

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Sb — Bi ВБЛИЗИ ЧИСТОЙ СУРЬМЫ

Ю. М. Бондарев, А. Ю. Завражнов, Е. Г. Гончаров, Ф. С. Герасимов

Воронежский государственный университет

Прецизионным методом дифференциально-термического анализа при низких скоростях нагревания исследована фазовая диаграмма системы Sb — вблизи чистой сурьмы.

### ВВЕДЕНИЕ

Система висмут-сурьма является хорошей иллюстрацией к выполнению критериев образования непрерывного ряда твердых растворов в бинарной системе. Действительно, оба компонента (Bi и Sb) изоструктурны, разница в атомных размерах составляет всего лишь 7,5 % [1], и они являются в определенной степени электронными аналогами (близость значений ОЭО, электронного строения, типа химической связи). Поэтому не удивительно, что все исследователи фазовой диаграммы системы Sb — Bi [2—6] обнаруживали полную растворимость компонентов как в жидком, так и в твердом состоянии (рис.1). В этом плане данная система является модельной для определения особенностей, обнаруживаемых в настоящее время в разбавленных твердых растворах, примыкающих к чистым компонентам системы [7—10].

Тем не менее, исследования данной системы, по-видимому, проводились в условиях, далеких от равновесного состояния. Об этом свидетельствует положение линии солидуса на фазовой диаграмме, которое различается в разных работах (рис.1). Причиной этого является значительная дендритная ликвация, которая особенно проявляется при большом содержании висмута, когда диффузионные процессы в твердой фазе затруднены из-за низкой температуры кристаллизации расплавов системы Sb — Bi.

В предыдущих работах по системе Sb — Bi [7, 10] с обеих сторон фазовой диаграммы в концентрационных областях, примыкающих к ординатам чистых компонентов, были обнаружены экстремумы на изотермах физических свойств и кристаллографических параметров. Эти явления авторы связывали с процессами структурной перестройки, стимулированной взаимодействием примесных атомов с точечными дефектами основного компонента (матрицы). В связи с этим возникло предположение о существовании определенных аномалий, проявляющихся в линиях ликвидус и солидус в данных концентрационных областях.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования возможности появления аномалий на фазовой диаграмме системы Sb — Bi был выбран концентрационный интервал вблизи чистой сурьмы (0—3 мол. % Bi), в связи с тем что положение линии солидус на этом участке гораздо ближе к равновесию, чем на противоположной стороне диаграммы. Кроме того, необходимо было использовать прецизионный метод дифференциально-термического анализа (ДТА) с высокой чувствительностью и при низких скоростях нагревания.

Для этого была применена компьютеризированная установка, позволяющая регулировать скорость изменения температуры в широких границах с нижним пределом менее 1 К/мин. Это

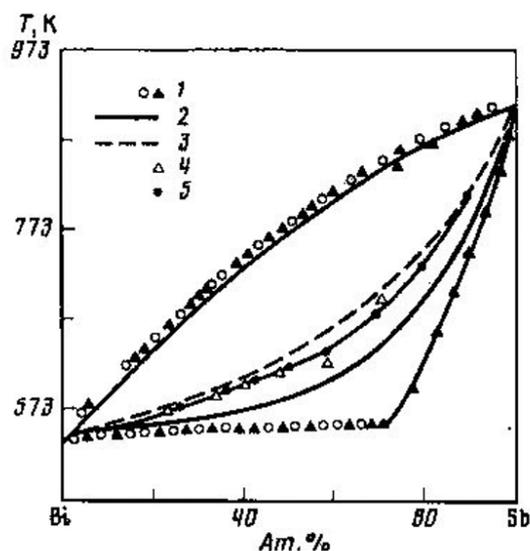


Рис. 1. T-x-проекция фазовой диаграммы системы Bi—Sb по данным различных авторов: 1 — [2]; 2 — [3]; 3 — [4]; 4 — [5]; 5 — [6]

