

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 2 — 1963

Р. Н. КУЗЬМИН, Н. Н. ЖУРАВЛЕВ

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Rh—Sb

Сурьма и висмут — химические аналоги — образуют с родием отличающиеся бинарные диаграммы состояния. Если сплавы висмута с родием образуют ряд сверхпроводящих фаз [1], то в системе Rh—Sb скорее можно ожидать полупроводниковые свойства подобно сплавам сурьмы с кобальтом [2]. Настоящая работа является продолжением исследования системы Rh—Sb [3] в области, содержащей родий более 50 ат.%, которая в [3] не исследовалась.

Диаграмма плавкости системы Rh—Sb

Приготовление сплавов для исследования проводилось так же, как и в работе [3]. Химически чистые сурьма и родий сплавлялись в кварцевых ампулах в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. или в атмосфере аргона. Была приготовлена серия сплавов для микроскопического исследования и другая серия сплавов для определения температур плавления. Высокие температуры плавления сплавов фиксировались по образованию капли с зеркальной поверхностью. Визуальное наблюдение за поведением формы образца при нагревании позволило установить дополни-

Таблица 1

Вес. % Rh	Ат. % Rh	Температура, T°		Перитектика
		ликвидус	эвтектика	
2,50	3,00	—	610	—
3,00	3,52	682	610	—
5,50	6,43	736	612	—
6,00	7,02	768	612	—
8,20	9,56	800	611	—
9,50	11,05	825	610	—
12,40	14,34	910	608	900
15,00	17,27	940	614	915
17,50	20,06	990	608	900
21,98	25,00	1060	—	—
29,70	33,33	1150	—	—
37,00	41,00	1210	—	—
45,75	50,00	1310	—	—

тельные точки линии ликвидуса. Эти данные и данные термического анализа [3] позволили построить участок диаграммы плавкости, представленной на рис. 1. В табл. 1 приведены составы и температуры превращений сплавов, использованных для построения диаграммы плавкости.

Кривые плавкости для всех сплавов сурьмы с элементами VIII группы характеризуются крутым подъемом. Два соединения $RhSb_3$ и $RhSb_2$ образуются по перитектическим реакциям. Соединения $RhSb$ и Rh_2Sb имеют открытые максимумы плавления, γ -фаза (Rh_3Sb_2) претерпевает эвтектический распад.

Температуры перитектической горизонтали образования $RhSh_2$, горизонтали эвтектического превращения и горизонтали второй эвтектики не определялись.

Рентгенографическое и микроскопическое исследование сплавов

Рентгенографическое и микроскопическое исследование сплавов с различной термообработкой позволило установить существование следующих соединений: $RhSb_3$ (21,96 вес. % Rh), $RhSb_2$ (29,70 вес. % Rh), $RhSb$ (45,75 вес. % Rh), Rh_2Sb (62,83 вес. % Rh) и γ -фазу (Rh_3Sb_2 — 55,90 вес. % Rh).

Соединение $RhSb_3$ принадлежит к структурному типу скуттерудита $a=9,229 \text{ \AA}$ и образует изоморфный ряд с соединениями $CoSb_3$ и $IrSb_3$ [4].

Соединение $RhSb_2$ принадлежит к моноклинной сингонии, структурный тип арсенипирита, пространственная группа $P2_1/c$, $a=6,57 \text{ \AA}$, $b=6,52 \text{ \AA}$, $c=6,66 \text{ \AA}$, $\beta=116,0^\circ$, $z=4$ [5] и образует вместе с соединениями $CoSb_2$ и $IrSb_2$ второй изоморфный ряд. Соединение $RhSb$ [6], принадлежащее к структурному типу MnP , является исключением из изоморфного ряда соединений состава AB ($CoSb$ и $IrSb$), которые относятся к структурному типу $NiAs$.

Между соединением $RhSb$ и родием обнаружено существование однородной области по микроскопическим данным, отвечающей 61—63 вес. % Rh. Это позволило сделать предположение о существовании соединения Rh_2Sb , которое по стехиометрическому соотношению попадает в эту область. В области от 50 до 100 ат. % родия были проведены микроскопические и рентгенографические исследования трех температурных разрезов: 540, 850 и 1150°. Отжиг сплавов проводился в течение 20 часов для первого разреза и по 35 часов для двух последующих.

