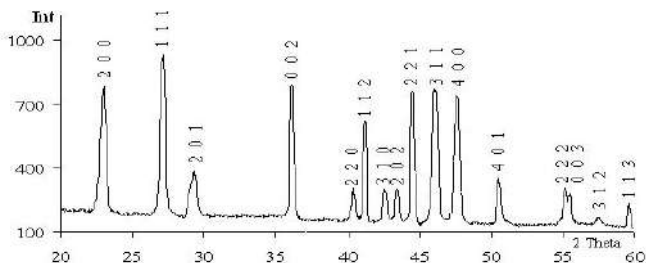


Рис. 6.2. Зависимость «состав — микротвердость» для образцов системы $\text{FeS} - \text{La}_2\text{S}_3$. Значения микротвердости фаз ($P = 0.02$ кг): 1 — FeS , $H = 2540$ МПа; 2 — La_2S_3 , $H = 4400$ МПа; 3 — FeLa_2S_4 , $H = 3600$ МПа; 4 — FeLa_4S_7 , $H = 4300$ МПа

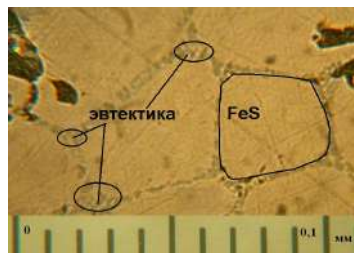


а)

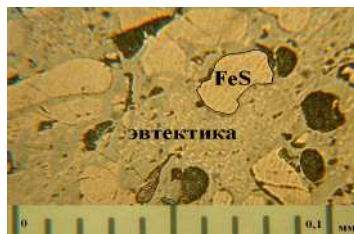


б)

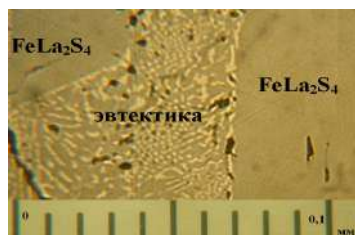
Рис. 6.3. Дифрактограммы соединений FeLa_2S_4 (а) и FeLa_4S_7 (б). Условия съемки: излучение $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda_{\text{ср.}} = 1.79021 \text{ \AA}$), Fe — фильтр



а)



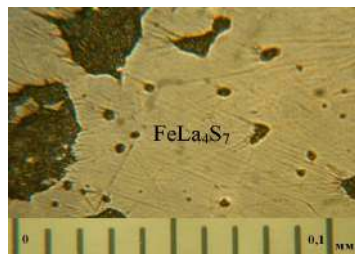
б)



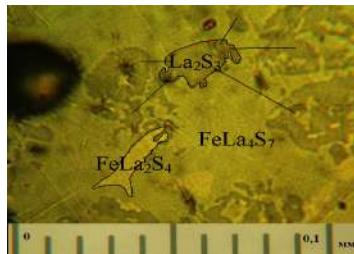
в)



г)



д)



е)

Рис. 6.4. Фотографии микроструктуры образцов системы FeS – La₂S₃.

Химический состав образцов системы, условия их получения, сочетания присутствующих фаз: а — 1 мол. % La₂S₃. Литой образец, охлажденный из расплава. Присутствуют фазы: первичные кристаллы фазы FeS; эвтектика между фазами FeS и FeLa₂S₄; б — 10 мол. % La₂S₃. Литой образец, охлажденный из расплава. Присутствуют фазы: первичные кристаллы фазы FeS; эвтектика между фазами FeS и FeLa₂S₄; в — 20 мол. % La₂S₃. Литой образец, охлажденный из расплава. Присутствуют фазы: первичные кристаллы фазы FeLa₂S₄; эвтектика между фазами FeS и FeLa₂S₄; г — 50 мол. % La₂S₃. Литой образец, охлажденный из расплава, отожженный при 1070 К в течение 90 дней. Присутствуют фазы: первичные кристаллы FeLa₂S₄; д — 66.6(6) мол. % La₂S₃. Литой образец, охлажденный из расплава, отожженный при 1070 К в течение 90 дней. Присутствуют фазы: первичные кристаллы фазы FeLa₄S₇; е — 70 мол. % La₂S₃. Литой образец, охлажденный из расплава. Присутствуют фазы: первичные кристаллы фазы La₂S₃, а также фазы FeLa₂S₄, FeLa₄S₇

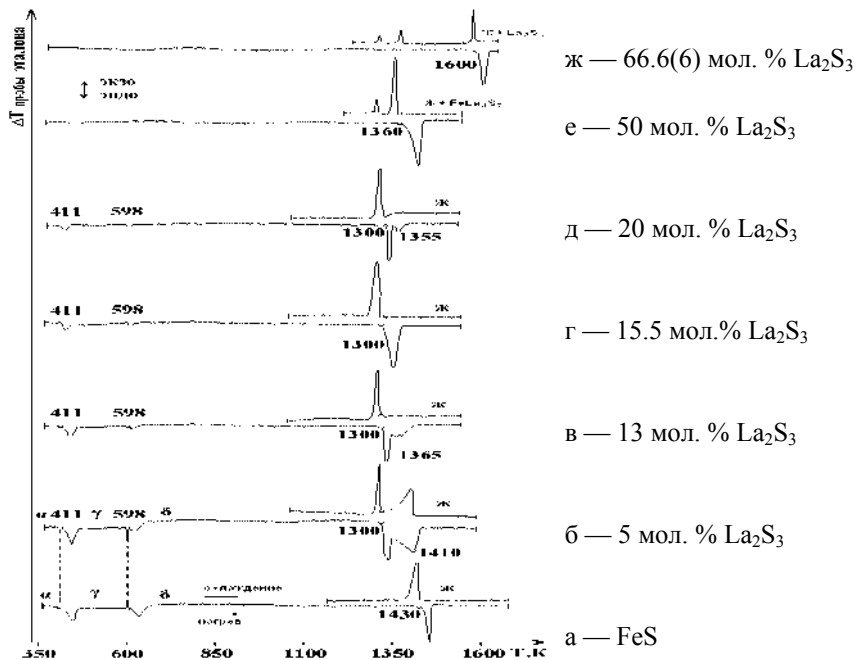


Рис. 6.5. Дифференциальные термические зависимости проб образцов системы $\text{FeS} - \text{La}_2\text{S}_3$.

Химический состав проб в мол. % указан на рисунке. Физико-химическая природа зафиксированных при нагреве пиков тепловых эффектов процессов: а — полиморфные переходы в FeS и плавление FeS; б, в — плавление эвтектики $\text{FeS} + \text{FeLa}_2\text{S}_4$ и первичных кристаллов фазы FeS; г — плавление эвтектики и первичных кристаллов FeLa_4S_7 ; е — плавление кристаллов FeLa_2S_4 ; ж — плавление кристаллов фазы FeLa_4S_7 . Условия анализа на установке ДТА: скорость нагрева 10 К/мин, масса пробы 0.3 г

Система $\text{FeS} - \text{Ce}_2\text{S}_3$ качественно подобна предыдущей фазовой диаграмме (рис. 6.1 б). В системе образуются два сложных сульфида FeCe_2S_4 и FeCe_4S_7 , эвтектика между фазами FeS и FeCe_2S_4 . Соединение FeCe_2S_4 имеет структуру моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 1.654$ нм, $b = 1.381$ нм, $c = 1.768$ нм, $\beta = 143.4^\circ$, $H = 3700$ МПа, плавится инконгруэнтно

при 1350 К. Соединение FeCe_4S_7 образуется в гексагональной сингонии. Параметры элементарной ячейки: $a = 1.029$ нм, $c = 0.573$ нм. Микротвердость фазы составляет 4200 МПа. Плавление инконгруэнтное при 1350 К.

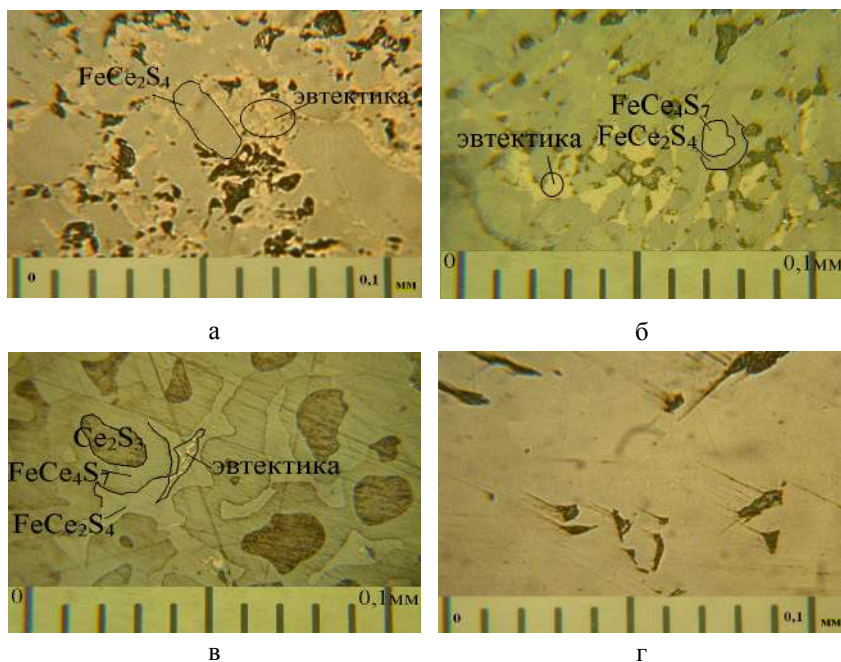


Рис. 6.6. Фотографии микроструктуры образцов систем $\text{FeS} - \text{Ce}_2\text{S}_3$.

Химический состав образцов системы, условия их получения, сочетания присутствующих фаз: а — 33.3(3) мол. % Ce_2S_3 . Литой образец, охлажденный из расплава и отожженный при 1070 К. Присутствуют фазы: первичные кристаллы фазы FeCe_2S_4 ; эвтектика между фазами FeS и FeCe_2S_4 ; б — 50 мол. % Ce_2S_3 . Литой образец, охлажденный из расплава. Присутствуют фазы: FeCe_4S_7 ; FeCe_2S_4 ; эвтектика между фазами FeS и FeCe_2S_4 ; в — 66.6(6) мол. % Ce_2S_3 . Литой образец, охлажденный из расплава. Присутствуют фазы: первичные кристаллы $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, кристаллы FeCe_4S_7 , кристаллы FeCe_2S_4 и эвтектика между FeS и FeCe_2S_4 ; г — 98 мол. % Ce_2S_3 . Литой образец, охлажденный из расплава и отожжен при 1450 К. Присутствуют фазы: твердый раствор на основе фазы $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$

На шлифе образца, содержащего 66.6(6) мол. % Ce_2S_3 , охлажденного из расплава и протравленного HCl (1:150), присутствуют первичные кристаллы коричневатой окраски фазы $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ ($H = 4000$ МПа), вокруг которых расположено поле кристаллов фазы FeCe_4S_7 , серой окраски. Последующее пространство занимают кристаллы фазы FeCe_2S_4 зеленоватой окраски. В оставшихся треугольных пространствах в последнюю очередь закристаллизовалась эвтектика, образованная фазами FeS и FeCe_2S_4 . Микроструктура образца полностью подтверждает фазовую диаграмму системы (рис. 6.6). Координаты эвтектики по данным МСА и ДТА составляют 14 мол. % Ce_2S_3 , 1290 К.

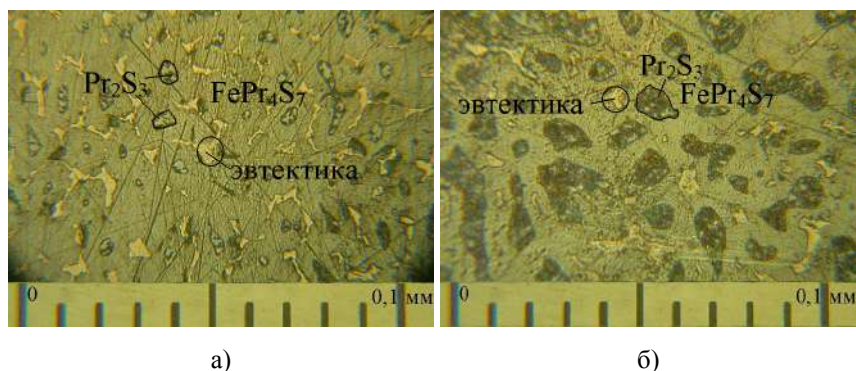


Рис. 6.7. Фотографии микроструктуры образцов системы $\text{FeS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$. Химический состав образцов системы, условия их получения, сочетания присутствующих фаз: а — 50 мол. % Pr_2S_3 . Литой образец, охлажденный из расплава. Присутствуют фазы: первичные кристаллы Pr_2S_3 , кристаллы FePr_4S_7 , эвтектика между фазами FeS и FePr_4S_7 ; б — 66.6(6) мол. % Pr_2S_3 . Литой образец, охлажденный из расплава. Присутствуют фазы: первичные кристаллы Pr_2S_3 , кристаллы FePr_4S_7 , эвтектика между фазами FeS и FePr_4S_7 .

Фазовая диаграмма системы $\text{FeS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$ представляет собой новый тип фазовых диаграмм и характеризуется образованием только одного сложного сульфида FePr_4S_7 (рис. 6.1 в). Соединение FePr_4S_7 имеет гексагональную структуру с параметрами элементарной ячейки, $a = 1.020$ нм, $c = 0.554$ нм. Кристаллы фазы имеют серо-зе-

леную окраску со значением микротвердости $H = 4300$ МПа. Данные МСА и ДТА свидетельствуют об инконгруэнтном разложении фазы по реакции $\text{FePr}_4\text{S}_7 \leftrightarrow \text{Ж} + \alpha\text{-Pr}_2\text{S}_3$ (рис. 6.7 Б) Пик эндотермического эффекта плавления соединения FePr_4S_7 проявляется в пробах составов 60-75 мол. % Pr_2S_3 при температуре 1400 К.

Координаты эвтектики равны 13 мол. % Pr_2S_3 , 1285 К. По сравнению с предыдущими системами, в системе $\text{FeS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$ зафиксирован твердый раствор на основе Pr_2S_3 . Образец состава 98 мол. % Pr_2S_3 , отожженный при 1450 К, является однофазным. Параметр кубической элементарной ячейки типа Th_3P_4 уменьшается от $a = 0.8592$ нм для $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ до $a = 0.8585$ нм, что согласуется с соотношением эффективных ионных радиусов элементов $r\text{Fe}^{2+}$ (КЧ = 8, HS) = 0.092 нм, $r\text{Pr}^{3+}$ (КЧ = 8) = 0.1126 нм.

6.2. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Dy}$)

Фазовые диаграммы с участием неодима, гадолиния, тербия и диспрозия эвтектического типа с образование ограниченных областей твердых растворов на основе компонентов (рис. 6.8).

Системы являются частично квазибинарными разрезами соответствующих тройных систем $\text{Fe} - \text{Ln} - \text{S}$, т. к. вблизи моносulfида железа при температурах выше 1400 К в равновесии с жидкостью находится диссоциированный сульфид железа Fe_{1-x}S .

В ряду систем температура эвтектики закономерно повышается от 1300 К в системе $\text{FeS} - \text{Nd}_2\text{S}_3$ до 1360 К в системе с участие диспрозия. Состав эвтектики смещается к FeS : 21 мол. % Nd_2S_3 , 12 мол. % Dy_2S_3 . Величина растворимости на основе FeS при эвтектических температурах в ряду $\text{Nd} - \text{Dy}$ существенно не изменяется и составляет не более 3 мол. % Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Gd}$). Для систем с участием неодима и гадолиния растворимость в низкотемпературной модификации FeS составляет ~0.5-1 мол. % Ln_2S_3 . О существовании твердого раствора на основе моносulfида железа свидетельствует понижение температур полиморфных переходов до соответствующих температур эвтектоидных превращений. Раство-

римость в полупроцентном сульфиде редкоземельного элемента — около 5 мол. % FeS.

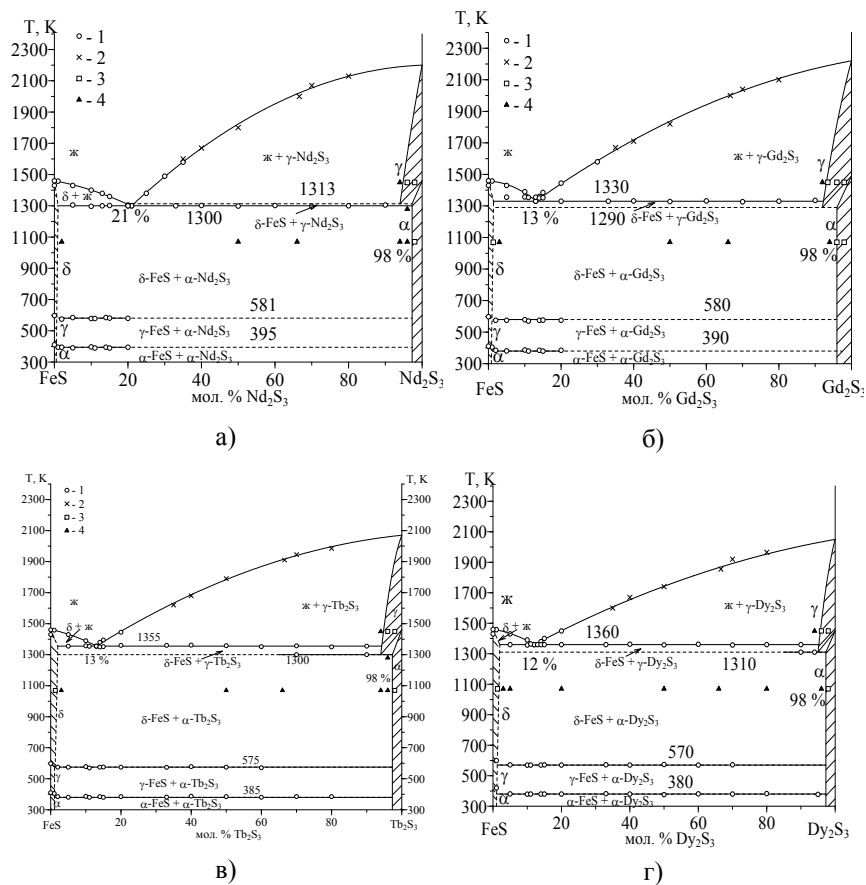


Рис. 6.8. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ — а, Gd — б, Tb — в, Dy — г).

Условные обозначения: данные ДТА 1 — тепловой эффект, которому соответствует невариантное фазовое равновесие (плавление эвтектики, сложного сульфида), данные ВПТА 2 — полный расплав пробы; состояние образцов по данным МСА и РФА: 3 — гомогенный, 4 — двухфазный образец

В системе FeS – Nd₂S₃ не обнаружено образование фазы FeNd₄S₇, о которой сообщалось французскими исследователями. На дифрактограммах образцов, приближенных по составу к предполагаемому соединению, отожженных при 870 К, 1070 К, 1330 К и закаленных от данных температур, присутствуют рефлексы только исходных компонентов. На термограммах образцов, содержащих, зафиксированы только тепловые эффекты плавления эвтектических кристаллов и эвтектоидного перехода. На микроструктуре образца присутствуют только кристаллы голубоватого оттенка Nd₂S₃ и эвтектическая смесь FeS и Nd₂S₃. Результаты методов ФХА свидетельствуют об отсутствии в системе при температуре выше 870 К фазы, содержащей 66.6(6) мол. % Nd₂S₃. Маловероятно появление фазы при более низких температурах, так как методом ДТА в интервале 278-870 К тепловых эффектов, соответствующих образованию или распаду фазы, не обнаружено.

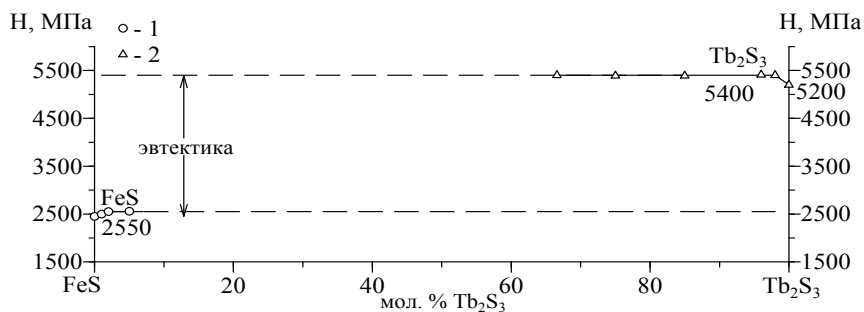


Рис. 6.9. Зависимость «состав — микротвердость» для образцов системы FeS – Tb₂S₃. Значения микротвердости фаз: 1 — FeS H = 2550 МПа (P = 0.02 кг); 2 — Tb₂S₃ H = 5200-5400 МПа (P = 0.02 кг)

В системе FeS – Tb₂S₃ образуется эвтектическая смесь между кристаллами твердых растворов FeS и Tb₂S₃ (рис. 6.8 в). В доэвтектической области на шлифах образцов, содержащих 2, 3 5, 10, 12 мол. % Tb₂S₃, имеются светлые зерна фазы FeS, микротвердость

которых составляет 2550 МПа и эвтектическая смесь фаз (рис. 6.10 а). Эвтектика образована продолговатыми кристаллами в среднем 2-10 мкм фазы Tb_2S_3 и несколько большими по размеру 5-15 мкм кристаллами фазы FeS . В поперечном сечении эвтектические кристаллы фазы Tb_2S_3 имеет форму приближенную к формам круга и эллипсов. Образцы 14, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 94 мол. % Tb_2S_3 являются заэвтектическими (рис. 6.10 б). Симбатно с увеличением содержания сульфида Tb_2S_3 возрастают линейные размеры зерен от 20 до 150 мкм. Координата эвтектической точки 13 мол. % Pr_2S_3 и 1355 К установлена при согласовании методов термического и микроструктурного анализов с координатами. Тепловой эффект плавления эвтектических кристаллов присутствует на термограммах проб всех двухфазных образцов. Максимальная площадь пика приходится на состав 13 мол. % Tb_2S_3 и уменьшается к координатам FeS и Tb_2S_3 . Ветви ликвидуса от FeS до эвтектики построены по данным ДТА при их аппроксимации полиномом второй степени. Линия полинома с горизонталью эвтектической температуры пересекается на составе 12.5 мол. % Tb_2S_3 , что в пределах ошибок соответствует составу эвтектики 13 мол. % Tb_2S_3 , установленному по данным МСА. При построении линии ликвидуса от эвтектики до температуры плавления соединения Tb_2S_3 полиномом второй степени аппроксимированы данные ДТА и ВПТА.

Величина растворимости на основе FeS составляет около 1 мол. % Tb_2S_3 . В образце, содержащем 1 мол. % Tb_2S_3 , отожженном при 1070 К, при МСА присутствие второй фазы не обнаружено. В образце состава 2 мол. % Tb_2S_3 присутствуют следы эвтектики. Методом ДТА зафиксировано понижение температуры полиморфных переходов в моносulfиде железа $\alpha-FeS \rightarrow \gamma-FeS$ при 411 К $\gamma-FeS \rightarrow \delta-FeS$ при 598 К до температур эвтектоидных превращений 385 К, 575 К (рис. 6.11), что также качественно подтверждает существование растворимости на основе FeS .

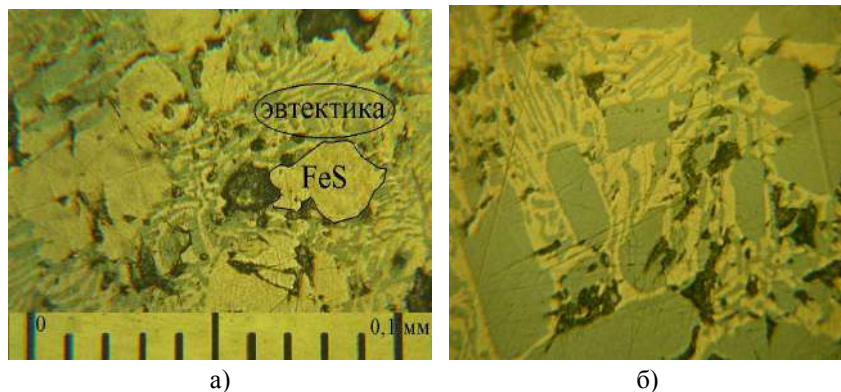


Рис. 6.10. Фотографии микроструктуры образцов системы FeS – Tb₂S₃, охлажденных из расплава; а — 5 мол. % Tb₂S₃. Литой образец. Присутствуют фазы: первичные кристаллы FeS; эвтектика между фазами FeS и Tb₂S₃; б — 30 мол. % Tb₂S₃. Присутствуют фазы: первичные кристаллы Tb₂S₃, эвтектика между фазами FeS и Tb₂S₃

Протяженность твердого раствора на основе модификаций α - и γ -Tb₂S₃ определена по изотермическим сечениям при 1070 К и 1450 К. Образец состава 98 мол. % Pr₂S₃, отожженный при 1070 К, является однофазным, имеет ромбическую структуру α -модификаций. На шлифах образцов, содержащих 94, 96 мол. % Tb₂S₃, между серо зелеными зернами твердого раствора на основе фазы α -Tb₂S₃ присутствуют в виде полосок светлые (желтоватые) кристаллы FeS. Протяженность твердого раствора на основе модификаций γ -Tb₂S₃ при 1450 К составляет 96-100 мол. % Tb₂S₃. В пределах твердого раствора происходит уменьшение параметра кубической элементарной ячейки типа Th₃P₄ от $a = 0.8335$ нм для γ -Tb₂S₃ до $a = 0.8330$ нм (96 мол. % Tb₂S₃). В образце 94 мол. % Tb₂S₃ при МСА зафиксировано присутствие эвтектики (следы) между фазами FeS и Tb₂S₃. Температура эвтектоидного превращения FeS + ТР α -Tb₂S₃ \rightarrow ТР γ -Tb₂S₃ в области твердого раствора установлена методом ДТА и подтверждена методом отжига и закалки.

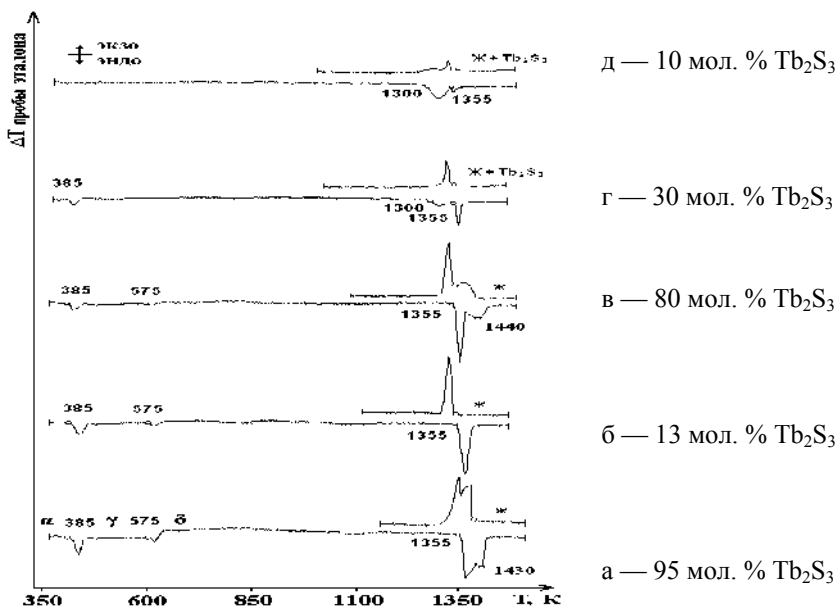


Рис. 6.11. Дифференциальные термические зависимости проб образцов системы FeS – Tb₂S₃

На термограммах проб образцов, отожженных при 1070 К, составов 70, 80, 90, 94 мол. % Tb₂S₃, присутствует пик при 1300 К (рис. 6.11). В форме пика имеется линейный участок, что позволяет отнести его к эффектам неинвариантных фазовых равновесий. Вместе с тем пик проявляется в более широком интервале температур, чем в сравнение пик плавления эвтектики. Проба 90 мол. % Tb₂S₃, закаленная от температуры 1340 К (температура при которой дифференциальная линия уже выходит к квазистационарному ходу), остается в твердом состоянии и по данным РФА имеет кубическую структуру типа Th₃P₄. При температуре отжига 1280 К образцы имеют ромбическую структуру типа α-Tb₂S₃. По усредненным данным ДТА температура эвтектоидного превращения в области твердого раствора принята равной 1300 К.

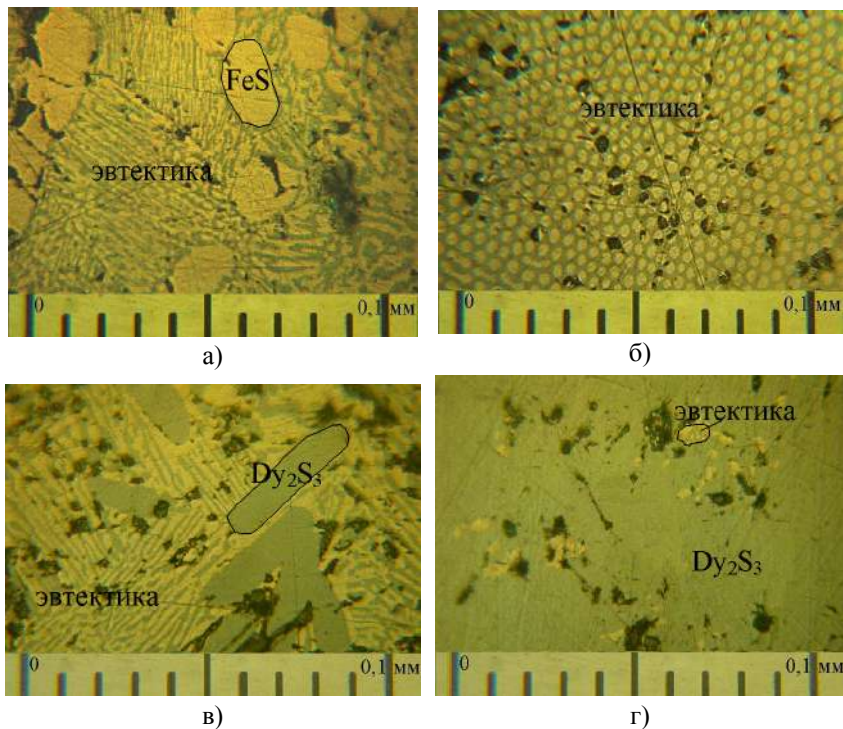


Рис. 6.12. Фотографии микроструктуры образцов системы FeS – Dy₂S₃, охлажденных из расплава.

а — 10 мол. % Dy₂S₃. Присутствуют фазы: первичные кристаллы фазы FeS, эвтектика между фазами FeS и Dy₂S₃; б — 12 мол. % Dy₂S₃. Присутствуют фазы: эвтектика между фазами FeS и Dy₂S₃; в — 20 мол. % Dy₂S₃. Присутствуют фазы: первичные кристаллы фазы Dy₂S₃, эвтектика между фазами FeS и Dy₂S₃; г — 66.6(6) мол. % Dy₂S₃. Присутствуют фазы: первичные кристаллы фазы Dy₂S₃, эвтектика между фазами FeS и Dy₂S₃

На дифрактограммах проб образцов отожженных при 1070 К присутствуют только рефлексы фаз δ -FeS и α -Tb₂S₃, а в охлажденных из расплава δ -FeS и γ -Tb₂S₃. Каких либо сторонних рефлексов на дифрактограммах проб образцов системы не обнаружено.

В системе FeS – Dy₂S₃ растворимость на основе α -FeS равна ~0.5 мол. % Dy₂S₃ (рис. 6.8 г). Образец, содержащий 1 мол. %

Dy_2S_3 , отожженный при 370 К в течение 1400 часов, содержит примеси второй фазы. В образце состава 2 мол. % Dy_2S_3 прирост содержания второй фазы существенно больший. Протяженность твердого раствора на основе модификации $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$ при 1070 К составляет 98-100 мол. % Dy_2S_3 , а на основе $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ 96-100 мол. % Dy_2S_3 , что вызывает уменьшение параметра кубической элементарной ячейки типа Th_3P_4 от $a = 0.8290$ нм для $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ до $a = 0.8285$ нм.

Температура эвтектидного превращения $\text{FeS} + \text{TP } \alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{TP } \gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ в области твердого раствора составляет 1310 К. Состав эвтектики, образующейся между твердыми растворами фазами FeS и Dy_2S_3 равен 12 мол. % Dy_2S_3 , температура плавления эвтектических кристаллов — 1360 К. Образцы, содержащие 50 мол. % Dy_2S_3 , охлажденные из расплава или отожженные, являются двухфазными. На дифрактограммах проб отожженных образцов присутствуют только рефлексы твердых растворов $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$ и $\delta\text{-FeS}$, а в охлажденных из расплава — $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ и $\delta\text{-FeS}$.

6.3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$)

Фазовая диаграмма системы $\text{FeS} - \text{Er}_2\text{S}_3$ является новым типом диаграмм (рис. 6.13 б). В системе образуется сложный сульфид FeEr_4S_7 , плавящейся конгруэнтно и образующей эвтектики с сопряженными фазами TPFeS и Er_2S_3 . Образцы сложного сульфида FeEr_4S_7 полученные кристаллизацией из расплава в основном однофазны. На уровне 5 % в образце могут присутствовать одновременно примеси фаз FeS и Er_2S_3 , которые исчезают в процессе отжига при 1070 К в течение 720 часов. Соединение FeEr_4S_7 имеет моноклинную сингонию типа Y_5S_7 $a = 1.253$ нм, $b = 0.374$ нм, $c = 1.132$ нм, $\beta = 105.6^\circ$ (рис. 6.15). Микротвердость серо-зеленоватых кристаллов фазы FeEr_4S_7 составляет $H = 4800$ МПа (рис. 6.14). Сложный сульфид FeEr_4S_7 плавится конгруэнтно. Температура плавления соединения определена при усреднении результатов пяти параллельных опытов ВПТА и составляет 1900 К. Пробы, содержащие 75, 80 мол. % Er_2S_3 переходят в расплав при более низкой температуре. Также при более низкой температуре переходят в

расплав пробы составов 60, 50 мол. % Er_2S_3 . Линия ликвидус имеет пологий максимум, приходящийся на состав 66.6(6) мол. % Er_2S_3 .

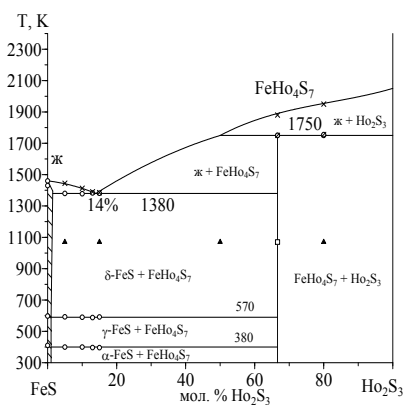
Подсистемы $\text{FeEr}_4\text{S}_7 - \text{FeS}$ и $\text{FeEr}_4\text{S}_7 - \text{Er}_2\text{S}_3$ эвтектического типа с координатами эвтектик 13 мол. % Er_2S_3 , 1395 К и 80 мол. % Er_2S_3 , 1770 К.

В системе образуется метастабильная фаза $\text{Fe}_4\text{Er}_2\text{S}_7$, которая может быть стабилизирована присутствием в составе образца ионов элементов изоморфно замещающих атомы эрбия и имеющих меньший радиус, чем $r_{\text{Er}^{3+}} = 0.0881$ нм. Такими ионами могут быть ионы редкоземельных элементов окончания ряда Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , ионы технологических примесей, которые также будут вызывать уменьшение параметров элементарной ячейки фаз. Стабилизацию фазы вызывает нестехиометрия образцов по сере заложенная в исходную шихту или возникшая в результате термических воздействий. Фаза стабилизирована заменой части ионов эрбия на тулий. Для состава $\text{Fe}_4\text{Er}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{S}_7$ зафиксирована кубическая структура типа шпинели с параметром элементарной ячейки, $a = 1.0760$ нм.