Основные характеристики используемой в работе установки ДТА

№ пп	Температурные режимы эксплуатации, °С	–100—1300 (по паспорту ТРМ-101); 300—1150 (используемые в эксперименте)
1	Макс. мощность печи, кВт	~2 ( $R \approx 2 \text{ Ом}$ )
2	Тип термопар	Хромель-алюмель; сечение $\varnothing = 0,6 \text{ мм}$
3	Частота регистрации температуры, с	1
4	Разрешающая способность прибора при регистрации температуры, °С	0,1
5	Минимальная скорость линейного изменения температуры, К/мин.	0,23 при $100 \leq T < 400 \text{ °С}$ ; 0,47 при $400 \leq T < 600 \text{ °С}$ ; 0,94 при $600 \leq T \leq 1000 \text{ °С}$ ; 1,87 при $T > 1000 \text{ °С}$
6	Получение дифференциального сигнала	Алгебраическое, т.е. вычисляется разность температур между термопарами, одна из которых погружена в реперное, а другая — в исследуемое вещество
7	Масса вещества, в сосуде Степанова	0,4—2,0 г
8	Характеристики сосуда Степанова для исследуемого или эталонного вещества	Кварцевое стекло, внешний диаметр 12 мм, толщина стенок < 1 мм, длина (высота) — 15 мм, глубина отверстия для термопары — не менее $\frac{2}{3}$ от высоты сосуда; масса загружаемого вещества — от 0,4 до 2,0 г, вакуумирован до $P \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ мм. рт. ст.}$
9	Характеристики сосуда сравнения	Цилиндр из плавленого кварцевого стекла с центральным отверстием для термопары
10	Характеристики блока Берга	Цилиндр из нержавеющей стали, $d = 42 \text{ мм}$

позволяло различать стабильные и метастабильные состояния системы; получать данные, приближенные к равновесной диаграмме системы.

В качестве важнейшего узла такой установки использовались отечественные терморегуляторы ТРМ-101 (ИС), выпускаемые АО «ОВЕН». В таблице 1 приведены основные характеристики установки, в которой для регулирования температуры использован механизм обратной связи, а на рис. 2 изображена блок-схема этой установки.

Управление установкой осуществлялось через прилагаемый интерфейс — компьютерную программу обслуживания прибора ТРМ-101 (работоспособна в системах начиная с Windows 98). Необходимые параметры для оптимального линейного изменения температуры (коэффициенты для ПИД-регулятора) определялись при запуске внутренней программы автонастройки прибора.

Для оценки систематической ошибки при регистрации температуры использовалась калибров-

ка по эффектам плавления 10 чистых веществ. При этом калибровке подвергалась единая связка «прибор ТРМ-101 — ХА-термопара». Типичные термографические кривые эталонного вещества —  $T_{1,2} = f(\tau)$  и  $\Delta T = f(T_2)$  — приведены на рис. 3.

Полученные при калибровке данные показывают, что для одних и тех же калибровочных веществ, термографированных при одной и той же скорости нагревания (но при использовании разных сосудов), различия в определяемых температурах плавления не превышали 0,5—0,9 К. С другой стороны, при температурах выше 673 К фиксируемая температура начинает превышать табулированные (взятые из справочника [11]) значения, причем рассогласование возрастает с увеличением абсолютной температуры (табл. 2). Выявленную систематическую ошибку учитывали при калибровке, выполняемой с целью нахождения поправки для корректировки показаний прибора.



