

УДК 546.815.56.86.22

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$ ¹Алиев О.М., ¹Аждарова Д.С., ²Агаева Р.М., ¹Максудова Т.Ф., ¹Рагимова В.М.¹Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева Национальной АН
Азербайджана, Баку, e-mail: kqki@kqki.science.az;²Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку

Методами дифференциально-термического, микроструктурного и рентгенофазового анализов изучен характер физико-химического взаимодействия в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$. Построены диаграммы состояния политермических сечений и проекция поверхности ликвидуса. Установлено образование четверной сульфосоли состава PbCuSbS_3 , плавящейся конгруэнтно при 1125 К и относящейся к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=8.162$, $b=8.72$, $c=7.81$ Å, пр. гр. $\text{Pmn}2_1$, $Z=4$, $\rho_{\text{эк}}=5.86$ г/см³.

Ключевые слова: фазообразование, сульфосоли, квазитройная система, рентгенографический анализ, ликвидус

PHASEFORMATION IN QUASITERNARY SYSTEM $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$ ¹Aliyev O.M., ¹Ajdarova D.S., ²Agayeva R.M., ¹Maksudova T.M., ¹Ragimova V.M.¹M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of Azerbaijan National Academy of Sciences,
Baku, e-mail: kqki@kqki.science.az;²Azerbaijan State Pedagogical University, Baku

Character of physical-chemical interaction in quasiternary system $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$ was studied using differential-thermal, microstructural and X-ray analyses methods. State diagrams of polythermal sections and projection of liquidus surface was plotted. We established the formation of quaternary sulfosalt of PbCuSbS_3 which melts congruently at 1125K and is related to rhombic syngony with parameters of elementary cell $a=8.162$, $b=8.72$, $c=7.81$ Å, space group. $\text{Pmn}2_1$, $Z=4$, $\rho_{\text{ex}}=5.86$ g/cm³.

Keywords: phase formation, sulfosalt, quasiternary system, X-ray analysis, liquidus

Известно, что построение фазовых диаграмм политермических сечений и проекции поверхности ликвидуса позволяет оптимизировать методики синтеза и выращивания монокристаллов, а также прогнозировать поведение материалов при различных условиях. Помимо решения прикладных задач, они дают возможность выявлять зависимости состав–структура–свойство, помогают исследовать термодинамику и кинетику твердофазных превращений соединений.

Бинарные системы $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ и $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ довольно подробно изучены в работах [5, 6, 8].

Система $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ исследована в ряде работ [1, 6, 9] и установлено образование в системе двух промежуточных соединений – CuSbS_2 и Cu_3SbS_3 , плавящихся конгруэнтно при 825 и 865 К соответственно. Методом гидротермального синтеза подтверждены [10] результаты этих работ.

По данным [7] квазибинарный разрез $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ характеризуется образованием одного конгруэнтноплавящегося при 825 К тройного соединения CuSbS_2 .

В работе [4] уточнена диаграмма состояния $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ вблизи состава CuSbS_2 и установлено, что CuSbS_2 обладает полиморфизмом и является фазой переменного состава.

Соединение CuSbS_2 имеет ромбическую структуру (пр. гр. Pbnm) с параметрами

элементарной ячейки $a=14.465$, $b=6.008$, $c=3.784$ Å, $Z=4$ или $a=6.00$, $b=3.78$, $c=14.14$ Å [11] является полупроводником с шириной запрещенной зоны $\Delta E=0.9$ эВ.

Система $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ исследована методами физико-химического анализа. Установлено образование двух конгруэнтноплавящихся соединений – PbSb_2S_4 и $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ [8]. PbSb_2S_4 встречается в природе в виде минерала цинкениита и кристаллизуется в ромбической сингонии ($a=19.6$, $b=7.99$, $c=4.60$ Å) и плавится при 893 К, а соединение $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ (минерал буланжерит) плавится при 1073 К и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки $a=8.09$, $b=23.51$, $c=21.54$ Å, $\beta=100.80^\circ$.