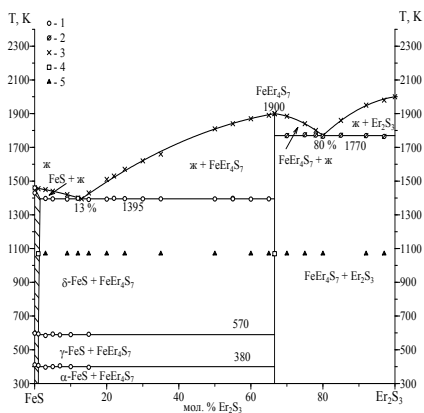
Фазовая диаграмма системы $\text{FeS} - \text{Ho}_2\text{S}_3$, спрогнозированная по программе Edstate T, относится к системам с образованием конгруэнтно плавящегося соединения FeHo_4S_7 . По аналогии с системой $\text{FeS} - \text{Er}_2\text{S}_3$ спрогнозировано конгруэнтное плавление сложного сульфида FeHo_4S_7 . На фазовой диаграмме имеется три инвариантные точки, для которых также спрогнозированы значения составов и температур. Точка конгруэнтного плавления соединения FeHo_4S_7 : состав 66.6(6) мол. % Ho_2S_3 , $T = 1820$ К. Точка эвтектики, образованной между фазами FeHo_4S_7 и Ho_2S_3 : состав 82 мол. % Ho_2S_3 , $T = 1750$ К; между фазами FeS и FeHo_4S_7 : 13 мол. % Ho_2S_3 , 1350 К.

Проведена экспериментальная проверка данных прогноза. Образцы, содержащие 5, 10, 13, 15, 50, 66.6(6), 80 мол. % Ho_2S_3 , получены в литом состоянии и отожжены при 1070 К. Построена фазовая диаграмма системы (рис. 6.13 а). В системе образуется соединение FeHo_4S_7 имеющее моноклинную структуру типа Y_5S_7 с параметрами элементарной ячейки $a = 1.261$ нм, $b = 0.378$ нм, $c = 1.136$ нм. Кристаллы фазы имеют серо-зеленый цвет, значение их микротвердости составляет 4800 МПа. Характер микрострукту-

ры образцов, содержащих 66.6(6), 80 мол. % Ho_2S_3 , закаленных из расплава, а также отожженных до равновесного состояния позволяет однозначно заключить об инконгруэнтном характере плавления соединения FeHo_4S_7 . На шлифе образца 66.6(6) мол. % Ho_2S_3 , охлажденного из расплава присутствуют крупные зерна (ширина 30-50 мкм, длина 80-150 мкм) фазы FeHo_4S_7 . Внутри зерен фазы FeHo_4S_7 расположенные овально узорчатые кристаллы более темного оттенка фазы Ho_2S_3 , $H = 5200$ МПа. Между зернами фазы FeHo_4S_7 имеются полосы светлых кристаллов фазы FeS . Образец 80 мол. % Ho_2S_3 образован овальными зернами 50-80 мкм фазы Ho_2S_3 , между которыми расположено поле фазы FeHo_4S_7 . После отжига образец 66.6(6) мол. % Ho_2S_3 становится однофазным, характер микроструктуры образца 80 мол. % Ho_2S_3 не изменяется. По данным ВПТА температура инконгруэнтного плавления фазы FeHo_4S_7 составляет 1750 К.



а)



б)

Рис. 6.13. Фазовые диаграммы систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$ — а, Er — б). Условные обозначения: 1 — данные ДТА; данные ВПТА 2 — начало плавления пробы, 3 — полный расплав пробы; состояние образцов по данным МСА и РФА: 4 — гомогенный, 5 — двухфазный

Между фазами FeS и FeEr_4S_7 образуется эвтектика. По данным МСА состав эвтектики принят 14 мол. % Er_2S_3 . При ДТА проб содержащих эвтектическую смесь кристаллов зафиксирован пик плавления эвтектики при усредненной температуре 1380 К. Из температуры окончания плавления эвтектических кристаллов определены температуры ликвидуса.

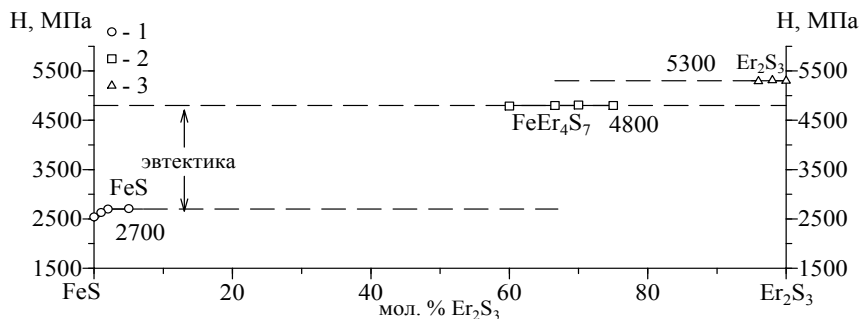


Рис. 6.14. Зависимость «состав — микротвердость» для образцов системы FeS — Er_2S_3 . Значения микротвердости фаз ($P = 0.02$ кг): 1 — FeS, $H = 2540-2700$ МПа; 2 — Er_2S_3 , $H = 5300$ МПа. 3 — FeEr_4S_7 , $H = 4800$ МПа

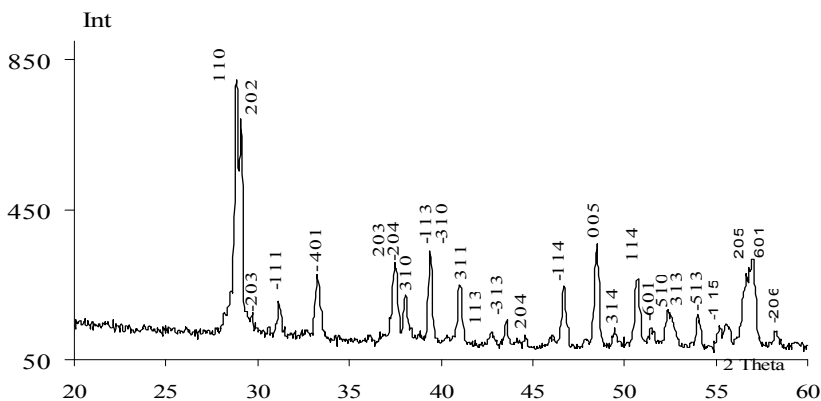


Рис. 6.15. Дифрактограмма соединения FeEr_4S_7 .
Условия съемки: излучение Co Ka ($\lambda_{\text{ср.}} = 1.79021 \text{ \AA}$), Fe — фильтр

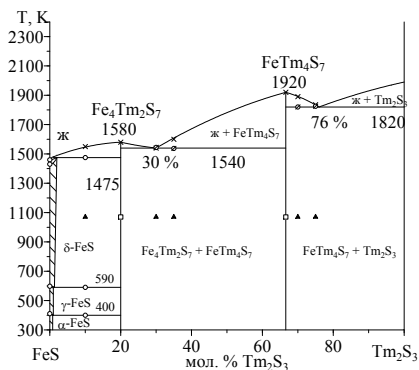
6.4. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}, \text{Sc}$)

В системе $\text{FeS} - \text{Tm}_2\text{S}_3$ синтезировано 7 образцов, содержащих 10, 20, 30, 35, 66.6(6), 70, 75 мол. % Tm_2S_3 . Образцы получены в литом состоянии и отожжены при 1070 К.

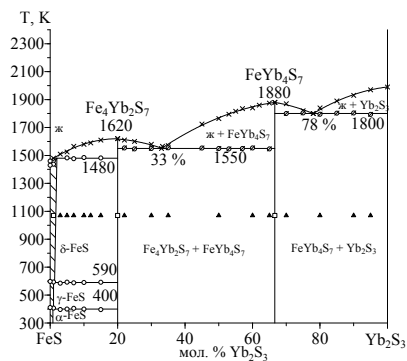
По данным РФА в системе образуется два сложных сульфида $\text{Fe}_4\text{Tm}_2\text{S}_7$ и FeTm_4S_7 (рис. 6.16 а). Соединение $\text{Fe}_4\text{Tm}_2\text{S}_7$ имеет структуру шпинели с параметром элементарной ячейки $a = 1.0712$ нм. На шлифе образца зерна фазы проявляют светло зеленоватую окраску, $H = 3800$ МПа. Соединение FeTm_4S_7 имеет моноклинную структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 1.247$ нм, $b = 0.369$ нм, $c = 1.129$ нм, $\beta = 105.5^\circ$. Кристаллы фазы окрашены в серо-зеленый цвет. Значение их микротвердости составляет 4900 МПа. По данным ВПТА температуры плавления фаз составляют: $\text{Fe}_4\text{Tm}_2\text{S}_7$ 1580 К, FeTm_4S_7 1920 К.

Между фазами FeS и $\text{Fe}_4\text{Tm}_2\text{S}_7$ образуется перитектика. На микроструктуре образца 10 мол. % Tm_2S_3 присутствуют светло-зеленые зерна фазы $\text{Fe}_4\text{Tm}_2\text{S}_7$, расположенные в поле светлых зерен фазы FeS . При ДТА зафиксирован тепловой эффект при температуре 1475 К, также однозначно свидетельствующий об образовании перитектического равновесия.

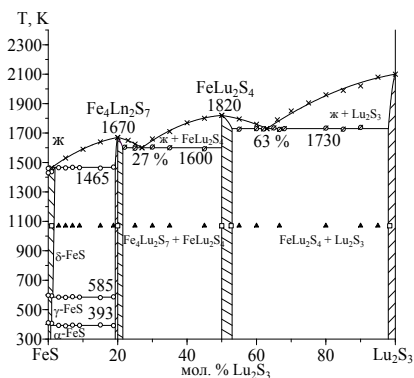
В системе в области 20-66.6(6) мол. % Tm_2S_3 в равновесии находятся фазы $\text{Fe}_4\text{Tm}_2\text{S}_7$ и FeTm_4S_7 . На рентгенограммах проб образцов из этой области присутствуют только рефлексы характерные для $\text{Fe}_4\text{Tm}_2\text{S}_7$ и FeTm_4S_7 . Между фазами $\text{Fe}_4\text{Tm}_2\text{S}_7$ и FeTm_4S_7 образуется эвтектика. Состав эвтектики ориентировочно составляет 30 мол. % Tm_2S_3 . В этом образце зафиксировано присутствие всех видов зерен: эвтектических, мелких первичных зерен фаз $\text{Fe}_4\text{Tm}_2\text{S}_7$ и FeTm_4S_7 . При ВПТА проба образца сразу переходила в расплав при температуре 1540 К, которая принята за температуру эвтектики.



а)



б)

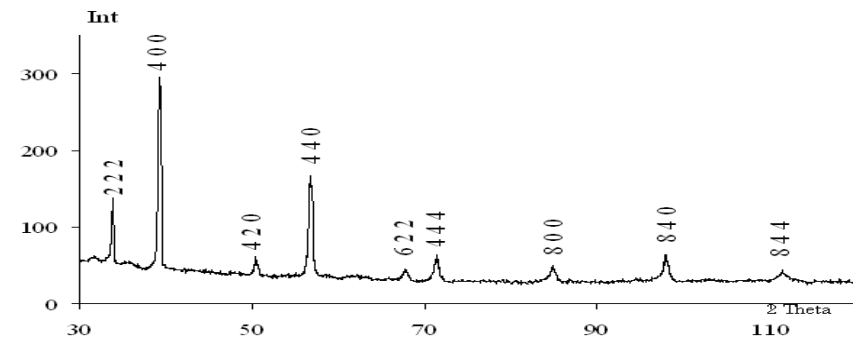


в)

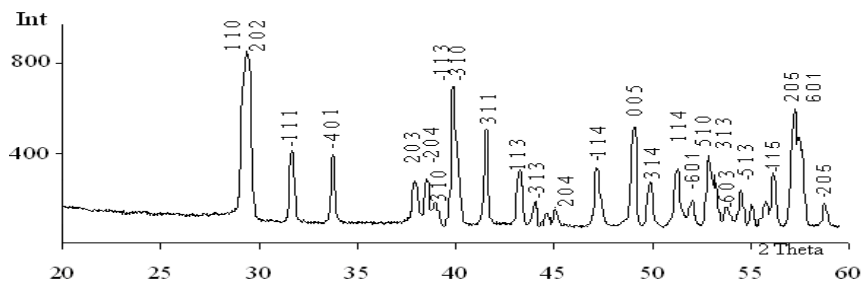
Рис. 6.16. Фазовые диаграммы систем FeS – Ln₂S₃ (Ln = Tm — а, Yb — б, Lu — в)

Подсистема FeTm₄S₇ – Tm₂S₃ эвтектического типа. Зернистая структура образца 75 мол. % Tm₂S₃ близка к эвтектической. Температура плавления эвтектических кристаллов по данным ВПТА составляет 1820 K.

В системе FeS – Yb₂S₃ протекает сложное химическое взаимодействие, приводящее к образованию двух сложных сульфида Fe₄Yb₂S₇ (4FeS: 1Yb₂S₃) и FeYb₄S₇ (1FeS: 2Yb₂S₃), которые плавятся конгруэнтно. Между фазами FeS и Fe₄Yb₂S₇ образуется перитектика (рис. 6.16 б).



a)



б)

Рис. 6.17. Дифрактограмма соединения $\text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$ (а) и FeYb_4S_7 (б).
Условия съемки: излучение $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda_{\text{ср.}} = 1.79021 \text{ \AA}$), Fe — фильтр

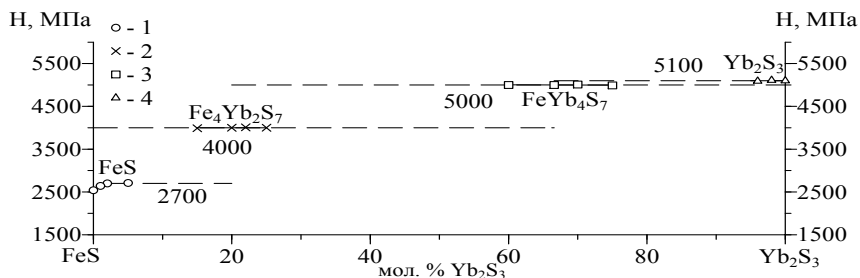
Соединение $\text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$ получено впервые (рис. 6.17 а). Образцы фазы $\text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$ полученные кристаллизацией из расплава по данным микроструктурного анализа в основном являются однофазными. Присутствуют единичные зерна фаз FeS и FeYb_4S_7 . После отжига при 1070 К в течение 720 часов по данным МСА образец становится полностью гомогенным. Образец имеет плотную зернистую структуру, в его объеме обнаружены только микрораковины. На шлифе зерна фазы $\text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$ имеют светловатую серо-зеленоватую окраску микротвердость составляет 4000 МПа. Рентгено-

метрические данные для фазы $\text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$ проиндексированы на основе данных для фазы $\text{Fe}_4\text{Sc}_2\text{S}_7$ в структуре шпинели с параметром кубической элементарной ячейки $a = 1.0660$ нм. Фаза $\text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$ плавится конгруэнтно при 1620 К. На линии ликвидус, построенной по данным ВПТА, имеется пологий максимум, приходящейся на состав 20 мол. % Yb_2S_3 .

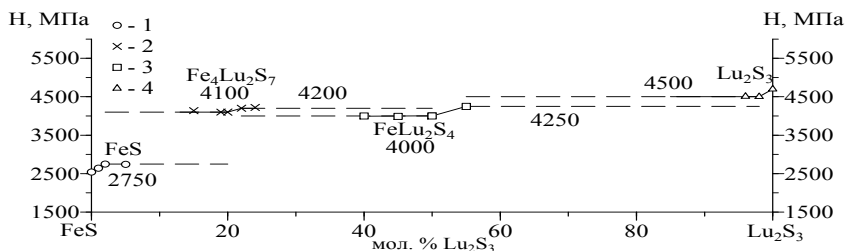
Рентгенометрические параметры соединения FeYb_4S_7 индексированы по данным структурного аналога соединения FeEr_4S_7 . Сложный сульфид FeYb_4S_7 имеет моноклинную сингонию с параметрами элементарной ячейки $a = 1.242$ нм, $b = 0.366$ нм, $c = 1.127$ нм, $\beta = 105.1^\circ$ (рис. 6.18 б). На фазовой диаграмме сложный сульфид FeYb_4S_7 не образует заметных твердых растворов. При его нахождении в равновесии с фазой $\text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$ или фазой Yb_2S_3 заметных изменений в положении рефлексов фазы FeYb_4S_7 не зафиксировано. На шлифах кристаллы фазы FeYb_4S_7 имеют серо-зеленую окраску и визуально выглядят темнее кристаллов фазы $\text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$, кроме того, кристаллы фазы FeYb_4S_7 имеют большую микротвердость $H = 5000$ МПа (рис. 6.18 а).

Координаты эвтектики, образованной фазами $\text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$ и FeYb_4S_7 , составляют 33 мол. % Yb_2S_3 , 1550 К; FeYb_4S_7 и Yb_2S_3 78 мол. % Yb_2S_3 , 1800 К. Перитектика между фазами FeS и $\text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$ имеет координаты 2 мол. % Yb_2S_3 , 1480 К. Температура фазового превращения $\text{TP FeS} \leftrightarrow \text{Ж} + \text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$ установлена методом дифференциального термического анализа. Пик теплового эффекта превращения зафиксирован при 1470 К.

Фазовая диаграмма системы $\text{FeS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$ является новым типом диаграмм в ряду систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (рис. 6.16 В). Лютеций, являясь последним редкоземельным элементом, проявляет наибольшую близость в ионных радиусах с железом $r\text{Lu}^{3+}$ ($\text{КЧ} = 6$) = 0.0861 нм, $r\text{Fe}^{2+}$ ($\text{КЧ} = 4$) = 0.064 нм, $r\text{Fe}^{2+}$ ($\text{КЧ} = 6$) = 0.078 нм. Также как и в предыдущих двух системах, в системе с лютецием образуется два сложных сульфида. Но в отличие от систем с участием тулии и иттербия здесь образуются сложные сульфиды состава FeLu_2S_4 и $\text{Fe}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$, изоструктурный $\text{Fe}_4\text{Yb}_2\text{S}_7$ (рис. 6.19).



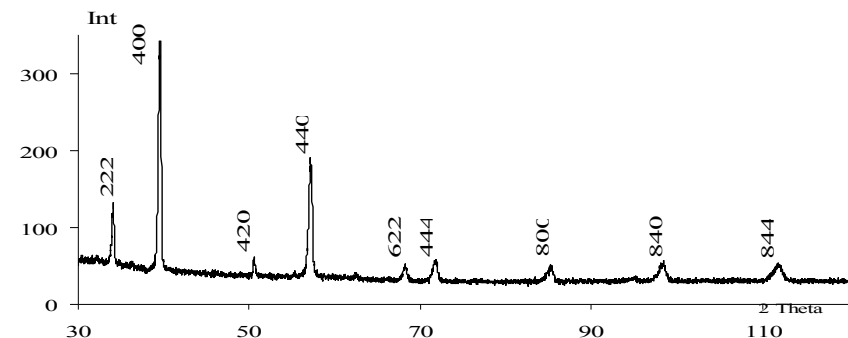
а)



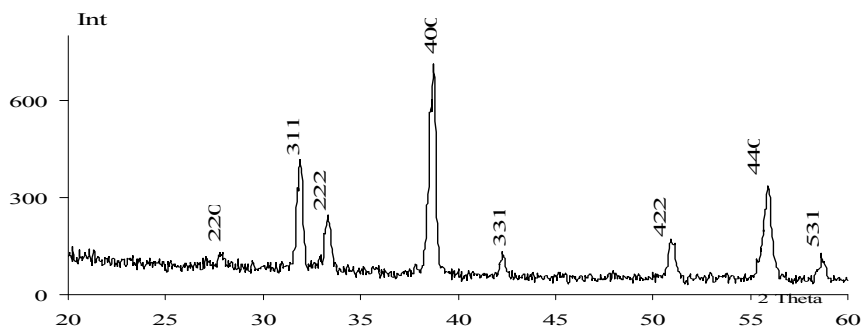
б)

Рис. 6.18. Зависимости «состав — микротвердость» для образцов систем FeS — Yb₂S₃ (а) и FeS — Lu₂S₃ (б). а — значения микротвердости фаз (P = 0.02 кг): 1 — TP FeS, H = 2540-2700 МПа; 2 — Yb₂S₃, H = 5100 МПа; 3 — Fe₄Yb₂S₇, H = 4000 МПа; 4 — FeYb₄S₇, H = 5000 МПа; б — значения микротвердости фаз (P = 0.02 кг): 1 — TP FeS, H = 2540-2750 МПа; 2 — Fe₄Lu₂S₇, H = 4100-4200 МПа; 3 — FeLu₂S₄, H = 4000-4250 МПа; 4 — Lu₂S₃, H = 4700-4500 МПа

Сложный сульфид Fe₄Lu₂S₇ получен впервые (рис. 6.19 а). Имеет структуру типа шпинели $a = 1.0566$ нм, микротвердость составляет H = 4100 МПа. На основе соединения Fe₄Lu₂S₇ образуется область твердого раствора. В области сосуществования фаз Fe₄Lu₂S₇ и FeLu₂S₄ параметр элементарной ячейки фазы Fe₄Lu₂S₇ равен $a = 1.0570$ нм. Температура конгруэнтного плавления фазы Fe₄Lu₂S₇ составляет 1670 К. На линии ликвидус имеется пологий максимум на составе 20 мол. % Lu₂S₃.



а)



б)

Рис. 6.19. Дифрактограммы соединений $\text{Fe}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$ (а) и FeLu_2S_4 (б).

Условия съемки: излучение $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda_{\text{ср.}} = 1.79021 \text{ \AA}$), Fe-фильтр

Рентгенометрические характеристики сложного сульфида FeLu_2S_4 идентифицированы в кубической сингонии типа шпинели $a = 1.0709 \text{ нм}$, значение микротвердости $H = 4000 \text{ МПа}$ (рис. 6.18 б), температура конгруэнтного плавления 1820 К . На основе фазы FeLu_2S_4 образуется односторонний твердый раствор в сторону фазы Lu_2S_3 . Образец состава 53 мол. % Lu_2S_3 (отжиг 1070 К) однофазный, $a = 1.0720 \text{ нм}$.

Координаты перитектики в подсистеме $\text{FeS} - \text{Fe}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$ составляют 2 мол. % Lu_2S_3 , температура 1175 К . Эвтектика между фазами

$\text{Fe}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$ и FeLu_2S_4 образуется при 27 мол. % Lu_2S_3 и 1600 К; между фазами FeLu_2S_4 и Lu_2S_3 при 63 мол. % Lu_2S_3 и 1730 К.

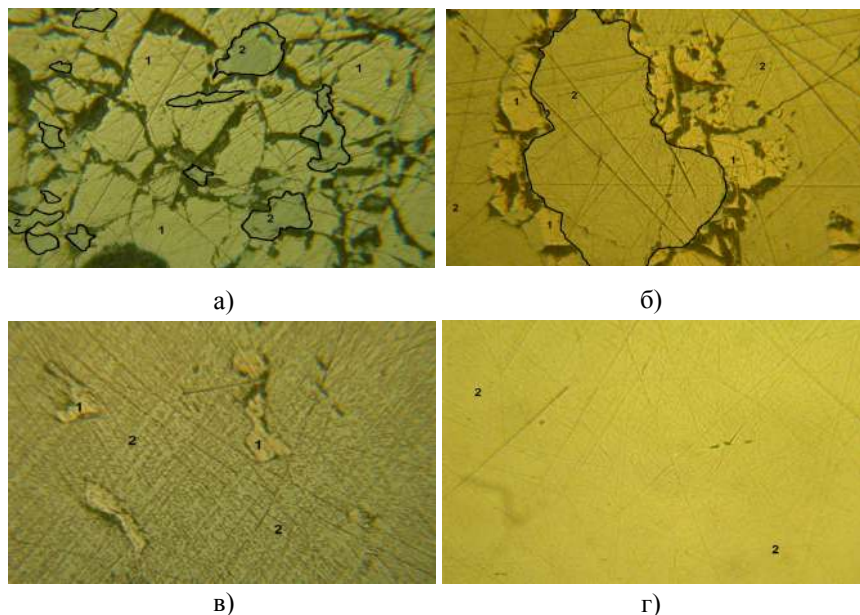


Рис. 6.20. Фотографии микроструктуры образцов системы $\text{FeS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$, охлажденных из расплава (а-в) и отожженного при 1070 К (г): а — 3 мол. % Lu_2S_3 . Присутствуют первичные кристаллы фазы $\text{Fe}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$ и кристаллы фазы FeS ; б — 7 мол. % Lu_2S_3 . Присутствуют первичные кристаллы фазы $\text{Fe}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$ и кристаллы фазы FeS ; в — 19 мол. % Lu_2S_3 . Присутствуют первичные кристаллы фазы $\text{Fe}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$ и кристаллы фазы FeS ; г — 20 мол. % Lu_2S_3 . Гомогенный образец, образованный кристаллами фазы $\text{Fe}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$

Скандий не является членом ряда редкоземельных элементов La-Lu, но его химию часто рассматривают совместно с фактически *d*-элементом лютецием. Система $\text{FeS} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ подобна системе с участием лютеция, но важное отличие состоит в термической устойчивости образующихся фаз FeSc_2S_4 и $\text{Fe}_4\text{Sc}_2\text{S}_7$, которые плавят-

ся инконгруэнтно. Аналогично фазам с участием лютетия, фазы FeSc_2S_4 и $\text{Fe}_4\text{Sc}_2\text{S}_7$ обладают кубической структурой. Параметр элементарной ячейки для фазы FeSc_2S_4 составляет $a = 1.051$ нм, СТ шпинель, микротвердость фазы Н = 4000 МПа. Параметр э.я. для фазы $\text{Fe}_4\text{Sc}_2\text{S}_7$ составляет $a = 1.030$ нм, СТ искаженный NaCl, микротвердость фазы Н = 4500 МПа.

На основе исходных компонентов и тройных фаз образуются области гомогенности. Растворимость на основе низкотемпературной модификации $\alpha\text{-FeS}$, по данным МСА, составляет 0.5 мол. % Sc_2S_3 . О существовании растворимости на основе γ - и $\delta\text{-FeS}$ свидетельствует наблюдаемое при термическом анализе понижение температуры полиморфных переходов: $\alpha \rightarrow \gamma$ с 435 К до 390 К, $\gamma \rightarrow \delta$ с 622 К до 530 К. В структуре фазы Sc_2S_3 каждый третий катионный узел вакантен, что является предпосылкой образования протяженной области твердого раствора на ее основе. При согласовании методов МСА, РФА и построении зависимостей «состав-параметр элементарной ячейки» и «состав-микротвердость» граница твердого раствора при 1070 К составляет 85 мол. % Sc_2S_3 .

На основе фазы $\text{Fe}_4\text{Sc}_2\text{S}_7$ образуется односторонняя область твердого раствора. При 1070 К протяженность твердого раствора составляет от 20 до 23 мол. % Sc_2S_3 . По данным визуально-политермического анализа, температура перитектического плавления фазы $\text{Fe}_4\text{Sc}_2\text{S}_7$ составляет 1790 К. О перитектическом плавлении фазы свидетельствуют следующие данные: постоянство температур плавления фазы в пробах, находящихся «справа» и «слева» от состава 20 мол. % Sc_2S_3 ; характер микроструктуры образцов в областях 10-20 и 23-50 мол. % Sc_2S_3 типичный для сплавов, образованных по перитектической реакции.

Область двухфазности $\text{FeS} - \text{Fe}_4\text{Sc}_2\text{S}_7$ носит перитектический характер: на микроструктуре образцов составов 0.5-10 мол. % Sc_2S_3 отсутствуют эвтектические кристаллы, присутствуют отдельные зерна FeS и $\text{Fe}_4\text{Sc}_2\text{S}_7$; на термограммах образцов проявляется тепловой эффект при 1470 К, что выше температуры окончания плавления моносulfида железа; разность температур плавления со-

пряженных фаз косвенно также указывает на перитектическую область двухфазности.

На основе фазы FeSc_2S_4 при 1070 К образуется твердый раствор до 58 мол. % Sc_2S_3 . В пределах ТР уменьшается параметр элементарной кубической ячейки, что согласуется со значениями эффективных ионных радиусов $r\text{Sc}^{3+} = 0.0745$ нм, $r\text{Fe}^{2+} = 0.0800$ нм. С уменьшением параметра закономерно увеличивается микротвердость зерен твердого раствора. Температура инконгруэнтного плавления составляет 2095 К, по данным ВПТА.

6.5. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛУТОРНЫХ СУЛЬФИДОВ 4f ЭЛЕМЕНТОВ И МОНОСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА

Выделение шести типов фазовых диаграмм в системах $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), подтверждает проявление внутренней периодичности в ряду РЗЭ и их соединений. Области кристаллохимической неустойчивости, на которых происходит изменение типов фазовых диаграмм, являются Ce-Pr , Pr-Nd , Dy-Ho , Er-Tm , Yb-Lu . Некоторые из областей совпадают или находятся рядом с областями кристаллохимической неустойчивости, характерными для тетрадного эффекта Nd-Pm , Gd-Tb , Ho-Er . Наряду с тетрадным эффектом, на тип фазовых диаграмм оказывают заметное влияние и другие факторы, в частности соотношение эффективных ионных радиусов $r\text{Fe}^{2+}$ и $r\text{Ln}^{3+}$, соотношение кислотно-основных свойств простых сульфидов FeS и Ln_2S_3 .

Характер изменения параметров элементарных ячеек изоструктурных сложных сульфидов, температуры их плавления, метрические параметры соответствующих элементов фазовых диаграмм подтверждают монотонную закономерность в изменении характеристик систем и/или сложных сульфидов.

В системах $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) образуются следующие сложные сульфиды:

1. Сложный сульфид состава FeLn_2S_4 : FeLa_2S_4 и FeCe_2S_4 моноклинной сингонии, характер плавления — инконгруэнтный;

FeLn_2S_4 кубической сингонии, характер плавления — конгруэнтный.

2. FeLn_4S_7 : сложные сульфиды FeLn_4S_7 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) гексагональной сингонии характер плавления — инконгруэнтный; FeLn_4S_7 ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) моноклинной сингонии, СТ Y_5S_7 , характер плавления — конгруэнтный.

3. Сложный сульфид $\text{Fe}_4\text{Ln}_2\text{S}_7$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) кубической сингонии, СТ шпинель, характер плавления — конгруэнтный.

Системы $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) также представляют интерес для развития теории кислотно-основного взаимодействия простых сульфидов наряду с рядом $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$. Сложные сульфиды образуются для РЗЭ начала и окончания ряда, но не образуются для РЗЭ второй и частично третьей тетрад (табл. 6.1).

Таблица 6.1

**Различие относительных кислотностей простых сульфидов
и термическая стабильность сложных сульфидов
в системах $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$)**

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ΔOK	0.25	0.20	0.19	0.17	0.12	0.07	0.07	0.03	-0.01	-0.02	-0.04	-0.06	-0.08
Сложный сульфид	Характер плавления сложного сульфида / тип фазовой диаграммы												
FeLn ₂ S ₄	Инконгр.		Диаграммы эвтектического типа					-			Конгр.		
FeLn ₄ S ₇	Инконгр.	-						Инконгр.	Конгр.		-		
Fe ₄ Ln ₂ S ₇	-							-			Конгр.		
Тип сложного сульфида	Теоферраты							Тиолантанаты					

В системах $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) образуются сложные сульфиды составов FeLn_2S_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) и FeLn_4S_7 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$), плавящиеся инконгруэнтно (табл. 6.1). Величина степени кислотности, рассчитанная по формулам (2.1, 2.2) представлена в табл. 2.2 (гл. 2). На шкале относительной кислотности простых сульфидов 3d-(Mn, Fe, Sc), 4f-(La-Lu) элементов (рис. 2.2, шкала 1) моносульфид железа располагается на границе смены типа фазовых диа-

грамм между диспрозием и гольмием. При значении константы K_1 (формула 2.1) для FeS равной 0.90, моносulfид железа перемещается по шкале относительной кислотности в центр участка фазовых диаграмм эвтектического типа, т. е. между самарием и гадолинием (рис. 2.3).

Величину различий относительных кислотностей исходных компонентов для ряда систем FeS – Ln_2S_3 можно рассчитать по формуле:

$$\Delta\text{OK} = \text{OK}(\text{FeS}) - \text{OK}(\text{Ln}_2\text{S}_3). \quad (6.1)$$

Ее положительное значение свидетельствует о превалировании кислотных свойств моносulfида железа над полуторными sulfидами РЗЭ начала ряда. Поэтому образующиеся в данных системах сложные sulfиды следует рассматривать как тиферраты с формулой Ln_2FeS_4 и Ln_4FeS_7 .

В системах эвтектического типа взаимодействия соотношения кислотно-основных свойств sulfидов FeS и Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Dy}$) соизмеримы. Сложные sulfиды в системах не образуются.

В системах для РЗЭ окончания ряда начинают снова образовываться сложные sulfиды сначала FeLn_4S_7 , затем $\text{Fe}_4\text{Ln}_2\text{S}_7$, FeLu_2S_4 . В паре взаимодействующих sulfидов FeS и Ln_2S_3 кислотные свойства проявляют уже sulfиды Ln_2S_3 , по отношению к которым sulfид FeS проявляет в большей степени основные свойства. Постепенное различие в кислотно-основных свойствах sulfидов FeS и Ln_2S_3 приводит к образованию в системах сначала одного сложного sulfида FeLn_4S_7 ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$), а затем двух. Для сложных sulfидов FeLn_4S_7 , $\text{Fe}_4\text{Ln}_2\text{S}_7$, FeLu_2S_4 более корректным является общепринятое написание формул.

Образование сложного sulfида $\text{Fe}_4\text{Ln}_2\text{S}_7$ уже «называет» в системе FeS – Er_2S_3 . Состав $\text{Fe}_4\text{Er}_{1.8}\text{Yb}_{0.2}\text{S}_7$ имеет структуру шпинели как и последующие сложные sulfиды $\text{Fe}_4\text{Ln}_2\text{S}_7$. Параметр элементарной кубической ячейки соединений в ряду Tm-Yb-Lu-Sc уменьшается пропорционально изменению $r\text{Ln}^{3+}$. Проявляется тенденция повышения их термической стабильности, что также согласуется с повышением кислотности соединений Ln_2S_3 .

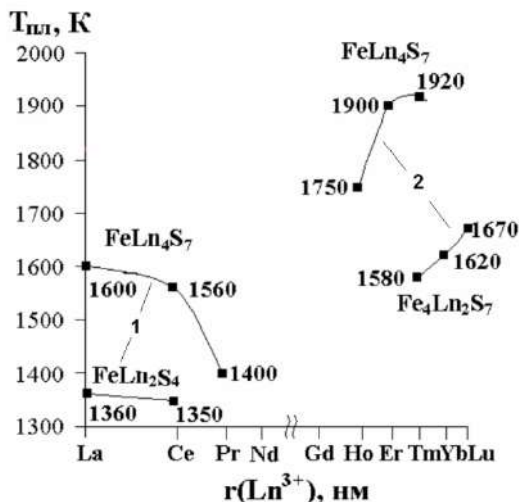


Рис. 6.21. Термическая стабильность сложных сульфидов, образующихся в ряду систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) в зависимости от ионного радиуса Ln^{3+}

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев, О. В. Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием s-(Mg, Ca, Sr, Ba), d-(Fe, Cu, Ag, Y), f-(La – Lu) элементов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Тюмень, 1999. 42 с.
2. Tomas, P. A. Etude cristallographique du systeme $\text{FeS} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ preparations et structures de FeSc_2S_4 et $\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{2.10}\text{S}_4$ / P. A. Tomas, M. Guittard // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 249-257.
3. Besrest F., Gollin G. // J. Solid State Chem. 1978. T.24. P. 301-304.
4. Collin, G. Sur une famille de sulfures hexagonaux de type MLn_4S_7 ou $\text{M}_2\text{Ln}_4\text{S}_7$ dans le groupe cerique des elements des terres rares / G. Collin, F. Rouyer, J. Lories // C. R. Acad. Sc. Paris. 1968. T. 266. Serie C. P. 689-691.
5. Adolphe, C. Contribution a l'etude d'un groupe de sulfures isostructuraux des terres rares et d'yttrium de types Y_5S_7 et FeY_4S_7 // Ann. Chim. 1965. T. 271. № 10. P. 1018.
6. Андреев, О. В. Система $\text{FeS} - \text{Dy}_2\text{S}_3$ / О. В. Андреев, В. Г. Бамбуров, В. М. Андреева // Журнал неорганической химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 2393-2395.