Рис. 2. Блок-схема созданной установки ДТА

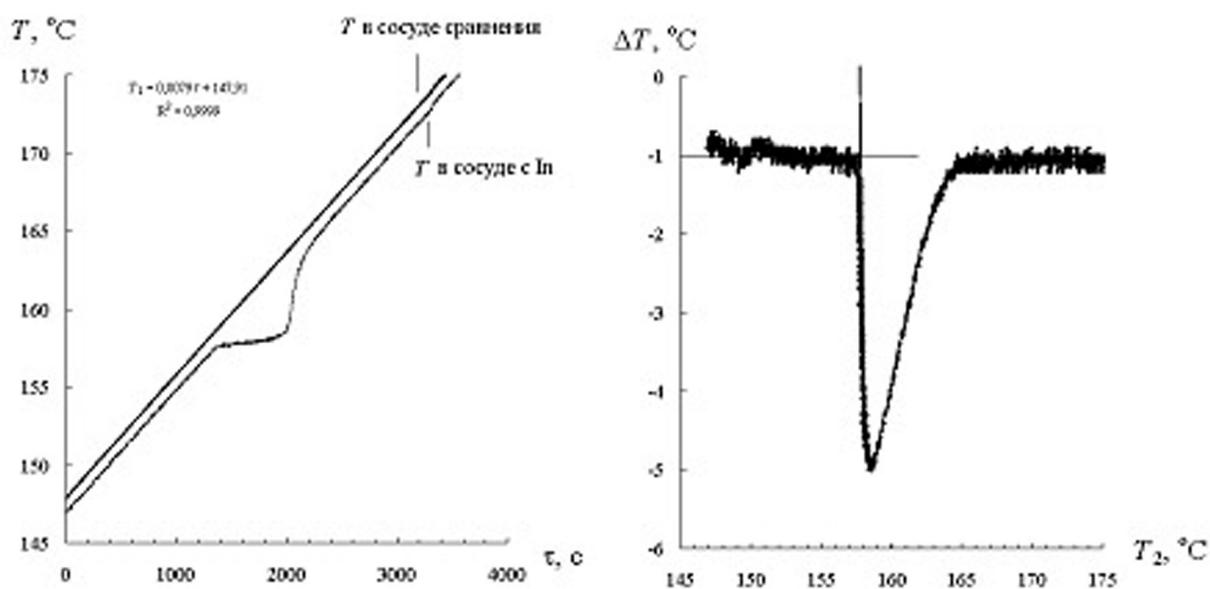


Рис. 3. Типичная термограмма (простая —  $a$  и дифференциальная —  $b$  кривые) эталонного вещества на примере индия. Скорость нагревания —  $0,47$  К/мин;  $T_1$  и  $T_2$  — температуры реперного сосуда и сосуда с исследуемым (или эталонным) веществом соответственно;  $\Delta T$  — разность значений температур между этими сосудами,  $\tau$  — время

Данные калибровки для уточнения получаемых результатов

Эталон (чистота не менее 99,99%)	Температура табулиров. ([11]), $T_{\text{табл}}^{\circ\text{C}}$ ,	Температура наблюдаемая, экстраполяц., $T_{\text{эфф}}^{\text{экстр}}^{\circ\text{C}}$	Разность между наблюдаемой и табулированной температурами, $\delta T_{\text{экстр}}^{\circ\text{C}}$	Температура, расчетная $T_{\text{calc}}^{\circ\text{C}} = T_{\text{эфф}}^{\circ\text{C}} - \delta T_{\text{экстр}}^{\circ\text{C}}$ вычислено по полиному ( $^{\circ\text{C}}$ )	Рассогласование между расчетным и справочным значениями $D = T_{\text{calc}}^{\circ\text{C}} - T_{\text{табл}}^{\circ\text{C}}$
In	156,6	156,8	0,2	156,6	0,0
Bi	271,8	271,1	-0,7	271,6	-0,2
Pb	327,5	327,1	-0,4	327,8	0,3
Zn	419,6	418,9	-0,7	419,7	0,1
Te	449,8	448,7	-1,1	449,4	-0,4
Sb	630,8	631,7	0,9	631,1	0,3
NaCl	801,0	804,8	3,8	800,8	-0,2
Ge	937,2	945,7	8,5	937,2	0,0
Коэффициенты в зависимости $\delta T_{\text{экстр}} = AT_{\text{эфф}}^3 + BT_{\text{эфф}}^2 + CT_{\text{эфф}} + D$ $A = 1,592\text{E}-08; B = 2,677\text{E}-06; C = -9,459\text{E}-03; D = 1,538$					
Эталон (чистота не менее 99,99%)	Температура табулиров. ([11]), $T_{\text{табл}}^{\circ\text{C}}$ ,	$T_{\text{наблюдаемая}}$ фиксируемая по min скорости, $T_{\text{min v}}^{\text{эфф}}^{\circ\text{C}}$	Разница между наблюдаемой и табулированной температурами, $\delta T_{\text{min v}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{calc}}^{\circ\text{C}} = T_{\text{эфф}}^{\circ\text{C}} - \delta T_{\text{min v}}^{\circ\text{C}}$ вычислено по полиному ( $^{\circ\text{C}}$ )	Разница между расчетным и справочным значениями $D = T_{\text{calc}}^{\circ\text{C}} - T_{\text{табл}}^{\circ\text{C}}$
In	156,6	157,2	0,6	156,7	0,1
Sn	232,0	231,7	-0,3	231,8	-0,2
Bi	271,8	271,3	-0,5	271,6	-0,2
Pb	327,5	327,6	0,1	328,1	0,6
Zn	419,6	419,0	-0,6	419,7	0,1
Te	449,8	448,7	-1,1	449,3	-0,5
Sb	630,8	631,6	0,8	630,9	0,1
NaCl	801,0	805,0	4,0	801,0	0,0
Ge	937,2	945,9	8,7	937,2	0,0
Ag	960,5	970,2	9,7	960,5	0,0
Коэффициенты в зависимости $\delta T_{\text{min v}} = AT_{\text{эфф}}^3 + BT_{\text{эфф}}^2 + CT_{\text{эфф}} + D$ $A = 1,747\text{E}-08; B = 1,717\text{E}-06; C = -0,01017; D = 1,996$					