Система $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ по данным работы [5] относится к эвтектическому типу. При повторном исследовании диаграммы состояния $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ [2] показано, что квазибинарный разрез имеет эвтектическое равновесие при 793 К и 36 мол.% PbS. По данным [2] эвтектика содержит 37.5 мол.% PbS и плавится при 798 К. Цель настоящей работы – построение Т-х фазовых диаграмм политермических сечений и проекции поверхности ликвидуса квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$.

Материалы и методы исследования

Квазитройную систему $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$ изучали методами дифференциально-тер-

мического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного анализов, а также измерением плотности и микротвердости. Термограммы записывали на низкочастотном терморегистраторе НТР-73. Дифрактограммы снимали на установке ДРОН-3 в CuK_α -излучением с Ni-фильтром. Микротвердость образцов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках выбранных в результате изучения микротвердости каждой фазы. МСА полированных и протравленных (3–8 вес.% NH_4NO_3 + 0.02–0.5 вес.% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и конц. H_2SO_4) шлифов проводили с помощью микроскопа МИМ-7. Плотность определяли пикнометрически. Синтез образцов проводили ампульным методом. Исходными веществами служили бинарные сульфиды (Cu_2S , PbS , Sb_2S_3), предварительно полученные из особочистых элементов по методике, описанной в работах [9]. Образцы сплавляли в запаянных, предварительно откачанных до остаточного давления 10 Па кварцевых ампулах при 650–950К в течение 4–5 ч и при 950–1450 К в течение 1–1.5 ч со скоростью 5–6 град/мин. После сплавления проводили гомогенизирующий отжиг в течение 120–240 ч при 600–800К в зависимости от состава. Методика и режим синтеза четверных сульфидов указаны в [3].

Результаты исследования и их обсуждение

Квазитройная система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ изучена по следующим квазибинарным $\text{CuSbS}_2-\text{PbS}$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuSbS}_3$, $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}-\text{PbCuSbS}_3$, $\text{PbSb}_2\text{S}_4-\text{PbCuSbS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{PbCuSbS}_3$, $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{PbCuSbS}_3$ и неквазибинарным $\text{CuSbS}_2-(\text{Cu}_2\text{S})_{0.64}(\text{PbS})_{0.36}$, $(\text{Cu}_2\text{S})_{0.64}(\text{PbS})_{0.36}-\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$, $\text{CuSbS}_2-\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ разрезам.

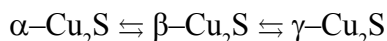
Разрез $\text{CuSbS}_2-\text{PbS}$ квазибинарный. При соотношении компонентов 1:1 образуется четверная сульфосоли состава PbCuSbS_3 , плавящаяся конгруэнтно при 1125 К [3]. Соединение PbCuSbS_3 образует эвтектику с исходными сульфидами. Координаты эвтектической точки: 20 мол.% PbS и 675 К, 70 мол.% PbS и 950 К. Растворимость на основе тройного соединения CuSbS_2 составляет 6 мол.%, а на основе PbS область гомогенности практически не обнаружена. Четверная сульфосоли PbCuSbS_3 является фазой переменного состава; область его гомогенности простирается от 46 до 52 мол.% PbS . Дифракционная картина сплава состава 1:1 существенно отличается от исходных сульфидов по значениям межплоскостных расстояний и интенсивности пиков, что указывает на образование новой фазы в системе $\text{CuSbS}_2-\text{PbS}$. Рентгенограмма синтетического PbCuSbS_3 полностью согласуется с минералом бурнонита и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.162$; $b = 8.710$; $c = 7.81 \text{ \AA}$; пр.гр. $\text{Pmn}2_1$, $Z=4$, $\rho_{\text{экс}} = 5.86 \text{ г/см}^3$, $N=250 \cdot 10^7$ Па. Поскольку четверное соединение PbCuSbS_3 плавится конгруэнтно, оно принимает участие в триангуляции квазитройной системы, поэтому было изучено взаимодействие в разрезах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuSbS}_3$, $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{PbCuSbS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{PbCuSbS}_3$, $\text{PbSb}_2\text{S}_4-\text{PbCuSbS}_3$ и $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}-\text{PbCuSbS}_3$. Все указанные системы являются квазибинарными сечениями квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ и относятся к эвтектическому типу. Нонвариантные точки указанных систем приведены в табл. 1.