7. Андреев, О. В. Диаграммы состояния систем $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$) / О. В. Андреев, В. М. Андреева // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 11. С. 2261-2264.
8. Андреев, О. В. Фазовые равновесия в системе $\text{FeS} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ / О. В. Андреев, Н. Н. Паршуков, В. Г. Бамбуров // Журнал неорганической химии. 1992. Т. 37. № 8. С. 1882-1885.
9. Андреев, О. В. Степень кислотности сульфидов 3d-, 4f-элементов как фактор, определяющий тип фазовой диаграммы в системах $\text{MS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) / О. В. Андреев, Л. Н. Молина // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1202-1209.
10. Андреев, В. О. Фазовые составы и структуры в системах $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$): автореф. дис. ... канд. техн. наук. Тюмень. 2007. 23 с.
11. Ковенский, И. М. Система $\text{FeS} - \text{La}_2\text{S}_3$ / И. М. Ковенский, В. О. Андреев, Т. М. Бурханова // Вестник Тюменского государственного университета. 2006. № 3. С. 26-31.
12. Федоров, П. П. К вопросу о предсказании образования соединений в двойных солевых системах с общим анионом / П. П. Федоров, П. И. Федоров // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18. № 1. С. 205-208.
13. Ballestracci, R. Combinaisons sulfures de terres rares et d'argent de type Th_3P_4 / R. Ballestracci, M. L. Nell // C.R. Acad. Sc. Paris. 1966. Т. 262. Serie C. № 13. P. 1155-1156.
14. Monina, L. N. The binary systems $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) / L. N. Monina, O. V. Andreev // Book of abstracts «2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes», Miskolc-Lillafured, Hungary. October 8-12, 2012. P. 167.
15. Андреев, В. О. Синтез, структура, параметры новых фаз в системах $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) / В. О. Андреев, И. М. Ковенский // Нефть и газ Западной Сибири: материалы междунар. науч.-технич. конф. г. Тюмень 12-13 ноября 2003. Тюмень, 2003. С. 224.
16. Андреев, В. О. Синтез фаз в системах $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) / В. О. Андреев, И. М. Ковенский // Нефть и газ Западной Сибири: материалы междунар. науч.-технич. конф. г. Тюмень 12-13 ноября 2003. Тюмень, 2003. С. 192-193.
17. Бурханова, Т. М. Сложные сульфидные соединения в системах $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ / Т. М. Бурханова, В. О. Андреев, И. М. Ковенский // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Тезисы докладов VI международной конференции г. Кисловодск 17-22 сентября 2006. Кисловодск: Изд-во СевКавГТУ, 2006. С. 189-190.

Глава 7 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$

7. 1. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$)

В системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) образуется единственный сложный сульфид состава CuLnS_2 моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$ (рис. 7.1). Изменение $r\text{Ln}^{3+}$ в ряду $\text{La} - \text{Ce} - \text{Nd}$ вызывает уменьшение параметров э.я. моноклинной структуры фазы, увеличение микротвердости, понижение температур инконгруэнтного плавления соединений: CuLaS_2 $H = 2950$ МПа, $T = 1471$ К; CuCeS_2 $H = 3100$ МПа, $T = 1469$ К; CuNdS_2 $H = 3350$ МПа, $T = 1465$ К. В системах со сближением ионных радиусов $r\text{Cu}^+$ и $r\text{Ln}^{3+}$ увеличивается протяженность твердых растворов на основе простых сульфидов, изменяются координаты эвтектики образованной фазами Cu_2S и CuLnS_2 . Состав эвтектики смещается к координате Ln_2S_3 , температура повышается: 14.4 мол. % La_2S_3 , 1140 К; 15.4 мол. % Ce_2S_3 , 1180 К; 17 мол. % Nd_2S_3 , 1267 К.

Сложные сульфиды состава CuLnS_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) стабильны в изученном интервале температур от 300 К до температуры перитектического разложения. Соединения CuLnS_2 не образуют заметных областей гомогенности.

О перитектическом характере плавления соединений CuLnS_2 свидетельствуют данные методов ДТА, МСА, отжига и закалки. Пик плавления соединения CuLnS_2 в пробах образцов различных составов проявляется при постоянной температуре. В области сосуществования фаз CuLnS_2 и Ln_2S_3 в образцах присутствуют зерна твердого раствора на основе сульфидов Ln_2S_3 , расположенные в поле кристаллов фаз CuLnS_2 . В образцах, содержащих 50 мол. % Ln_2S_3 , закаленных из расплава, зафиксирован порядок кристаллизации фаз: в центре зерен находятся кристаллы фаз Ln_2S_3 , затем CuLnS_2 (более 90% поверхности) и по границам зерен эвтектика между фазами CuLnS_2 и Cu_2S . После отжига при субсолидусных

температурах (близких к температуре солидуса) образцы становятся однофазными.

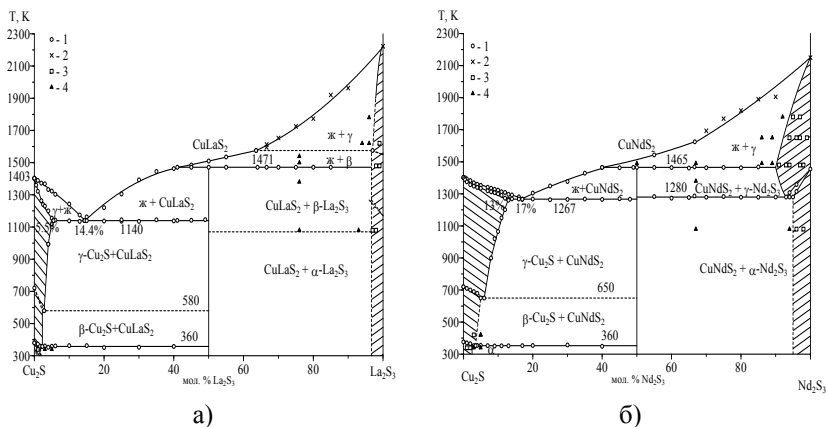


Рис. 7.1. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ — а, Nd — б). Условные обозначения: 1 — данные ДТА; 2 — данные ВПТА; состояние образцов по данным РФА, МСА: 3 — однофазный; 4 — двухфазный

Величина растворимости на основе $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ равна 1.8 мол. % La_2S_3 2 мол. % Ce_2S_3 и 2.8 мол. % Nd_2S_3 . В системах с участием La и Ce имеется незначительное увеличение параметров элементарной ромбической ячейки $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$, согласующееся с соотношением ионных радиусов элементов. Растворимость в $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ определена по совокупности данных термического и микроструктурного анализов образцов. Максимальная протяженность твердого раствора имеется при температуре солидуса и составляет: 6 мол. % La_2S_3 , 8 мол. % Ce_2S_3 и 12 мол. % Nd_2S_3 .

Состав эвтектики между фазами Cu_2S и CuLnS_2 определен по совокупности экспериментальных данных: МСА, ДТА, построение треугольника Таммана, пересечение ветвей линии ликвидуса и солидуса. Температуры эвтектик определены как усредненные температуры проявления тепловых эффектов плавления эвтектик. Координаты эвтектик равны: 14.4 мол. % La_2S_3 , 1140 К; 15.4 мол. %

Ce_2S_3 , 1180 К; 17 мол. % La_2S_3 , 1267 К. В ряду РЗЭ состав эвтектики смещается к координате Ln_2S_3 , температура эвтектики повышается.

Величина растворимости на основе полиморфных модификаций Ln_2S_3 установлена при отжиге и закалке образцов от температур 1070 К, 1470 К, 1620 К, 1770 К. Величина растворимости на основе ромбической структуры фазы $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ слабо зависит от порядкового номера РЗЭ и температуры. При 1070 К в изученных системах в $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ растворяется 3-5 мол. % Cu_2S .

7.2. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)

Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sm}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Gd}_2\text{S}_3$ подобны между собой и характеризуются образованием сложного сульфида CuLnS_2 и фазы C_0 бертоллидного типа (рис. 7.2). Соединения CuLnS_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) кристаллизуются в моноклинной сингонии и изоструктурно аналогичным соединениям с участием лантана, церия и празеодима. Микротвердость фазы CuSmS_2 составляет 3700 МПа, температура инконгруэнтного плавления составляет 1435 К.

Увеличение растворимости на основе Cu_2S в ряду $\text{La} - \text{Nd}$ приводит в системе с Sm к качественным изменениям. В системе образуется область твердого раствора — фаза C_0 , имеющая иррациональный максимум плавления при 15.5 мол. % Sm_2S_3 и 1395 К. Структура фазы C_0 проявляет одновременное родство с гексагональной структурой $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ и гексагональной структурой фазы Cu_3ErS_3 . Можно предложить следующий путь возникновения фазы C_0 в системах: в некоторой гипотетической системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{L}_2\text{S}_3$ (L — некоторый трехвалентный f -элемент, радиус которого меньше, чем у неодима, но больше, чем у самария, возможно, это и прометий) или в реальной системе, но при других внешних условиях, образуется область твердого раствора с максимумом на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$, а в системе с самарием область гомогенности отделяется уже в качестве самостоятельной фазы. Условия существования фазы C_0 , положение линий ликвидуса и солидуса, изменение параметров элементарной ячейки, микротвердости фазы позволяют по физико-химическим признакам отнести фазу к бертоллидному типу.

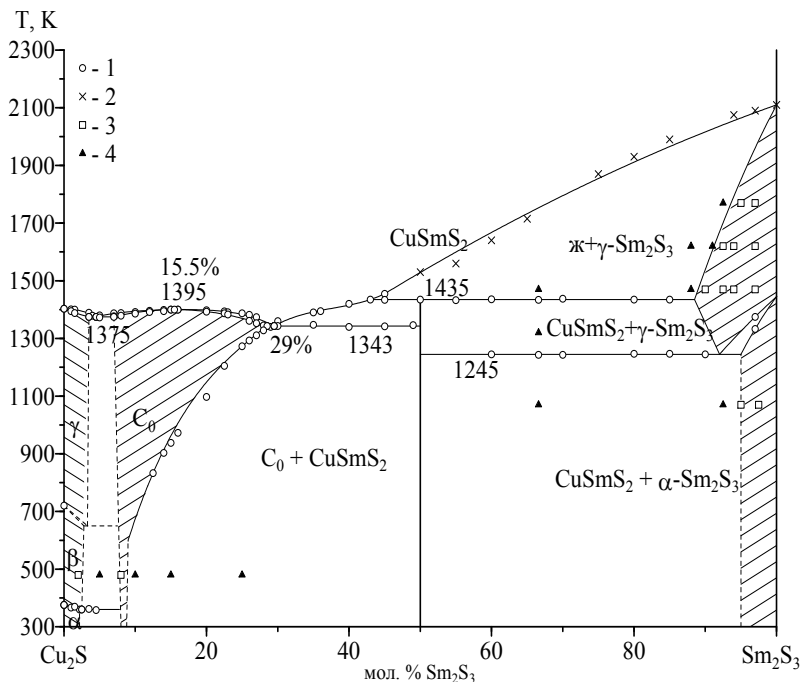


Рис. 7.2. Фазовые диаграммы систем Cu_2S – Sm_2S_3 .

Условные обозначения: 1 — данные ДТА; 2 — данные ВПТА; состояние образцов по данным РФА, МСА: 3 — однофазный; 4 — двухфазный

На основе $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ образуется ограниченная область твердого раствора: при 1470 К в $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ растворяется 11 мол. % Cu_2S , в $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ — 10 мол. % Cu_2S .

Со стороны Cu_2S в равновесии с соединениями CuLnS_2 находится впервые обнаруженная фаза переменного состава, обозначенная как C_0 . Символ C_0 введен Балестраччи для обозначения гексагональной структуры фаз Cu_3LnS_3 . Экспериментально установлено, что фазы переменного состава с участием Sm и Gd изоструктурны соединениям Cu_3LnS_3 , что делало целесообразным использование обозначения C_0 . Фазе C_0 не может быть приписан

какой-то определенный формульный состав. Она существует в виде твердого раствора, границы которого с повышением температуры увеличиваются.

В системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sm}_2\text{S}_3$ область гомогенности фазы C_0 при 500 К находится в интервале 8-9 мол. % Sm_2S_3 и увеличивается до интервала 7-22 мол. % Sm_2S_3 при 1220 К. Дифрактограмма фазы C_0 идентифицирована в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 0.393$ нм, $c = 0.647$ нм (образец состава 8.5 мол. % Sm_2S_3 , закалка от 500 К). С увеличением содержания Sm_2S_3 параметры бертоллида закономерно уменьшаются до $a = 0.391$ нм, $c = 0.644$ нм для образца, содержащего 16 мол. % Sm_2S_3 .

Форма пиков, вызванных тепловыми эффектами плавления проб, содержащих 15 ± 1 мол. % Sm_2S_3 , свидетельствует о неинвариантности протекающих фазовых превращений. Плавление проб других составов, содержащих от 7 до 27 мол. % Sm_2S_3 , протекает в интервале температур и при более низких температурах. В положении линий ликвидус и солидус указан максимум.

7.3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Er}$)

В системах образуются сложные соединения Cu_3LnS_3 и CuLnS_2 , каждое из которых существует в виде трех полиморфных модификаций, а также ограниченные области твердых растворов на основе исходных сульфидов (рис. 7.3).

В ряду $\text{Gd} - \text{Tb} - \text{Dy}$ происходит качественный скачок по сравнению с предыдущими типами диаграмм. В отличие от фазы C_0 соединения Cu_3LnS_3 имеет значительно более сложную химическую природу и существует в виде трех полиморфных модификаций — α , β и γ , образующиеся в ромбической, гексагональной и кубической структуре соответственно. Фазы β - и γ - Cu_3LnS_3 существуют в широких концентрационных интервалах, являются фазами бертоллидного типа.

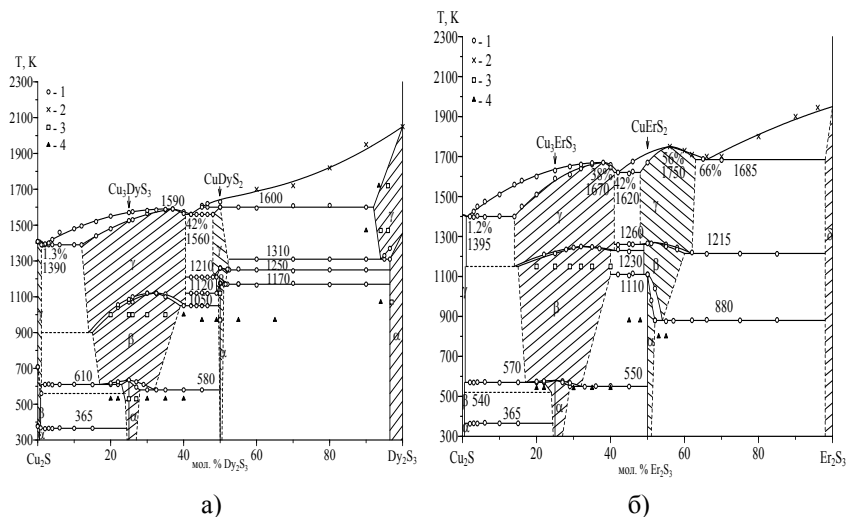


Рис. 7.3. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ — а, Er — б). Условные обозначения: 1 — данные ДТА; 2 — данные ВПТА; состояние образцов по данным РФА, МСА: 3 — однофазный; 4 — двухфазный

При температурах существования α -модификации область гомогенности фазы локализована вблизи состава 25 мол. % Ln_2S_3 , что соответствует соединению Cu_3LnS_3 , что подтверждается данными микроструктурного, дюрметрического и рентгенофазового анализов образцов, отожженных при 470 К, а также равновесно охлажденных. В концентрационной области α -фазы только состав Cu_3LnS_3 отвечает закону кратных отношений. Имеющиеся данные позволяют считать фазу $\alpha\text{-Cu}_3\text{LnS}_3$ дальтони́дом. Фазовый переход из α - в β -модификацию является обратимым, однако скорости прямого $\alpha \rightarrow \beta$ и обратного $\beta \rightarrow \alpha$ переходов различны и зависят от состава образцов. Методом дифференциального термического анализа зафиксирован пик эндотермического эффекта перехода $\alpha \rightarrow \beta$, который воспроизводимо фиксируется во всем концентрационном интервале появления полиморфного превращения. Образцы, содержащие 25-39 мол. % Dy_2S_3 , получены в виде β -модификации

при скоростях охлаждения из расплава 1-2 град/мин. Для протекания распада β -фазы необходим отжиг образцов при 570 К. Для образцов, содержащих 25 мол. % Dy_2S_3 , β -фаза фиксируется в стандартных условиях при охлаждении образцов от температуры отжига 970 К на воздухе, либо закалкой их в жидкий азот или солевые растворы. Переходы из $\beta \rightarrow \gamma$ и обратно являются быстрыми. Пики тепловых переходов присутствуют на дифференциальных термических зависимостях как при нагревании, так и при охлаждении проб.

Фаза $\beta\text{-Cu}_3\text{DyS}_3$ существует в широких температурных 580-1135 К и концентрационных 16 (1030 К) — 39 (1050 К) мол. % Dy_2S_3 интервалах. Температурные границы области гомогенности $\beta\text{-Cu}_3\text{ErS}_3$ находятся в интервале 550-1250 К, а при 1120 К фаза гомогенна в интервале 16-40 мол. % Er_2S_3 . В пределах однородности β -модификации в изменении параметра элементарной ячейки c наблюдается отрицательное отклонение от закона Вегарда; в изменении a имеется минимум, приходящийся на состав 25 мол. % Ln_2S_3 , что можно рассматривать как упорядочение в области существования фазы, указывающее на состав Cu_3LnS_3 как дальтонидную фазу. Однако β -модификация имеет широкие концентрационные интервалы существования, что более характерно для фаз переменного состава. Минимум в изменении параметра a весьма пологий и не имеет сингулярной точки. Линии фазового перехода из β - в γ -модификацию имеют пологий максимум при 30-32 мол. % Dy_2S_3 , смещенный с вертикали состава 25 мол. % Dy_2S_3 .

Линии фазовых превращений, отделяющие γ -модификацию от β -фазы в интервале от 20 до 40 мол. % Dy_2S_3 , построены по данным ДТА и экстраполированы в область концентраций 16-20 мол. % Dy_2S_3 , где соответствующие тепловые эффекты не зафиксированы. Исходя из положения фазы на диаграмме, следует заключить, что γ -модификация является фазой переменного состава. Этот вывод подтверждает положение линий ликвидуса и солидуса, ограничивающих область первичного выделения из расплава кристаллов γ -модификации. Фаза Cu_3DyS_3 имеет пологий максимум плавления при 1590 К и составе 37 мол. % Dy_2S_3 . В пределах области гомо-

генности γ -фазы с увеличением процентного содержания Dy_2S_3 происходит монотонное увеличение параметра решетки. Фаза Cu_3ErS_3 имеет иррациональный максимум плавления при 1670 К и 38 мол. % Er_2S_3 . Концентрационные границы существования γ - Cu_3ErS_3 — 15.5 (1395 К) и 41 мол. % Er_2S_3 (1620 К).

Соединения $CuDyS_2$ и $CuErS_2$ триморфны. Высокотемпературные модификации закалкой не фиксируются, что позволяет отнести полиморфные переходы к быстрым. С повышением температуры закономерно изменяется симметрия элементарной ячейки. Низкотемпературная модификация α - $CuErS_2$ ромбической, среднетемпературная β - $CuErS_2$ тетрагональной, высокотемпературная α - $CuErS_2$ кубической сингонии. Изменяется и физико-химическая природа модификаций. Высокотемпературные модификации фаз $CuDyS_2$ и $CuErS_2$ существуют в виде областей твердых растворов, концентрационные интервалы которых для систем с эрбием заметно увеличиваются. Область существования низкотемпературной модификации заметно меньше по сравнению с β - и γ - $CuLnS_2$. Возрастает термическая стабильность фаз: $CuDyS_2$ инконгруэнтно плавится при 1600 К, $CuErS_2$ имеет иррациональный максимум плавления при 1750 К и 56 мол. % Er_2S_3 . Тепловые эффекты плавления фазы $CuDyS_2$ присутствуют в пробах, содержащих от 46 мол. % Ln_2S_3 до 90 мол. % Ln_2S_3 , и проявляются при одной и той же температуре 1600 К (экзоэффект на кривой нагревания).

В обеих системах на основе 3-х модификаций Cu_2S образуется узкие области твердых растворов. По данным микроструктурного анализа, в α - Cu_2S растворяется 0.5 мол. % Dy_2S_3 . С повышением температуры растворимость увеличивается и при температуре эвтектики 1390 К, по результатам дифференциального термического анализа, составляет 1 мол. % Dy_2S_3 . Состав эвтектики между фазами Cu_2S и Cu_3DyS_3 составляет 1.3 мол. % Dy_2S_3 установлен при микроструктурном анализе и подтвержден положением ветвей линий ликвидуса. На основе полиморфных модификаций полуторного сульфида диспрозия образуется несколько более широкая область твердого раствора, чем на основе моноклинной структуры δ - Er_2S_3 .

В равновесии с Cu_3LnS_3 находится фаза CuLnS_2 , область двух-фазности носит эвтектический характер. По совокупности данных МСА и ДТА координаты эвтектики составляют: 1560 К и 41.5 мол. % Dy_2S_3 ; 1610 К и 42 мол. % Er_2S_3 .

При термическом исследовании проб образцов в подсистеме Cu_3DyS_3 и CuDyS_2 зафиксированы тепловые эффекты при 580 К, 1050 К, 1120 К, 1210 К. Форма пиков тепловых эффектов свидетельствует о том, что они вызваны фазовыми переходами, степень свободы которых равна нулю. Природа превращений — полиморфные переходы в сопряженных фазах. Характер дифференциальных термических зависимостей в области Cu_3ErS_3 и CuErS_2 аналогичен, но тепловые эффекты проявляются при других температурах. Данные эффекты проявляются и при охлаждении проб, что позволяет отнести фиксируемые фазовые переходы к быстрым. Действительно, закалкой структуры β - и γ -модификации не зафиксированы.

Область Cu_3ErS_3 и CuErS_2 эвтектического типа, состав эвтектики 66 мол. % Er_2S_3 , температура 1685 К.

7.4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$

В ряду РЗЭ происходит постоянная трансформация диаграмм состояния систем, которые различаются по количеству образующихся сложных сульфидов, проявлению полиморфизма, характеру плавления образующихся соединений. Выделены четыре группы систем с участием РЗЭ из различных тетрад:

I тип. Системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) с образованием incongruently плавящихся соединений CuLnS_2 и ограниченных областей твердых растворов на основе компонентов.

II тип. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) с образованием двух сложных сульфидов CuLnS_2 и область гомогенности переменного состава C_0 (фаза бертоллидной природы).

III тип. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Er}$) характеризуются образованием двух соединений составов Cu_3LnS_3 и CuLnS_2 сложной химической природы.

В системах с участием легких РЗЭ (цериевая подгруппа) образование сложного сульфида CuLnS_2 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) происходит при статистически наиболее вероятном соотношении исходных компонентов 1:1 и главным образом из-за свойств иона меди, в частности, его поляризующего действия. По мере усиления поляризующего действия иона Ln^{3+} уменьшается термическая стабильность моноклинной структуры соединений CuLnS_2 .

Нарастание поляризующего воздействия ионов Ln^{3+} при наличии в системе иона Cu^+ ($r_{\text{Cu}^+} = 0.0600$ нм, КЧ = 4) в сочетании с близкими значениями ионных радиусов элементов приводит к появлению в системе с участием Sm новой сложной сульфидной фазы — C_0 , существующей в широких концентрационных интервалах. Генеалогически образование фазы количественно накапливалось («назревало») во всех предыдущих системах и проявлялось в увеличении протяженности твердого раствора на основе Cu_2S . Дальнейшее усиливающееся воздействие ионов Ln^{3+} приводит к закономерному изменению условий существования фазы: концентрационные интервалы проявления смещаются к координате Ln_2S_3 , термическая стабильность повышается.

В ряду $\text{Gd} - \text{Tb} - \text{Dy}$, ввиду увеличения поляризующего действия катионов редкоземельных металлов, происходит качественный скачок. Вместо соединений дальтонидного типа с моноклинной структурой CuLnS_2 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) образуется триморфная фаза CuLnS_2 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$), существующая в виде областей гомогенности. Низкотемпературная модификация имеет ромбическую сингонию. С повышением температуры закономерно повышается симметричность структуры. Среднетемпературная модификация фазы CuLnS_2 гексагональной сингонии, высокотемпературная — кубической. Полиморфные модификации соединений Cu_3LnS_3 имеют подобные структурные мотивы с модификациями Cu_2S , что позволяет выделить в качестве возможных причины полиморфизма сложных сульфидов содержание в их составе более 50 мол. % Cu_2S . Область гомогенности низкотемпературных модификаций локализуется на составе Cu_3LnS_3 , который соответствует закону кратных отношений $3\text{Cu}_2\text{S}:1\text{Ln}_2\text{S}_3$. Проявляется сингулярность свойств от

состава, что позволяет рассматривать низкотемпературные α -модификации как фазы дальтонидного типа. Элементы экстремумов имеются и для среднетемпературных β -модификаций: минимум в изменении одного из параметра элементарной гексагональной ячейки β -модификации от состава. Но по совокупности физико-химических признаков высокотемпературные модификации являются фазами переменного состава бертоллидного типа.

В системах зафиксирован переход от увеличивающейся по протяженности области твердого раствора на основе Cu_2S к фазе бертоллидного типа C_0 , которая далее по ряду РЗЭ преобразуется в триморфную фазу Cu_3LnS_3 . Подобная зависимость свидетельствует о генеалогическом родстве неорганических фаз различной физико-химической природы. поляризующего действия иона меди системах происходит образование сложного сульфида CuLnS_2 .

Соединения начала ряда можно одновременно рассматривать как тиолантанаты и как тиокупраты. По мере усиления кислотных свойств соединений Ln_2S_3 уменьшается термическая стабильность моноклинной структуры соединений CuLnS_2 . Происходит образование изоформульных соединений с более симметричной структурой и иных физико-химических мотивов. По мере усиления кислотных свойств фаз Ln_2S_3 область твердого раствора на основе Cu_2S обособливается в качестве самостоятельной фазы бертоллидного типа. Твердый раствор C_0 можно рассматривать как частично проявляющийся наиболее общий случай взаимодействия, приводящий к образованию непрерывного твердого раствора. Соединения Cu_3LnS_3 , CuLnS_2 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$) следует рассматривать как тиолантанаты гипотетических тиокислот H_3LnS_3 , HLnS_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев, О. В. Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием s -(Mg, Ca, Sr, Ba), d -(Fe, Cu, Ag, Y), f -(La – Lu) элементов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Тюмень, 1999. 42 с.
2. Андреев, О. В. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Er}_2\text{S}_3$ // Журнал неорганической химии. 1993. Т. 38. № 4. С. 693-696.

3. Андреев, О. В. Взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Dy}_2\text{S}_3$ // Журнал неорганической химии. 1993. Т. 38. № 4. С. 687-692.
4. Андреев, О. В. Взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{La}_2\text{S}_3$ // Журнал неорганической химии. 1988. № 4. С. 951-958.
5. Андреев, О. В. Фазообразование в системах сульфидов *ns*-(Sr, Ba), *3d*-(Sc, Cu) и *4f*-(La-Lu)-элементов: монография / О. В. Андреев, И. А. Разумкова, О. Ю. Митрошин, Н. В. Сикерина, Н. А. Хритохин, А. В. Соловьева. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. 132 с.
6. Ballestracci, R. Etude cristallographique de nouveaux sulfures des terres rares et de cuivre (1) / R. Ballestracci, E. F. Bertaut // Bull. Soc. franc. Miner. crist. 1965. Т. LXXXVIII, № 4. P. 575-579.
7. Ballestracci, R. Sur de nouveaux sulfures doubles de terres et de cuivre / R. Ballestracci, E. F. Bertaut // C. R. Acad. Sc. Paris. 1965. Т. 261. № 23. P. 5064-5067.
8. Julien-Pouzol, M. Composes CuLS_2 et CuLSe_2 , formes par les lanthanides legers / M. Julien-Pouzol, M. Guttard, M. C. Adolphe // C.R. Acad. Sc. Paris. 1968. Т. 267. Serie C. P. 823-826.
9. Julien-Pouzol, M. Sur une famille de composes de formule generale CuLS_2 ($\text{L} = \text{Dy a Lu}$ et yttrium) / M. Julien-Pouzol, M. Guttard, A. Mazurier // C.R. Acad. Sc. Paris. 1970. Т. 271. Serie C. P. 823-826.
10. Julien-Pouzol M. Structure du Disulfure de Lanthane et de cuivre / M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, A. Mazurier, M. Guittard // Acta cryst. 1981. B. 37. № 10. P. 1901-1903.
11. Julien-Pouzol, M. Etude cristallochimique des combinaisons ternaires cuivre-terre rare soufre ou selenium situees le long des binaires $\text{Cu}_2\text{X-L}_2\text{S}_3$ / M. Julien-Pouzol, M. Guttard // Ann. Chem. 1972. Т. 7. № 4. P. 253-262.

Глава 8 ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$, $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)¹

8.1. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$

Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$ эвтектического типа с образованием области твердого раствора на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$, $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ и $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ (рис. 8.1, 8.2).

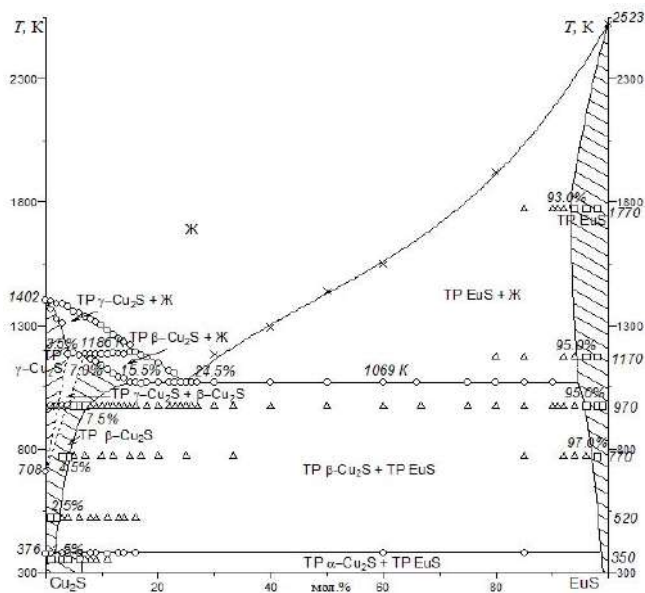


Рис. 8.1. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$: о — данные ДСК, ∅ — составы образцов, для которых отсутствовали методы определения их фазового состава в условиях отжига, × — данные ВПТА.

Состояние образцов по результатам методов РФА
и МСА: □ — однофазный, Δ — двухфазный

¹ Результаты работ опубликованы в Журнале Неорганической химии [1-7].

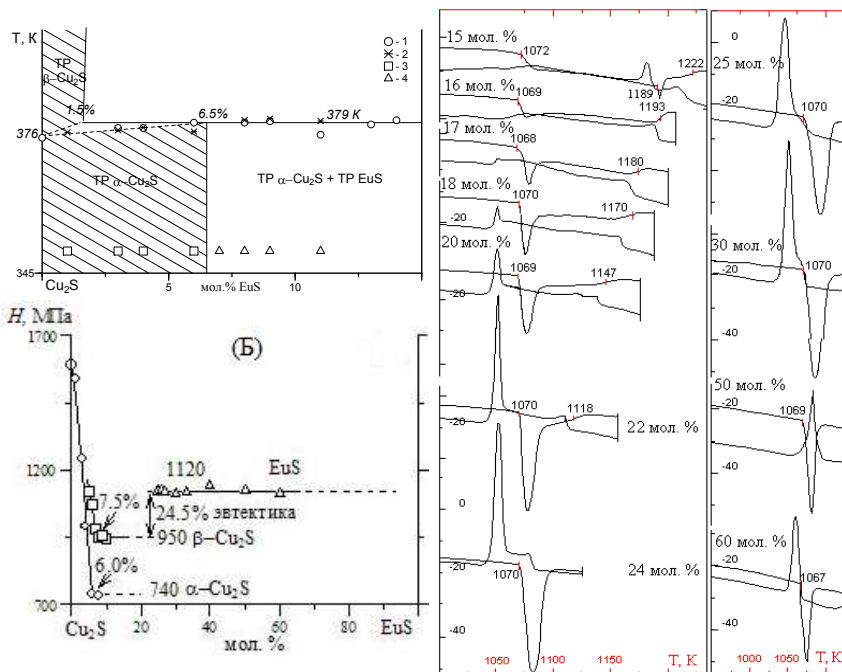


Рис. 8.2. а — Фрагменты фазовой диаграммы системы $Cu_2S - EuS$ (обозначения см. рис. 8.1); б — зависимость состав-микротвердость для образцов системы $Cu_2S - EuS$ ($P = 0.02$ кг): о — $TP \alpha-Cu_2S$, закаленный от 350 К; □ — $TP \beta-Cu_2S$, закаленный от 970 К; Δ — $TP EuS$; в — дифференциальные термические зависимости для образцов системы $Cu_2S - EuS$, содержащих: а — 4.0, б — 7.0, в — 8.0, г — 11.0, д — 13.0 мол. % EuS . Образцы отожжены при 970 К

На основе $\alpha-Cu_2S$ образуется твердый раствор, крайние составы которого находятся в равновесии с ТР на основе EuS . По данным МСА, образцы, отожженные при 350 К и содержащие 1.0, 3.0, 4.0, 6.0 мол. % EuS , являются гомогенными (рис. 8.3). Микроструктура образцов представлена отдельными блоками, которые разделены явно выраженными трещинами. При воздействии HCl (1:10) по-

верхность образцов травится в пределах отдельных блоков равномерно. Степень вытравливания различных блоков различна.

Образцы, содержащие 7.0, 8.0, 9.0, 11.0 мол. % EuS являются двухфазными (рис. 8.3). В объеме и по границам зерен α -Cu₂S присутствуют мелкие игольчатые внедрения зерен EuS серого цвета размером 5-70 мкм, которые вытравляются HCl. Зерна EuS образуются в виде нитевидных кристаллов, образующих разветвленную колоннию. По данным МСА, граница ТР принята равной 6.5 мол. % EuS.

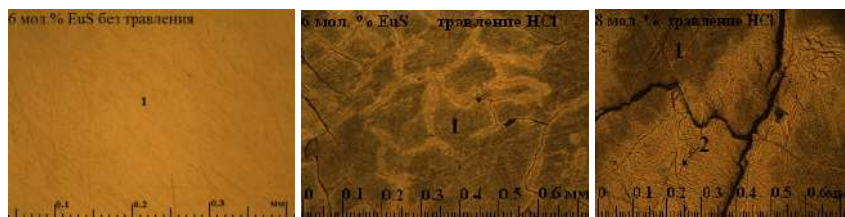


Рис. 8.3. Фотографии микроструктуры образцов системы Cu₂S – EuS, отжиг 350 К. Фазы и сочетания фаз, присутствующих в системе: 1 — ТР на основе полиморфной модификации Cu₂S; 2 — кристаллы ТР на основе EuS, образованные в результате распада первичного ТР на основе Cu₂S

В ТР на основе α -Cu₂S происходит закономерное уменьшение интенсивности слабых рефлексов, одновременно интенсивность рефлексов (d_{hkl} : 1 11 1; 345) заметно возрастает и дополнительно появляется рефлекс с межплоскостным расстоянием 3.08 Å. Положение возрастающих рефлексов соответствует наиболее интенсивным рефлексам структуры типа Cu₂Ln_{2/3}S₂, проявляющейся в системах Cu₂S – Ln₂S₃ (Ln = Dy, Er) [8, 9]. Изменение интенсивности рефлексов дифрактограммы позволяет заключить о появлении в ТР на основе α -Cu₂S структурных мотивов, характерных для фазы Cu₂Ln_{2/3}S₂ (рис. 8.4).