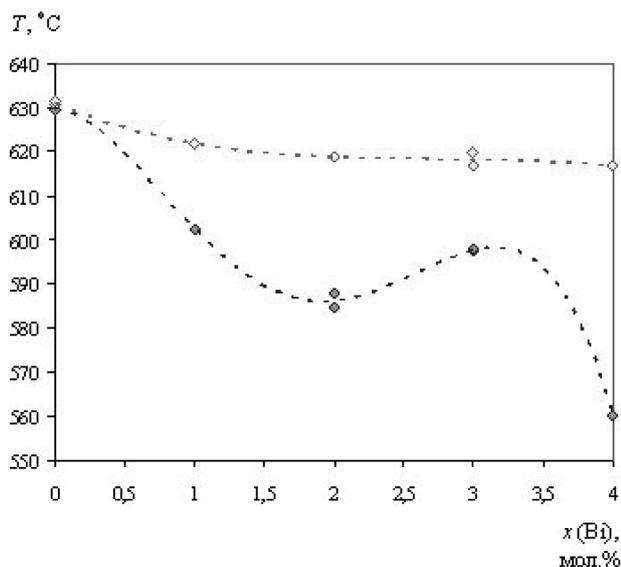


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы  $Bi - Sb$  со стороны сурьмы

Было также выявлено, что для используемых эталонных веществ регистрируемая температура плавления ( $T_{эфф}$ ) заметно возрастает со скоростью нагревания. Поэтому для проведения более тщательной калибровки полученные значения температуры плавления экстраполировали в зависимости  $T_{эфф} = f(v)$  к нулевому значению скорости изменения температуры.

Результаты термического анализа, выполненного по описанной выше методике, приведены на рис. 4.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 4 следует, что в данной области концентраций линия ликвидус идет чрезвычайно полого, обнаруживая некоторую склонность к небольшому прогибу при концентрации висмута  $\sim 1$  мол.%. Это обычно свидетельствует о тенденции к образованию гомоассоциатов сурьмы и висмута, то есть термодинамическая устойчивость раствора в данном интервале концентраций невелика.

Главной особенностью линии солидус является тенденция к сближению с линией ликвидус. Эта тенденция проявляется начиная с содержания  $Bi$  более 2 мол.%. С учетом правила фаз можно предположить, что объединение линий ликвидуса и солидуса произойдет при  $x_{Bi} \approx 3,5$  мол.%. Однако существование такого состава еще предстоит экспериментально доказать.

Объяснение обнаруженного явления можно найти с позиций укрепления межатомных связей  $Sb - Bi$  при определенной концентрации висмута. Это может

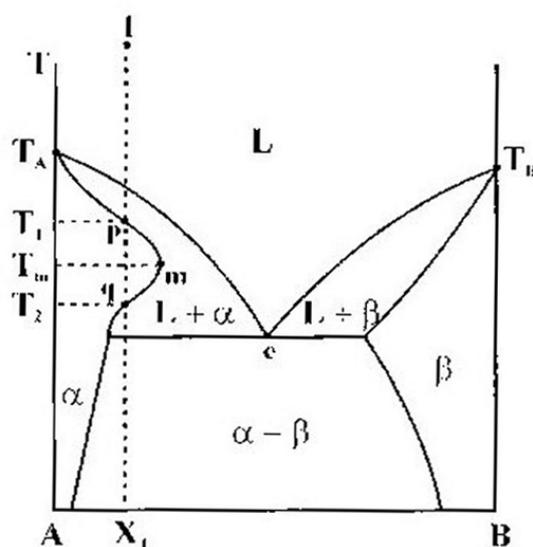


Рис. 5. Фазовая диаграмма бинарной системы с ограниченными твердыми растворами (эвтектический тип) и ретроградным характером растворимости

быть связано со стабилизацией кристаллической структуры за счет уменьшения дефектности решетки, когда взаимодействие примесных атомов (висмута) с собственными и инициированными дефектами матрицы (вакансиями) приводит к упорядочению структуры и, возможно, к упорядочению связей (одноименных:  $Sb - Sb$  и  $Bi - Bi$  и разноименных:  $Sb - Bi$ ). Это усреднение может быть причиной не только стабилизации структуры, но и объединения линий ликвидус и солидус с образованием сплава, плавящегося по инвариантной схеме.