Все сплавы предварительно были гомогенизированы. Образцы отличались друг от друга по составу на 5,0 вес. % Rh. Кроме этого исследовались литые образцы тех же составов. Хотя для соединения Rh_2Sb

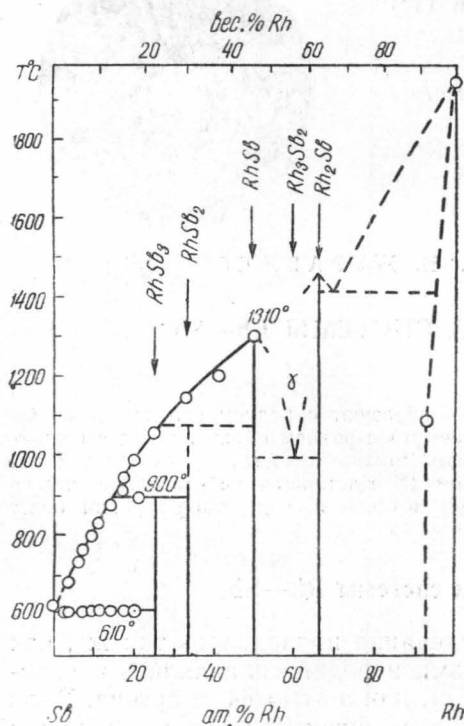


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы родий — сурьма

по микроскопическим наблюдениям отмечается небольшая область гомогенности, но рентгенографически смещения линий дебаеграмм под большими углами θ для образцов различных составов не наблюдается. На рис. 2 приведена микроструктура сплава состава Rh_2Sb после отжига при 850° и последующей закалки, аналогичные микроструктуры наблюдаются и для других двух температур отжига: 540 и 1150° . Полиморфного превращения у соединения Rh_2Sb рентгенографически не обнаружено. Рентгенограмма порошков, снятая на медном излучении, имеет большое число линий. Репродукция рентгенограммы соединения Rh_2Sb воспроизводится на рис. 3, а в табл. 2 приведены рентгенометрические данные для этого соединения.

Сплавы в интервале между соединениями $RhSb$ и Rh_2Sb двухфазны. Микроструктура таких сплавов выявляется рельефной полировкой, на рис. 4 более твердая фаза $RhSb$ выступает по поверхности шлифа. После промера и расчета порошковых рентгенограмм обнаруживается присутствие соединений $RhSb$ и Rh_2Sb . При недостаточном времени гомогенизации для сплавов состава

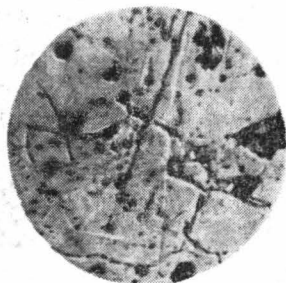


Рис. 2. Микроструктура сплава состава Rh_2Sb закалка с 850° после отжига $\times 300$

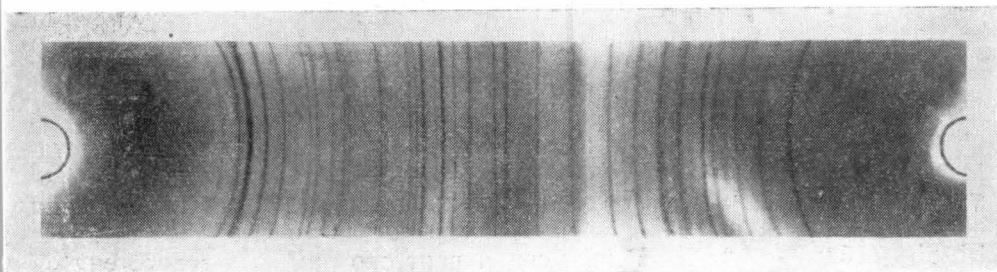


Рис. 3. Репродукция рентгенограммы соединения Rh_2Sb , Cu K

ва Rh_2Sb , а также у литых образцов микроскопически и рентгенографически наблюдается присутствие родия. На дебаеграммах линии родия под большими углами θ смещены в сторону малых углов, что говорит о наличии растворимости сурьмы в родии. На рис. 5 показаны микроструктуры сплавов, закаленных в воду с температуры 1150° после 30-часового отжига при этой температуре. Микроструктура сплава с 67,0 вес. % Rh близка к эвтектической. На других микрофотографиях кристаллы твердого раствора $\alpha - Rh$, расположенные на поле эвтектического характера, постепенно приближаются к микроструктуре однофазного твердого раствора. Основными линиями на рентгенограммах до 70 вес. % Rh становятся линии твердого раствора сурьмы в родии.

Со сплава состава 5,0 вес. % Rh после отжига при температуре 1150° и последующей закалке была получена фаза, рентгенографически отличающаяся от соединений $RhSb$ и Rh_2Sb и, вероятно, распадающаяся при понижении температуры, так как образец того же



Рис. 4. Микроструктура сплава 30 вес. % Rh, после отжига при $T=540^\circ$ в течение 20 часов и охлаждения с печью, рельефная полировка $\times 300$

состава, отожженный при 850° , состоял из двух фаз: $RhSb$ и Rh_2Sb . Эта фаза, которую мы условно обозначили γ -фазой, подтверждается микроскопическим и рентгенографическим исследованием образцов.