Таблица 1

Нонвариантные точки в квазибинарных сечениях квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Сечение	Нонвариантные точки	Т, К	Состав, мол %			Реакция
			Cu_2S	Sb_2S_3	PbS	
$\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$	эвтектика	923		22.0	78.0	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{PbS} + \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ $\text{ж} \rightleftharpoons \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11} + \text{PbSb}_2\text{S}_4$ $\text{ж} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{PbSb}_2\text{S}_4$
		823		40.0	60.0	
		773		80.0	20.0	
$\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$	эвтектика	793	64.0		36.0	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{PbS}$
$\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$	эвтектика	865	80.0	20.0		$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ $\text{ж} \rightleftharpoons \text{CuSbS}_2 + \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ $\text{ж} \rightleftharpoons \text{CuSbS}_2 + \text{Sb}_2\text{S}_3$
		750	55.0	45.0		
		650	25.0	75.0		
$\text{CuSbS}_2-\text{PbS}$	эвтектика	950	15.0	15.0	70.0	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{PbS} + \text{PbCuSbS}_3$ $\text{ж} \rightleftharpoons \text{CuSbS}_2 + \text{PbCuSbS}_3$
		675	40.0	40.0	20.0	
$\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuSbS}_3$	эвтектика	935	34.0	23.0	44.0	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{PbCuSbS}_3$
$\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{PbCuSbS}_3$	эвтектика	750	35.0	24.0	41.0	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \text{PbCuSbS}_3$
$\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{PbCuSbS}_3$	эвтектика	685	12.5	65.0	22.5	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{PbCuSbS}_3$
$\text{PbSb}_2\text{S}_4-\text{PbCuSbS}_3$	эвтектика	750	10.0	40.0	50.0	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{PbSb}_2\text{S}_4 + \text{PbCuSbS}_3$
$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}-\text{PbCuSbS}_3$	эвтектика	840	12.0	26.0	62.0	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11} + \text{PbCuSbS}_3$

Разрез $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuSbS}_3$ квазибинарный, диаграмма состояния его относится к эвтектическому типу, координаты эвтектической точки e_9 : 10 мол.% Cu_2S и $T=935$ К. Растворимость на основе $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ доходит до 1.0 мол.% PbCuSbS_3 при комнатной температуре, а на основе PbCuSbS_3 составляет 3 мол.% Cu_2S . Фазовые переходы



являются эвтектоидными и протекают при 350 и 600 К соответственно.

Разрез $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{PbCuSbS}_3$ квазибинарный, эвтектического типа. Эвтектика (e_{12}) имеет состав 46 мол.% PbCuSbS_3 и $T=685$ К. Растворимость на основе исходных компонентов ограниченная и составляет 4 и 5 мол.% соответственно.

Разрез $\text{PbSb}_2\text{S}_4-\text{PbCuSbS}_3$ квазибинарный, эвтектического типа. Эвтектической точке соответствует состав 27 мол.% PbSb_2S_4 и температура 750 К. Концентрационная граница растворимости на основе PbSb_2S_4 составляет 3 мол.% PbCuSbS_3 , а на основе PbCuSbS_3 – 7 мол.% PbSb_2S_4 .

Разрез $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}-\text{PbCuSbS}_3$ квазибинарный, координаты эвтектической точки e_{13} : 50 мол.% $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ и температура 840 К. Растворимость на основе $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ при 300 К составляет 5 мол.%, а на основе четверного сульфида – 10 мол.% $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. При эвтектической температуре растворимость соответствует 15 и 12 мол.% соответственно. β -Твердые растворы на основе PbCuSbS_3 кристаллизуются в ромбической сингонии и относятся к структурному типу бурнонита. Период решетки a -твердых растворов $(\text{PbCuSbS}_3)_{1-x}(\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})_x$ при увеличении содержания $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ возрастает от $a=8.162$ до 8.24 Å, а затем остается постоянным. Это хорошо согласуется с данными МСА. В указанном интервале концентраций параметр b меняется от $b=8.71$ до 8.86 Å, а период c остается практически постоянным.