При термическом анализе проб образцов, содержащих 1.0-11.0 мол. % EuS, осуществляли изотермическую выдержку в течение 1 ч 30 мин при 350 К для удаления возможных следов воды. На всех термограммах зафиксировано повышение температуры начала

проявления тепловых эффектов, что свидетельствует о существовании в системе перитектоидного фазового превращения (рис. 8.2). Усредненное значение температуры перитектоида по 8 образцам составляет 379 К (табл. 8.1).

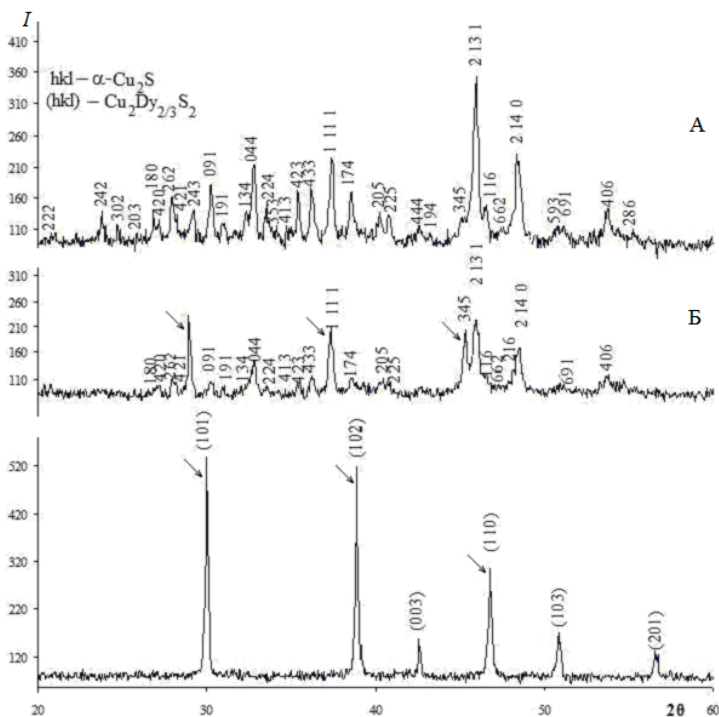


Рис. 8.4. Дифрактограммы проб образцов системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$, отжиг 350 К в течение 3 лет.

Условия съемки: $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni — фильтр: а — 1 мол. % EuS. Фазовый состав пробы: $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$. Параметры э.я.: $a = 1.3459$; $b = 2.7288$; $c = 1.1885$ нм; б — 6 мол. % EuS. Фазовый состав пробы: $\beta\text{-Cu}_2\text{S} + \alpha\text{-Cu}_2\text{S}$. Параметры э.я. для $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$: $a = 1.3476$; $b = 2.7287$; $c = 1.1864$ нм; для $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$: $a = 0.3962$; $c = 0.6739$ нм. Стрелка — проявление рефлексов структурного мотива фазы типа $\text{Cu}_2\text{Ln}_{2/3}\text{S}_2$.

Твердый раствор на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ во всем температурном интервале от температуры перитектоида 379 К до температуры эвтек-

тики 1069 К находится в равновесии с ТР на основе EuS. Координаты линии сольвуса определены при изучении образцов, отожженных при температурах 520, 770, 970 К.

Таблица 8.1

Балансные уравнения фазовых превращений в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$

Вид фазового превращения	Координаты инвариантных точек		Уравнение фазового превращения	$\Delta H_{\text{пл}}$ Дж/г
	мол. % EuS	T, K		
Перитектоидное фазовое превращение в ТР на основе Cu_2S	6.5	379	$0.95 \text{ TP } \beta\text{-Cu}_2\text{S} (0.015 \text{ EuS}; 0.985 \text{ Cu}_2\text{S}) + 0.05 \text{ TP EuS} (0.985 \text{ EuS}; 0.015 \text{ Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow \text{TP } \alpha\text{-Cu}_2\text{S} (0.065 \text{ EuS}; 0.935 \text{ Cu}_2\text{S})$	26
Плавление эвтектики в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$	24.5	1069	$0.89 \text{ TP } \beta\text{-Cu}_2\text{S} (0.155 \text{ EuS}; 0.845 \text{ Cu}_2\text{S}) + 0.11 \text{ TP EuS} (0.945 \text{ EuS}; 0.055 \text{ Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow \text{ж} (0.245 \text{ EuS}; 0.755 \text{ Cu}_2\text{S})$	38
Инконгруэнтный распад ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	7.0	1186	$\text{TP } \beta\text{-Cu}_2\text{S} (0.07 \text{ EuS}; 0.93 \text{ Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow 0.72 \text{ TP } \gamma\text{-Cu}_2\text{S} (0.035 \text{ EuS}; 0.965 \text{ Cu}_2\text{S}) + 0.28 \text{ ж} (0.16 \text{ EuS}; 0.84 \text{ Cu}_2\text{S})$	12

Соотношение времени отжига образцов при 520 К в течение 2 лет и времени их охлаждения до комнатной температуры < 1 мин, а также результаты физико-химического анализа образцов позволяют заключить, что фазово-зеренный состав образцов при охлаждении не изменяется. Однако в процессе охлаждения изменяется структура модификаций Cu_2S . В образцах, содержащих 1.0, 2.0 мол. % EuS, зафиксирована структура $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$. На дифрактограммах практически отсутствуют рефлексы структурного мотива фазы $\text{Cu}_2\text{Ln}_{2/3}\text{S}_2$, которые проявляются в ТР на основе $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$. Согласно МСА, образцы, содержащие 1.0, 2.0 мол. % EuS, являются однофазными, а образец содержащий 3 мол. % EuS, — явно

двухфазный (рис. 8.5). В образцах с 4.0-8.0 мол. % EuS закономерно возрастают количество и размер игловидных зерен EuS (до 200 мкм). Граница твердого раствора принята равной 2.5 мол. % EuS.

С повышением температуры увеличивается протяженность ТР на основе Cu_2S . Согласно МСА, проба образца с 4.0 мол. % EuS, отожженного при 770 К, является гомогенной. Образец состава 5.0 мол. % EuS содержит небольшое количество игловидных зерен фазы EuS размерами 5-30 мкм. Граница твердого раствора при 770 К принята равной 4.5 мол. % EuS.

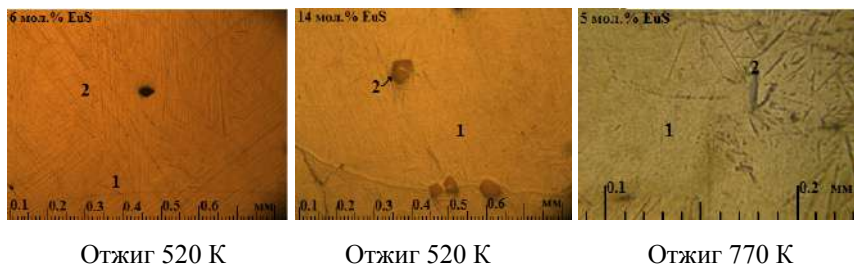


Рис. 8.5. Фотографии микроструктуры образцов системы Cu_2S – EuS. Фазы и сочетания фаз, присутствующих в системе: 1 — ТР на основе полиморфной модификации Cu_2S ; 2 — кристаллы ТР на основе EuS, образованные в результате распада первичного ТР на основе Cu_2S

По данным МСА, образцы, отожженные при 970 К и содержащие до 7.0 мол. % EuS, являются гомогенными ($H = 950$ МПа). В образцах 8.0-13.0 мол. % EuS поле фазы Cu_2S по всему объему пронизано игловидными внедрениями кристаллов серого цвета сопряженной фазы ТР EuS длиной от 2 до 30 мкм, местами до 100 мкм, шириной 1-2 мкм (рис. 8.6). По мере смещения по составу наблюдается закономерное увеличение содержания сопряженной фазы. Форма, размеры, характер распределения зерен фазы ТР на основе EuS позволяют заключить о твердофазном распаде первичного твердого раствора $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$.

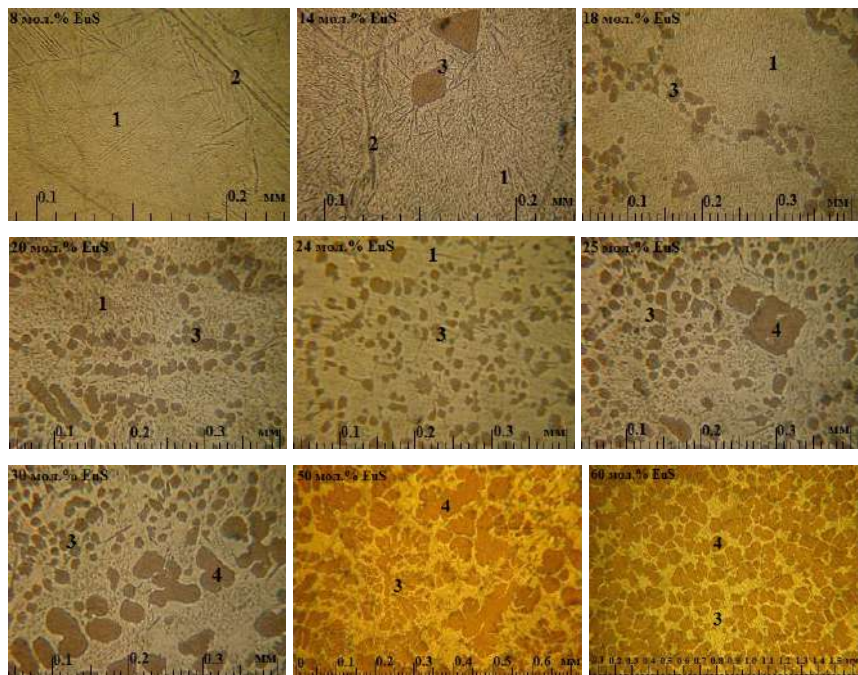


Рис. 8.6. Фотографии микроструктуры образцов системы Cu_2S – EuS , отжиг 970 К. Фазы и сочетания фаз, присутствующих в системе:

- 1 — ТР на основе полиморфной модификации Cu_2S ; 2 — кристаллы ТР на основе EuS , образованные в результате распада первичного ТР на основе Cu_2S ; 3 — эвтектика, образованная кристаллами фаз ТР на основе EuS и Cu_2S ; 4 — первичные кристаллы ТР на основе EuS

При увеличении в твердом растворе концентрации EuS изменяется кинетика твердофазных превращений $\text{ТР } \beta\text{-Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{ТР } \alpha\text{-Cu}_2\text{S}$. В образцах, отожженных и закаленных при 970 К, присутствуют рефлексы следующих фаз: ТР на основе $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ и на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ (1.0-12.0 мол. % EuS) с постоянным возрастанием содержания $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$; ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ и ТР на основе EuS (15.0-94.0 мол. % EuS). В пределах твердого раствора в изменении параметров э.я. $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ в зависимости от состава имеется разброс экспериментальных значений.

Фазовые равновесия в системе подтверждаются зависимостью состав микротвердость (рис. 8.2). Микротвердость кристаллов α -Cu₂S составляет 1590 МПа и в области твердого раствора понижается до 740 МПа. Фиксирование ТР на основе β -Cu₂S при закаливании образцов от 970 К впервые позволило измерить его микротвердость, которая уменьшается до 950 МПа с увеличением содержания EuS.

Заключение о протяженности ТР на основе γ -Cu₂S сделано по данным ДСК. При 1186 К в γ -Cu₂S растворяется 3.5 мол. % EuS.

Солидусно-ликвидусная часть фазовой диаграммы построена по данным ДСК. Потери массы при термических обработках не наблюдалось. В пробах, содержащих 1.0, 2.0, 3.0 мол. % EuS, присутствует пик растянутой формы, характерной для моновариантных процессов плавления проб образцов из области твердого раствора. Температуры начала 1366, 1325, 1310 К (линия солидус) и окончания 1400, 1391, 1388 К (линия ликвидус) теплоглобщения аппроксимированы полиномом второй степени. На термограммах проб, содержащих 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 мол. % EuS, присутствуют два пика (рис. 8.2). Первый пик имеет явно выраженный линейный участок, свидетельствующий о том, что данному фазовому превращению соответствует невариантное равновесие на фазовой диаграмме. Второй пик проявляется в интервале температур и характерен для процессов плавления первично выпавших кристаллов. Усредненное значение температуры проявления пика с линейным участком по 12 образцам составляет (1186±3) К. Построение треугольника Таммана показало, что максимальная площадь пика проявляется для образца, содержащего 7.0 мол. % EuS. Значение теплового эффекта образца данного состава составляет 12 Дж/г (табл. 8.1). Пик вызван протеканием невариантного фазового превращения — реакции инконгруэнтного плавления твердого раствора на основе β -Cu₂S. Конода, соответствующая этой реакции, расположена в концентрационном интервале 3.5-16.0 мол. % EuS. Составлено балансное уравнение фазового превращения (табл. 8.1).

На ДСК-зависимостях проб образцов 8.0-15.0 мол. % EuS зафиксированы температуры линии солидуса между температурами

перитектики и эвтектики. При 1069 К величина растворимости EuS в β -Cu₂S принята равной 15.5 мол. % EuS. Область твердого раствора на основе β -Cu₂S имеет форму многогранника, наблюдается температурная зависимость растворимости в твердом состоянии, твердый раствор распадается инконгруэнтно.

Между фазами TP β -Cu₂S и TP EuS в образцах, содержащих 16.0-94.0 мол. % EuS, образуется эвтектика, усредненная температура которой равна (1069±2) К. Состав эвтектики, установленный из построения треугольника Таммана и данных МСА — 24.5 мол. % EuS. Величина теплового эффекта плавления эвтектики, по данным ДСК, равна 38 Дж/г (табл. 8.1).

На шлифах образцов эвтектическая смесь представлена чередованием продолговатых кристаллов Cu₂S и более круглых сформированных кристаллов EuS размером 10-20 мкм (рис. 8.6).

Плавление первичных кристаллов EuS методом ДСК не фиксируется, хотя пробы, по данным визуального осмотра, переходят в расплав. Ветвь линии ликвидус эвтектика–EuS построена по данным ВПТА (рис. 8.1), при этом наблюдается отрицательное отклонение от линейного характера. Линия ликвидус в области Cu₂S–эвтектика состоит из двух ветвей, построенных при аппроксимации данных ДСК полиномами второй степени в программе Edstate 2D.

На основе EuS образуется область твердого раствора (рис. 8.1). В пределах области гомогенности происходит уменьшение параметра э.я. EuS: от $a = 0.5967$ нм до $a = 0.5955$ нм при 1770 К и до $a = 0.5959$ нм при 970 К. Исходя из зависимости параметра э.я. от состава и появления в образцах второй фазы определено положение точек солидуса 93.0 (1770 К), 95.0 (1170 К) мол. % EuS и сольвуса 95.0 (970 К), 97.0 (770 К) мол. % EuS.

Оценка величины теплоты растворения EuS в β -Cu₂S, исходя из положения линии сольвуса, проведена по уравнению Шредера–Лешателье [10] в форме:

$$\frac{1}{T} = A + B \ln x^s, \quad (8.1)$$

где x — мольная доля EuS в твердом растворе на основе β -Cu₂S, T — температура растворения EuS в β -Cu₂S, К.

Кривая сольвуса, ограничивающая область твердого раствора $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$, хорошо аппроксимируется моделью (8.1): коэффициент корреляции $r = 0.88$, теплота растворения, вычисленная по уравнению $\Delta_s H = -\frac{R}{B}$, составляет 11.87 кДж/моль, где R — универсальная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/моль·К. Проведена термодинамическая оценка отклонения от идеального поведения растворенного EuS в $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ по уравнению [10]:

$$\overline{G}^E = \Delta_s H(AT - 1) - RT \ln x^s. \quad (8.2)$$

Вычисленные значения показывают значительное положительное отклонение твердого раствора ($\beta\text{-Cu}_2\text{S}$) от идеальности, свидетельствующее об отсутствии промежуточного фазообразования в системе.

8.2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$)

Фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$) качественно подобны (рис. 8.7) и характеризуются наличием конгруэнтно плавящихся соединений EuLn_2S_4 , образующих с $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ непрерывный ТР с кубической структурой типа Th_3P_4 , а так же существованием ограниченных ТР на основе EuS , $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ и эвтектики между фазами $\text{EuLn}_2\text{S}_4 - \text{EuS}$.

В системах по данным РФА и МСА в области 100-50 мол. % Ln_2S_3 имеется область гомогенности с кубической структурой типа Th_3P_4 . Заполнение всех структурных вакансий γ -фазы (СТ Th_3P_4) до соотношения катион:анион = 3:4 происходит на составе EuLn_2S_4 , который одновременно можно рассматривать и как крайний состав ТР, и как индивидуальное соединение. В системах с подобными фазовыми равновесиями $\text{LnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$), $\text{AS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{A} = \text{Ca, Sr}$; $\text{Ln} = \text{La-Gd}$) составы Ln_3S_4 , ALn_2S_4 рассматривались как индивидуальные соединения [7, 11-14].

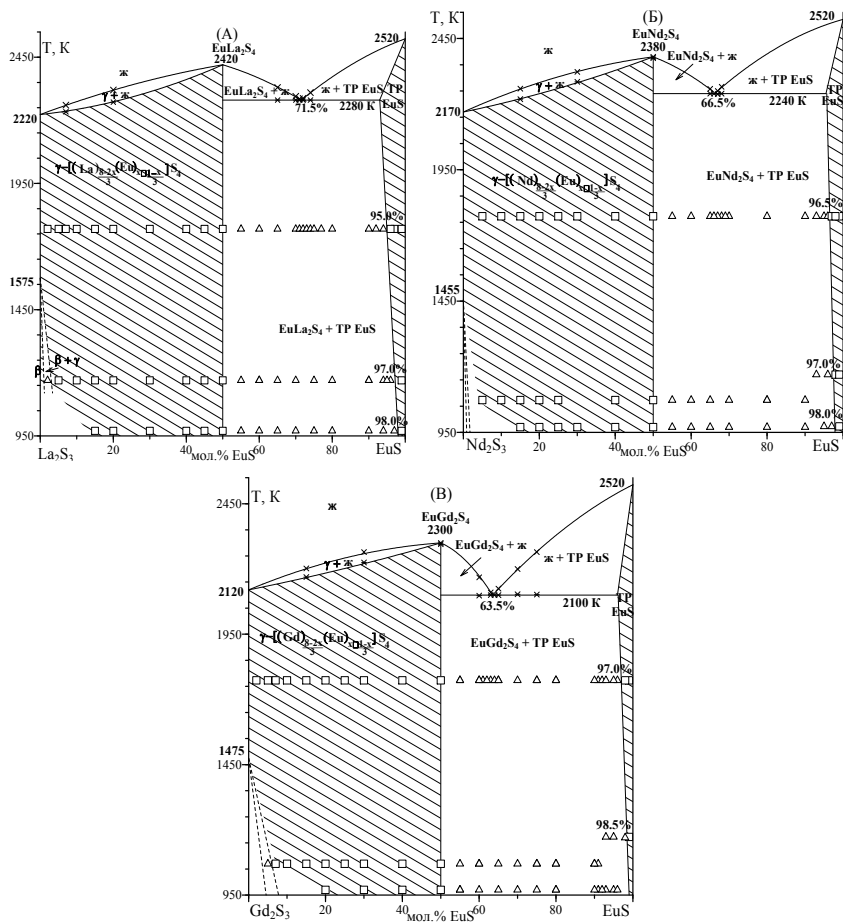


Рис. 8.7. А, Б, В — Фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$).
 Данные ВПТА: * — начало плавления пробы, × — окончание плавления.
 Состояние образцов по результатам методов МСА
 и РФА: □ — однофазный; Δ — двухфазный

Результаты изучения систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ свидетельствуют о том, что по физико-химическим характеристикам составы 50 мол. % Ln_2S_3 являются индивидуальными соединениями EuLn_2S_4 . Все об-

разцы, содержащие 50 мол. % Ln_2S_3 , как отожженные при 1770, 1170, 1070, 970 К, так и охлажденные из расплава являются однофазными и имеют структуру типа Th_3P_4 (рис. 8.8). Соединения EuLn_2S_4 плавятся конгруэнтно. При проведении ВПТА зафиксировано, что пробы образцов соединений переходят в расплав в узком температурном интервале 10-25 К. В системах $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ линия ликвидус на составе 50 мол. % EuS имеет явно выраженный максимум. Температуры плавления соединений по данным ВПТА равны: EuNd_2S_4 2380 ± 25 К, EuGd_2S_4 2300 ± 25 К. Соединение EuLa_2S_4 является более тугоплавким, экспериментально температуру его плавления определить не удалось.

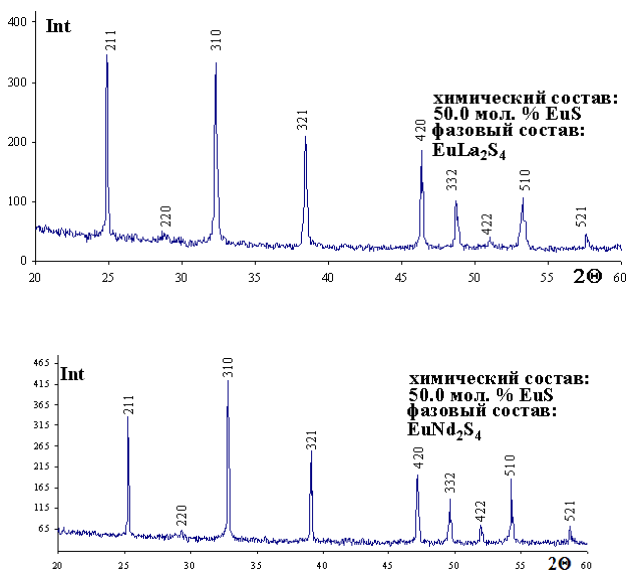


Рис. 8.8. Дифрактограммы образцов систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), отожженных при 1770 К. Условия съемки: $\text{Cu K}\alpha$ — излучение, Ni — фильтр

Возможная температура плавления соединения $\text{EuLa}_2\text{S}_4 \sim 2420$ К рассчитана по уравнению Ефимова-Воздвиженского [15], исходя из

экспериментально установленных координат эвтектики между фазами EuLa_2S_4 и EuS . Именно составы EuLn_2S_4 находятся в равновесии с твердым раствором на основе EuS . Состав соединения EuLn_2S_4 отвечает закону кратных отношений Дальтона. На диаграммах состояния соединения EuLn_2S_4 отражены в виде линии соединений дальтонида типа.

В ряду соединений EuLn_2S_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) наблюдается уменьшение параметров э.я., увеличение микротвердости: EuLa_2S_4 $a = 0.8759$ нм, $H = 2380$ МПа; EuNd_2S_4 $a = 0.8615$ нм, $H = 2530$ МПа; EuGd_2S_4 $a = 0.8507$ нм, $H = 2670$ МПа. Изменение характеристик соединений, а так же понижение температур плавления соединений коррелирует с уменьшением ионной составляющей химической связи, в виду уменьшения величины ионного радиуса $r\text{Ln}^{3+}$ ($KЧ = 8$): $r(\text{La}^{3+}) = 0.1032$ нм; $r(\text{Nd}^{3+}) = 0.0983$ нм; $r(\text{Gd}^{3+}) = 0.0938$ нм [16] и увеличением ЭО РЗЭ: ЭО(La) = 1.27; ЭО(Nd) = 1.33; ЭО(Gd) = 1.42 [17].

Между соединениями $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuLn}_2\text{S}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) имеется область непрерывного ТР $\gamma - \left[(\text{Ln}_{III})^{\frac{8-2x}{3}} (\text{A}_{II})_x \square_{\frac{1-x}{3}} \right] \text{S}_4$, $0 < x < 1$

[7]. Увеличение в ТР концентрации больших по размеру ионов европия $r\text{Eu}^{2+} = 0.117$ нм, приводит к увеличению параметров э.я. типа Th_3P_4 . На зависимости «состав – параметр э.я.» имеется отрицательное отклонение от закона Вегарда (рис. 8.9).

Микротвердость образцов в области ТР изменяется незначительно. Распад ТР γ -фазы происходит только вблизи координаты 100 мол. % вследствие полиморфизма соединений Ln_2S_3 . Изучение фазовых равновесий вблизи координаты Ln_2S_3 при температурах ниже температур полиморфных переходов связано с необходимостью установления кинетики медленно протекающих фазовых превращений и не входит в цели данного исследования. Получены двухфазные образцы, на дифрактограммах которых присутствовали рефлексы γ -фазы и $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ (2 мол. % EuS , 1170 К) и γ -фазы и $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ (5 мол. % EuS , 1070 К). Предположено, что на основе низкотемпературных модификаций соединений Ln_2S_3 образуются узкие области ТР.

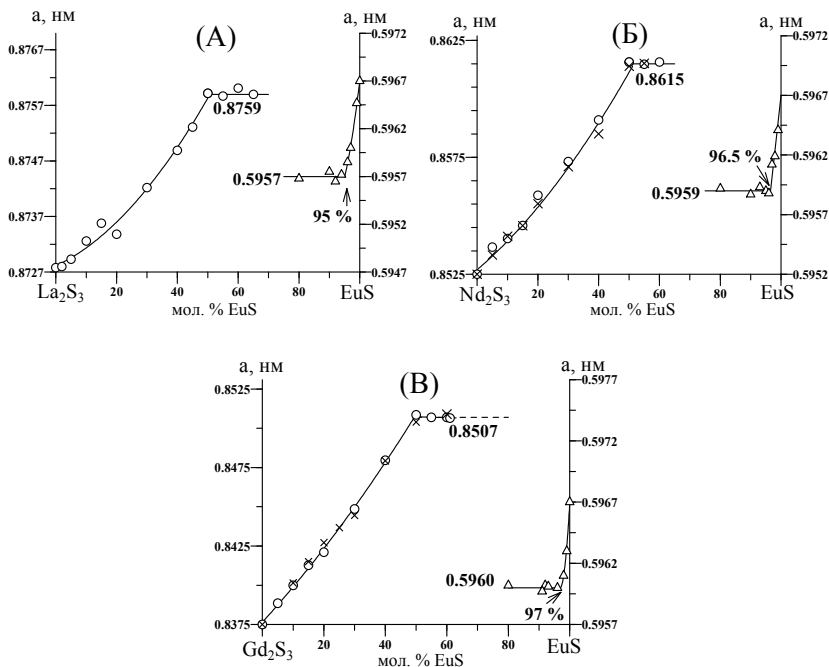


Рис. 8.9. А, Б, В — Зависимость состав–параметр э.я. для образцов систем Ln_2S_3 – EuS ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$). Обозначения: Δ , \circ — отжиг 1770 K, \times — 1070 K

Линия солидус, ограничивающая область существования γ -фазы, построена по данным ВПТА. Во всех системах в области ТР γ - Ln_2S_3 –Eu Ln_2S_4 температуры солидуса и ликвидуса монотонно возрастают до температур конгруэнтного плавления соединений Eu Ln_2S_4 .

На основе EuS существует ограниченный ТР, который описывается формулой $[(A_{II})_{1-1.5x}(Ln_{III})_x]S$ и характеризуется образованием структурных катионных вакансий [18]. Растворимость на основе EuS в ряду La-Gd закономерно уменьшается, что подчиняется правилу Юм Розери [19] и согласуется с увеличением различия в ионных радиусах $r(\text{Eu}^{2+})$ с $r(\text{La}^{3+})$ — 12%, с $r(\text{Nd}^{3+})$ — 16%,

с $r(\text{Gd}^{3+})$ — 20%. По данным РФА проб образцов величина растворимости на основе EuS принята равной: 5 (1770 К), 3 (1170 К), 2 (970 К) мол. % La_2S_3 ; 3.5 (1770 К), 3 (1170 К), 2 (970 К) мол. % Nd_2S_3 ; 3 (1770 К), 1.5 (1170 К) мол. % Gd_2S_3 .

Между соединениями EuLn_2S_4 и EuS образуется область двухфазности эвтектического типа. В двухфазных образцах на дифрактограммах проб присутствуют рефлексы фаз EuLn_2S_4 и EuS . Первичные зерна фаз EuLn_2S_4 имеют овальную форму с размерами до 20×120 мкм, а первичные зерна фазы EuS — до 80×100 мкм (рис. 8.10). В заэвтектической области с увеличением содержания EuS увеличивается температурный интервал формирования кристаллов. У первичных кристаллов EuS появляются элементы огранки, наблюдаются углы в 60° и 120° характерные для кристаллов кубической структуры типа NaCl . Размер эвтектических кристаллов составляет порядка 1-2 мкм. Имеется явное отличие в размерах первичных и эвтектических зерен.

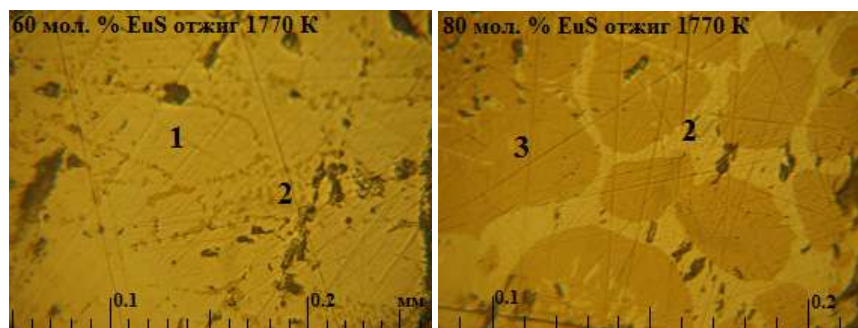


Рис. 8.10. Фотографии микроструктуры образцов системы $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$. Фазы и сочетания фаз, присутствующих в системе: 1 — первичные зерна EuGd_2S_4 ; 2 — эвтектика между фазами EuGd_2S_4 и EuS ; 3 — первичные кристаллы ТР на основе EuS

По данным МСА и ВПТА установлены координаты эвтектик: 71.5 мол. % EuS , 2280 К ($\text{La}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$); 66.5 мол. % EuS , 2240 К ($\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$); 63.5 мол. % EuS , 2100 К ($\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$). Составлены

балансные уравнения фазовых превращений (табл. 8.2). В системах наблюдается тенденция понижения температур плавления эвтектик и смещение их состава к соединению EuLn_2S_4 .

Таблица 8.2

**Балансные уравнения фазовых превращений
в системах $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$)**

Вид фазового превращения	Координаты инвариантных точек		Уравнение фазового превращения
	состав, мол. % EuS	T, K	
Плавление эвтектики в системе $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$	71.5	2280	$0.50 \text{ EuLa}_2\text{S}_4 (0.50 \text{ EuS}; 0.50 \text{ La}_2\text{S}_3) + 0.50 \text{ TP EuS} (0.93 \text{ EuS}; 0.07 \text{ La}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \leftrightarrow \text{Ж} (0.715 \text{ EuS}; 0.285 \text{ La}_2\text{S}_3)$
Плавление эвтектики в системе $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$	66.5	2240	$0.64 \text{ EuNd}_2\text{S}_4 (0.50 \text{ EuS}; 0.50 \text{ Nd}_2\text{S}_3) + 0.36 \text{ TP EuS} (0.955 \text{ EuS}; 0.045 \text{ Nd}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \leftrightarrow \text{Ж} (0.665 \text{ EuS}; 0.335 \text{ Nd}_2\text{S}_3)$
Плавление эвтектики в системе $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$	63.5	2100	$0.71 \text{ EuGd}_2\text{S}_4 (0.50 \text{ EuS}; 0.50 \text{ Gd}_2\text{S}_3) + 0.29 \text{ TP EuS} (0.96 \text{ EuS}; 0.04 \text{ Gd}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \leftrightarrow \text{Ж} (0.635 \text{ EuS}; 0.365 \text{ Gd}_2\text{S}_3)$

Однотипность фазовых диаграмм $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) полностью коррелирует с принадлежностью европия $\text{Eu } 4f^7 5d^0 6s^2$ к редкоземельным элементам. В сравнении в системах $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{SrS}$, $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{CaS}$ [7, 11-12, 20] также имеется область непрерывного TP $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3 - \text{ALn}_2\text{S}_4$, но фазы ALn_2S_4 плавятся инконгруэнтно.

В системе $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{GdS}$ область TP со структурой типа Th_3P_4 локализована на фазе $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$. Размещение в структурных вакансиях больших по размеру катионов европия вызывает увеличение параметра э.я., значение которого для EuGd_2S_4 $a = 0.8507$ нм попадает в интервал устойчивости структуры Th_3P_4 для фаз с соотношением катион:анион = 3:4; для La_3S_4 $a = 0.8730$ нм, Sm_3S_4 $a = 0.8523$ нм [16].

Подобие фазовых диаграмм систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) дает возможность прогнозировать вид диаграмм для систем с участием РЗЭ цериевой подгруппы ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}$). Изменение соответствующих метрических параметров фазовых диаграмм систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) аппроксимированы в программе Edstate T и спрогнозированы фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}$) (рис. 8.11-8.13).

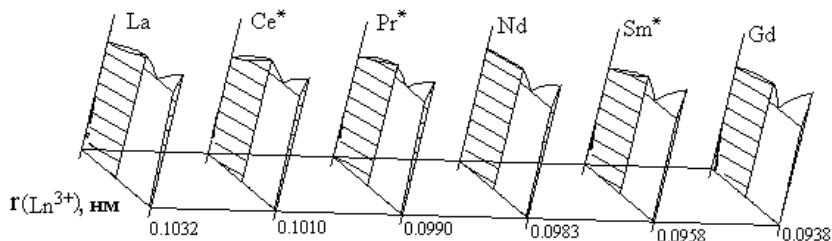


Рис. 8.11. Трансформация фазовых диаграмм систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), значком (*) отмечены спрогнозированные фазовые диаграммы, значения ионных радиусов приведены для КЧ = 6 [16]

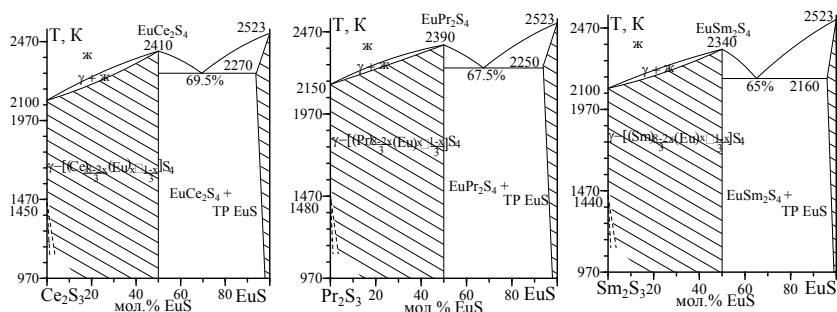


Рис. 8.12. Спрогнозированные фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}$), построенные в программе Edstate 2D с использованием данных полученных при трансформации фазовых диаграмм в Edstate T

В каждой из систем синтезированы образцы 30.0 и 50.0 мол. % EuS . Согласно МСА и РФА пробы образцов однофазны, на рентге-

нограммах присутствуют только пики СТ Th_3P_4 . Параметры э.я.: EuCe_2S_4 $a = 0.8686$ нм; EuPr_2S_4 $a = 0.8642$ нм; EuSm_2S_4 $a = 0.8546$ нм. Согласно данным РФА и МСА, образцы соединений EuLn_2S_4 охлажденные из расплава являются однофазными. Спрогнозированные температуры конгруэнтного плавления соединений, составляют: EuCe_2S_4 2410 К; EuPr_2S_4 2390 К; EuSm_2S_4 2340 К.

Установленная протяженность ТР на основе EuS экстраполирована на весь ряд систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$).

