

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ HO-SB-SE

Ф.М.Садыгов, Л.Э.Насибова, Т.М.Ильяслы, С.Г.Мамедова

Бакинский Государственный Университет

Тройная система Ho-Sb-Se ранее была изучена по разрезам Sb_2Se_3 - Ho_2Se_3 Sb_2Se_3 - $HoSb$ и Sb_2Se_3 - $HoSe$ [4, 5]. Разрез Sb_2Se_3 - Ho_2Se_3 квазибинарный. При температуре 1050K по перитектической ре-акции образуется одно соединение состава $HoSbSe_3$. Координаты эвтектической точки со-ставляють 25 мол% Ho_2Se_3 и 750K. Растворимость на основе Sb_2Se_3 при 300K достигает 8 мол%.

Разрез Sb_2Se_3 - $HoSe$ также квазибинарный. Координаты эвтектики 30 мол% $HoSe$ и 800K. Растворимость на основе Sb_2Se_3 доходит до 10мол% при 300K.

Разрез Sb_2Se_3 - $HoSb$ неквазибинарный и пересекает два подчиненных треугольника Sb_2Se_3 - Sb - $HoSe$ и $HoSb$ - Sb - $HoSe$. Растворимость на основе Sb_2Se_3 достигает 5 мол% при комнатной температуре.

Целью настоящей работы является установление характера химического взаимодей-ствия в тройной системе Ho-Sb-Se во всем концентрационном интервале и построение ее фа-зовой диаграммы. Данные о двойных системах, составляющих тройную, взяты из работ [1, 3, 9, 10,].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали элементы гольмий металлический марки «гольмий-0», сурьму и селен «В-4». Сплавы получали непосредственным сплавлением компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах при 800-1300K (в зависимости от состава) с после-дующим медленным охлаждением в режиме выключенной печи. По результатам предвари-тельного ДТА выборочных образцов определяли температуры гомогенизирующего отжига, при которых сплавы выдерживали в течение 300ч.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-73, Pt-Pt/Rh термопары) ВДТА (высокотемпературный термоанализатор (ДТА-987, W-W/Re термопары), РФА (ди-фрактومتر ДРОН-2, Cu K -излучение), МСА (прибор МИМ-7) и измерением микротвердо-сти (прибор ПМТ-3, нагрузка 20г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что политермические разрезы Sb_2Se_3 - Ho_3Se_4 , $HoSb$ - $HoSe$ и Sb - $HoSe$ яв-ляются квазибинарными и относятся к простому эвтектическому типу. Имеются узкие облас-ти растворимости на основе Sb_2Se_3 .

Характер химического взаимодействия в указанных разрезах приведен в табл.1 (рис 1-3).

Разрез Sb_2Se_3 - Ho (рис.4) является сложным политермическим неквазибинарным се-чением системы Ho-Sb-Se и пересекает 3 тройные системы: Sb_2Se_3 - $HoSe$ - Sb (I), $HoSe$ - Sb - $HoSb$ (II) и $HoSb$ - Ho - $HoSe$ (III). Ликвидус системы состоит из трех ветвей первичной кри-сталлизации: $Ж+(Sb_2Se_3)$, $Ж+Ho_3Se_4$ и $Ж+Ho$. Часть разреза, пересекающая подчиненную систему I, претерпевает неинвариантное эвтектическое равновесие $Ж\#61611; (Sb_2Se_3)+HoSe+Sb$

В подчиненной системе II поверхность ликвидуса содержит область первичного вы-деления $HoSe$.

При 750 и 680K в солидусе происходят следующие неинвариантные процессы, соот-ветственно:

$Ж+HoSe\#61611;HoSb_2+HoSe$

$Ж\#61611;Sb+HoSb_2+HoSe$

Часть разреза, проходящая через подчиненную систему III, имеет сложный характер. Ликвидус этой части состоит из двух ветвей первичной кристаллизации $HoSe$ и Ho фаз. Ниже ликвидуса наблюдаются линии совместной кристаллизации фаз $Ж+HoSe$ и $Ж+Ho$ в результате которой система переходит к трехфазное состояние. Термические эффекты при 1350 и 1250K отражают образование двойных фаз Ho_4Sb_3 и Ho_5Sb_3 по соответствующим пе-ритектическим реакциям (табл.1). В этой области разреза окончательная кристаллизация происходит по неинвариантной эвтектической реакции

$Ж\#61611;-Ho+HoSe+Ho_5Sb_3 (T=1025K)$

Растворимость гольмия в Sb_2Se_3 составляет 3 мол% при 300K.

Проекция поверхности ликвидуса тройной системы Ho-Sb-Se (рис.5) построена на ос-новании литературных данных по двойным системам и результатам исследования отдельных разрезов тройной системы. Система по триангулирующим разрезам делится на шесть трой-ных подчиненных треугольников: $HoSb$ - Ho - $HoSe$; $HoSb$ - $HoSe$ - Sb ; Sb - $HoSe$ - Sb_2Se_3 ; $HoSe$ - Sb_2Se_3 - Ho_3Se_4 ; Ho_3Se_4 - Sb_2Se_3 - Ho_2Se_3 ; Sb_2Se_3 - Ho_2Se_3 - Se ; Ликвидус системы состоит из 12 об-ластей первичной кристаллизации фаз: Ho , Ho_5Sb_3 , Ho_4Sb_3 , $HoSb$, $HoSb_2$, Sb , Sb_2Se_3 , $HoSe$, $HoSe_2$, $HoSbSe_3$, Se , $-(Ho_3Se_4+Ho_2Se_3)$ и раслаивание. Эти области достаточно четко раз-граничены и на их основе можно разработать условия синтеза и выращивания монокристал-лов твердых растворов с заданными свойствами. Самую обширную область на диаграмме состояния занимает фаза $HoSe (>50 ат\%)$, наименьшую – поле кристаллизации Se .

В разрезе $HoSe$ - Sb при 1165K имеет место раслаивание в области составов 20-60 мол% $HoSe$.

В тройной системе Ho-Sb-Se наблюдается 11 неинвариантных равновесий, из которых E_1-E_5 – точки тройных эвтектик, P_1-P_6 – точки перитектики. В таблице 2 представлены реак-ции, происходящие в этих равновес