Садыгов Ф.М., Мамедова С.Г., Шукюрова Г.М.,
Мирзоева Р.Дж., Исмаилов З.И.
*Бакинский Государственный Университет
Баку, Азербайджан*

doi: 10.18411/spc-31-05-2017-21
idsp 000001:spc-31-05-2017-21

Фазовые равновесия в системе Ce-Se

Аннотация

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов, измерением микротвердости и электрофизических свойств, изучен характер физико-химического взаимодействия в системе Ce-Se. Построена диаграмма состояния системы и установлено, что в бинарной системе Ce-Se существует пять индивидуальных составов CeSe, Ce₃Se₄, Ce₂Se₃, Ce₄Se₇ и CeSe₂. Из них CeSe, Ce₃Se₄ и Ce₂Se₃ плавятся конгруэнтно, а остальные инконгруэнтно.

Ключевые слова: фаза, диаграмма, эвтектика, конгруэнтно, инконгруэнтно, равновесие.

Abstract

Using the methods of differential thermal (DTA), X-ray diffraction (XRD) and microstructural (MCA) analyzes, micro hardness and electro physical properties, the character of the physico-chemical interaction in the Ce-Se system was studied. A phase diagram of the system is constructed and it is established that in the binary system Ce-Se there are five individuals of the composition CeSe, Ce₃Se₄, Ce₂Se₃, Ce₄Se₇ and CeSe₂. Of these, CeSe, Ce₃Se₄ and Ce₂Se₃ melt congruently, and the rest are incongruent.

Keywords: phase, diagram, eutectic, congruent, incongruent, equilibrium.

В литературе имеются данные только о существовании следующих фаз: CeSe, Ce₃Se₄, Ce₂Se₃, Ce₄Se₇ и CeSe₂. [1-3]

Целью работы:изучение фазовых равновесий в системе Ce-Se и построение диаграммы состояния системы, используя высокоточные методы анализа.

Экспериментальная часть.

Сплавы Ce-Se получили методом прямого синтеза, непосредственно из компонентов. Синтез проводили в вакуумированных ампулах в двух температурных печах при температурах 950-1000°C, в течение 25-30 ч.[3-6]

Для гомогенизации сплавов их подвергали гомогенизирующему отжигу. Режим отжига сплавов приведен в табл.1.

Таблица 1.

Режим отжига сплавов системы Sm-Se.

Состав сплавов, ат. % Se	Температура отжига, К	Время отжига, час
0-50	900	350
50-60	1500	450
65-75	1350	550
75-100	450	250

Равновесное состояние сплавов доказано металлографическим анализом. Состав образцов определяли химическим анализом. [6-8]

Результаты и их обсуждение.

Сплавы системы исследованы методами физико-химического анализа.

Результаты ДТА и ВДТА даны в таблице 2.

Таблица 2

Дифференциально-термический анализ системы Ce-Se(по кривым нагревания).

Состав образца, ат. %		Температуры эффектов, К	Фазовый состав
Ce	Se		
100	0	1077	Ce
97	3	950;1050	Ce+CeSe
95	5	950;1000	Ce+CeSe
90	10	950;970	Ce+CeSe
80	20	950	Ce+CeSe
70	30	950;1450	Ce+CeSe
60	40	950;1650	Ce+CeSe
50	50	2093	CeSe
45	55	1820	CeSe+ Ce ₃ Se ₄
42,8	57,2	1920	Ce ₃ Se ₄
41,5	58,5	1925	т.в. раст.
41	59	1955	
40,5	59,5	1965	
40	60	1970	Ce ₂ Se ₃
37,4	62,6	1750; 1810	Ce ₄ Se ₇
33,3	66,7	1550;1780	CeSe ₂
30	70	1550;1750;1815	Ce ₄ Se ₇ + CeSe ₂

20	80	493;1550	CeSe ₂ + Se
10	90	493; 780	CeSe ₂ + Se
0	100	493	Se

Исследования МСА, проведенные на отшлифованных и полированных образцах показали, что образцы с содержанием Se-50; 57,2-60 и 66,7 ат % получены в однофазном состоянии, а остальные сплавы состоят из двух фаз.

При изучении микротвердости сплавов получены пять ряд значений микротвердости: на светлой фазе 2595 МПа(CeSe), на светло-серой фазе 3415 МПа (Ce₃Se₄), на серой фазе 3495 МПа (Ce₂Se₃), на темно-серой фазе 3315 МПа(Ce₄Se₇) и по темной фазе 2920 МПа (CeSe₂).