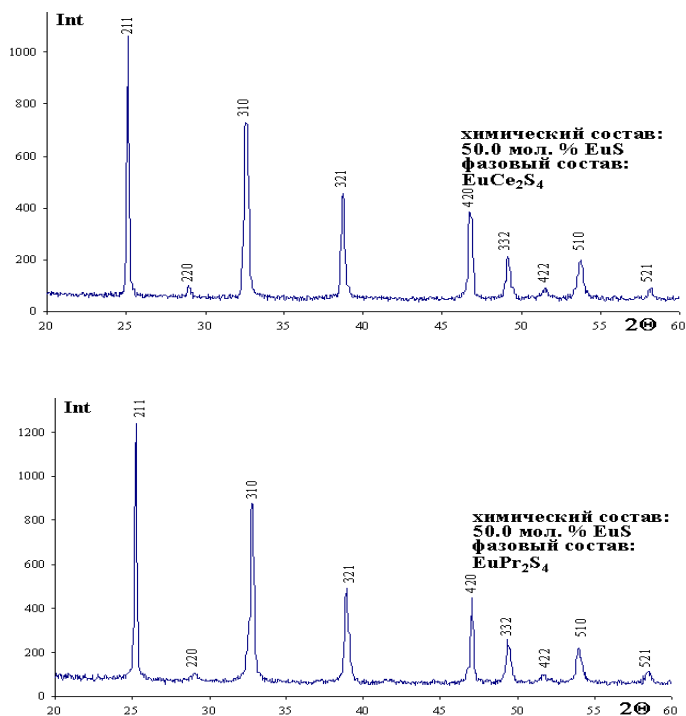


Рис. 8.13. Дифрактограммы образцов систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr}$), отожженных при 1770 К. Условия съемки: $\text{Cu K}\alpha$ — излучение, Ni — фильтр

8.3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$

Для рассмотрения выбраны системы $\text{EuS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$), так как вероятность изменения состава и структуры соединений неодинакова на разных отрезках ряда РЗЭ [21, 22].

8.3.1. Положение конод в системе $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ при температуре 970 К

Данные по фазовым равновесиям в системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{La}_2\text{S}_3$ [23-26], $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$ (пункт 8.1, [27]), $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ (пункт 8.2, [28]) позволяют целенаправленно выбрать составы для установления положения конод. Так, в системах, образующих треугольник $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$, конгруэнтно плавятся следующие сульфиды EuS , La_2S_3 , Cu_2S , EuLa_2S_4 , инконгруэнтно LaCuS_2 . Следовательно, в системе $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ теоретически можно провести коноды, соединяющие сопряженные фазы: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLa}_2\text{S}_4$; $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$; $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ (рис. 8.14 а).

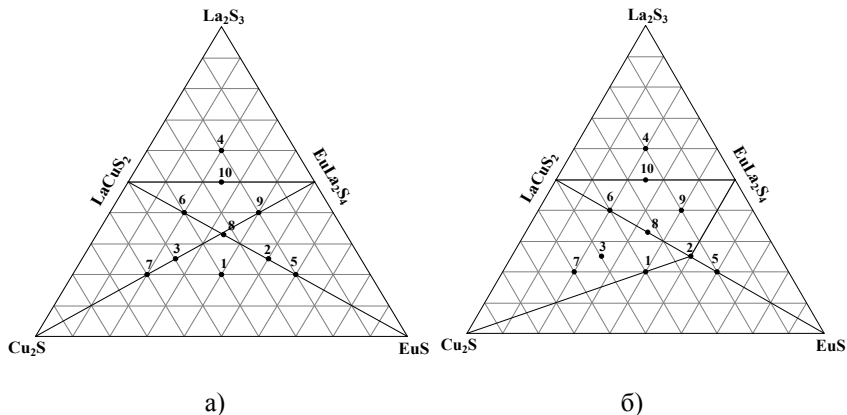


Рис. 8.14. Предварительное положение конод в системе $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ (а). Экспериментально определенное положение конод по данным МСА и РФА (б). Коноды обозначены линиями внутри треугольника

Методами МСА и РФА подтверждено, что сложный сульфид EuLaCuS_3 находится в равновесии с сульфидами Cu_2S , EuS , LaCuS_2 , EuLa_2S_4 , что позволяет определить положение конод при 970 К, соединяющих сопряженные фазы: $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLaCuS}_3$, $\text{EuLaCuS}_3 - \text{EuS}$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$, $\text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$, $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$. В равновесии находится так же фаза LaCuS_2 и ТР СТ Th_3P_4 $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ (рис. 8.14 Б). Положение конод позволяет выделить в системе 5 основных подчиненных треугольников: $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLaCuS}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ (I), $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3 - \text{EuS}$ (II), $\text{EuS} - \text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ (III), $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ (IV), $\text{LaCuS}_2 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ (V).

Для детального изучения фазовых равновесий $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ по изотермическому и политермическим сечениям во внутренней части треугольника синтезировано 100 образцов различных химических составов, изученных комплексом независимых физико-химических методов анализа (табл. 8.3).

Таблица 8.3

**Химический состав литых образцов системы $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$,
отожженных при 970 К в течение 3000 ч**

Мольные проценты															
Система $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$												Треугольники			
N обр.	Cu_2S	La_2S_3	EuS	LaCuS_2	EuS	N обр.	Cu_2S	La_2S_3	EuS	LaCuS_2	EuS	N обр.	Cu_2S	La_2S_3	EuS
54	49.0	49.0	2.0	98.0	2.0	8	33.3	33.3	33.3	66.6	33.3	39	80.0	3.0	17.0
41	48.0	48.0	4.0	96.0	4.0	47	30.4	30.4	39.2	60.8	39.2	40	81.0	10.0	9.0
29	46.2	46.2	7.6	92.4	7.6	26	28.4	28.4	43.2	56.8	43.2	7	60.0	20.0	20.0
52	43.2	43.2	13.6	86.4	13.6	67	27.3	27.2	45.5	54.5	45.5	48	10.3	69.2	20.5
31	42.2	42.2	15.6	84.4	15.6	24	26.1	26.1	47.8	52.2	47.8	56	1.9	94.3	3.8
51	41.0	41.0	18.0	82.0	18.0	66	25.5	25.5	49.0	51.0	49.0	57	1.0	97.0	2.0
6	40.0	40.0	20.0	80.0	20.0	2	25.0	25.0	50.0	50.0	50.0	91	5.0	58.0	37.0
79	39.5	39.5	21.0	79.0	21.0	21	24.0	24.0	52.0	48.0	52.0	92	5.0	69.0	26.0
78	39.0	39.0	22.0	78.0	22.0	5	20.0	20.0	60.0	40.0	60.0	93	5.0	85.0	10.0
77	38.5	38.5	23.0	77.0	23.0	36	15.0	15.0	70.0	30.0	70.0	94	10.0	53.0	37.0
76	38.0	38.0	24.0	76.0	24.0	27	13.8	13.8	72.4	27.6	72.4	95	10.0	64.0	26.0

50	37.5	37.5	25.0	75.0	25.0	35	10.0	10.0	80.0	20.0	80.0	96	10.0	80.0	10.0
68	37.0	37.0	26.0	74.0	26.0	85	7.0	7.0	86.0	14.0	86.0	90	0.9	2.6	96.5
69	36.5	36.5	27.0	73.0	27.0	84	6.0	6.0	88.0	12.0	88.0	97	0.9	1.1	98.0
70	36.0	36.0	28.0	72.0	28.0	83	5.0	5.0	90.0	10.0	90.0	98	0.9	4.1	95.0
71	35.5	35.5	29.0	71.0	29.0	88	4.5	4.5	91.0	9.0	91.0	43	21.2	36.4	42.4
72	35.0	35.0	70.0	70.0	30.0	82	4.0	4.0	92.0	8.0	92.0	44	19.1	42.7	38.2
73	34.5	34.5	31.0	69.0	31.0	89	3.5	3.5	93.0	7.0	93.0	45	23.0	31.1	45.9
74	34.0	34.0	32.0	68.0	32.0	34	3.0	3.0	94.0	6.0	94.0	9	20.0	40.0	40.0
81	33.0	33.0	34.0	66.0	34.0	86	2.5	2.5	95.0	5.0	95.0	23	23.9	28.4	47.7
75	32.5	32.5	35.0	65.0	35.0	87	2.0	2.0	96.0	4.0	96.0	25	21.9	34.2	43.9
80	32	32	36.0	64.0	36.0	33	1.5	1.5	97.0	3.0	97.0	46	9.0	38.0	53.0
65	31.0	31.0	38.0	62.0	38.0	32	0.5	0.5	99.0	1.0	99.0	4	20.0	60.0	20.0
												3	50.0	25.0	25.0
Система $\text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$							Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$								
№ обр.	Cu_2S	La_2S_3	EuS	EuLaCuS_3	EuLa_2S_4	№ обр.	Cu_2S	La_2S_3	EuS	Cu_2S	EuLaCuS_3				
22	21.9	28.1	50.0	87.6	12.4	18	98.5	0.5	1.0	99.0	1.0				
42	20.0	30.0	50.0	80.0	20.0	61	97.0	1.0	2.0	98.0	2.0				
28	17.7	32.3	50.0	70.8	29.2	37	94.9	1.7	3.4	96.5	3.5				
14	15.0	35.0	50.0	60.0	40.0	62	93.4	2.2	4.4	95.4	4.6				
13	10.0	40.0	50.0	40.0	60.0	16	91.6	2.8	5.6	94.1	5.9				
53	3.0	47.0	50.0	12.0	88.0	15	89.5	3.5	7.0	92.5	7.5				
55	1.5	48.5	50.0	6.0	94.0	17	86.5	4.5	9.0	90.1	9.9				
						63	84.1	5.3	10.6	88.1	11.9				
						11	81.7	6.1	12.2	86.1	13.9				
Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$															
№ обр.	Cu_2S	La_2S_3	EuS	Cu_2S	EuLaCuS_3	№ обр.	Cu_2S	La_2S_3	EuS	Cu_2S	EuLaCuS_3				
38	80.8	6.4	12.8	85.3	14.7	58	26.2	24.6	49.2	3.9	96.1				
19	79.9	6.7	13.4	84.5	15.5	59	25.9	24.7	49.4	2.4	97.6				
30	78.1	7.3	14.6	82.9	17.1	60	25.5	24.8	49.7	1.2	98.8				
99	70.0	10.0	20.0	75.0	25.0	Система $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$									
100	55.0	15.0	30.0	57.1	42.9	№ обр.	Cu_2S	La_2S_3	EuS	LaCuS_2	EuLa_2S_4				
64	52.0	16.0	32.0	52.9	47.1	49	40.0	50.0	10.0	88.9	11.1				
1	40.0	20.0	40.0	33.4	66.6	10	25.0	50.0	25.0	66.6(6)	33.3(3)				
20	28.0	24.0	48.0	7.7	92.3	12	16.6	50.0	33.4	49.9	50.1				

8.3.2. Фазовая диаграмма системы $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$, теплоты фазовых превращений

Литературных данных о фазовой диаграмме системы $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$ не обнаружено. Система $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$ является частично квазибинарным сечением треугольника $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ (рис. 8.15). Для изучения фазовых равновесий в системе $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$ были синтезированы исходные сульфиды и 46 образец различного химического состава (табл. 8.3, рис. 8.16). Всего с учетом отжига физико-химическими методами анализа исследовано 89 образцов. Все образцы в системе отожжены при 970 К в течении 3000 ч. Для уточнения границ ТР на основе EuS проведен дополнительный отжиг образцов при 1170 К, 1520 К, 1770 К.

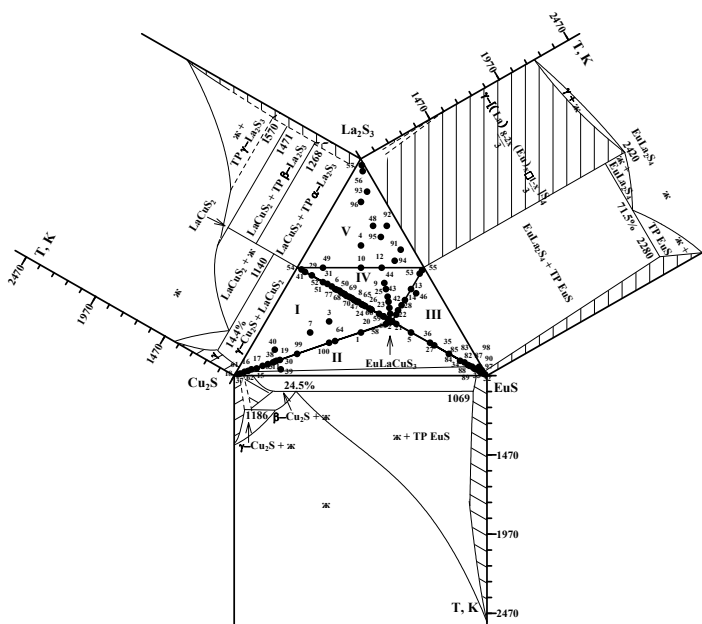


Рис. 8.15. Положение конод в системе $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ при 970 К. Точками обозначены изученные образцы, римскими цифрами — основные подчиненные треугольники, линии внутри треугольника — коноды

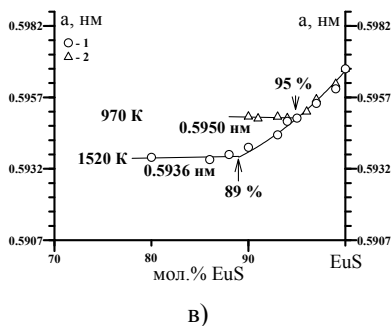
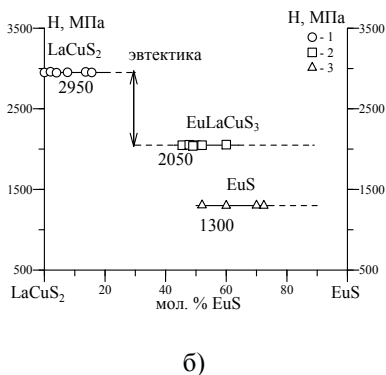
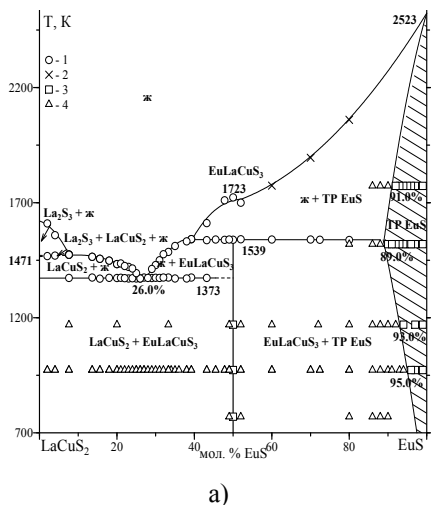


Рис. 8.16. Фазовая диаграмма системы $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$.

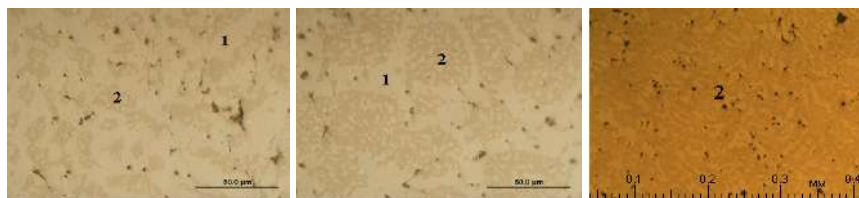
1 — данные ДСК, 2 — данные ВПТА. Состояние образцов по результатам методов РФА и МСА: 3 — однофазный, 4 — двухфазный (а).

Зависимость «состав — микротвердость» для образцов системы $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$ ($P = 0.02 \text{ кг}$) (б). 1 — LaCuS_2 ; 2 — EuLaCuS_3 ; 3 — TP EuS . Изменение параметров кубической э.я. типа NaCl в области TP на основе EuS : 1 — отжиг 1520 К; 2 — отжиг 970 К (в)

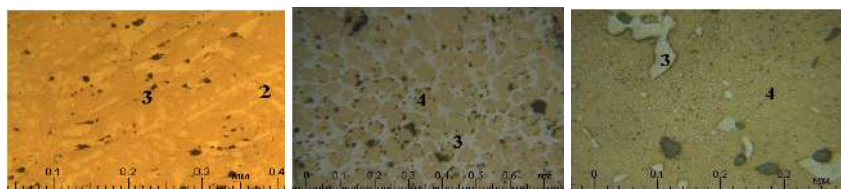
При соотношении исходных компонентов $1\text{LaCuS}_2:1\text{EuS}$ в системе образуется сложный сульфид EuLaCuS_3 . Соединение плавится инконгруэнтно при 1539 К, теплота плавления составляет 52 Дж/г. Областей гомогенности на основе соединения EuLaCuS_3 не обнаружено. Образцы, содержащие 49, 52 мол. % EuS согласно РФА и МСА двухфазны. На дифрактограммах присутствуют только реф-

лексы, находящихся в равновесии фаз: LaCuS_2 и EuLaCuS_3 ; EuLaCuS_3 и EuS . В двухфазных образцах, отожженных при 970 К, по сравнению с гомогенными образцами соединения, изменения параметров э.я., микротвердости находятся в пределах погрешностей измерений (рис. 8.16). На шлифах проб образцов присутствуют кристаллы соединения EuLaCuS_3 , не содержащие признаков распавшегося ТР, проявляющегося в виде внедрений LaCuS_2 или EuS в кристаллы соединения EuLaCuS_3 и эвтектика между фазами EuLaCuS_3 и LaCuS_2 (для 49 мол. % EuS); зерна EuS (для 52 мол. % EuS).

Области гомогенности на основе LaCuS_2 не обнаружено. Не наблюдалось изменения положения рефлексов соединения LaCuS_2 по сравнению с положением рефлексов на дифрактограммах образцов LaCuS_2 стехиометрического состава. Значение микротвердости соединения LaCuS_2 для образцов 0-20 мол. % EuS (отжиг 970 К) не изменяется (рис. 8.16). Согласно МСА данные образцы двухфазны, на шлифах присутствуют поле соединения LaCuS_2 , без признаков распада ТР, и эвтектика между фазами EuLaCuS_3 и LaCuS_2 (рис. 8.17).



т. 51 — 18.0 мол. % EuS т. 6 — 20.0 мол. % EuS т. 68 — 26.0 мол. % EuS



т. 65 — 38.0 мол. % EuS т. 27 — 72.4 мол. % EuS т. 35 — 80.0 мол. % EuS

Рис. 8.17. Фотографии шлифов образцов системы $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$.

Образцы получены охлаждением из расплава и отожжены при 970 К.

Сочетание присутствующих фаз: 1 — кристаллы фазы LaCuS_2 ;

2 — эвтектика между фазами LaCuS_2 и EuLaCuS_3 ;

3 — первичные кристаллы EuLaCuS_3 ; 4 — первичные кристаллы EuS

Усредненная температура инконгруэнтного плавления соединения LaCuS_2 по данным ДСК для образцов, содержащих 0-7.6 мол. % EuS составляет 1471 ± 3 К. Построение треугольника Таммана показало, что максимальная площадь пика приходится на состав 100 мол. % LaCuS_2 . Полученное значение теплового эффекта 93 Дж/г совпадает с теплотой инконгруэнтного плавления соединения LaCuS_2 .

На дифрактограммах проб образцов 0-49 мол. % EuS , отожженных при 970 К, присутствуют рефлексы сопряженных фаз LaCuS_2 и EuLaCuS_3 . На термограммах зафиксирован пик, форма которого свидетельствует о том, что процессу плавления на фазовой диаграмме соответствует невариантное фазовое равновесие — плавление эвтектической смеси кристаллов (рис. 8.18-8.19). Пик плавления эвтектики зафиксирован в 24 образцах различных составов при усредненной температуре начала проявления 1373 ± 3 К. Построение треугольника Таммана показало, что максимальная площадь пика соответствует образцу 26 мол. % EuS , теплота плавления составляет 24 Дж/г.

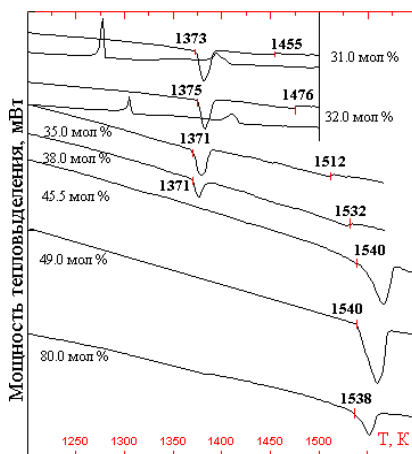


Рис. 8.18. Дифференциальные термические зависимости для проб образцов системы $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$. Образцы отожжены при 970 К в течение 3000 ч

В области 0-25 мол. % EuS на шлифах образцов различных химических составов присутствует эвтектическая смесь кристаллов LaCuS_2 и EuLaCuS_3 в виде вытянутых, овальных образований от 1×2 мкм до 3×10 мкм — светлые эвтектические зерна LaCuS_2 ; до 3×15 мкм — темные эвтектические зерна EuLaCuS_3 (для образцов 18, 20 мол. % EuS) расположенных между первичными кристаллами фазы LaCuS_2 ($H = 2950$ МПа). По мере увеличения содержания EuS наблюдается закономерное уменьшение размеров первичных кристаллов LaCuS_2 и рассредоточение эвтектической смеси по всему объему образца. На термограмме пробы образца, содержащего 25 мол. % EuS пик плавления первичных кристаллов LaCuS_2 не разрешается при нагревании, но в явной форме присутствует на кривой охлаждения. При нагревании одновременно при одной температуре начинают плавиться эвтектические и первичные кристаллы и на термических зависимостях происходит наложение пиков. При охлаждении пробы присутствует эффект переохлаждения пробы, но для первичных кристаллов он выражен в меньшей степени, чем для эвтектических, поэтому пики разрешаются. Согласно обобщенным данным МСА и ДСК образец принят, как доэвтектический.

В области 27-49 мол.% EuS существенно изменяется характер эвтектики. Эвтектические зерна сопряженных фаз LaCuS_2 и EuLaCuS_3 сливаются. По мере увеличения содержания EuS происходит укрупнение первичных кристаллов EuLaCuS_3 четырехугольной формы. На термограмме пробы образца 27 мол. % EuS пик плавления первичных кристаллов не проявляется на кривой нагревания, но присутствует на кривой охлаждения. В остальных образцах этой области на термограммах наблюдаются пики плавления эвтектических кристаллов и первичных кристаллов EuLaCuS_3 . Образцы приняты как заэвтектические.

Состав эвтектики, установленный по данным МСА, ДСК, построения треугольника Таммана и экстраполяции ветвей линии ликвидус на эвтектическую горизонталь составляет 26 мол. %

EuS. Составлено балансное уравнение фазового превращения (табл. 8.4).

Теоретически между полями $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{ж}$ и $\text{LaCuS}_2 + \text{ж}$ должно располагается поле $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{LaCuS}_2 + \text{ж}$, которое указано пунктиром. Методом ДСК не зафиксировано понижение проекции поверхности инконгруэнтного плавления соединения LaCuS_2 .

Линия ликвидус построена при аппроксимации данных ДСК полиномами второй и третьей степени в программе Edstate 2D. Координаты точки пересечения ветви линии ликвидус, с поверхностью инконгруэнтного плавления соединения LaCuS_2 составляют: 7.6 мол. % EuS, 1471 К. Конода реакции инконгруэнтного плавления соединения EuLaCuS_3 расположена в концентрационном интервале 39-89 мол. % EuS, соприкасается с граничным составом ТР на основе EuS и жидкостью, что подтверждается характером термических кривых и построением треугольника Таммана и позволяет составить балансное уравнение фазового превращения (табл. 8.4).

Таблица 8.4

**Балансные уравнения фазовых превращений
в системе $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$**

Вид фазового превращения	Координаты нонвариантных точек		Уравнения и теплоты фазовых превращений	$\Delta H_{\text{пл}}$ Дж/г
	состав	T, K		
Инконгруэнтное плавление соединения	EuLaCuS_3 (1 LaCuS_2 : 1EuS)	1539	$\text{EuLaCuS}_3_{\text{ТВ}} (0.50 \text{ EuS}; 0.50 \text{ LaCuS}_2) \leftrightarrow 0.22 \text{ TP EuS} (0.89 \text{ EuS}; 0.11 \text{ LaCuS}_2) + 0.78 \text{ Ж} (0.39 \text{ EuS}; 0.61 \text{ LaCuS}_2)$	52
Плавление эвтектики	26.0 мол. % EuS	1373	$0.48 \text{ LaCuS}_2_{\text{ТВ}} + 0.52 \text{ EuLaCuS}_3 (0.50 \text{ EuS}; 0.50 \text{ LaCuS}_2) \leftrightarrow \text{Ж} (0.26 \text{ EuS}; 0.74 \text{ LaCuS}_2)$	24

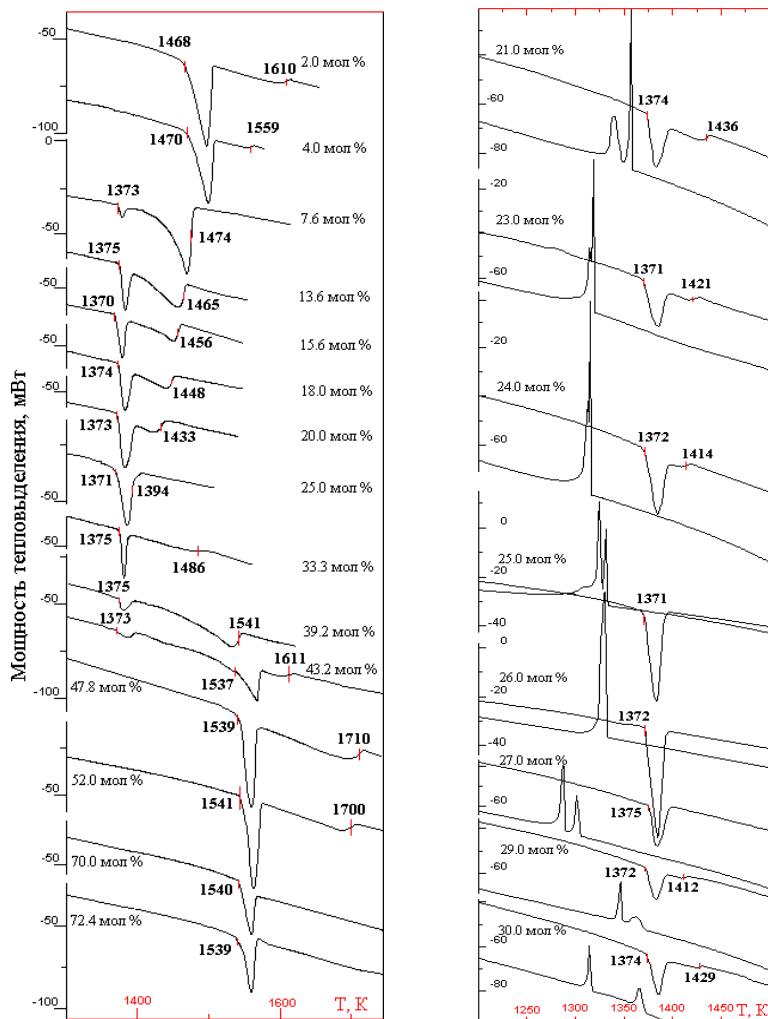


Рис. 8.19. Дифференциальные термические зависимости проб образцов системы $\text{LaCuS}_2\text{-EuS}$. Состав проб в мол. % EuS . Образцы отожжены при 970 К в течение 3000 ч. Приведены температуры плавления эвтектических кристаллов 1373 ± 3 К, инконгруэнтного плавления соединений EuLaCuS_3 1539 ± 2 К и LaCuS_2 1471 ± 3 К, температуры ликвидуса и солидуса

На термограммах 45.5-49 мол. % EuS нет пика плавления эвтектических кристаллов, можно предположить существование высокотемпературной области гомогенности на основе EuLaCuS₃, но ветвь треугольника Таммана экстраполируется на состав 50 мол. % EuS. Данные МСА, РФА, ДМА свидетельствуют об отсутствии ТР на основе LaCuS₂ и позволяют провести эвтектическую горизонталь до состава 100 мол. % LaCuS₂.

В области 50-100 мол. % EuS при температурах ниже температуры инконгруэнтного разложения соединения EuLaCuS₃ в равновесии находятся фаза EuLaCuS₃ и граничный состав ТР на основе EuS. Рефлексы только данных фаз присутствуют на дифрактограммах образцов отожженных при 970 К. Микроструктура образцов различных химических составов подобна. На шлифах образцов присутствуют коричневые овальные зерна EuS ($H = 1300$ МПа) с размерами от 15×20 мкм до 80×100 мкм, расположенные в поле фазы EuLaCuS₃, размеры первичных зерен ТР EuS закономерно увеличиваются и в образце состава 80.0 мол. % EuS наблюдается поле ТР EuS, в котором находятся зерна EuLaCuS₃ размером от 5×10 до 30×120 мкм.

Микроструктура образцов, охлажденных из расплава сформирована первичными овальными зернами EuS, расположенных в поле кристаллов фазы EuLaCuS₃ и в отдельных участках образцов, приближенных по составу к сложному сульфиду, имеются области эвтектики между фазами EuLaCuS₃ и LaCuS₂. Характер микроструктуры образцов в области от EuLaCuS₃ до EuS охлажденных из расплава и отожженных при 970 К подтверждает инконгруэнтный характер плавления соединения EuLaCuS₃.

На основе EuS образуется область ТР, которая имеет температурную зависимость. В пределах области гомогенности происходит уменьшение параметра э.я. EuS, что согласуется с меньшим значением приведенного радиуса катионов $r(\text{Cu}_{\text{КЧ}=4}^+ + \text{La}_{\text{КЧ}=7}^{3+})/2 = (0.060 + 0.110)/2 = 0.085$ нм [16] по сравнению с ионным радиусом европия $r(\text{Eu}^{2+} (\text{КЧ} = 6)) = 0.117$ нм). Исходя из зависимости параметра э.я. от состава, появления в образцах второй фазы опре-

делено положение точек солидуса 91.0 (1770 K) мол. % EuS и сольвуса: 89.0 (1520 K), 93.0 (1170 K), 95.0 (970 K) мол. % EuS.

На термограммах отожженных при 970 K проб образцов, содержащих от 43.2 до 80 мол. % EuS присутствует пик усредненное значение температуры проявления которого по 10-ти образцам составляет 1539 ± 2 K, что совпадает с усредненной температурой параллельных измерений инконгруэнтного плавления соединения EuLaCuS_3 . Построение треугольника Таммана показало, что максимальная площадь пика проявляется для образца, содержащего 50 мол. % EuS и совпадает с теплотой инконгруэнтного плавления соединения EuLaCuS_3 , $\Delta H = 52$ Дж/г. Термограммы образцов 94-99 мол. % EuS не содержат пик инконгруэнтного плавления фазы EuLaCuS_3 .

Методом ДСК для образцов состава 60-100 мол. % EuS не зафиксирован тепловой эффект перехода первичных кристаллов EuS в расплав. Визуальный осмотр образцов после проведения ДСК показал, что во время анализа в расплав переходила только часть пробы, в целом образец сохранял заданную ему при предварительной механической обработке цилиндрическую форму. Количество пробы переведенной в расплав закономерно уменьшается при увеличении содержания EuS. Ветвь линии ликвидус в интервале 60-100 мол. % EuS построена по ВПТА и аппроксимирована полиномом 2 степени в программе Edstate 2D. Наблюдается отрицательное отклонение от линейного характера.

Впервые по результатам исследования проб образцов методами МСА, РФА, ДСК, ДМА построена фазовая диаграмма системы $\text{LaCuS}_2 - \text{EuS}$, которая характеризуется образованием инконгруэнтно плавящегося соединения EuLaCuS_3 , ограниченной области ТР на основе EuS, эвтектики между фазами LaCuS_2 и EuLaCuS_3 . Согласованность экспериментальных данных всех независимых физико-химических методов анализа позволяет считать представленную фазовую диаграмму системы достоверной.

8.3.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$, теплоты фазовых превращений

Литературных данных о фазовой диаграмме системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$ не обнаружено. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$ является частично квазибинарным сечением треугольника $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ (рис. 8.15). Для изучения фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$ были синтезированы 20 образцов различного химического состава (табл. 8.3). Всего с учетом отжига физико-химическими методами анализа исследовано 36 образцов. Все образцы в системе отожжены при 970 К в течение 3000 ч. Для уточнения границ ТР на основе полиморфных модификаций Cu_2S проведен дополнительный отжиг образцов при 770 К, 520 К.

Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$ эвтектического типа с образованием области ТР на основе α -, β - и γ - Cu_2S (рис. 8.20). Система является частично квазибинарным разрезом системы $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$. Квазибинарность нарушается выше 1539 К — температуры инконгруэнтного плавления сложного сульфида EuLaCuS_3 . Ниже данной температуры в равновесии находятся граничный состав ТР на основе полиморфных модификаций Cu_2S и соединение EuLaCuS_3 . На дифрактограммах проб образцов, отожженных при 970 К, присутствуют рефлексы только β - Cu_2S и EuLaCuS_3 .

Согласно МСА проба образца, содержащая 1 мол. % EuLaCuS_3 , отожженная при 970 К является однофазной. На термограмме присутствует пик растянутой формы, характерной для моновариантных процессов плавления проб образцов из области ТР на основе γ - Cu_2S (рис. 8.21). На дифрактограмме присутствуют рефлексы α - Cu_2S . Это согласуется с литературными данными о том, что высокотемпературная γ -модификация закалкой не фиксируется [7].

На термограммах проб образцов, содержащих 2-7.5 мол. % EuLaCuS_3 присутствует пик с линейным участком, усредненная температура проявления которого по 5 образцам составляет 1203 ± 3 К. Сначала наблюдается увеличение величины площади

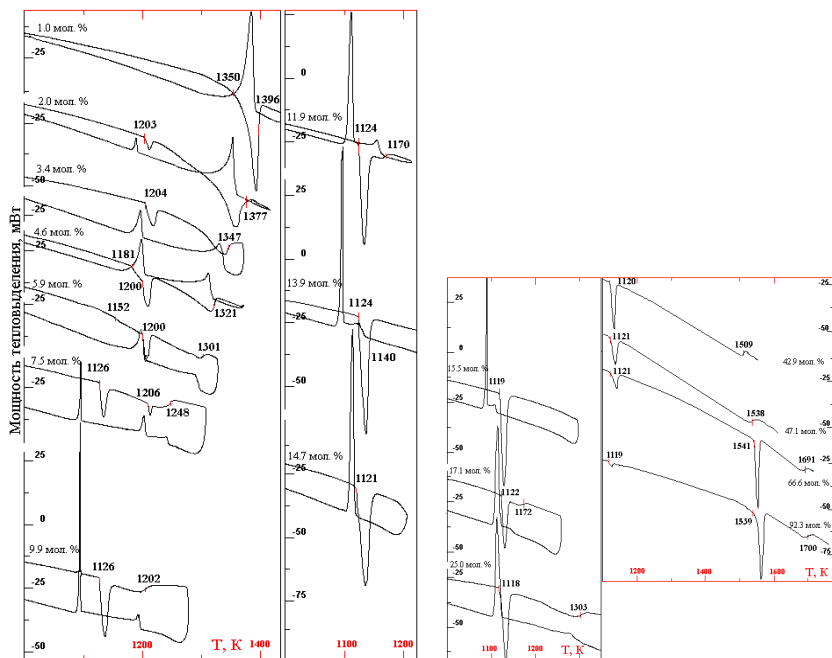


Рис. 8.21. Дифференциальные термические зависимости проб образцов системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$. Образцы отожжены при 970 К в течение 3000 ч. Состав проб в мол. % EuLaCuS_3 , Условия съемки на рис. 18. Приведены температуры плавления эвтектических кристаллов 1122 ± 4 К, инконгруэнтного плавления $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ 1203 ± 3 К, ликвидуса и солидуса, инконгруэнтного плавления соединения EuLaCuS_3 1539 ± 2 К

Основываясь на характере термических кривых и виде треугольника Таммана, установлено, что начало горизонтали инконгруэнтного плавления соединения $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ лежит между 1 и 2 мол. % EuLaCuS_3 , и принимается 1.5 мол. % EuLaCuS_3 . Ветвь линии ликвидус, соответствующая первичной кристаллизации зерен $\text{TP } \gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, соприкасается с поверхностью инконгруэнтного плавления соединения $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$. Координаты точки пересечения составляют 10 мол. % EuS , $T = 1203$ К. Составлено балансное уравнение фазового превращения (табл. 8.5).