Разрез $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{PbCuSbS}_3$ также является квазибинарным и относится к эвтектическому типу, координаты эвтектической точки: 22 мол.% Cu_3SbS_3 и $T=750$ К. Область растворимости на основе CuPbSbS_3 и Cu_3SbS_3 составляет 3 и 5 мол.% соответственно. Таким образом, проведенные исследования шести сечений квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ выявили их квазибинарность, на основе чего проведена триангуляция. Установлено, что данная квазитройная система триангулируется на семь псевдотройных систем: $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuSbS}_3-\text{PbS}$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuSbS}_3-\text{Cu}_3\text{SbS}_3$, $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{PbCuSbS}_3-\text{CuSbS}_2$, $\text{CuSbS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{PbCuSbS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{PbCuSbS}_3-\text{PbSb}_2\text{S}_4$, $\text{PbSb}_2\text{S}_4-\text{PbCuSbS}_3-\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ и $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}-\text{PbS}-\text{PbCuSbS}_3$.

Для определения координат тройных неинвариантных точек, границ и изотерм в полях первичной кристаллизации фаз, а также моновариантных кривых были выполнены исследования неквазибинарных политермических сечений, данные которых использованы для построения проекции поверхности ликвидуса квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$.

Разрез $\text{CuSbS}_2-(\text{Cu}_2\text{S})_{0.64}(\text{PbS})_{0.36}$ (e_4) неквазибинарный, ликвидус состоит из ветвей первичной кристаллизации CuSbS_2 , Cu_3SbS_3 и Cu_2S (рис. 1). Согласно триангуляции системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, разрез пересекает поля трех квазитройных систем $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuSbS}_3-\text{PbS}$, $\text{CuSbS}_2-\text{PbCuSbS}_3-\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ и $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{PbCuSbS}_3-\text{Cu}_2\text{S}$, поэтому диаграмма состояния состоит из трех частей. В интервале 0–53 мол.% e_4 разрез пересекает вторичную тройную систему $\text{CuSbS}_2-\text{PbCuSbS}_3-\text{Cu}_3\text{SbS}_3$. Ликвидус разреза этой части диаграммы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации CuSbS_2 и Cu_3SbS_3 . Сплавы этой тройной системы затвердевают при температуре 585 К в тройной эвтектике E_3 : ж $\text{СТРЕЛКА CuSbS}_2 + \text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \text{PbCuSbS}_3$. Состав 53 мол.% e_4 отвечает точке пересечения разреза CuSbS_2-e_4 с квазибинарным сечением $\text{Cu}_3\text{SbS}_3-\text{PbCuSbS}_3$. Во второй подсистеме затвердевание сплавов осуществляется при E_2 (650 К), в равновесии находятся фазы $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \text{Cu}_2\text{S} + \text{PbCuSbS}_3$. Затем разрез пересекает подсистему $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbCuSbS}_3-\text{PbS}$, в ликвидусе наблюдается область первичной кристаллизации Cu_2S . Окончательная кристаллизация сплавов заканчивается в тройной эвтектической точке E_1 (ж $\text{стрелка PbCuSbS}_3 + \text{Cu}_2\text{S} + \text{PbS}$) при 700 К.

Разрез $(\text{Cu}_2\text{S})_{0.64}(\text{PbS})_{0.36}-\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ (рис. 2) также неквазибинарный и пересекает две подчиненные системы. Часть разреза $e_4-\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ (0–65 мол.% $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$) пересекает вторичную тройную систему $\text{PbCuSbS}_3-\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$. В ликвидусе наблюдаются две области первичной кристаллизации ж + PbS , ж + PbCuSbS_3 . Окончательная кристаллизация сплавов осуществляется в E_1 (700 К):



В ликвидусе во второй части сечения имеются две ветви первичной кристаллизации: ж + PbCuSbS_3 и ж + $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. Кристаллизация сплавов заканчивается при температуре 810 К тройной эвтектики (E_7): ж $\rightleftharpoons \text{PbCuSbS}_3 + \text{PbS} + \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$.