Для проведения РФА снимались дифрактограммы сплавов, содержащих 50; 57,5-60; 63,6; 66,7 ат % Se. На дифрактограммах обнаруженные линии соответствуют структурам CeSe, Ce₃Se₄, Ce₂Se₃, Ce₄Se₇ и CeSe₂ (табл.3).

Таблица 3.

Некоторые кристаллические и физико-химические свойства селенидов церия.

Селен ид	Характер образова ния	Сингония и простр.гр.	Структ ип	Период решетки, Å			Плотность, г /см ³		Микротве рдость, МПа
				a	b	c	ρ _{пикн.}	ρ _{рент.}	
CeSe	конгр. 2093К	кубич. Fm3m	NaCl	5,980* 5,992* 5,973	—	—	6,63	6,63	2595 ± 5
Ce ₃ Se ₄	конгр. 1920К	кубич. I43d	Th ₃ P ₄	8,973* 8,993			6,78	6,81	3415 ± 5
Ce ₂ Se ₃	конгр. 1970К	кубич. I43d	Th ₃ P ₄	8,955* 9,013 8,932			6,25	6,38	3495 ± 5
Ce ₄ Se ₇	инконгр. 1750К	моноклин. P2 ₁ /a	La ₄ Se ₇	8,375* 8,441	8,375* 8,441	8,487* 8,513	6,21	6,25	3315 ± 5
CeSe ₂	инконгр. 1550К	тетрагон. P4/nmm Место для ф	LaSe ₂	8,43* 8,421* 8,439* 8,462	—	8,49* 8,482* 8,489* 8,512	6,47	6,52	2920 ± 5

Примечание *- литературные данные.

На основании литературных данных и полученных нами результатов построена фазовая диаграмма состояния системы Ce-Se(рис.1)

Рис.1 Фазовая диаграмма состояния системы Ce-Se

В системе обнаружены следующие промежуточные фазы: CeSe, Ce₃Se₄, Ce₂Se₃, Ce₄Se₇ и CeSe₂. Из них CeSe, Ce₃Se₄ и Ce₂Se₃ образуются с открытым максимумом при 2093, 1920, 1970 К соответственно.

В системе Ce-Se обнаружен непрерывный ряд твердых растворов в интервале концентрации 57,2 - 60,0 ат.% Se. Ce₃-xSe₄ [].

В области концентрации выше 60,0 ат.% Se обнаружены полиселениды церия Ce₄Se₇ и CeSe₂[]. Полиселениды образуются в результате перитектических реакций из расплавов:

Соединение CeSe образует с Ce и Ce₃Se₄ эвтектическую смесь при 950 и 1800К. Эвтектика в сторону селена вырожденная (493К).

Таким образом, при изучении фазового состава продуктов реакции самария с селеном, установлено образование следующих фаз: CeSe, Ce₃Se₄, Ce₂Se₃, Ce₄Se₇ и CeSe₂, которые полностью совпадают с литературными данными.

1. Е.И. Ярембаш, А.А.Елисеев «Халькогениды редкоземельных элементов». М.: Наука, 1975, 260 с.
2. М.Е.Кост, А.Л.Шилов, В.И.Михеева Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. М.: Наука, 1983, 272 с.
3. J.P.Marcon, R.Pascard. Compt.rend, 1968, 266 с.,p.270.
4. Lavagnini M., Baldini M., Sacchetti A. etc. Evidence for coupling between charge density waves and phonons in two- dimensional rare earth tellurides «Phys.Rev.B», 2008.v.78.p.201101 (R).
5. Verma A.S. Electronic and Optical properties of Rare-earth Chalcogenides and Pnictides // African Phys. Rev. 2009, v3. pp. 19- 20.
6. Рустамов П.Г, Алиев О.М., Эйнуллаев А.В.; Алиев И.П.; Хальколантанаты редких элементов. М: Наука, 1989, 284 с.
7. Jiong Ch. Multiband luminescence of multi-rare-ions-cooped telluride Phys. Chem. Biophys.2013 v.3.p.5.
8. Petit L., Svane A., Iuders M., Scotter Z. etc. Phase transitions in rare earth tellurides under pressure J.Phys. Condens, Matter, 2014. V 26(27).p.274213