**Балансные уравнения фазовых превращений
в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$**

Вид фазового превращения	Координаты невариантных точек		Уравнения и теплоты фазовых превращений	$\Delta H_{\text{пл}}$ Дж/г
	состав	T, K		
Инконгруэнтный распад ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	4.0 мол. % EuLaCuS_3	1203	ТР $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ (0.04 EuLaCuS_3 ; 0.96 Cu_2S) \leftrightarrow 0.71 ТР $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ (0.015 EuLaCuS_3 ; 0.985 Cu_2S) + 0.29 Ж (0.10 EuLaCuS_3 ; 0.90 Cu_2S)	7
Плавление эвтектики	14.7 мол. % EuLaCuS_3	1122	0.91 ТР $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ (0.065 EuLaCuS_3 ; 0.935 Cu_2S) + 0.09 $\text{EuLaCuS}_{3\text{тв}}$ \leftrightarrow Ж (0.147 EuLaCuS_3 ; 0.853 Cu_2S)	38

На термограммах проб образцов, содержащих 4.6, 5.9 мол. % EuLaCuS_3 температура начала теплопоглощения закономерно уменьшается от 1181 К до 1152 К и регистрируется как предплечье пика инконгруэнтного распада ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$. Из температур начала теплопоглощения выявлено положение линии солидус на фазовой диаграмме. Линия экстраполируется в горизонталь инконгруэнтного распада ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ на состав 4.0 ± 0.5 мол. % EuLaCuS_3 , что согласуется с данными полученными из треугольника Таммана.

Основываясь на характере термических кривых установлено, что начало эвтектической горизонтали находится между 5.9 и 7.5 мол. % EuLaCuS_3 и принимается равным 6.5 мол. %, что согласуется с данными, полученными при экстраполяции линии солидус на эвтектическую горизонталь.

В области 7.5 до 100 мол. % EuLaCuS_3 между фазами Cu_2S и EuLaCuS_3 образуется эвтектика. При проведении ДСК зафиксирован пик, форма которого свидетельствует о том, что процессу плавления на фазовой диаграмме соответствует невариантное фазовое равновесие и характеризует плавление эвтектической смеси

кристаллов Cu_2S и EuLaCuS_3 . Усредненное значение температуры проявления пиков по 12 образцам составляет 1122 ± 4 К и принимается за температуру эвтектики. В области 7.5-14.7 мол. % EuLaCuS_3 наблюдается увеличение величины площади пика плавления эвтектических кристаллов Cu_2S и EuLaCuS_3 по линейному закону: $7.2 \rightarrow 15.3 \rightarrow 25.8 \rightarrow 32.9 \rightarrow 37.6$ Дж/г; в области 14.7-92.3 мол. % EuLaCuS_3 — уменьшение: $37.6 \rightarrow 32.8 \rightarrow 24.9 \rightarrow 27.7 \rightarrow 15.5 \rightarrow 10.6 \rightarrow 6.7 \rightarrow 1.3$ Дж/г. Построение треугольника Таммана показало, что максимальная площадь пика проявляется для образца, содержащего 14.7 мол. % EuLaCuS_3 . На термограмме образца данного состава регистрируется один пик при 1122 К, форма которого свидетельствует о том, что процессу плавления на фазовой диаграмме соответствует инвариантное фазовое равновесие. На микроструктуре наблюдается только эвтектическая смесь игольчатых светло-желтых кристаллов Cu_2S и сиренево-серых кристаллов EuLaCuS_3 размером от 10 до 30 мкм (рис. 8.22). На основании согласующихся данных МСА и ДСК координаты эвтектики в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$ приняты: 14.7 мол. % EuLaCuS_3 ; $T = 1122 \pm 4$ К. Величина теплового эффекта по данным ДСК равна 38 Дж/г. Температура плавления соединения Cu_2S меньше температуры плавления EuLaCuS_3 вследствие этого эвтектика приближена к координате Cu_2S и происходит заметное понижение ее температуры.

В доэвтектической области согласно МСА по мере увеличения содержания EuLaCuS_3 размер первичных кристаллов ТР Cu_2S закономерно уменьшается от 100×700 мкм до 20×50 мкм, а количество эвтектической смеси кристаллов Cu_2S и EuLaCuS_3 увеличивается, рассредотачиваясь по всему объему образца. На дифрактограммах отожженных проб образцов присутствуют рефлексы находящихся в равновесии фаз: Cu_2S и EuLaCuS_3 .

В заэвтектической области первичные кристаллы фазы EuLaCuS_3 изменяют форму от четырехугольников (параллелограммов, ромбов, прямоугольников) размером от 40 мкм до вытянутых образований длиной 500 мкм, по их границам располагается эвтектика. На термограмме пробы образца содержащего 15.5 мол. % EuLaCuS_3 пик плавления первичных кристаллов EuLaCuS_3 не про-

является на кривой нагревания, но в явной форме присутствует на кривой охлаждения, как предплечье основного пика. При МСА в образце идентифицированы первичные кристаллы фазы EuLaCuS_3 до 120 мкм. На дифрактограммах присутствуют рефлексы находящиеся в равновесии фаз: Cu_2S и EuLaCuS_3 .

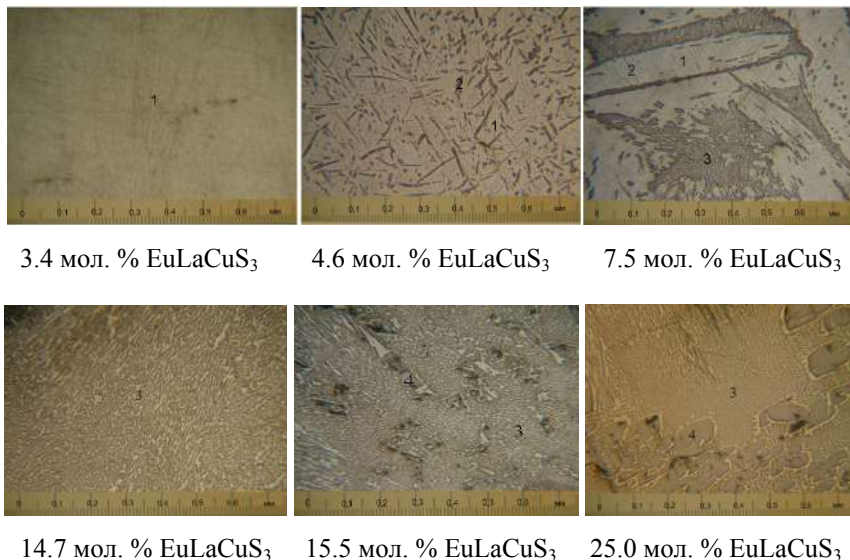


Рис. 8.22. Фотографии шлифов образцов системы Cu_2S – EuLaCuS_3 .

Образцы отожжены при 970 К. Сочетание присутствующих фаз:

- 1 — кристаллы ТР на основе Cu_2S ; 2 — зерно фазы EuLaCuS_3 , образовавшееся при распаде первичного ТР на основе Cu_2S ;
- 3 — эвтектика, образованная кристаллами фаз Cu_2S и EuLaCuS_3 ;
- 4 — первичное зерно EuLaCuS_3

Линия ликвидус построена при аппроксимации данных ДСК полиномами второй и третьей степени в программе Edstate 2D. Координаты точки пересечения ветви линии ликвидус, с горизонталью инконгруэнтного плавления фазы EuLaCuS_3 — 47 мол.% EuLaCuS_3 , $T = 1539$ К.

Растворимость на основе EuLaCuS_3 не зафиксирована. В области составов 66.6-100 мол. % EuLaCuS_3 параметры э.я EuLaCuS_3 не претерпевают изменения, микротвердость сульфида так же остается постоянной. Усредненная температура инконгруэнтного плавления соединения EuLaCuS_3 по данным ДСК для образцов, содержащих 66.6-100 мол. % EuLaCuS_3 составляет 1539 К. Конода распада фазы в тройной системе $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ находится вне разреза $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$. В исследуемой системе между полями $\text{EuS} + \text{ж}$ и $\text{EuLaCuS}_3 + \text{ж}$ должно располагаться поле $\text{EuS} + \text{EuLaCuS}_3 + \text{ж}$. Методом ДСК пики, которые бы позволили выделить данное поле не зафиксированы. Для того, чтобы диаграмма соответствовала общетеоретическим положениям поле указано пунктиром. Построена сторона треугольника Таммана для образцов от 66.6 до 100 мол.% EuLaCuS_3 . При 100 мол. % EuLaCuS_3 значение площади пика достигает максимального значения, $\Delta H = 52$ Дж/г. Полученное значение теплового эффекта совпадает с теплотой инконгруэнтного плавления соединения EuLaCuS_3 .

Величина растворимости на основе Cu_2S установлена по данным МСА и ДСК, построением треугольника Таммана. ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ находится в равновесии с EuLaCuS_3 , имеет форму многогранника. Присутствует температурная зависимость растворимости в твердом состоянии. При температуре эвтектики 1122 К в $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ растворяется 6.5 мол. % EuLaCuS_3 . Образец состава 3.4 мол. % EuLaCuS_3 , отожженный при 970 К, согласно МСА, РФА является гомогенным. Присутствует поле ТР на основе Cu_2S . На шлифах образцов, содержащих 4.6-7.5 мол. % EuLaCuS_3 зерна фазы Cu_2S по всему объему пронизаны тонкими игольчатыми кристаллами фазы EuLaCuS_3 длиной 10-200 мкм, шириной 5 мкм. Характер распределения зерен EuLaCuS_3 позволяет сделать заключение, что они образовались в результате распада ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$. Таким образом, при 970 К в $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ растворяется 4 мол. % EuLaCuS_3 . Образец состава 1 мол. % EuLaCuS_3 , отожженный при 770 К согласно МСА, РФА является гомогенным, а 2 и более мол. % EuLaCuS_3 — двухфазными. Таким образом, при 770 К в $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ растворяется 1.5 мол. % EuLaCuS_3 . В пределах ТР в изменении параметра э.я.

Cu_2S от состава имеется разброс экспериментальных значений. Область ТР на основе $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ закрытого типа, при 1203 К в $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ растворяется 1.5 мол. % EuLaCuS_3 .

Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S}\text{--EuLaCuS}_3$ построена впервые при согласованности методов ДСК, РФА, МСА, ДМА, что позволяет считать ее достоверной.

8.3.4. Фазовые равновесия в системе $\text{EuLaCuS}_3\text{--EuLa}_2\text{S}_4$

В системе $\text{EuLaCuS}_3\text{--EuLa}_2\text{S}_4$ для подтверждения характера фазовых равновесий и определения границ существования ТР на основе EuLa_2S_4 синтезировано 7 образцов различных химических составов т.т. 22, 42, 28, 14, 13, 53, 55 (табл. 8.3).

В пробах образцов т.т. 55, 53, отожженных при 970 К, согласно РФА на дифрактограммах идентифицируются только рефлексы СТ Th_3P_4 , характерного для соединения EuLa_2S_4 . Изменения параметров э.я. EuLa_2S_4 находятся в пределах погрешностей измерений. Пробы образцов т.т. 13, 14, 28, 42, 22 согласно РФА двухфазны. На дифрактограммах наблюдается закономерное уменьшение интенсивности рефлексов СТ Th_3P_4 и увеличение интенсивности рефлексов СТ Ba_2MnS_3 , характерного для соединения EuLaCuS_3 . Изменения параметров э.я. соединений EuLa_2S_4 и EuLaCuS_3 в двухфазных образцах, по сравнению с гомогенными образцами (100 мол. % EuLaCuS_3 и 100 мол. % EuLa_2S_4) не зафиксированы. Таким образом, согласно РФА ТР на основе соединений EuLaCuS_3 , EuLa_2S_4 не обнаружено.

При проведении ДСК проб образцов системы $\text{EuLaCuS}_3\text{--EuLa}_2\text{S}_4$ зафиксирован пик, усредненная температура начала проявления по 7 образцам составляет 1539 ± 2 К и совпадает с температурой инконгруэнтного распада соединения EuLaCuS_3 . По данным ДСК площадь пика закономерно уменьшается: 43.9 Дж/г (т. 22); 36.6 Дж/г (т. 42); 25.2 Дж/г (т. 28); 22.1 Дж/г (т. 14); 10.4 Дж/г (т. 13); 0.6 Дж/г (т. 53); 0.1 Дж/г (т. 55). В четырех образцах т.т. 42, 28, 14, 13 зафиксировано предплечье у пика инконгруэнтного распада соединения EuLaCuS_3 при 1533 ± 1 К.

В данной системе эвтектическая температура имеет близкое значение с температурой инконгруэнтного плавления соединения EuLaCuS_3 (в пределах 6 К). Эвтектика вырождается. Существование эвтектики однозначно подтверждается данными МСА. В образцах, охлажденных из расплава (до эвтектических) видно первичное поле EuS , исчезающее в процессе отжига. Отожженные при температуре изотермического сечения образцы т.т. 22, 42, 28, 14, 13, 53, 55 согласно МСА двухфазны (рис. 8.23).

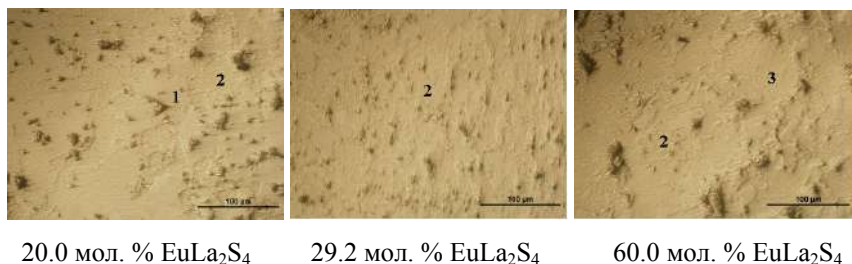


Рис. 8.23. Фотографии шлифов системы $\text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$

отожженных при 970 К. Сочетание присутствующих фаз:

1 — кристаллы фазы EuLaCuS_3 ; 2 — эвтектика между фазами EuLaCuS_3 и EuLa_2S_4 ; 3 — первичные кристаллы EuLa_2S_4

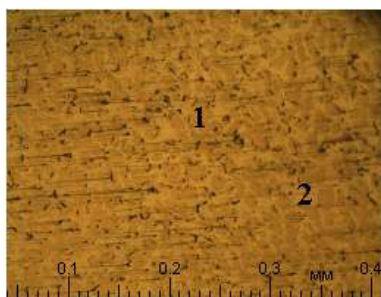
При анализе микроструктуры на шлифах наблюдаются следующие фазы: EuLaCuS_3 — кристаллы светло-бежевого цвета ($H = 2050$ МПа); EuLa_2S_4 — кристаллы светло-коричневого цвета ($H = 5030$ МПа). В т. 42, 22 наблюдаются первичные кристаллы EuLaCuS_3 с длиной до 220 мкм, а ширина варьируется в пределах от 30 до 150 мкм и эвтектика между фазами EuLaCuS_3 и EuLa_2S_4 . По мере уменьшения содержания EuLaCuS_3 размер первичных кристаллов закономерно уменьшается, а доля эвтектики увеличивается. Образцы приняты как доэвтектические. В образцах т.т. 55, 53, 14, 13 наблюдается закономерное уменьшение размеров первичных кристаллов EuLa_2S_4 до 40-80 мкм и увеличение доли эвтектики — заэвтектические образцы. В образце т. 28 доля кристаллов EuLa_2S_4 примерно равна доли кристаллов EuLaCuS_3 — принимаем его как эвтектический. Крупнозернистая эвтектика размерами до

20×40 мкм хорошо просматривается. В виду сплошного характера эвтектики в данной области, ее приближенности к температуре incongruentного плавления соединения, отсутствии явно выраженного пика, как моновариантного равновесия, координаты эвтектики установлены только приближенно: 29 мол. % EuLa_2S_4 , 1533 К.

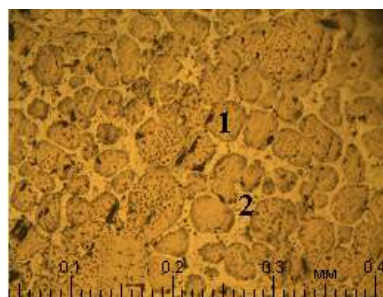
Таким образом, система $\text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ является квазибинарным сечением треугольника $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$.

8.3.5. Фазовые равновесия в системе $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$

В системе $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ при температуре изотермического сечения в равновесии находятся фазы LaCuS_2 и EuLa_2S_4 . Для подтверждения характера фазовых равновесий синтезировано 3 образца: т.т. 49, 10, 12 (табл. 8.3). Образцы отожжены при 970 К в течение 3000 ч. При МСА обнаружены кристаллы светло-желтого цвета LaCuS_2 ($H = 2950$ МПа) и кристаллы светло-коричневого цвета EuLa_2S_4 ($H = 5030$ МПа) (рис. 8.24). По мере движения от соединения LaCuS_2 к EuLa_2S_4 наблюдается закономерное увеличение размеров зерен первичных кристаллов EuLa_2S_4 : 5×15 мкм (для состава т. 49); от 5×5 до 20×50 мкм (для состава т. 10); размером от 10×15 до 60×150 мкм (для состава т. 12). На дифрактограммах присутствуют рефлексы находящихся в равновесии фаз: LaCuS_2 и EuLa_2S_4 .



33.3(3) мол.% EuLa_2S_4



50.1 мол.% EuLa_2S_4

Рис. 8.24. Фотографии шлифов образцов системы $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ отожженных при 970 К в течение 3000 ч. Сочетание присутствующих фаз:

1 — первичные кристаллы фазы EuLa_2S_4 ; 2 — поле фазы LaCuS_2

Таким образом, система $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ является квазиби-нарным сечением треугольника $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$.

8.3.6. Фазовые равновесия в подчиненных треугольниках системы $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$

В подчиненном треугольнике $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLaCuS}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ (№ 1) рис. 7.15 для подтверждения характера фазовых равновесий синтезированы 3 образца: т.т. 3, 7, 40 (табл. 8.3). Образцы отожжены при температуре изотермического сечения 970 К в течение 3000 ч. По данным РФА и МСА образцы трехфазны (рис. 8.25). На дифрактограммах присутствуют только рефлексы находящихся в равновесии фаз: LaCuS_2 , EuLaCuS_3 и Cu_2S . При МСА данных образцов обнаружены кристаллы фазы Cu_2S ($H = 1050$ МПа), кристаллы соединения EuLaCuS_3 ($H = 2050$ МПа) и кристаллы LaCuS_2 ($H = 2950$ МПа). Согласно МСА образец т. 40 наиболее близок к эвтектическому, на шлифе образца наблюдаются эвтектические кристаллы сопряженных фаз LaCuS_2 , EuLaCuS_3 и Cu_2S и первичные кристаллы LaCuS_2 размером от 10×20 мкм до 20×100 мкм.

При ДСК зафиксированы два пика теплового эффекта (рис. 8.25). Первый пик имеет явно выраженный линейный участок, свидетельствующий о том, что данному фазовому превращению соответствует неинвариантное равновесие на фазовой диаграмме, характеризующий плавление мелкодисперсной смеси кристаллов LaCuS_2 , EuLaCuS_3 , Cu_2S — тройной эвтектики. Начало теплопоглощения происходит при 1115 К, $\Delta H = 6$ Дж/г (т. 40). Второй пик плохо разрешается при нагревании, но в явной форме присутствует на кривой охлаждения и проявляется в интервале температур, что характерно для процессов плавления первично выпавших кристаллов. Температура начала теплопоглощения 1115 К в подчиненном треугольнике: $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLaCuS}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ незначительно отличается от температуры плавления эвтектики в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$ (1122 К), что свидетельствует о смещении точки тройной эвтектики к системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$.

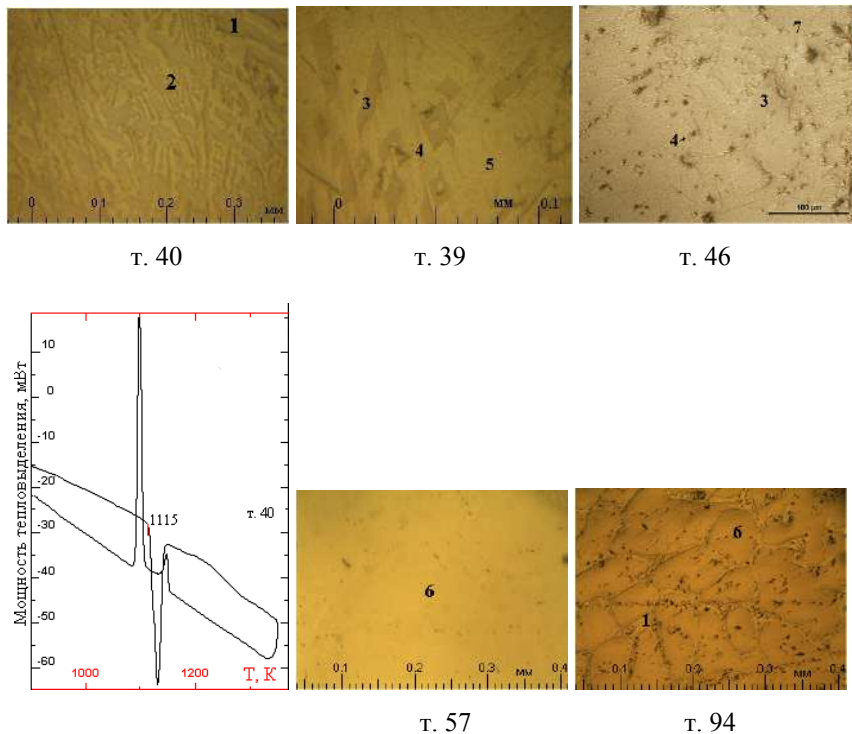


Рис. 8.25. Фотографии шлифов и дифференциальная термическая зависимость образцов системы $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$.

Сочетание присутствующих фаз: 1 — первичные зерна LaCuS_2 ; 2 — эвтектика между фазами Cu_2S , EuLaCuS_3 и LaCuS_2 ; 3 — первичные кристаллы EuLaCuS_3 ; 4 — кристаллы EuS ; 5 — зерна ТР на основе Cu_2S ; 6 — поле ТР на основе $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3\text{-EuLa}_2\text{S}_4$; 7 — первичные кристаллы EuLa_2S_4 . Образцы отожжены при 970 К. Химический состав образцов приведен в табл. 8.3

В подчиненном треугольнике $\text{EuS} - \text{EuLaCuS}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ (№ II) синтезирован образец: 80 мол.% Cu_2S , 3 мол.% La_2S_3 , 17 мол. % EuS (т. 39). Образец отожжен при 970 К в течение 3000 ч. На дифрактограммах присутствуют только рефлексы находящихся в равновесии фаз: EuS , EuLaCuS_3 и Cu_2S . При анализе микроструктуры проб об-

разца обнаружены: поле фазы Cu_2S , кристаллы соединения EuLaCuS_3 размером от 5×7 до 10×40 мкм, имеющие явно выраженные грани (кристаллы четырехугольной формы) и кристаллы коричневого цвета EuS вытянутой, игловидной формы размером до 2×40 мкм (рис. 8.25). На термограмме присутствуют два пика. Первый характеризует плавление мелкодисперсной смеси кристаллов EuS , EuLaCuS_3 и Cu_2S при 1062 К; $\Delta H = 23$ Дж/г. Второй пик не разрешается при нагревании, но присутствует на кривой охлаждения и проявляется в интервале температур, что характерно для процессов плавления первично выпавших кристаллов EuLaCuS_3 .

В подчиненном треугольнике $\text{EuS} - \text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ (№ III) синтезированы 4 образца: т.т. 98, 90, 97, 46 (табл. 8.3). При температуре изотермического сечения по данным РФА в т. 46 зафиксированы рефлексy EuS , EuLaCuS_3 , EuLa_2S_4 . Микроструктура образца представлена кристаллами (рис. 8.25): коричневого цвета EuS размерами от 4×6 мкм до 4×25 мкм; бежевого цвета EuLaCuS_3 размерами до 50×80 мкм; светло-коричневого цвета EuLa_2S_4 размерами до 30×80 мкм. Методом ДСК зарегистрированы пики: инконгруэнтного плавления соединения EuLaCuS_3 (1539 К) и плавления первичных кристаллов. До 1720 К проба полностью переходит в расплав, потери массы согласно ТГА не происходит.

Образцы т.т. 97, 98, 90 получены в спеченном состоянии, имеют высокую температуру плавления, что не позволяет провести МСА и ДСК. Согласно РФА т. 97 однофазна, содержит только рефлексy EuS СТ NaCl, а т.т. 98, 90 — трехфазны, содержат рефлексy EuS , EuLa_2S_4 и EuLaCuS_3 . Параметры э.я. EuS изменяются от $a = 0.5967$ нм (100 мол. % EuS) до $a = 0.5960$ нм (98 мол. % EuS , т. 97). Параметры э.я. EuS в трехфазных образцах (т.т. 98, 90, 46) не изменяются по отношению к т. 97.

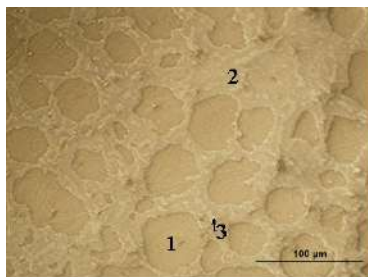
Таким образом, в треугольнике $\text{EuS} - \text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ существует ограниченная область ТР на основе EuS .

В подчиненном треугольнике $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ (№ IV) синтезировано 6 образцов различных химических составов: т.т. 23, 45, 25, 43, 9, 44 (табл. 8.3), отожженных при 970 К в течение 3000 ч.

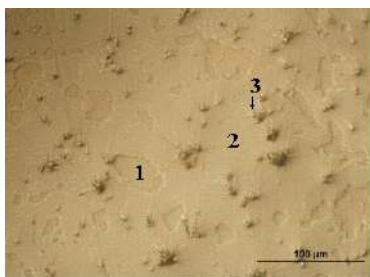
На шлифах образцов составов т.т. 44, 9, 43, 25 видны выпавшие кристаллы EuLa_2S_4 расположенные в поле EuLaCuS_3 , в котором распределены зерна LaCuS_2 (рис. 8.26). Размер кристаллов фазы EuLa_2S_4 по мере приближения к т.2 (табл. 8.3) закономерно уменьшается: от 10×20 до 60×70 мкм (т. 9); от 2×6 до 25×50 мкм (т. 43); до 25×30 мкм (т. 25). Увеличивается площадь, занимаемая полем EuLaCuS_3 , в котором распределены зерна LaCuS_2 размерами до 5×40 мкм (т. 9), до 5×30 мкм (т. 25). Образцы составов т.т. 45, 23 на шлифах представлены только полем EuLaCuS_3 , в котором распределены зерна LaCuS_2 размерами до 2×5 мкм. Рефлексы всех трех фаз зафиксированы при РФА. По мере смещения по составу т. 44 \rightarrow т. 23 наблюдается закономерное понижение интенсивности рефлексов EuLa_2S_4 , LaCuS_2 и увеличение интенсивности рефлексов EuLaCuS_3 . На термограммах проб образцов т.т. 44, 9, 43 наблюдается неинвариантный пик плавления эвтектических кристаллов LaCuS_2 , EuLaCuS_3 и EuLa_2S_4 при 1366 К с предплечьем, начало теплопоглощения при 1324 К и пик плавления первичных кристаллов EuLa_2S_4 , проявляющийся в интервале температур. В образцах т.т. 45, 23 наблюдается только один неинвариантный пик инконгруэнтного плавления EuLaCuS_3 при 1539 К. Изменения вида термограмм и характера микроструктуры позволило принять образцы т. 44, 9, 43, 25 как заэвтектические, а т. 45, 23 как доэвтектические, следовательно, эвтектика лежит между этими составами и принята равной 22 мол. % Cu_2S , 33 мол. % La_2S_3 , 45 мол. % EuS .

В подчиненном треугольнике $\text{LaCuS}_2 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ (№ V) при 970 К в равновесии находится сложный сульфид LaCuS_2 с составами из области ТР $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$. В треугольнике синтезированы 10 образцов: т.т. 4, 48, 56, 57, 91-96 (табл. 7.3) для подтверждения характера фазовых равновесий и определения границ существования ТР на основе $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ и $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$.

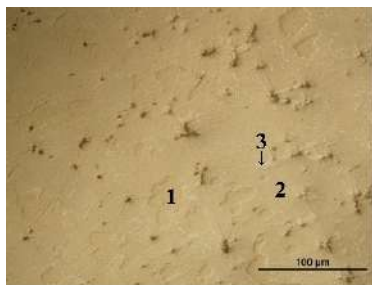
Пробы образцов т.т. 56, 57 отожженных при температурах 970, 1770 К согласно МСА являются гомогенными (рис. 8.25). При температуре отжига пробы образцов находились в твердом состоянии. Рентгенограммы образцов содержат только рефлексы ТР на основе $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$.



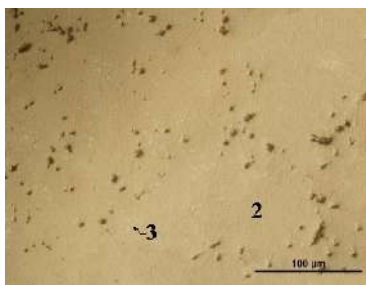
т. 9



т. 43



т. 25



т. 45

Рис. 8.26. Фотографии шлифов образцов треугольника $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$. Сочетание присутствующих фаз: 1 — первичные кристаллы фазы EuLa_2S_4 ; 2 — зерно EuLaCuS_3 ; 3 — кристаллы фазы LaCuS_2 . Образцы отожжены при 970 К. Химический состав образцов приведен в приложении табл. 7.3

При 970 К в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{La}_2\text{S}_3$ существует ограниченный ТР на основе $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ (94 мол.% La_2S_3) [24]. Теоретически в треугольнике $\text{LaCuS}_2 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ должна присутствовать область низкотемпературной полиморфной модификации $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$. Согласно экспериментальным данным в области до 2 мол. % EuS область ТР на основе $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ не обнаружена.

В системе $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ существует протяженный ТР на основе СТ Th_3P_4 . Теоретически в треугольнике $\text{LaCuS}_2 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ должна существовать ограниченная область ТР типа Th_3P_4 , прилегающая к координатам $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$, образующаяся при благо-

приятном соотношении геометрического и энергетического факторов. Ионы Cu^+ и Eu^{2+} заполняют структурные вакансии в сульфиде $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ при одновременном изоструктурном замещении части ионов La^{3+} до соотношения катион: анион = 3:4 [7]. Разница в ионных радиусах Cu^+ (0.060 нм, КЧ = 4 [16]) и La^{3+} (0.116, КЧ = 8) составляет 48%, а Eu^{2+} (0.117 нм, КЧ = 6 [16]) и La^{3+} — 1%. Разница в значениях приведенного радиуса катионов $r(\text{Cu}^+, \text{Eu}^{2+}) = (0.060 + 0.117)/2 = 0.0885$ нм и La^{3+} составляет 24 %. Разница в ЭО Cu (1.93) и La (1.27), Eu (1.11) и La составляет 52% и 13% соответственно. Значительная разница в ионных радиусах и ЭО меди и лантана, приводит к уменьшению протяженности области существования ТР согласно правилу Юм-Розери [19].

Пробы образцов т.т. 4, 48, 91-96 согласно МСА двухфазны (рис. 8.25). На шлифах обнаружены коричневые зерна ТР на основе $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$, вокруг которых располагаются зерна LaCuS_2 . На рентгенограммах образцов присутствуют только рефлексы сопряженных фаз. Экспериментально области существования ТР типа Th_3P_4 в пределах изученных составов не обнаружено. При термическом анализе пробы образца т. 48 зарегистрирован один пик неинвариантного равновесия, температура начала теплотогощения составляет 1471 К. Пика плавления первичных кристаллов зафиксировать не удалось, так как при температуре > 1730 К наблюдается потеря массы согласно ТГА.

Таким образом, в системе $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ выделено 5 основных подчиненных треугольников: $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLaCuS}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ (I), $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3 - \text{EuS}$ (II), $\text{EuS} - \text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ (III), $\text{LaCuS}_2 - \text{EuLaCuS}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ (IV), $\text{LaCuS}_2 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{EuLa}_2\text{S}_4$ (V).

8.4. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ РАЗРЕЗОВ СИСТЕМЫ $\text{EuS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Nd}_2\text{S}_3$

В системе $\text{EuS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Nd}_2\text{S}_3$ при соотношении исходных компонентов $2\text{EuS}:1\text{Cu}_2\text{S}:1\text{Nd}_2\text{S}_3$ образуется сложный сульфид EuNdCuS_3 . Соединение изоструктурно BaLaCuS_3 и имеет ромбическую кристаллическую решетку симметрии $Pnma$ с параметрами $a = 1.10438(1)$, $b = 0.406597(4)$, $c = 1.14149(1)$ нм.

Методами МСА и РФА установлено, что сложный сульфид EuNdCuS_3 находится в равновесии с сульфидами Cu_2S , EuS , NdCuS_2 , EuNd_2S_4 , что позволило определить положение конод при 970 К (рис. 8.27). В равновесии находится так же фаза NdCuS_2 и твердые растворы $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ – EuNd_2S_4 . В системе выделено 5 основных подчиненных треугольников (рис. 8.27): NdCuS_2 – EuNdCuS_3 – Cu_2S (I), Cu_2S – EuNdCuS_3 – EuS (II), EuS – EuNdCuS_3 – EuNd_2S_4 (III), NdCuS_2 – EuNdCuS_3 – EuNd_2S_4 (IV), CuNdS_2 – Nd_2S_3 – EuNd_2S_4 (V).

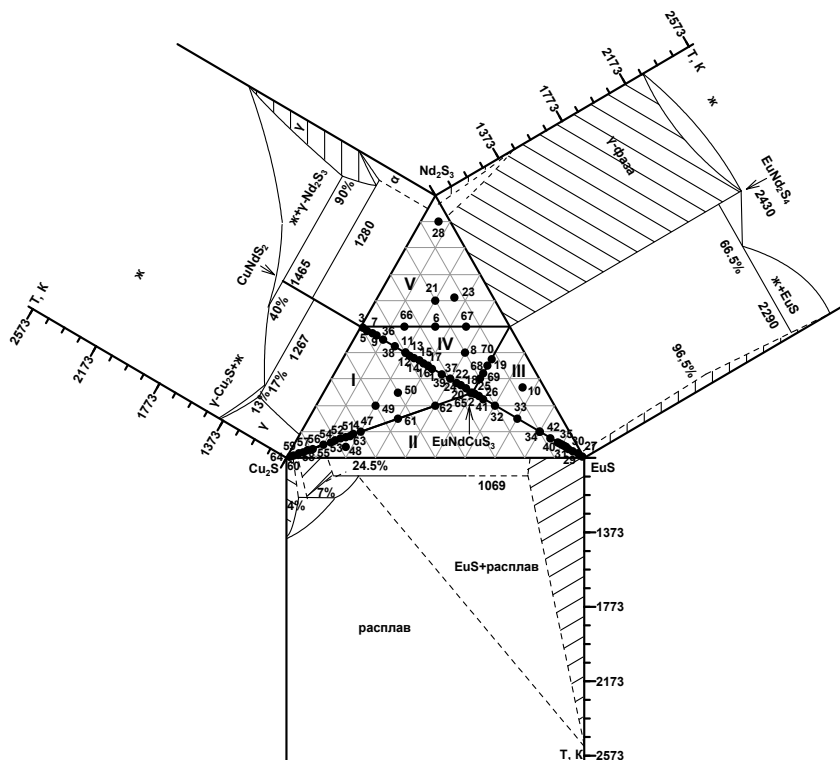


Рис. 8.27. Положение конод в системе EuS – Cu_2S – Nd_2S_3 при 970 К.