Можно провести определенную аналогию между обнаруженным поведением линии солидус вблизи чистой сурьмы и эффектом ретроградности солидуса, зафиксированным на многих фазовых диаграммах, прежде всего эвтектического типа (рис. 5) [12]. В обоих случаях обнаруживается аномальное поведение линии солидус в области разбавленных растворов. Так, на рис. 5 область твердофазной растворимости на основе компонента  $A$  продолжает расти и выше эвтектической линии, что вполне может объясняться повышенной стабильностью твердых растворов в этой области концентраций. Как известно, выше эвтектической температуры ограниченный твердый раствор  $\alpha$  должен постепенно растворяться в расплаве и, как результат, линия солидус начинает приближаться к ординате компонента  $A$ . В результате стабилизации твердого раствора вследствие взаимодействия примеси (компонента  $B$ ) с точечными дефектами матрицы (компонента  $A$ ) и образования стабильной (кластерной) структуры процесс раство-

рения твердого раствора «задерживается» с превышением эвтектической температуры, и уменьшение области гомогенности  $\alpha$ -фазы начинается только с температуры  $T_m$  (максимальная твердофазная растворимость соответствует точке  $m$  на рис. 5). Таким образом, находит объяснение непонятный, на первый взгляд, процесс кристаллизации сплава состава  $X_1$ : при понижении температуры расплав кристаллизуется (точка  $p$ ), а затем растворяется при более низкой температуре (точка  $g$ ).

Необходимо отметить, что обнаруженное аномальное поведение линии солидус должно проявляться на других фазовых диаграммах вблизи чистых компонентов, особенно тех, на которых присутствует ретроградный солидус.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Свойства элементов : Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. — М. : Металлургия, 1985. — С. 283—291.
2. *Smith A. W.* The Hall effect and some allied effects in alloys / *A. W. Smith* // *Phys. Rev.* 1911. Vol. 32. N2. P. 178—200.
3. *Хансен М.* Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 1. — 608 с.
4. *Гегузин Я.Е.* Энергия смешения двойных металлических сплавов, III. Система  $\text{Bi} - \text{Sb}$  / *Я.Е. Гегузин, Б.Я. Пинес* // *Журн. физ. химии.* — 1952. — Т. 26. — №1. — С. 27—30.
5. *Новиков И.И.* Применение метода твердости и определение солидуса сплавов // *Технология цв. металлов.* — 1952. — №23. — С. 23—24.
6. Термодинамические свойства твердых растворов системы  $\text{Bi} - \text{Sb}$  / *А.А. Вечер и др.* // *Вестн. Белорус. ун-та.* — Сер. 2. — 1982. — С. 3—6.
7. *Бондарев Ю.М.* Получение и некоторые свойства твердых растворов системы сурьма-висмут вблизи чистой сурьмы // *Вестник ВГУ.* — Серия : Химия. Биология. — 2000. — №6. — С. 64—67.
8. *Гончаров Е.Г.* Твердые растворы системы сурьма-висмут вблизи чистой сурьмы / *Е.Г. Гончаров, Ю.М. Бондарев, А.М. Ховив* // Тез. докл. Всероссийской научной конференции «Физика полупроводников и полуметаллов» ФПП-2002. — СПб., 2002. — С. 53.
9. *Бондарев Ю.М.* Процессы дефектообразования в твердых растворах  $\text{Bi} - \text{Sb}$  / *Ю.М. Бондарев, Е.В. Бирючинский, Е.Г. Гончаров* // *Вестник ВГУ.* — Серия: Химия, Биология, Фармация. — 2003. — №1. — С. 5—8.
10. *Бондарев Ю.М.* Экстремумы свойств в системе висмут-сурьма / *Ю.М. Бондарев, Е.Г. Гончаров, И.В. Миллер* // *Вестник ВГУ.* — Серия : Химия, Биология, Фармация. — 2004. — №1. — С. 16—20.
11. Физические величины : Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 231 с.
12. *Афиногенов Ю.П.* Физико-химический анализ многокомпонентных систем / *Ю.П. Афиногенов, Е.Г. Гончаров, Г.В. Семенова.* — М.: МФТИ, 2002. — 264 с.