

ТИИУ СААР, Х. КОППЕЛ

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ K_2Se_3-KJ

Известно, что халькогены образуют в щелочных галоидах активаторные центры различного строения. Поэтому представляет интерес изучение химических равновесий в тройных системах типа щелочной металл—халькоген—галоген как в области твердых растворов, так и в широком интервале концентраций. Химические равновесия в широком интервале концентраций могут быть исследованы с помощью дифференциально-термического анализа. В литературе пока нет данных о термическом анализе таких систем.

В настоящей работе с помощью дифференциально-термического и фазового анализов изучается взаимодействие между селенидом калия K_2Se_3 и йодистым калием. Система K_2Se_3-KJ является разрезом тройной системы $K-Se-J$.

Из двойных систем, входящих в тройную, изучена система калий—селен [1], в которой установлены следующие химические соединения: K_2Se , K_2Se_2 , K_2Se_3 , K_2Se_4 и K_2Se_5 . В системе калий—йод, как известно, образуется химическое соединение KJ с температурой плавления $T_{пл} = 680^\circ C$. В системе йод—селен при прямом сплавлении компонентов химических соединений не образуется [2], хотя и есть данные об образовании некоторых соединений в среде сероуглерода [3].

1. Методика эксперимента. Использовались методы дифференциально-термического (ДТА) и микроструктурного анализов и измерение микротвердости.

Исходными веществами для ДТА служили ос. ч. KJ , предварительно расплавленный для удаления влаги, ос. ч. Se класса В-3 и K_2Se , синтезированный по методу, предложенному В. Клеммом и др. [1]. При этом калий очищался предварительной дистилляцией в вакууме. Соединение K_2Se_3 образовалось при первом нагревании (синтезе) во время термического анализа из K_2Se и Se , взятых в стехиометрическом отношении. Загружение исходных веществ в ампулу проводилось в потоке аргона, осушенного и очищенного от кислорода.

Навески KJ , K_2Se и Se для ДТА общим весом 0,6 г загружались в кварцевые сосудики Степанова, которые откачивались до вакуума не хуже 10^{-2} мм рт. ст. и запаивались. Запись термограмм производилась на приборе НТР-64 при скорости нагревания 6—10 град/мин. Регистрировались кривые первого нагревания до 750° , охлаждения до 250° , второго нагревания до 750° и охлаждения до $50-100^\circ$.

В литературе имеются сведения о том, что при многократной регистрации кривых нагревания и охлаждения одного и того же образца

системы К—Se температуры эффектов не совпадают. Это связано с изменением состава исследуемой смеси вследствие реакции с сосудом [1]. При вскрытии первых ампул после ДТА мы также наблюдали, что часть вещества реагировала с материалом ампулы, поэтому в дальнейшем пользовались графитизированными ампулами, разъедания которых не наблюдалось. Графитизирование проводилось разложением паров спирта в ампуле при высокой температуре.

Для изучения микроструктуры и микротвердости делались шлифы из образцов, выдержанных несколько часов при температуре, близкой к эвтектической. Шлифы исследовались при помощи микротвердомера ПМТ-3.

2. Экспериментальные данные. Был проведен ДТА изучаемого разреза при шестнадцати различных концентрациях КJ. Фазовая