Точками обозначены изученные образцы, римскими цифрами — основные подчиненные треугольники

8.4.1. Фазовая диаграмма системы $\text{NdCuS}_2 - \text{EuS}$

Соединение EuNdCuS_3 находится в равновесии с фазами NdCuS_2 и EuS . Впервые построена фазовая диаграмма системы $\text{NdCuS}_2 - \text{EuS}$ (рис. 8.28 а).

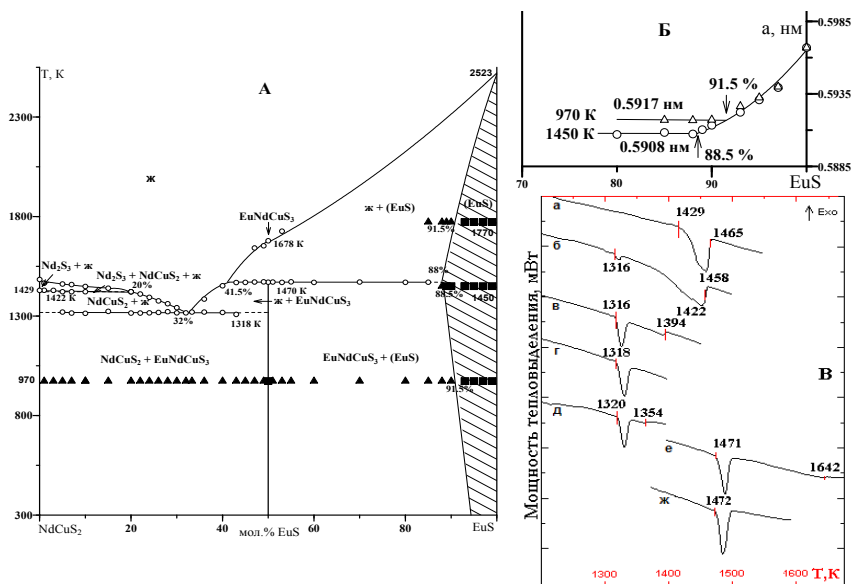


Рис. 8.28. а — Фазовая диаграмма системы $\text{NdCuS}_2 - \text{EuS}$.

1 — данные ДСК. Состояние образцов по результатам методов РФА и МСА: 2 — однофазный, 3 — двухфазный; б — Изменение параметров кубической э.я. типа NaCl в области твердого раствора на основе EuS ; в — Дифференциальные термические линии проб составов: а) 1.0 мол. % EuS ; б) 7.0 мол. % EuS ; в) 24.0 мол. % EuS ; г) 26.0 мол. % EuS ; д) 33.3 мол. % EuS ; е) 47.0 мол. % EuS ; ж) 55.0 мол. % EuS

Кристаллы сложного сульфида EuNdCuS_3 ($1\text{NdCuS}_2 : 1\text{EuS}$) при МСА имеют серо-коричневую окраску, $H = 2320 \text{ МПа}$ ($P = 0.02 \text{ кг}$). Соединение плавится инконгруэнтно. Усредненная температура проявления пика составляет 1470 К . Теплота плавления соединения составляет 17.8 кДж/моль . Конода инконгруэнтного плавления со-

прикасается с твердым раствором на основе EuS и жидкостью, что позволяет составить термохимическое уравнение фазового превращения (табл. 8.6).

Таблица 8.6

Уравнения фазовых превращений в системе $\text{NdCuS}_2 - \text{EuS}$

Вид фазового превращения	Координаты нон-вариантных точек		Уравнения и теплоты фазовых превращений	$\Delta H_{\text{пл}}$ Дж/г, кДж/моль
	состав	T, K		
Инконгруэнтное плавление соединения	EuNdCuS_3 (1NdCuS_2 : 1EuS)	1470	$\text{EuNdCuS}_3_{\text{тв}} (0.50 \text{EuS}; 0.50 \text{NdCuS}_2) \leftrightarrow 0.18 \text{TP EuS} (0.88 \text{EuS}; 0.12 \text{NdCuS}_2) + 0.82 \text{Ж} (0.415 \text{EuS}; 0.585 \text{NdCuS}_2)$	39 17.8
Плавление эвтектики в системе $\text{NdCuS}_2 - \text{EuS}$	32.0 мол. % EuS	1318	$0.36 \text{NdCuS}_2_{\text{тв}} + 0.64 \text{EuNdCuS}_3 (0.50 \text{EuS}; 0.50 \text{NdCuS}_2) \leftrightarrow \text{Ж} (0.32 \text{EuS}; 0.68 \text{NdCuS}_2)$	22
Инконгруэнтное плавление соединения	NdCuS_2 ($1\text{Cu}_2\text{S}$: $1\text{Nd}_2\text{S}_3$)	1429	$\text{NdCuS}_2_{\text{тв}} (0.50 \text{Nd}_2\text{S}_3; 0.50 \text{Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow 0.80 \text{Ж} (0.40 \text{Nd}_2\text{S}_3; 0.60 \text{Cu}_2\text{S}) + 0.20 \text{TP } \gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3 (0.90 \text{Nd}_2\text{S}_3; 0.10 \text{Cu}_2\text{S})$	51 13.9
Плавление эвтектики в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuNdCuS}_3$	20.5 мол.% EuNdCuS_3	1142	$0.88 \text{TP Cu}_2\text{S} (0.1 \text{EuNdCuS}_3; 0.9 \text{Cu}_2\text{S}) + 0.12 \text{EuNdCuS}_3_{\text{тв}} \leftrightarrow \text{Ж} (0.205 \text{EuNdCuS}_3; 0.795 \text{Cu}_2\text{S})$	12

Областей гомогенности на основе соединений NdCuS_2 и EuNdCuS_3 не обнаружено. Образцы содержащие 1.0, 3.0, 47.0, 49.0, 51.0, 53.0 мол.% EuS согласно РФА и МСА двухфазны, количество вторых фаз соответствует положению образца на диаграмме. В двухфазных образцах отоженных при 970 К, по сравнению с гомогенными образцами соединений, изменения параметров э.я., микротвердости находятся в пределах погрешностей измерений.

На основе EuS образуется область твердого раствора, которая имеет температурную зависимость (рис. 8.28 б). В пределах области гомогенности происходит уменьшение параметра э.я. EuS от: $a = 0.5967$ нм до $a = 0.5908$ нм при 1450 К и до $a = 0.5917$ нм при 970 К, что согласуется со значением приведенного радиуса катионов $r(\text{Cu}^+, \text{Nd}^{3+}) = (0.0600 + 0.1109)/2 = 0.0855$ нм [16]. Отрицательное отклонение от закона Вегарда свидетельствует о том, что сила взаимодействия между компонентами матрицы EuS, меньше чем сила взаимодействия с легирующими компонентами. Исходя из зависимости параметра э.я. от состава, появления в образцах второй фазы определено положение точек солидуса при 1770 К 91.5 мол. % EuS и сольвуса при 1450 К 88.5 мол. % EuS, при 970 К 91.5 мол. % EuS.

Уравнение реакции инконгруэнтного распада соединения NdCuS_2 составлено исходя из фазовой диаграммы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Nd}_2\text{S}_3$ представленной в [7]. Установлена величина теплового эффекта инконгруэнтного плавления соединения NdCuS_2 13.9 кДж/моль (табл. 8.6).

В области от 0 до 50 мол. % EuS между фазами NdCuS_2 и EuNdCuS_3 образуется эвтектика. Значение температуры эвтектики, полученное путем усреднения температур 15 образцов различных составов принято равным 1318 К (рис. 8.28 в). Состав эвтектики, установленный по МСА и данным, полученным из построения треугольника Таммана, составляет 32 мол. % EuS. Величина теплового эффекта по данным ДСК равна 22 Дж/г (табл. 8.6, рис. 8.29). В области $\text{NdCuS}_2 -$ эвтектика на шлифах образцов эвтектическая смесь представлена чередованием овальных кристаллов сульфидных фаз, имеющих размеры 10-20 мкм. В области эвтектика – EuNdCuS_3 эвтектические зерна сопряженных фаз имеют так же овальную форму, но близкие цвета и неявно выявляемые при травлении фазовые границы.

Линия ликвидус в области соединения $\text{NdCuS}_2 -$ эвтектика состоит из двух ветвей, построенных при аппроксимации данных ДСК полиномами второй степени. Ветвь линии ликвидус соответствующая первичной кристаллизации зерен твердого раствора

γ -Nd₂S₃ соприкасается с поверхностью инконгруэнтного плавления соединения NdCuS₂. Координаты точки пересечения составляют: 20 мол.% EuS, T = 1422 K.

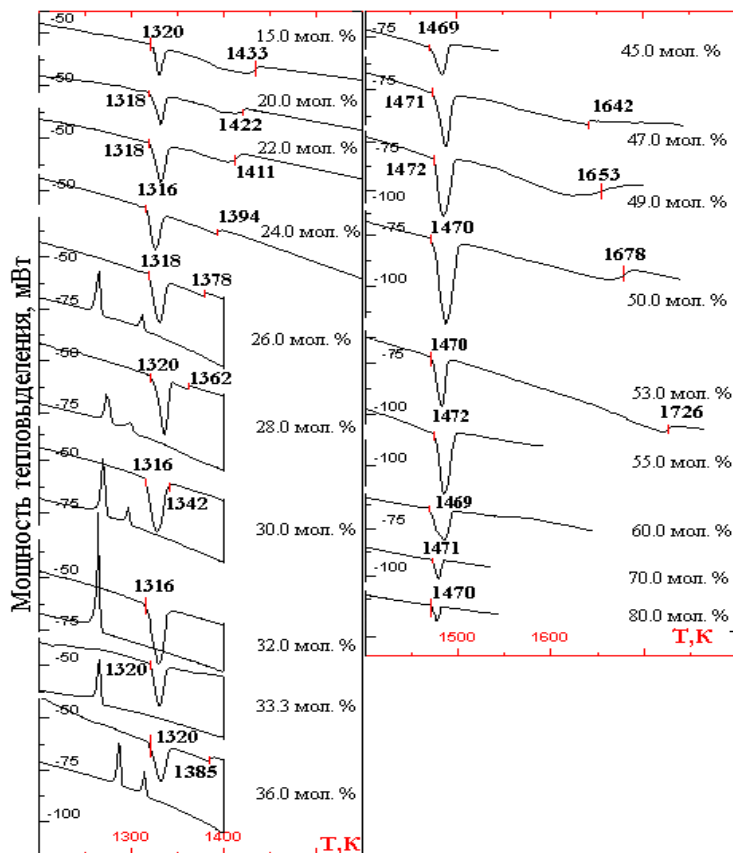


Рис. 8.29. Дифференциальные термические зависимости для проб образцов системы NdCuS₂ – EuS. Состав проб в мол. % EuS. Образцы отожжены при 970 K в течение 3000 ч. Физико-химическая природа тепловых эффектов: при 1318±2 K — плавление эвтектических кристаллов, 1470±2 K инконгруэнтное разложение соединения EuNdCuS₃, указаны температуры ликвидуса и солидуса

Между полями $\text{Nd}_2\text{S}_3 + \text{ж}$ и $\text{NdCuS}_2 + \text{ж}$ располагается поле $\text{Nd}_2\text{S}_3 + \text{NdCuS}_2 + \text{ж}$, которое указано пунктиром. Проекция поверхности инконгруэнтного плавления соединения NdCuS_2 имеет слабое понижение с 1429 К до 1422 К. Построена сторона треугольника Таммана, отражающая зависимость величины площади пика перитектического плавления соединения от мольного состава для образцов от 0.0 до 15.0 мол. % EuS . При 0.0 мол. % EuS значение площади пика достигает максимального значения. Полученное значение теплового эффекта 13.9 кДж/моль совпадает с теплотой инконгруэнтного плавления соединения NdCuS_2 .

В области 50-100 мол.% EuS при температурах ниже температуры инконгруэнтного разложения соединения EuNdCuS_3 в равновесии находятся фазы EuNdCuS_3 и твердый раствор на основе EuS . Рефлексы только данных фаз присутствуют на дифрактограммах образцов отожженных при 970 К. На шлифах образцов присутствуют коричневые овальные зерна EuS $H = 1300$ МПа с размерами от 5×10 мкм до 50×70 мкм, расположенные в поле фазы EuNdCuS_3 $H = 2320$ МПа. Микроструктура образцов, охлажденных из расплава сформирована первичными овальными зернами EuS , расположенных в поле кристаллов фазы EuNdCuS_3 и в отдельных участках имеются области эвтектики между фазами EuNdCuS_3 и NdCuS_2 . МСА закаленных, отожженных образцов подтверждает инконгруэнтное плавление соединения EuNdCuS_3 .

На термограммах отожженных проб образцов 43.0-85.0 мол. % EuS присутствует пик инконгруэнтного плавления соединения EuNdCuS_3 (рис. 8.28 в). Усредненное значение температуры составляет 1470 ± 2 К, что совпадает с усредненной температурой параллельных измерений инконгруэнтного плавления соединения EuNdCuS_3 . Методом ДСК определены температуры перехода в расплав образцов, содержащих до 55.0 мол. % EuS . При температуре выше 1740 К данные термогравиметрии свидетельствовали о происходящей потере массы образца, что вероятно вызвано термической диссоциацией. Ветвь линии ликвидус построена по данным ДСК и ВПТА.

8.4.2. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuNdCuS}_3$

Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuNdCuS}_3$ эвтектического типа с образованием области твердого раствора на основе α -, β - и γ - Cu_2S (рис. 8.30 а).

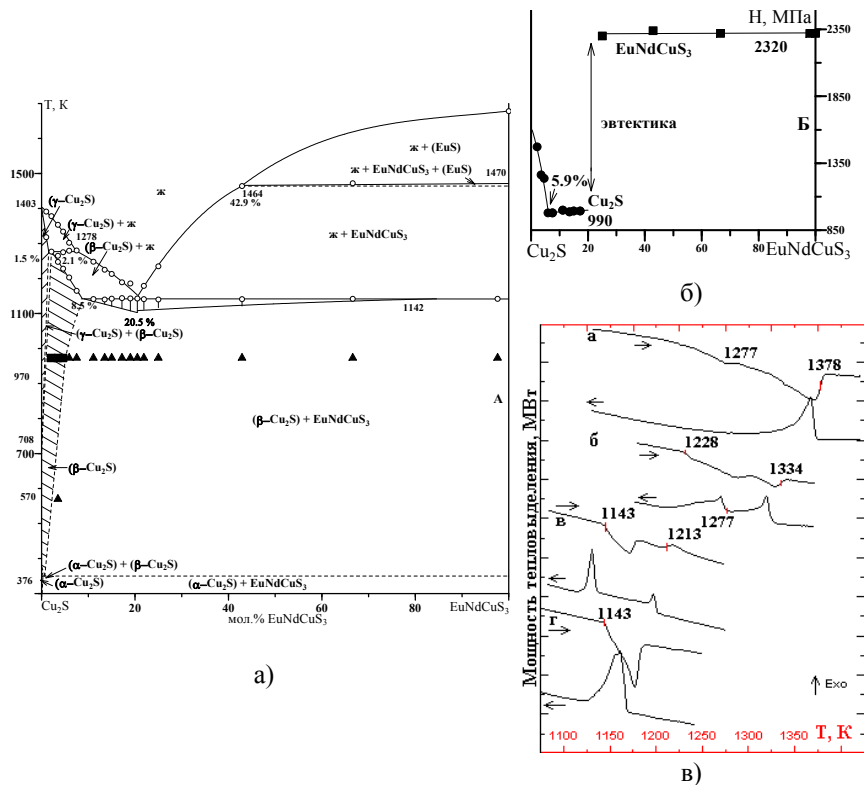
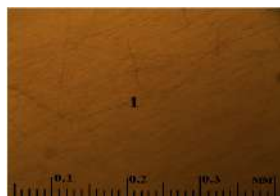


Рис. 8.30. а — Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuNdCuS}_3$.

1 — данные ДСК. Состояние образцов по результатам методов РФА и МСА: 2 — однофазный, 3 — двухфазный; б — Зависимость «состав — микротвердость»; в — Дифференциальные термические линии проб составов: а) 2.1 мол.% EuNdCuS_3 ; б) 4.6 мол.% EuNdCuS_3 ; в) 15.0 мол.% EuNdCuS_3 ; г) 20.5 мол.% EuNdCuS_3

Область твердого раствора на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ имеет форму многогранника, присутствует температурная зависимость растворимости в твердом состоянии, твердый раствор распадается инконгруэнтно. Из дифференциально-термических зависимостей проб содержащих от 2.1 до 7.5 мол. % EuNdCuS_3 определены температуры, соответствующие началу теплопоглощения (рис. 8.30 в). Температуры солидуса аппроксимированы полиномом второй степени. При эвтектической температуре 1142 К солидус экстаполируется в состав 8.5 мол. % EuNdCuS_3 . Пик теплового эффекта распада твердого раствора на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ зафиксирован при усредненной температуре 1278 К. Состав перитектойдной точки 2.1 мол. % EuNdCuS_3 установлен из треугольника Таммана и экстраполяцией линии солидус. Горизонталь инконгруэнтного распада твердого раствора $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ пересекается с линией ликвидус в точке 7.5 мол. % EuNdCuS_3 . В пробе 1 мол. % EuNdCuS_3 температура точки начала теплопоглощения равна 1318 К и соответствует солидусу твердого раствора на основе $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$. Состав пересечения горизонтали с областью твердого раствора на основе $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ принят равным 1.5 мол. % EuNdCuS_3 . Составлено уравнение инконгруэнтного распада твердого раствора на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$: $\text{TP } \beta\text{-Cu}_2\text{S} (0.021 \text{ EuNdCuS}_3; 0.979 \text{ Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow 0.9 \text{ TP } \gamma\text{-Cu}_2\text{S} (0.015 \text{ EuNdCuS}_3; 0.985 \text{ Cu}_2\text{S}) + 0.1 \text{ Ж} (0.075 \text{ EuNdCuS}_3; 0.925 \text{ Cu}_2\text{S})$.

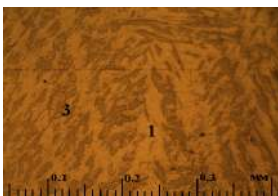
Для Cu_2S высокотемпературные β - и γ -модификации закалкой не фиксируются [29]. В области твердого раствора зафиксировано изменение кинетики фазового превращения. В образцах отожженных и закаленных от 970 К присутствуют рефлексы следующих фаз: $\text{TP } \alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ (1.0 мол.% EuNdCuS_3); $\text{TP } \alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ и $\text{TP } \beta\text{-Cu}_2\text{S}$ (2.1, 3.5, 4.6 мол. %) с постоянным возрастанием содержания $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$; $\text{TP } \beta\text{-Cu}_2\text{S}$ (5.9 мол. %); $\text{TP } \beta\text{-Cu}_2\text{S}$ и EuNdCuS_3 (7.5-97.6 мол. %). Для $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ параметры элементарной ячейки гексагональной сингонии $a = 0.396$ нм, $c = 0.678$ нм [7]. В пределах твердого раствора в изменении параметра элементарной ячейки Cu_2S от состава имеется разброс экспериментальных значений.



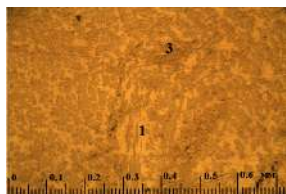
4.6 мол. % EuNdCuS_3



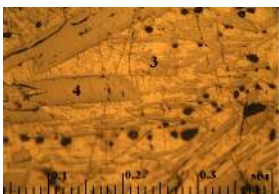
7.5 мол. % EuNdCuS_3



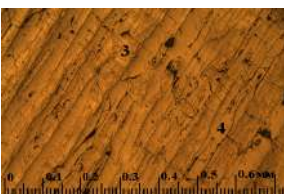
15.0 мол. % EuNdCuS_3



19.0 мол. % EuNdCuS_3



25.0 мол. % EuNdCuS_3



42.9 мол. % EuNdCuS_3

Рис. 8.31. Фотографии микроструктуры проб образцов системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuNdCuS}_3$ отожженных при 970 К в течение 3000 ч. Сочетания присутствующих фаз: 1 — кристаллы ТР на основе Cu_2S ; 2 — зерно соединения EuNdCuS_3 , образовавшееся при распаде первичного ТР на основе Cu_2S ; 3 — эвтектика, образованная кристаллами фаз Cu_2S и EuNdCuS_3 ; 4 — кристаллы соединения EuNdCuS_3

По данным МСА образцы, содержащие до 4.6 мол. % EuNdCuS_3 являются гомогенными. В образцах 5.9, 7.5 мол. % EuNdCuS_3 поле фазы Cu_2S по всему объему пронизано игольчатыми внедрениями кристаллов серо-коричневого цвета сопряженной фазы EuNdCuS_3 длиной от 10 до 100 мкм, шириной 2-5 мкм, эвтектика как таковая отсутствует. Форма, размеры, характер распределения зерен фазы EuNdCuS_3 позволяют заключить о твердофазном распаде первичного твердого раствора $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$. В исходно гомогенном образце 5.9 мол.% EuNdCuS_3 отожженном при 970 К появляются иголки фазы EuNdCuS_3 , на основе чего указана температурная зависимость растворимости на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ в твердой фазе.

В пределах области гомогенности происходит уменьшение микротвердости Cu_2S от 1470 до 990 МПа (рис. 8.30 б), что согла-

суется с внедрением ионов большего радиуса $r\text{Eu}^{2+}$ (VII) = 0.12 нм [16].

Между фазами ТР Cu_2S и EuNdCuS_3 образуется эвтектика. Пик плавления эвтектики имеет выраженный линейный участок и зафиксирован при усредненной температуре 1142 К. При приближении к составу эвтектики закономерно уменьшаются размеры первичных зерен желтой окраски Cu_2S от 200×30 мкм до 60×20 мкм ($H = 990$ МПа), серо-коричневых зерен EuNdCuS_3 от 900×50 мкм также до 60×20 мкм ($H = 2320$ МПа). Эвтектические кристаллы фаз имеют размеры 10×20 мкм. По данным построения треугольника Таммана, МСА состав эвтектики принят равным 20.5 мол. % EuNdCuS_3 , теплота плавления 12 Дж/г, составлено уравнение фазового превращения (табл. 8.6).

В исследуемой системе между полями $\text{EuS} + \text{ж}$ и $\text{EuNdCuS}_3 + \text{ж}$ должно располагаться поле $\text{EuS} + \text{EuNdCuS}_3 + \text{ж}$. Поле указано пунктиром. Методом ДСК зафиксировано слабое понижение температуры от 1470 до 1364 К. Координаты точки пересечения ветви линии ликвидус с линией фазового распада соединения EuNdCuS_3 составляют: 42.9 мол.% EuNdCuS_3 , $T = 1364$ К.

В системе $\text{EuNdCuS}_3 - \text{EuNd}_2\text{S}_4$ при температуре изотермического сечения при 970 К в равновесии находятся фазы EuNdCuS_3 и EuNd_2S_4 . Не зафиксировано изменение параметра элементарной ячейки в двухфазной области относительно индивидуальных соединений, что свидетельствует об отсутствии взаимных твердых растворов. Между фазами образуется эвтектика, пик плавления зафиксирован при 1467 К. В системе $\text{NdCuS}_2 - \text{EuNd}_2\text{S}_4$ при температуре изотермического сечения в равновесии находятся фазы NdCuS_2 и γ -фаза. Из данных РФА установлено, что в системе не образуется заметных областей гомогенности. Изменение параметров элементарных ячеек сопряженных фаз в области двухфазности не зафиксировано. На шлифах образцов присутствуют зерна фазы NdCuS_2 ($H = 3350$ МПа) расположенные в полях кристаллов γ -фазы ($H = 5520$ МПа).

8.5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{EuS} - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$

В системе $\text{EuS} - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ синтезировано 49 образцов из внутренней части треугольника из исходных сульфидов Cu_2S , EuS , Gd_2S_3 и изучено комплексом физико-химических методов анализа (рис. 8.32, табл. 8.7). Образцы отожжены при 970 К в течение 3000 ч.

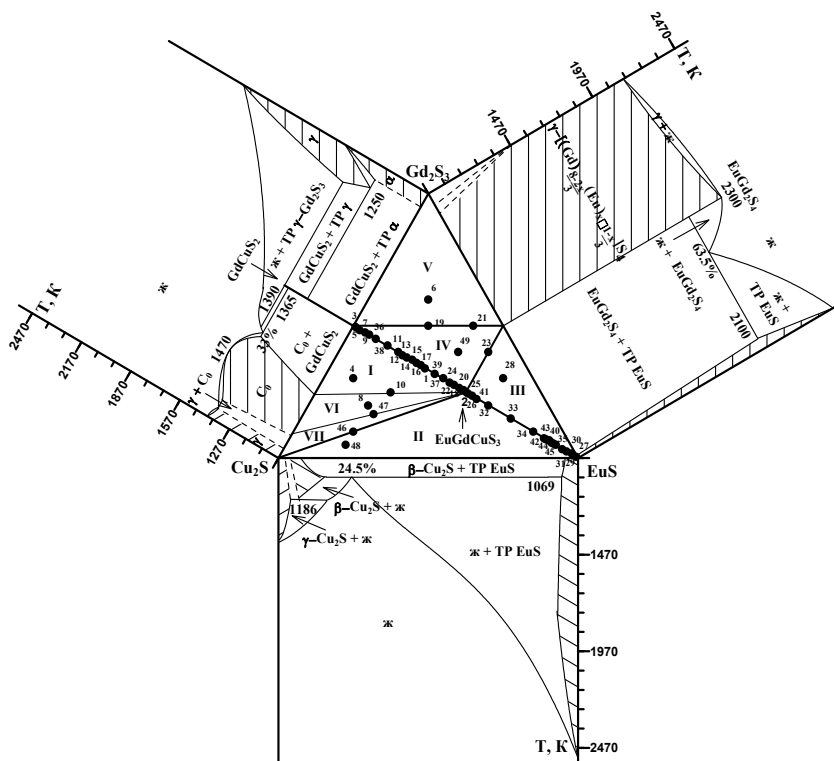


Рис. 8.32. Положение конод в системе $\text{EuS} - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ при 970 К.

Точками обозначены изученные образцы,
римскими цифрами — основные подчиненные треугольники,
линии внутри треугольника — коноды

Таблица 8.7

**Химический состав литых образцов системы $\text{EuS} - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$,
отожженных при 970 К в течение 3000 ч**

Мольные проценты															
Система $\text{GdCuS}_2 - \text{EuS}$												Треугольники			
№ обр.	Cu_2S	Gd_2S_3	EuS	GdCuS_2	EuS	№ обр.	Cu_2S	Gd_2S_3	EuS	GdCuS_2	EuS	№ обр.	Cu_2S	Gd_2S_3	EuS
3	49.5	49.5	1.0	99.0	1.0	18	25.5	25.5	49.0	51.0	49.0	4	60.0	30.0	10.0
5	48.5	48.5	3.0	97.0	3.0	2	25.0	25.0	50.0	50.0	50.0	28	10.0	30.0	60.0
7	47.5	47.5	5.0	95.0	5.0	25	24.5	24.5	51.0	49.0	51.0	48	75.0	5.0	20.0
9	46.5	46.5	7.0	93.0	7.0	26	23.5	23.5	53.0	47.0	53.0	6	20.0	60.0	20.0
36	45.0	45.0	10.0	90.0	10.0	41	22.5	22.5	55.0	45.0	55.0	8	60.0	20.0	20.0
38	42.5	42.5	15.0	85.0	15.0	32	17.5	17.5	65.0	35.0	65.0	47	60.0	16.5	23.5
11	40.0	40.0	20.0	80.0	20.0	33	15.0	15.0	70.0	30.0	70.0	10	50.0	25.0	25.0
12	39.0	39.0	22.0	78.0	22.0	34	10.0	10.0	80.0	20.0	80.0	49	20.0	40.0	40.0
13	38.0	38.0	24.0	76.0	24.0	42	7.5	7.5	85.0	15.0	85.0	Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuGdCuS}_3$			
14	37.0	37.0	26.0	74.0	26.0	43	7.0	7.0	86.0	14.0	86.0	46	70.0	10.0	20.0
15	36.0	36.0	28.0	72.0	28.0	44	6.5	6.5	87.0	13.0	87.0	Система $\text{GdCuS}_2-\text{EuGd}_2\text{S}_4$			
16	35.0	35.0	30.0	70.0	30.0	40	6.0	6.0	88.0	11.0	88.0	19	25.0	50.0	25.0
17	34.0	34.0	32.0	68.0	32.0	45	5.5	5.5	89.0	11.0	89.0	21	10.0	50.0	40.0
1	33.3	33.3	33.3	66.7	33.3	35	5.0	5.0	90.0	10.0	90.0	Система $\text{EuGdCuS}_3 - \text{EuGd}_2\text{S}_4$			
9	32.0	32.0	36.0	64.0	36.0	31	3.5	3.5	93.0	7.0	93.0	23	10.0	40.0	50.0
37	30.0	30.0	40.0	60.0	40.0	30	2.5	2.5	95.0	5.0	95.0				
24	28.5	28.5	43.0	57.0	43.0	29	1.5	1.5	97.0	97.0	97.0				
22	27.5	27.5	45.0	55.0	45.0	27	0.5	0.5	99.0	1.0	99.0				
20	26.5	26.5	47.0	53.0	47.0										

В системе $\text{EuS} - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ при соотношении исходных компонентов образуется сложный сульфид EuGdCuS_3 ромбической

сингонии, пр. гр. $Pnma$, СТ Eu_2CuS_3 : $a = 10.3187$ (3), $b = 3.9487$ (1), $c = 12.8319$ (4) Å [30].

Методами МСА и РФА установлено, что сложный сульфид EuGdCuS_3 находится в равновесии с сульфидами Cu_2S , EuS , GdCuS_2 , EuGd_2S_4 , фазой C_0 , что позволило определить положение конод при 970 К, соединяющие сопряженные фазы: $\text{EuGdCuS}_3 - \text{GdCuS}_2$, $\text{EuGdCuS}_3 - \text{EuS}$, $\text{EuGdCuS}_3 - \text{EuGd}_2\text{S}_4$, $\text{EuGdCuS}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$, EuGdCuS_3 и составы из области ТР C_0 . В равновесии находится так же фаза GdCuS_2 и ТР СТ Th_3P_4 $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3 - \text{EuGd}_2\text{S}_4$. В системе выделено 7 основных подчиненных треугольников: $\text{GdCuS}_2 - \text{EuGdCuS}_3 - \text{C}_0$ (№ I), $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuGdCuS}_3 - \text{EuS}$ (№ II), $\text{EuS} - \text{EuGdCuS}_3 - \text{EuGd}_2\text{S}_4$ (№ III), $\text{EuGd}_2\text{S}_4 - \text{EuGdCuS}_3 - \text{GdCuS}_2$ (№ IV), $\text{GdCuS}_2 - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{EuGd}_2\text{S}_4$ (№ V), EuGdCuS_3 и крайние составы области C_0 (№ VI), $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuGdCuS}_3 - \text{C}_0$ (№ VII).

В подчиненном треугольнике $\text{GdCuS}_2 - \text{EuGdCuS}_3 - \text{C}_0$ (№ I) образец состава 60 мол. % Cu_2S , 30 мол. % Gd_2S_3 , 10 мол. % EuS (т. 4) по данным РФА и МСА трехфазен. На дифрактограммах присутствуют рефлексы находящихся в равновесии фаз: GdCuS_2 , EuGdCuS_3 , C_0 . При МСА обнаружены кристаллы фазы C_0 ($H = 2500$ МПа) размером до 40×50 мкм, кристаллы соединения EuGdCuS_3 ($H = 2000$ МПа) размером от 4×8 мкм до 20×30 мкм и кристаллы GdCuS_2 ($H = 3850$ МПа) размером до 2×60 мкм.

В подчиненном треугольнике $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuGdCuS}_3 - \text{EuS}$ (№ II) синтезирован образец: 75 мол. % Cu_2S , 5 мол. % Gd_2S_3 , 20 мол. % EuS (т. 48). На дифрактограммах присутствуют только рефлексы находящихся в равновесии фаз: EuS , EuGdCuS_3 и Cu_2S . При МСА обнаружены кристаллы соединения EuGdCuS_3 размером до 20×100 мкм и эвтектика между фазами Cu_2S , EuS , EuGdCuS_3 .

В подчиненном треугольнике $\text{EuS} - \text{EuGdCuS}_3 - \text{EuGd}_2\text{S}_4$ (№ III) синтезирован образец: 10 мол. % Cu_2S , 30 мол. % Gd_2S_3 , 60 мол. % EuS (т. 28). При 970 К по данным РФА в равновесии находятся фазы EuS , EuGdCuS_3 , EuGd_2S_4 . На шлифе образца присутствуют сплошные зоны с кристаллами EuS ($H = 1300$ МПа), по границам которых расположены кристаллы фаз EuGdCuS_3 и EuGd_2S_4 . Характер внедрения фаз EuGdCuS_3 и EuGd_2S_4 в зерна EuS соответствует

распаду первичного ТР, что подтверждает существование в тройной системе температурной зависимости ТР на основе EuS.

В подчиненном треугольнике $\text{EuGdCuS}_3 - \text{EuGd}_2\text{S}_4 - \text{GdCuS}_2$ (№ IV) синтезирован образец: 20 мол. % Cu_2S , 40 мол. % Gd_2S_3 , 40 мол. % EuS (т. 49). Согласно МСА и РФА при температуре изотермического сечения в равновесии находятся соединения EuGdCuS_3 , GdCuS_2 и EuGd_2S_4 . На дифрактограммах зафиксированы рефлексы сопряженных фаз.

В подчиненном треугольнике $\text{GdCuS}_2 - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{EuGd}_2\text{S}_4$ (№ V) по данным МСА и РФА при 970 К в образце 20 мол. % Cu_2S , 60 мол. % Gd_2S_3 , 20 мол. % EuS (т. 6) в равновесии находится соединение GdCuS_2 с составами из области ТР $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3 - \text{EuGd}_2\text{S}_4$.

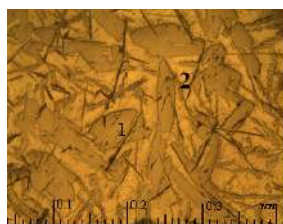
В системах $\text{EuGdCuS}_3 - \text{составы из области ТР } C_0$ и соответствующем подчиненном треугольнике $\text{EuGdCuS}_3 - \text{крайние составы из области ТР } C_0$ (№ VI) для подтверждения характера фазовых равновесий синтезированы и отождествлены при 970 К образцы т.т. 10, 8, 47. В равновесии находятся фаза EuGdCuS_3 и составы из области ТР C_0 . Это подтверждено при МСА, поскольку на шлифах проб образцов присутствуют кристаллы фазы EuGdCuS_3 ($H = 2000$ МПа) размером до 20×350 мкм (для образца т. 10); от 8×10 мкм до 100×270 мкм (для образца т. 47) расплавленные в поле ТР C_0 ($H = 2500$ МПа).

В подчиненном треугольнике $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuGdCuS}_3 - C_0$ (№ VII) в равновесии находятся сульфид EuGdCuS_3 , ТР C_0 и ТР Cu_2S .

В системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuGdCuS}_3$ синтезирован образец состава 70 мол. % Cu_2S , 10 мол. % Gd_2S_3 , 20 мол. % EuS (т. 46, рис. 8.32). Согласно МСА и РФА в равновесии находятся фазы Cu_2S и EuGdCuS_3 . Температура эвтектики ориентировочно 1183 ± 5 К.

В системе $\text{EuGdCuS}_3 - \text{EuGd}_2\text{S}_4$ синтезирован образец состава 10 мол. % Cu_2S , 40 мол. % Gd_2S_3 , 50 мол. % EuS (т. 23). При температуре изотермического сечения в равновесии находятся инконгруэнтно плавящееся соединение EuGdCuS_3 и EuGd_2S_4 . Образец данной системы согласно МСА двухфазны (рис. 8.32). На дифрак-

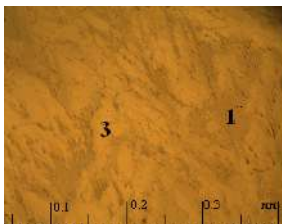
тограммах пробы обнаружены только рефлексы сопряженных фаз EuGdCuS_3 и EuGd_2S_4 .