Разрез $\text{CuSbS}_2-\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ (рис. 3) также неквазибинарный и проходит через три подчиненные системы: $\text{CuSbS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{PbCuSbS}_3$, $\text{PbCuSbS}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{PbSb}_2\text{S}_4$, $\text{PbSb}_2\text{S}_4-\text{PbCuSbS}_3-\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$.

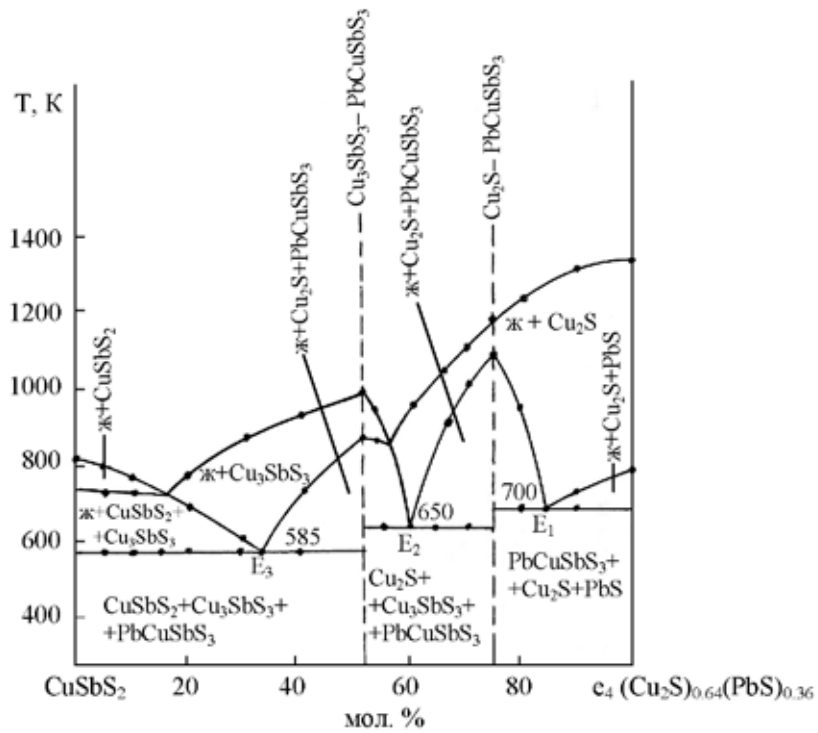


Рис. 1. Диаграмма состояния разреза $CuSbS_2 - e_4$

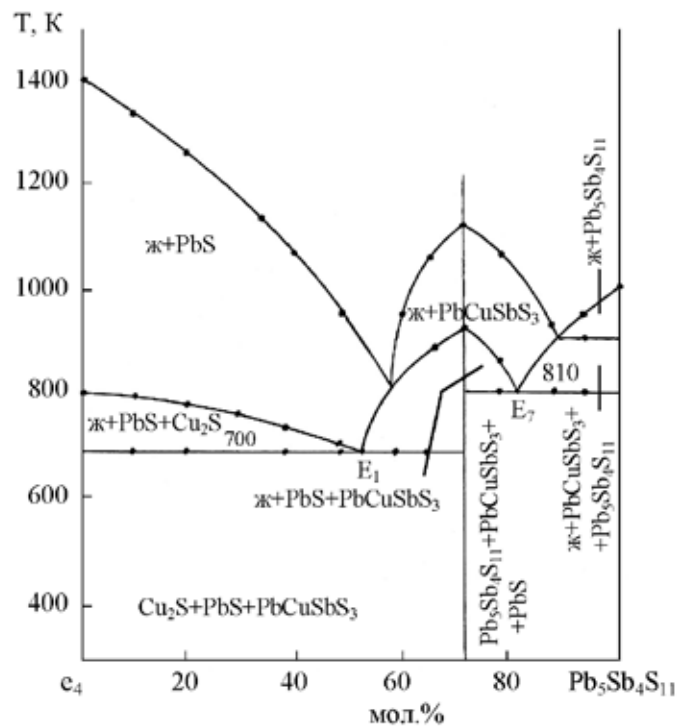


Рис. 2. Диаграмма состояния разреза $e_4 - Pb_5Sb_4S_{11}$

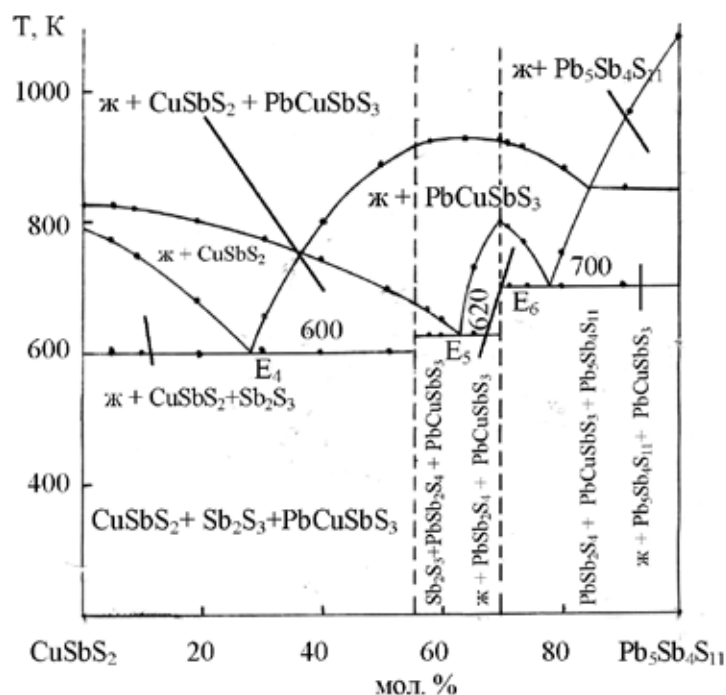
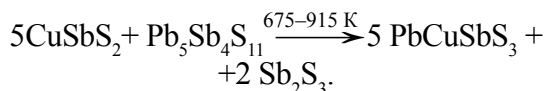
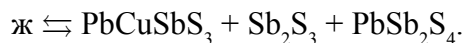


Рис. 3. Диаграмма состояния разреза $\text{CuSbS}_2\text{-Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$

В интервале концентраций 0–56 мол.% $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ разрез пересекает вторичную тройную систему $\text{CuSbS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-PbCuSbS}_3$, ликвидус разреза этой части системы состоит из ветвей первичной кристаллизации CuSbS_2 и PbCuSbS_3 . Сплавы окончательно затвердевают при 600 К: (E_4) $\text{ж} \rightleftharpoons \text{CuSbS}_2 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{PbCuSbS}_3$. Состав 56 мол.% $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ отвечает точке пересечения разреза $\text{CuSbS}_2\text{-Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ с квазибинарным сечением $\text{PbCuSbS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$, где протекает реакция

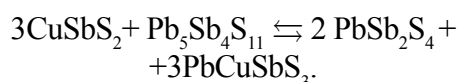