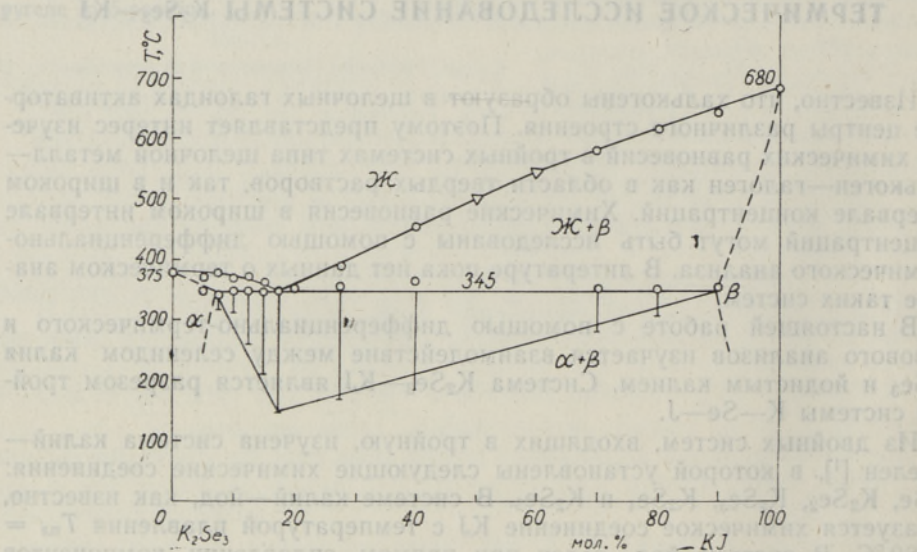


Рис. 1. Диаграмма состояния разреза K_2Se_3 —KJ тройной системы К—Se—J.

диаграмма разреза K_2Se_3 —KJ (рис. 1) построена по данным кривых второго нагревания, так как при охлаждении наблюдалось переохлаждение до нескольких десятков градусов, особенно при температурах ниже 400°. На этих кривых наблюдается по два эффекта, соответствующих температурам ликвидуса и эвтектики (для концентраций 50 и 60 мол. % KJ температуры ликвидуса взяты по кривым охлаждения). Температура ликвидуса понижается от 375° для K_2Se_3 и 680° для KJ до эвтектической температуры 345°. Состав эвтектики определялся путем построения треугольника Таммана, а также путем экстраполяции кривых ликвидуса; эвтектика содержит приблизительно 17,5 мол. % KJ.

На основе KJ образуется область твердых растворов, которая при эвтектической температуре по данным треугольника Таммана простирается приблизительно до 10 мол. % K_2Se_3 . Учитывая неравновесность сплавов при быстром охлаждении во время записи термограммы, растворимость K_2Se_3 должна быть больше, чем определяемая по треугольнику Таммана. Для проверки границы растворимости была измерена микротвердость сплавов, выдержанных несколько часов при температуре, близкой к эвтектической. На рис. 2 приведены данные измерения микро-

твердости, по которым растворимость K_2Se_3 составляет примерно 13 мол.%. Однако и в этом случае не была достигнута полная гомогенизация сплавов, а более длительному отжигу мешало реагирование исследуемого вещества с материалом ампулы. Можно предполагать, что в действительности растворимость K_2Se_3 в КJ превышает 13 мол.%.

На рис. 3 приведены микрофотографии шлифов некоторых образцов. Микроструктурный анализ сплавов показывает, что в области концентраций 17,5—100 мол.% КJ (например, 50 мол.% КJ, рис. 3, а) при охлаждении ниже температуры ликвидуса в первую очередь кристаллизуется твердый раствор на основе КJ, на рисунках — это темные поля на более светлом фоне эвтектики, идентифицированные по данным измерения микротвердости. На рис. 3, б, представляющем сплав с содержанием 80 мол.% КJ при большем увеличении, наблюдается постепенный переход к более светлой и неравномерной области на краях участка. Это говорит о том, что в пределах зерен не достигнута гомогенизация твердого раствора. На рис. 3, в, соответствующему концентрации, близкой к эвтектической (17,5 мол.% КJ), не видно больших первичных кристаллов.

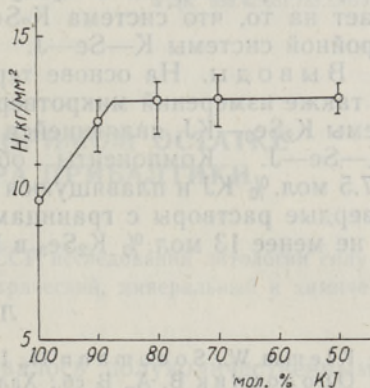
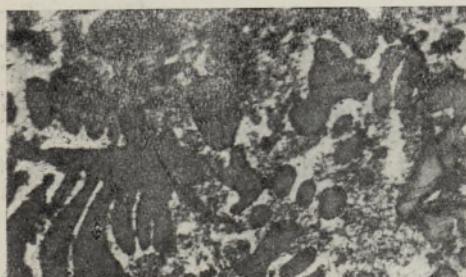
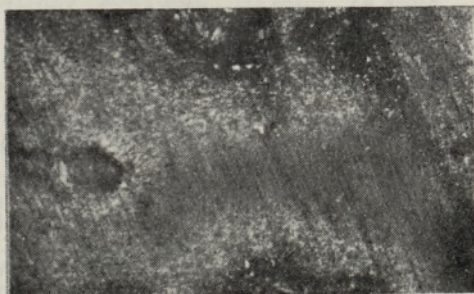