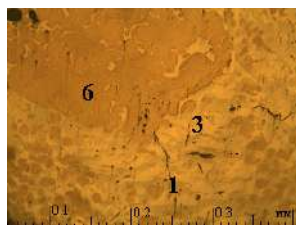
т. 46



т. 47



т. 23



т. 28



т. 42



т. 33

Рис. 8.32. Фотографии шлифов образцов системы $\text{EuS} - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$.

Сочетание присутствующих фаз: 1 — кристаллы EuGdCuS_3 ; 2 — кристаллы ТР на основе Cu_2S ; 3 — кристаллическая фаза EuGd_2S_4 ; 4 — кристаллическая фаза GdCuS_2 ; 5 — фаза C_0 ; 6 — кристаллы EuS

В системе $\text{GdCuS}_2 - \text{EuGd}_2\text{S}_4$ для подтверждения характера фазовых равновесий синтезировано 2 образца: т.т. 21, 19 (рис. 8.32). На дифрактограммах присутствуют рефлексы сопряженных фаз: GdCuS_2 и EuGd_2S_4 . Из данных РФА установлено, что в системе не образуется заметных областей гомогенности, изменение параметров э.я. сопряженных фаз в области двухфазности не зафиксировано. Согласно МСА по мере движения от соединения GdCuS_2 к EuGd_2S_4 наблюдается закономерное увеличение площади занимаемой зернами EuGd_2S_4 ($H = 5840$ МПа) и уменьшение площади,

приходящейся на зерна фазы GdCuS_2 ($H = 3850$ МПа). Система $\text{GdCuS}_2 - \text{EuGd}_2\text{S}_4$ является квазибинарным сечением треугольника $\text{EuS} - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$.

В системе $\text{GdCuS}_2 - \text{EuS}$ синтезированы 37 образцов. В системе образуется сложный сульфид EuGdCuS_3 ($H = 2000$ МПа) при соотношении исходных компонентов 1 GdCuS_2 :1 EuS , плавящийся инконгруэнтно. Температура распада фазы (1720 К) приближена к температуре ликвидуса, что указывает на возможное изменение характера плавления сложных сульфидов в ряду РЗЭ после гадолиния на конгруэнтный. Дифрактограммы сложного сульфида идентичны при отжиге 970 К, 770 К, идентифицированы в ромбической сингонии СТ Eu_2CuS_3 с параметрами э.я.: $a = 10.3185$, $b = 3.9486$, $c = 12.8315$ Å, и соответствуют дифрактограмме образца полученного при 1170-1320 К в работе [30]. Конода реакции инконгруэнтного плавления соединения EuGdCuS_3 расположена в концентрационном интервале от 47 до 91 мол. % EuS , соприкасается с граничным составом ТР на основе EuS и жидкостью, что подтверждается характером термических кривых, РФА и позволяет составить балансное уравнение фазового превращения (табл. 7.8).

При ДСК образцов состава 45, 51, 53 мол. % EuS до 1570 К зафиксированы три тепловых эффекта, усредненная температура проявления которых (1460 ± 3 К; 1492 ± 5 К; 1525 ± 9 К), совпадает с температурой проявления тепловых эффектов в соединении EuGdCuS_3 , и свидетельствуют о наличии высокотемпературных полиморфных переходов у соединения EuGdCuS_3 [4, 31, 32]. Заметных областей растворимости на основе соединения EuGdCuS_3 (отжиг 970 К, 770 К) не зафиксировано. Образцы, приближенные по химическому составу к фазе EuGdCuS_3 двухфазны. В двухфазных образцах, отожженных при 970 К, 770 К по сравнению с гомогенными образцами соединений, изменения параметров э.я., микротвердости находятся в пределах погрешностей измерений.

В области 0-50 мол. % EuS между соединениями GdCuS_2 и EuGdCuS_3 образуется эвтектика. На шлифах образцов 1-20 мол. % EuS присутствуют овально-продолговатые первичные кристаллы GdCuS_2 ($H = 3850$ МПа) и эвтектика — образцы приняты как доэв-

тектические. Микроструктура образцов 24-49 мол. % EuS представлена вытянутыми первичными кристаллами EuGdCuS_3 до 20×120 мкм ($H = 2000$ МПа) и эвтектикой — образцы приняты как заэвтектические. При ДСК проб образцов системы доэвтектической области присутствуют пики плавления первично выпавших из расплава кристаллов GdCuS_2 , а в заэвтектической области — кристаллов EuGdCuS_3 . По данным МСА и ДСК, построения треугольника Таммана координаты эвтектики приняты: 22 мол. % EuS, $T = 1388 \pm 3$ К (значение температуры усреднено по 9 образцам). Теплота плавления составляет 10 Дж/г. Ветвь треугольника Таммана экстраполируется на состав 13 мол. % EuS. Составлено балансное уравнение фазового превращения (табл. 8.8)

Образец, содержащий 1 мол. % EuS является двухфазным после отжига при 970 К. Вторая фаза EuGdCuS_3 присутствует в виде равномерных внедрений в поле фазы GdCuS_2 . Это свидетельствует о том, что при более высокой температуре существует растворимость на основе GdCuS_2 . На термограммах данного образца присутствуют пики полиморфных переходов сульфида GdCuS_2 при 1335 К и 1443 К. Температуры их проявления ниже температур полиморфных переходов в образце GdCuS_2 стехиометрического состава (1352 К, 1450 К). Понижение температур полиморфных переходов до температур эвтектоидных превращений свидетельствует о наличии ТР. На термограммах проб образцов, содержащих 5-45 мол. % EuGdCuS_3 присутствует пик с линейным участком, усредненная температура проявления которого по 12 образцам составляет 1294 ± 6 К. Построение треугольника Таммана показало, что максимальная площадь проявляется для образца, содержащего 10 мол. % EuGdCuS_3 . Ветвь треугольника Таммана экстраполируется на состав 4 мол. % EuS. Зафиксированный пик невариантного фазового превращения вызван эвтектоидным фазовым превращением в ТР на основе GdCuS_2 . Составлено балансное уравнение эвтектоидного фазового превращения в ТР на основе GdCuS_2 (табл. 8.8).

В системе $\text{GdCuS}_2 - \text{EuS}$ в области 50-100 мол. % EuS при температурах ниже температуры инконгруэнтного разложения фазы EuGdCuS_3 в равновесии находятся фазы EuS и EuGdCuS_3 . Микро-

структура образцов различных химических составов подобна. На шлифах образцов присутствуют овальные зерна EuS , расположенные в поле фазы EuGdCuS_3 ($H = 2000 \text{ МПа}$). Взаимное расположение фаз EuS и EuGdCuS_3 на микроструктуре образцов охлажденных из расплава однозначно свидетельствует об инконгруэнтном характере плавления фазы EuGdCuS_3 .

На основе EuS образуется ограниченный ТР, протяженность которого с повышением температуры увеличивается. Внутри зерен EuS , первично закристаллизовавшихся из расплава, присутствовали игольчатые кристаллы EuGdCuS_3 , образовавшиеся в результате распада ТР на основе EuS . По данным РФА в EuS растворяется: 2 (970 К), 5 (1170 К), 7 (1450 К), 8.5 (1770 К) мол. % GdCuS_2 .

Таблица 8.8

**Балансные уравнения фазовых превращений
в системе $\text{GdCuS}_2 - \text{EuS}$**

Вид фазового превращения	Координаты инвариантных точек		Уравнения фазовых превращений	$\Delta H_{\text{пл}}$ Дж/г
	Состав	T, К		
Инконгруэнтное плавление соединения EuGdCuS_3	50.0 мол. % EuS	1720	$\text{EuGdCuS}_3_{\text{ТВ}} (0.50 \text{ EuS}; 0.50 \text{ GdCuS}_2) \leftrightarrow 0.07 \text{ TP EuS} (0.91 \text{ EuS}; 0.08 \text{ GdCuS}_2) + 0.93 \text{ Ж} (0.47 \text{ EuS}; 0.53 \text{ GdCuS}_2)$	8
Плавление эвтектики	22.0 мол. % EuS	1388	$0.76 \text{ TP } \beta\text{-GdCuS}_2 (0.13 \text{ EuS}; 0.87 \text{ GdCuS}_2) + 0.24 \text{ EuGdCuS}_3_{\text{ТВ}} (0.50 \text{ EuS}; 0.50 \text{ GdCuS}_2) \leftrightarrow \text{Ж} (0.22 \text{ EuS}; 0.78 \text{ GdCuS}_2)$	10
Эвтектоидное фазовое превращение в ТР на основе GdCuS_2	10.0 мол. % EuS	1294	$0.87 \text{ TP } \alpha\text{-GdCuS}_2 (0.04 \text{ EuS}; 0.96 \text{ GdCuS}_2) + 0.13 \text{ EuGdCuS}_3_{\text{ТВ}} (0.50 \text{ EuS}; 0.50 \text{ GdCuS}_2) \leftrightarrow \text{TP } \beta\text{-GdCuS}_2 (0.10 \text{ EuS}; 0.90 \text{ GdCuS}_2)$	17

Система $\text{GdCuS}_2 - \text{EuS}$ является квазибинарным сечением треугольника $\text{EuS} - \text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$.

Результаты работ, представленные в главе 7, заслушаны на: XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» г. Екатеринбург, 2010, 2011; V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН-2010», г. Воронеж, 2010; IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу, г. Пермь, 2010; X Юбилейной Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», г. Ставрополь, 2010; 7-м семинаре СО РАН — УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», г. Новосибирск, 2010; VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 2009; XLVII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, 2009; XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan, 2009; Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2008», г. Екатеринбург, 2008 [33-48].

ЛИТЕРАТУРА

1. Русейкина, А. В. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$ / А. В. Русейкина, О. В. Андреев // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 11. С. 1596-1602.
2. Русейкина, А. В. Фазовые диаграммы разрезов системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS} - \text{Nd}_2\text{S}_3$ / А. В. Русейкина, О. В. Андреев, Л. А. Соловьев // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 843-848.
3. Русейкина, А. В. Андреев О.В. Закономерности изменения фазовых диаграмм систем $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$) / А. В. Русейкина, О. В. Андреев // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1671-1676.
4. Русейкина, А. В. Теплоты фазовых превращений соединения EuGdCuS_3 / А. В. Русейкина, Ж. А. Демчук, А. А. Кислицын // Вестник Тюменского государственного университета. 2012. № 5. С. 19-25.
5. Русейкина, А. В. Ликвидус системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS} - \text{Nd}_2\text{S}_3$ / А. В. Русейкина, О. В. Андреев // Вестник Омского государственного университета. 2010. № 4. С. 95-100.

6. Русейкина, А. В. Кристаллическая структура соединения EuLaCuS_3 / А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, О. В. Андреев // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 638-642.
7. Андреев, О. В. Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием s-(Mg, Ca, Sr, Ba), d-(Fe, Cu, Ag, Y), f-(La-Lu) элементов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Тюмень, 1999. 48 с.
8. Андреев, О. В. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Dy}_2\text{S}_3$ // Журнал неорганической химии. 1993. Т. 38. № 4. С. 687-693.
9. Ballestracci R. Etude cristallographique de nouveaux sulfures des terres rares et de cuivre (1) / R. Ballestracci, E. F. Bertaut // Bull. Soc. franc. Miner. crist. 1965. T. LXXXVIII. № 4. P. 575-579.
10. Хритохин, Н. А. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах / О. В. Андреев, А. С. Коротков, О. Ю. Митрошин // Матер. I Всероссийская конференция. Воронеж: ВГУ. 2002. С. 369.
11. Flahaut J. Chimie cristalline des combinaisons ternaires soufrees, seleniurees et tellurees formees par les elements des terres rares. /Progress in science and technology of rare earths / J. Flahaut, P. Laruelle // Oxford: Pergamon Press. 1968. V.3. P. 149-208.
12. Walker, P. J. The preparation of some ternary sulfides MR_2S_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}$; $\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) and the melt growth of CaLa_2S_4 / P. J. Walker, R. C. Ward // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. № 6. P. 717-725.
13. Sato, M. Electrical transport properties of a Nonstoichiometric Rare Earth Sulfide, EuGd_2S_4 / M. Sato, G. Y. Adachi, J. Shiokawa // J. of Solid State Chemistry. V. 33. I. 3. 1980. P. 277-281.
14. Lugscheider W. Magnetochemical and magnetic properties of AB_2S_4 type compounds / W. Lugscheider, H. Pink, K. Weber, W. Zinn // Zeitschrift fuer Angewandte Physik. 1970. V. 30(1). P. 36-41.
15. Елисеев, А. А. Участок диаграммы системы Yb-S (0-50 ат.% S) / А. А. Елисеев, Г. М. Кузьмичева, Ле Ван Хуан // Журнал неорганической химии. 1976. Т. XXI. № 11. С. 3167-3170.
16. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallog. 1976. A. 32. P. 751-767.
17. Husain, M. Electronegative, radii elements / M. Husain, A. Batra, K. S. Srivastava // Polyhedron. 1989. V. 8. № 9. P. 1233-1234.

18. Елисеев, А. А. Халькогениды редкоземельных элементов с промежуточной валентностью / А. А. Елисеев, О. А. Садовская, В. Н. Лиходед // Неорганические материалы. Т.23. № 9. 1987. С. 1442-1446.
19. Юм-Розери, В. Введение в физическое металловедение. М.: Металлургия, 1965. 202 с.
20. Сикерина, Н. В. Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$), получение и структура соединений SrLnCuS_3 : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2005. 26 с.
21. Джурицкий, Б. Ф. Периодичность свойств редкоземельных элементов / Б. Ф. Джурицкий // Журнал неорганической химии. 1980. Т. 25. Вып. 1. С. 79-86.
22. Джурицкий, Б. Ф. Периодичность свойств лантанидов и неорганические материалы / Б. Ф. Джурицкий, Г. А. Бандуркин // Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 6. С. 1024-1027.
23. Strobel S. Coinage Metal Lanthanide Chalcogenides: I. Copper(I) Lanthanide(III) Sulfides of the Composition CuMS_2 ($\text{M} = \text{La-Nd, Sm, Gd, Tb}$) in monoklinen A-Typ / S. Strobel, P. Lauxmann, T. Schleid // Z. Fuer Naturforschung. 2005. B. 60. P. 917-923.
24. Андреев, О. В. Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{La}_2\text{S}_3$ // Журнал неорганической химии. Т. 33. Вып. 4. 1988. С. 991-995.
25. Julien Pouzol M. Structure du Disulfure de Lanthane et de Cuivre / M. Julien Pouzol, S. Jaulmes, M. A. Mazurier, M. Guittard // Acta Crystallogr. 1981. B 37. P. 1901-1903.
26. Julien Pouzol M. Etude cristallographique des combinaisons ternaires cuivre-terre rare soufre ou selenium situees le long des binaires $\text{Cu}_2\text{X} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ / M. Julien Pouzol, M. Guttard // Ann. Chem. 1972. V. 7. № 4. P. 253-262.
27. Русейкина, А. В. Определение температуры перитектики среднетемпературного твердого раствора на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ методом ДСК / А. В. Русейкина, О. В. Андреев, Е. А. Мохарева // Физико-химический анализ природных и технических систем: сборник статей. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. С. 6-10.
28. Русейкина, А. В. Фазовые состояния в системах $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Dy}$) / А. В. Русейкина, О. В. Андреев // Физико-химический анализ природных и технических систем: сборник статей. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. С. 132-140.
29. Sato, M. Electrical conductivity of Th_3P_4 — type EuLn_2S_4 / M. Sato, G.Y. Adachi, J. Shiokawa // J. of Solid State Chemistry. 1980. V. 31. I. 3 P. 337-341.

30. Wakeshima, M. Crystal structures and magnetic properties of novel rare-earth copper sulfides, EuRCuS_3 ($R = \text{Y, Gd-Lu}$) / M. Wakeshima, F. Furuchi, Y. Hinatsu // *J. of Physics: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 5503-5518.
31. Андреев, О. В. Получение, структура, физико-химические характеристики соединений ALnBS_3 ($A = \text{Sr, Eu; Ln} = \text{La-Lu; B} = \text{Cu, Ag}$) / О. В. Андреев, А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, В. Г. Бамбуров. Екатеринбург: РИО Уро РАН, 2014. 164 с.
32. Русейкина, А. В. Кристаллическая структура соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm}$) / А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, М. С. Молокеев, О. В. Андреев // *Журнал неорганической химии*. 2012. Т. 57. № 1. С. 86-90.
33. Русейкина, А. В. Фазовые равновесия в системе $\text{CuGdS}_2 - \text{EuS}$ / А. В. Русейкина, И. В. Аксенова, О. А. Новикова // Тезис доклады XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» г. Екатеринбург, 19-23 апреля 2011. Екатеринбург: Уральский университет. 2011. С. 261-262.
34. Русейкина, А. В. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuNdCuS}_3$ / А. В. Русейкина, О. В. Андреев, Г. В. Кузнецов // Материалы V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН-2010», г. Воронеж, 3-8 октября 2010. Воронеж: Научная книга, 2010. Т. 2. С. 599-600.
35. Русейкина, А. В. Фазовые равновесия в системе $\text{CuNdS}_2 - \text{EuS}$ / А. В. Русейкина, Ж. А. Боровинская // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», г. Екатеринбург 20-24 апреля 2010. Екатеринбург: Уральский университет, 2010. С. 279-280.
36. Русейкина, А. В. Использование треугольника Таммана, микроструктуры для определения невариантных точек в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$ / А. В. Русейкина, О. В. Андреев, В. П. Харитонов // Вестник Тюменского государственного университета. 2009. № 6. С. 257-262.
37. Rusejkina, A. V. Experimental research of thermodynamic characteristics of phases in $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$ system / A. V. Rusejkina, O. V. Andreev, N. A. Khritokhin // Abstracts of the XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan, 29 June — 3 July 2009. Kazan: IPH «Butlerov Heritage» Ltd. 2009. V. 2. P. 306.

38. Русейкина, А. В. Фазовые диаграммы систем $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Nd}$) / А. В. Русейкина, О. В. Андреев // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы 2008», г. Екатеринбург, 21-24 октября 2008. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. С. 304.
39. Русейкина, А. В. Кристаллическая структура высокотемпературной полиморфной модификации и свойства соединения EuNdCuS_3 / А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, О. В. Андреев, А. А. Кислицын // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. №. 10. С. 1346-1351.
40. Русейкина, А. В. Кристаллическая структура соединений α - и β - EuPrCuS_3 / А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, О. В. Андреев // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 10. С. 1375-1380.
41. Русейкина, А. В. Теплоты плавления соединений LnCuS_2 / А. В. Русейкина, О. В. Андреев // Вестник Тюменского государственного университета. 2011. № 5. С. 186-189.
42. Пат. 2434809 Российская Федерация, МПК C01F 17/00. Способ получения порошков трисульфидов европия, лантаноидов и меди / Русейкина А.В., Андреев О.В.; заявитель и патентообладатель Тюмен. гос. ун-т. № 2010112704.05; заявл. 01.04.2010; опубл. 27.11.2011, бюл. № 33. 4 с.
43. Русейкина, А. В. Фазообразование в системе $\text{CuLaS}_2 - \text{EuS}$ / А. В. Русейкина, О. В. Андреев // Тезисы докладов IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, г. Пермь, 5-9 июля 2010. Пермь: Пермский государственный университет, 2010. С. 237.
44. Русейкина, А. В. Мезо- и наносостояния соединения EuNdCuS_3 / А. В. Русейкина, О. В. Андреев, Л. А. Соловьев // Тезисы докладов X Юбилейной Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», г. Ставрополь, 17-22 октября 2010. Ставрополь: СевКавГТУ, 2010. С. 384-386.
45. Русейкина, А. В. Термодинамические характеристики фазовых превращений в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuLaCuS}_3$ / А. В. Русейкина, В. П. Харитонova, Ж. А. Боровинская // Тезисы заочных докладов 7-го семинара СО РАН — УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», г. Новосибирск, 2-5 февраля 2010. Новосибирск: ИНХ СОРАН, 2010. С. 16.
46. Русейкина, А. В. Энтальпии плавления соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) / А. В. Русейкина, О. В. Андреев // Тезисы заочных докладов 7-го семинара СО РАН — УрО РАН «Термодинамика и материаловедение».

дение», г. Новосибирск, 2-5 февраля 2010. Новосибирск: ИХХ СОРАН, 2010. С. 18.

47. Русейкина, А. В. Фазообразование в системе $\text{EuS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{La}_2\text{S}_3$ / А. В. Русейкина, В. П. Харитонов, К. В. Екимов // Труды VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 26-29 мая 2009. Томск: Томский политехнический университет, 2009. С. 462-464.
48. Русейкина, А. В. Фазовые состояния в системе $\text{EuS} - \text{La}_2\text{S}_3$ / А. В. Русейкина, А. С. Боровков // Материалы XLVII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, 12-15 апреля 2009. Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2009. С. 172.

Монография рекомендуется

- Для студентов направления подготовки 04.03.01 Химия, обучающихся по программам академического и прикладного бакалавриата при изучении дисциплин учебного плана:

1. Неорганическая химия.
2. Физическая химия.

Профиль подготовки «Неорганическая химия и химия координационных соединений»:

3. Введение в физико-химический анализ.
4. Природные и технические системы.
5. Неорганический синтез.
6. Синтез новых сложных соединений.
7. Термический анализ технических систем.
8. Термография.
9. Практикум по физико-химическому анализу.
10. Практикум по дифрактометрии.
11. Термодинамический анализ.

Профиль подготовки «Физическая химия»:

12. Практикум по физико-химическому анализу.
13. Химия твердого тела.

- Для магистров направления подготовки 04.04.01 Химия, магистерская программа «Физико-химический анализ природных и технических систем в макро- и наносостояниях» при изучении дисциплин учебного плана:

14. Методы физико-химического анализа.
15. Физико-химический анализ природных и технических многофазных систем.
16. Дифрактометрические методы исследования.

- Для аспирантов направления подготовки 04.06.01 Химические науки (Физическая химия) при изучении дисциплин учебного плана:

17. Состав, структура, свойства соединений в системах 3d-, 4f-, p-, (F, S, O) элементов.
18. Закономерности фазовых равновесий в системах соединений редкоземельных элементов.
19. Построение фазовых диаграмм.
20. Термический анализ.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



Андреев Олег Валерьевич

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет». Член двух диссертационных советов. Руководитель 25 кандидатских и научный консультант 1 докторской диссертации, имеет более 500 публикаций.

В журналах базы данных Web of Science представлено более 80 статей, в РИНЦ более 150.

Руководитель грантов Министерства образования, РФФИ, Университеты России, губернатора тюменской области, ФЦП, ГЗОУ, Инжиниринговый центр.

Основные научные направления исследований: физико-химический анализ природных и технических систем; состав, структура и свойства новых химических соединений, термоэлектрических материалов; соединения редкоземельных элементов; наукоемкие материалы; фазовые диаграммы и компьютерное моделирование.

За научный вклад в развитие физико-химического анализа награжден памятной медалью «Академик Николай Семенович Курнаков» Института общей и неорганической химии РАН, грамотой Министерства образования. Ученик В. Г. Бамбурова.

Oleg V. Andreyev

Ph.D. in Chemistry, Professor, Chair of the Department of Inorganic and Physical Chemistry in the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Tyumen State University". O.V. Andreyev is a member of two Dissertation Councils and a scientific adviser of 25 Ph. D. (candidate) theses and 1 doctoral thesis. Doctor Andreyev is the author of more than 500 publications. More than 80 articles are published in the scientific journals of the Web of Science base, 150 articles are represented in Russian Science Citation Index.

Doctor Andreyev is a chief of the government grants of Ministry of Education and Science, Russian Fund of Federal Property, Russian Universities, governor of Tyumen region, Federal Targeted Program, the State Assignment Rendering of Services (State research task), Engineering Center.

General scientific research directions are Physico-Chemical Analysis of Natural and Technical Systems; Composition, Structure and Properties of New Chemical Compounds and Thermoelectric Materials; Rare-Earth Compounds; Science-Based Materials; Phase Diagrams and Computer Modelling.

Doctor Andreyev was awarded by service medal “Academician Nikolay Semenovich Kurnakov” of the Institute of General and Inorganic Chemistry RAS for the scientific contribution to the development of Physico-Chemical Analysis, as well as commendation of Ministry of Education. He is a disciple of V.G. Bamburov.



Бамбуров Виталий Григорьевич

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Института химии твердого тела Уральского отделения РАН. Автор и соавтор 9 монографий, более 400 научных работ, 53 авторских свидетельств и патентов. Подготовил 18 кандидатов и 4 доктора наук. Основные научные направления исследований под его руководством: взаимодиффузия в гетерогенных системах; теория и практика

ионно-протонного приповерхностного модифицирования и связанная с ней возможность упрочнения материалов и изделий, синтез и исследование сложно-оксидных, фторидных и халькогенидных соединений 3d- и 4f-переходных элементов. На основании научных достижений в области функционального материаловедения получен ряд важных в прикладном отношении результатов, отмеченных грамотами и поощрениями.

В 1996-2003 гг. возглавлял Институт химии твердого тела УрО РАН. В настоящее время главный научный сотрудник ИХТТ, является членом трех научных советов по защите диссертаций, участвует в системе подготовки инженерных и педагогических кадров в Уральском федеральном университете им. Б. Н. Ельцина. За достигнутые успехи в области науки и образования, многолетнюю плодотворную работу и большой вклад в укрепление дружбы и научного сотрудничества между учеными разных стран награжден орденом Дружбы.

Научный руководитель кафедры неорганической и физической химии ТюмГУ.

Vitaliy G. Bamburov

V. G. Bamburov is a corresponding member of RAS, Ph.D. in Chemistry, Professor of the Institute of Chemistry of Solids of the UB RAS. Pr. Bamburov is a scientific adviser of the Department of Inorganic and Physical Chemistry at Tyumen State University. He is both the author and coauthor of 9 monographs, more than 400 scientific papers, 53 author's certificates and patents. Pr. Bamburov trained and advised 18 Candidates of Science (PhD) and 4 DSc.

General scientific research directions under his tenure are the following: Interdiffusion in Heterogeneous Systems; Theory and Practice of the Ionic-Protic Subsurface Inoculation and Possibilities of the Materials and Products Age-Hardening; Synthesis and Investigation of the Complex-Oxide, Fluoride and Chalcogenide Compounds of the 3d- and 4f-Transition Elements. By virtue of the scientific achievements in the field of functional materials chemistry a variety of results, being of practical significance, were awarded by diplomas and incentives.

Doctor Bamburov headed the Institute of Chemistry of Solids of the UD RAS in 1996-2003. At present Pr. Bamburov is the Chief Scientific Officer in the Institute of Chemistry of Solids, a member of three Dissertation Councils. He participates in the system of the engineering and pedagogical staff training in the Ural Federal University n.a. B.N. Eltsin.

For good achievements in science and education, long service, great contribution to strengthening of scientific collaboration and friendly ties

between the scientists of various countries V.G. Bamburov was awarded by Order of People's Friendship.

Scientific Adviser of the Department of Inorganic and Physical Chemistry of Tyumen State University.



Монина Людмила Николаевна

Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет».

В 2005 г. после окончания химического факультета ТюмГУ поступила в аспирантуру по специальности «Физическая химия». В июне 2010 г. защитила кандидатскую диссертацию на тему: «Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), термохимические характеристики фазовых превращений» (научный руководитель О. В. Андреев). Преподаваемые дисциплины: «Практикум по физико-химическому анализу», «Физико-химия дисперсных систем», «Методы физико-химического анализа». Имеет около 50 научных публикаций.

Награждена памятной медалью «Академик Николай Семенович Курнаков» Института общей и неорганической химии РАН.

Ludmila N. Monina

L. N. Monina is a Ph.D. in Chemistry, associate professor of the Department of Inorganic and Physical Chemistry in the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Tyumen State University.

In 2005 after graduation from the Chemistry Faculty of Tyumen State University L. N. Monina entered postgraduate school with a specialization in Physical Chemistry. In 2010 she passed Ph.D. defence on the topic “Phase Diagrams of the $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) Systems, Thermochemical Features of the Phase Changes” (Scientific Adviser is O.V. Andreyev). L. N. Monina trains students in Physicochemistry of Disperse Systems, Methods of Physicochemical Analysis as well as

Practical Course in Physicochemical Analysis. L. N. Monina published about 50 scientific papers.

Ph.D. Monina was awarded by service medal “Academician Nikolay Semenovich Kurnakov” of the Institute of General and Inorganic Chemistry RAS.



Разумкова Иллариya Андреевна

Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет».

В 2006 г. после окончания химического факультета ТюмГУ поступила в аспирантуру по специальности «Физическая химия». В декабре 2009 г. защитила кандидатскую диссертацию на тему: «Термодинамико-топологический анализ систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) и $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ ($\text{A} = \text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^+$), структуры и характеристики фаз» (научный руководитель О. В. Андреев). Имеет более 50 научных публикаций.

Читаемые курсы: «Введение в физико-химический анализ», «Физическая химия» (3курс), «Рентгенофазовый анализ минералов» (4 курс), «Основы геохимии, минералогии и петрографии», «Рентгенофазовый анализ нефтяных коллекторов», (магистерская программа «Физико-химический анализ природных и технических систем в макро- и наносостояниях»).

Выиграла совместный грант DAAD Германия и Министерства образования и науки РФ по программе «Михаил Ломоносов», прошла научную стажировку в университете г. Тюбинген (2015 г.)

Illariya A. Rasumkova

I. A. Rasumkova is a Ph.D. in Chemistry, an associate professor of the Department of Inorganic and Physical Chemistry in the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Tyumen State University. In 2006 after graduation from the Chemistry Faculty of Tyumen State University I. A. Rasumkova entered postgraduate school

with a specialization in Physical Chemistry. In 2009 she passed Ph.D. defence on the topic “Thermodynamic-Topological Analysis of the $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) and $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ ($\text{A} = \text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^+$) Systems, Phase Structures and Characteristics” (Scientific Adviser is O.V. Andreyev). I. A. Rasumkova published about 50 scientific papers.

Ph.D. Rasumkova teaches Introductory Courses in Physicochemical Analysis, Physical Chemistry (III course), X-ray Diffraction Analysis of Minerals (IV course), Fundamentals of Geochemistry, Mineralogy and Petrography, X-ray Diffraction Analysis of Oil Reservoirs, (Masters' program Physico-Chemical Analysis of Natural and Technical Systems in Macro- and Nanostates).

I. A. Rasumkova won a joint scholarship of DAAD Germany and Ministry of Education and Science of Russian Federation in the scope of the program «Michail Lomonosov» and completed scientific internship at the University of Tübingen (2015).



Русейкина Анна Валерьевна

Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет».

В 1999 г. окончила с отличием химический факультет ТюмГУ. В 2011 г. защитила кандидатскую диссертацию по специальности «Физическая химия» на тему: «Структура соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$), фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$, $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$, $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$), термохимические характеристики фазовых превращений» (научный руководитель Андреев О.В.). Основные научные направления исследований: физико-химический анализ бинарных и тройных систем, изучение состава, структуры, свойств новых сульфидов $3d$ - и $4f$ -элементов. Является автором и соавтором более 70 научных работ.

Anna V. Russeykina

Anna V. Russeykina is a Ph.D. in Chemistry, associate professor of the Department of Inorganic and Physical Chemistry Chemistry in the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Tyumen State University.

In 1999 A. V. Russeykina graduated from the Chemistry Faculty of Tyumen State University with honours standing. In 2011 she passed Ph.D. defence with a specialization in Physical Chemistry on the topic “Structure of the EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$) Compounds, Phase Diagrams of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuS}$, $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3$, $\text{EuS} - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$) Systems, Thermochemical Features of the Phase Changes” (Scientific Adviser is O.V. Andreyev). General scientific research directions are Physico-Chemical Analysis of Binary and Ternary systems, Investigations of Composition, Structure and Properties of New Sulfides of the 3d- and 4f-Elements. Ph.D. Russeykina is both the author and coauthor of more than 70 scientific papers.

Митрошин Олег Юрьевич

Кандидат химических наук, главный специалист ООО «Тюменский нефтяной научный центр».



В 2002 г. закончил химический факультет ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет», в том же году поступил в очную аспирантуру по специальности 02.00.04 — Физическая химия. В 2006 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Фазовые диаграммы, термодинамический анализ систем $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$, $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$, $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$; $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu, Y, Sc}$), структура и свойства образующихся фаз» (научный руководитель Андреев О.В.). Имеет более 30 научных публикаций.

Является ведущим специалистом Тюменского региона по фазовому анализу кернов нефтяных и газовых месторождений.

Oleg Yu. Mitroshin

Oleg Yu. Mitroshin is a Ph.D. in Chemistry, Chief Specialist in LLC «Tyumen Oil Scientific Centre».

In 2002 O.Yu. Mitroshin graduated from the Chemistry Faculty of Tyumen State University and entered postgraduate school with a specialization in Physical Chemistry 02.00.04. In 2006 he passed Ph.D. defence on the topic “Phase Diagrams, Thermodynamic Analysis of the $A^{II}S - Ln_2S_3$, $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$, $SrS - Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($A^{II} = Sr, Ba$; $Ln = La - Lu, Y, Sc$) Systems, Structure and Properties of the Formed Phases” (Scientific Adviser is O.V. Andreyev). Ph.D. Mitroshin is the author of more than 30 scientific papers.

At present O.Yu. Mitroshin is a leading expert of Tyumen region in the phase analysis of core salvages of the oil and gas deposits.



Андреев Виталий Олегович

Кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры материаловедения ФГБОУ ВО «Тюменский государственный нефтегазовый университет».

В 2004 г. после окончания Тюменского нефтегазового университета по специальности «Станки и инструменты» поступил в аспирантуру кафедры «Материаловедение». В 2007 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Фазовые составы и структуры в системах $FeS - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$) (научный руководитель заслуженный деятель науки и техники, д-р тех. наук, профессор И. М. Ковенский)». Имеет 15 научных публикаций.

В настоящее время проводит научные исследования в области материалов и конструкций для мостостроения на крупных предприятиях промышленности.

Главный инженер ООО «Тюменьстальмост имени Тюменского Комсомола». Руководил изготовлением металлоконструкций для крупных мостов в Тюмени, Казани, Санкт-Петербурге, Сочи, в городах Казахстана, севера Тюменской области.

Vitaliy O. Andreyev

Vitaliy O. Andreyev is a Ph.D. in Engineering Science, a senior lecturer of the Dept. of Materials Research in the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Tyumen State Oil and Gas University”.

After graduation from Tyumen State Oil and Gas University with a specialization in Machinery and Engineering he entered postgraduate school in the department of Materials Research. In 2007 he passed Ph.D. defence on the topic “Phase Compositions and Structures in the $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) Systems” (Scientific Adviser is an Honoured Master of science and engineering, D. Sc. in Engineering, Prof. I. M. Kovenskiy). Ph.D Andreyev is the author of 15 scientific papers.

V.O. Andreyev is a Chief Engineering Officer in LLC “Tyumenstalmost” n.a. Tyumen Komsomol”. He was in charge of manufacturing of steelwork for the large size and heavyweight bridges in Tyumen. Kasan, St. Petersburg, Sochi, as well as in the cities of Kazakhstan and North of Tyumen region.

Научное издание

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В СИСТЕМАХ СУЛЬФИДОВ
3d-, 4f-ЭЛЕМЕНТОВ

Коллективная монография

В авторской редакции

Компьютерная верстка

Компьютерный дизайн

обложки

Печать электрографическая

Печать офсетная

С. Ф. Обрядова

Е. Г. Шмакова

А. В. Баширов

В. В. Торопов, С. Г. Наумов



Подготовлено и отпечатано в Издательстве ТюмГУ

Подписано в печать 29.12.2015. Тираж 300 экз.

Объем 19,5 усл. п. л. Формат 60×84/16. Заказ 823.



Издательство Тюменского государственного университета

625003, г. Тюмень, ул. Семакова, 10

Тел./факс: (3452) 59-74-81, 59-74-68

E-mail: izdatelstvo@utmn.ru