Часть разреза (56–70 мол.% $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$) пересекает треугольник $\text{PbCuSbS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-PbSb}_2\text{S}_4$. В этой вторичной системе протекают только эвтектические превращения. Кристаллизация сплавов заканчивается при температуре тройной эвтектики 620 К:



Наконец, часть разреза (70–100 мол.% $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$) пересекает вторичный треугольник $\text{PbSb}_2\text{S}_4\text{-PbCuSbS}_3\text{-Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. В этой подсистеме ликвидус состоит из двух ветвей, соответствующих кристаллизации

PbCuSbS_3 и $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. Окончательная кристаллизация завершается в E_6 при 700 К ($\text{ж} \rightleftharpoons \text{PbSb}_2\text{S}_4 + \text{PbCuSbS}_3 + \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$). Состав 70 мол.% $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ является точкой пересечения разреза с квазибинарным сечением $\text{PbSb}_2\text{S}_4\text{-PbCuSbS}_3$, где происходит реакция



Таким образом, разрез $\text{CuSbS}_2\text{-Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ является неквазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$.

По результатам исследования девяти сечений (шесть квазибинарных и три неквазибинарных), а также с учетом литературных данных по системам $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ и $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$, построена проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 4); моновариантные кривые, изотермы и точки невариантных равновесий, очерчены поля первичной кристаллизации фаз.