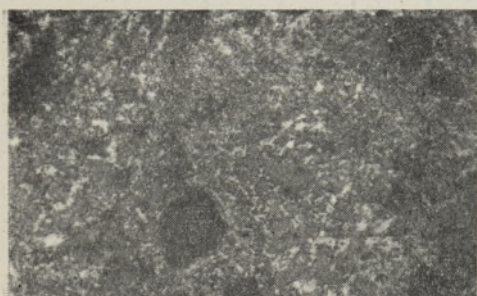
Рис. 2. Кривая изменения микротвердости твердой фазы на основе КJ.



а



б



в



г

Рис. 3. Микрофотографии сплавов K_2Se_3 с КJ:

а — содержание КJ 50 мол.%, $\times 90$; б — содержание КJ 80 мол.%, $\times 350$; в — содержание КJ 17,5 мол.%, $\times 90$; г — содержание КJ 12,5 мол.%, $\times 90$.

На основе K_2Se_3 также образуются твердые растворы. Граница растворимости KJ в K_2Se_3 , определенная на основе построения треугольника Таммана, лежит между 5 и 10 мол. % KJ. На рис. 3, г (концентрация 12,5 мол. % KJ) видны темные участки окристаллизовавшегося в первую очередь твердого раствора на основе K_2Se_3 , окруженные эвтектическим составом.

При всех изученных концентрациях наблюдается только две фазы — твердый раствор KJ в K_2Se_3 и твердый раствор K_2Se_3 в KJ. Это указывает на то, что система K_2Se_3 —KJ является квазибинарным разрезом тройной системы K—Se—J.

Выводы. На основе термического и микроструктурного анализов, а также измерений микротвердости построена диаграмма состояния системы K_2Se_3 —KJ, являющейся квазибинарным разрезом тройной системы K—Se—J. Компоненты образуют эвтектику, содержащую около 17,5 мол. % KJ и плавящуюся при 345° . На базе компонентов образуются твердые растворы с границами растворимости 5—10 мол. % KJ в K_2Se_3 и не менее 13 мол. % K_2Se_3 в KJ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klemm W., Sodomann H., Langmesser P., Z. anorg. Chem., **241**, 281 (1939).
2. Оболончик В. А., В сб.: Халькогениды, Киев, 1967, с. 26.
3. Капустинский А. Ф., Голутвин Ю. М., ЖОХ, **17**, 2010 (1947).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/VII 1970

TIIU SAAR, H. KOPPEL

SÜSTEEMI K_2Se_3 —KJ TERMILINE UURIMINE

Termilise ja mikrostruktuuranalüüsi andmete ning mikrokõvaduse mõõtmise alusel koostati süsteemi K_2Se_3 —KJ oleku diagramm. Seda süsteemi võib vaadelda kolmekomponentse süsteemi K—Se—J kvaasibinaarse lõikena. Tema komponendid moodustavad eutektilise koostise sulamistemperatuuriga $345^\circ C$, kui KJ sisaldus on ligikaudu 17,5 mool%. Komponentide alusel tekivad tahked lahused, kusjuures lahustuvuse piiriks on 5—10 mool% KJ K_2Se_3 -s ja mitte vähem kui 13 mool% K_2Se_3 KJ-s.

TIIU SAAR, H. KOPPEL

THERMAL STUDIES OF THE SYSTEM K_2Se_3 —KJ

The phase diagram of the system K_2Se_3 —KJ is plotted on the basis of thermal and microstructural analyses and microhardness measurements; the system represents the pseudobinary cut of ternary system K—Se—J. The components form a eutectic containing about 17.5 mole% of KJ and melting at $345^\circ C$. The components form solid solutions with solubility limits 5 to 10 mole% of KJ in K_2Se_3 and no less than 13 mole% of K_2Se_3 in KJ, respectively.