Моновариантные кривые построены на основании данных о пересечении областей первичной кристаллизации фаз. В табл. 2 приведены реакции, протекающие в невариантных точках квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$.

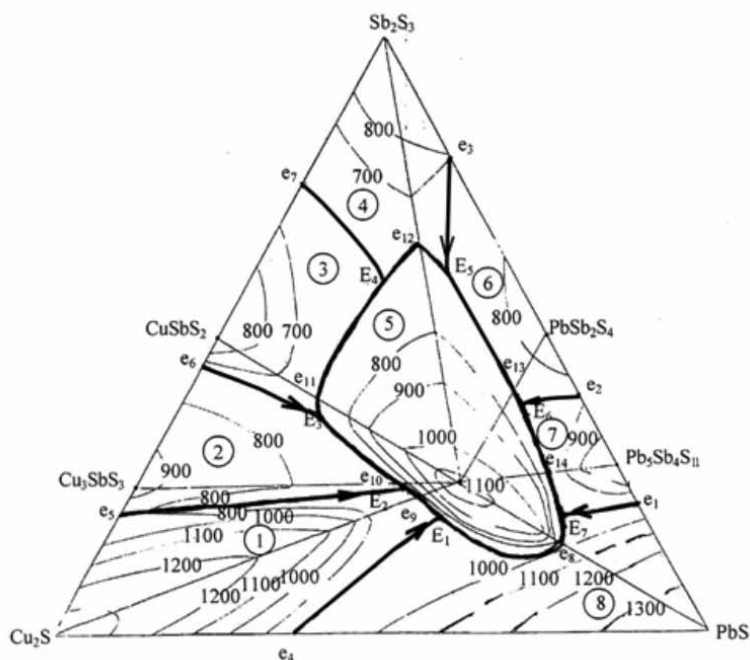


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы $Cu_2S-PbS-Sb_2S_3$

Таблица 2

Температуры и реакции моновариантных кривых и невариантных точек квазитройной системы $Cu_2S-PbS-Sb_2S_3$

Кривые моно- вариантных равновесий и невариантные точки	Реакция	Т, К	Состав, мол.%		
			Cu_2S	PbS	Sb_2S_3
e_1E_7	$ж \rightleftharpoons PbS + Pb_5Sb_4S_{11}$	923–810			
$E_1e_8E_7$	$ж \rightleftharpoons PbCuSbS_3 + PbS$	700–950–810			
$E_7e_{14}E_6$	$ж \rightleftharpoons PbCuSbS_3 + Pb_5Sb_4S_{11}$	810–840–700			
e_2E_6	$ж \rightleftharpoons Pb_5Sb_4S_{11} + PbSb_2S_4$	823–700			
$E_6e_{13}E_5$	$ж \rightleftharpoons PbCuSbS_3 + PbSb_2S_4$	700–750–620			
e_3E_5	$ж \rightleftharpoons Sb_2S_3 + PbSb_2S_4$	773–620			
$E_5e_{12}E_4$	$ж \rightleftharpoons Sb_2S_3 + PbCuSbS_3$	620–685–600			
e_7E_4	$ж \rightleftharpoons Sb_2S_3 + CuSbS_2$	650–600			
e_6E_3	$ж \rightleftharpoons CuSbS_2 + Cu_3SbS_3$	750–585			
$E_3e_{11}E_4$	$ж \rightleftharpoons CuSbS_2 + PbCuSbS_3$	585–675–600			
e_5E_2	$ж \rightleftharpoons Cu_3SbS_3 + Cu_2S$	865–650			
$E_2e_{10}E_3$	$ж \rightleftharpoons Cu_3SbS_3 + PbCuSbS_3$	650–780–585			
e_4E_1	$ж \rightleftharpoons Cu_2S + PbS$	793–700			
$E_1e_9E_2$	$ж \rightleftharpoons Cu_2S + PbCuSbS_3$	700–935–650			
E_1	$ж \rightleftharpoons Cu_2S + PbCuSbS_3 + PbS$	700	30	50	20
E_2	$ж \rightleftharpoons Cu_2S + Cu_3SbS_3 + PbCuSbS_3$	650	35	41	24
E_3	$ж \rightleftharpoons CuSbS_2 + PbCuSbS_3 + Cu_3SbS_3$	585	37	23	40
E_4	$ж \rightleftharpoons Sb_2S_3 + CuSbS_2 + PbCuSbS_3$	600	20	20	60
E_5	$ж \rightleftharpoons Sb_2S_3 + PbSb_2S_4 + PbCuSbS_3$	620	10	30	60
E_6	$ж \rightleftharpoons PbSb_2S_4 + PbCuSbS_3 + Pb_5Sb_4S_{11}$	700	10	52	38
E_7	$ж \rightleftharpoons Pb_5Sb_4S_{11} + PbS + PbCuSbS_3$	810	13	67	20

В квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ имеются 14 кривых моновариантного равновесия и семь точек неинвариантных эвтектических точек (табл.2). Кривая совместной кристаллизации Cu_2S (1) и Cu_3SbS_3 (2) проходит по кривой e_5E_2 . По кривой e_4E_1 совместно кристаллизуются Cu_2S (1) и PbS (8). Совместное выделение PbCuSbS_3 (5) и Cu_2S (1) наблюдается по кривой $E_1e_9E_3$, с Cu_3SbS_3 (2) – по кривой $E_2e_{10}E_3$, с CuSbS_2 (3) – по $E_3e_{11}E_4$, с Sb_2S_3 (4) – по $E_{14}e_{12}E_5$, с PbSb_2S_4 (6) – по $E_5e_{13}E_6$, с $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ (7) – по $E_6e_{14}E_7$ и с PbS (8) по кривой $E_1e_8E_7$. Соединения CuSbS_2 (3) и Sb_2S_3 (4) совместно кристаллизуются по кривой e_7E_4 . Поля Sb_2S_3 (4) и PbSb_2S_4 (6) разделяются кривой e_3E_5 . Соединения PbSb_2S_4 (6) и $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ (7) совместно выделяются по кривой e_2E_6 . Соединение PbS (8) совместно выделяется с $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ (7) по кривой e_1E_7 , с Cu_2S (1) по кривой e_4E_1 .

Таким образом, на основании результатов физико-химического анализа впервые изучены фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ и построена проекция поверхности ликвидуса.

Список литературы

1. Абдуллаев Г.Б., Мальсагов А.У., Глазов В.М. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1968. – Т.4. №6. – С. 1233–1235.
2. Бабанлы М.Б., Юсидов Ю.А., Абишов В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. – Баку: Изд-во БГУ. 1993. – 341 с.
3. Байрамова С.Т., Багиева М.Р., Алиев О.М. Синтез и свойства структурных аналогов минералов бурнонита // Изв. РАН. Неорган. материалы. – 2011. – Т. 47. № 4. – С. 1–4.
4. Головей М.Н., Ткаченко В.В., Риган В.Ю. и др. Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1990. – Т.26. №11. – С.4850–4854.
5. Двойные многокомпонентные системы на основе меди. Справочник / Под ред. Абрикосова Н.Х. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
6. Ильяшева Н.А. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1973. -Т.9. – №10. – С.1677–1679.
7. Кулиев Р.А., Крестовников А.Н., Глазов В.М. Синтез и термодинамические свойства сплавов системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ // Журнал Физической Химии. – 1969. – Т.43. №12. – С. 3063–3066.
8. Рустамов П.Г., Аждарова Д.С., Сафаров М.Г. О взаимодействии сульфидов свинца и сурьмы // Журнал Неорганической Химии. – 1977. – Т. 22. №10. – С.2867–2869.
9. Филеп М.И., Сабов М.Ю., Барчий И.Е. и др. Синтез бинарных сульфидов меди, свинца и сурьмы // Журнал Неорганической Химии. – 2014. – Т. 59. № 9. – С.1259–1262.
10. Hook V. Synthesis and properties of CuSbS_2 compound // Econ. Gel. – 1972. – Vol. 67. No 4. – P. 895–898.
11. Skinner B.J., Luce F.D., Makovicki E. The crystal structure of the compound CuSbS_2 // J. Phys. Chem. Soc. – 1970. – Vol.31. – No 1. – P.19–24.