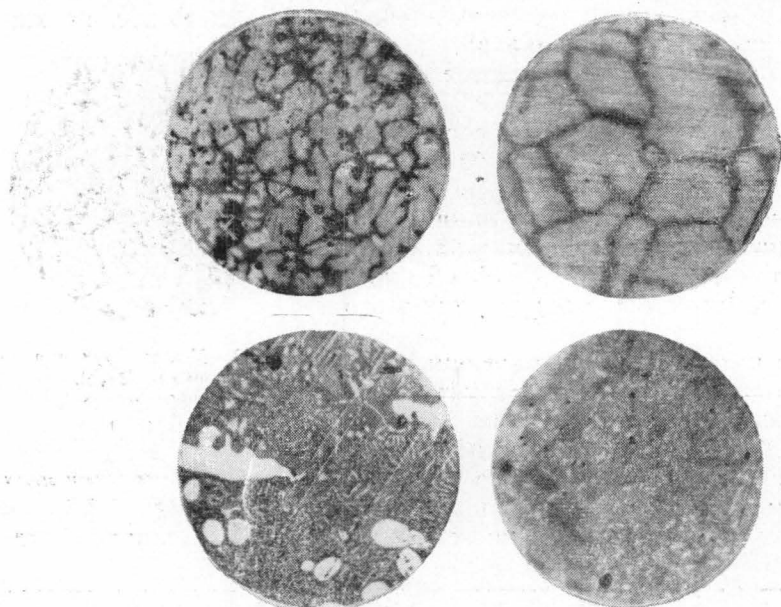


Рис. 5. Микроструктуры сплавов, закаленных в воду с температуры 1150° после 30-часового отжига, рельефная полировка $\times 200$

состава от 45 до 62 вес. % Rh , отожженных при температуре 850° , которые состоят из двух фаз: $RhSb$ и Rh_2Sb . Границы существования γ -фазы не определялись. В табл. 3 приводятся результаты измерения интенсивностей и $d_{экв}$ для γ -фазы, когда состав фазы соответствует Rh_3Sb_2 (55,90 вес. % Rh). Репродукция рентгенограммы γ -фазы, снятой на медном излучении, воспроизводится на рис. 6.

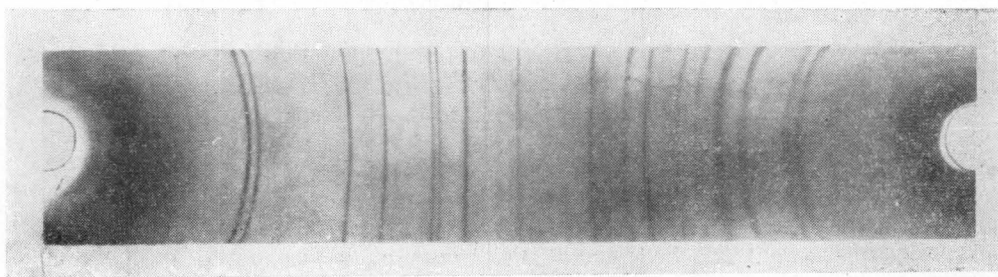


Рис. 6. Репродукция рентгенограммы γ -фазы. $Cu K_{\alpha}$

Для изучения изменения параметра решетки твердого раствора в зависимости от концентрации были получены в камере РКУ-114 на излучении K_{α} меди порошковые рентгенограммы с ряда сплавов, отожженных при температуре 1150° в течение 35 часов. При этом было отмечено увеличение размеров элементарной ячейки родия с $a=3,804 \text{ \AA}$ до $a=3,852 \text{ \AA}$, $\Delta a=0,048 \text{ \AA}$ при 20° , т. е. приблизительно на 1,3%. На рис. 7 показано изменение периода идентичности твердого раствора

Таблица 2

Межплоскостные расстояния $d_{\text{эксп}}$ и $I_{\text{эксп}}$ соединения Rh_2Sb и CuK_α

№	$I_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$ Å	№	$I_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$ Å	№	$I_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$ Å
1	о. о. сл.	2,85	23	о. о. сл.	1,38	45	сл.	0,917
2	сл.	2,56	24	о. о. сл.	1,353	46	о. сл.	0,909
3	о. сл.	2,39	25	сл.	1,326	47	сл.	0,891
4	ср.	2,36	26	сл.	1,304	48	сл.	0,882
5	сл.	2,31	27	ср.	1,281	49	сл.	0,879
6	с.	2,26	28	сл.	1,248	50	о. о. сл.	0,868
7	о. с.	2,22	29	с.	1,230	51	о. о. сл.	0,860
8	ср.	2,07	30	сл.	1,199	52	ср. сл.	0,853
9	о. о. сл.	2,02	31	ср.	1,165	53	сл.	0,847
10	о. сл.	1,97	32	сл.	1,151	54	сл.	0,838
11	ср.	1,93	33	сл.	1,132	55	сл. разм.	0,825
12	о. сл.	1,89	34	ср.	1,115	56	о. о. сл.	0,813
13	о. сл.	1,84	35	с.	1,093	57	ср.	0,8103
14	о. сл.	1,80	36	сл. разм.	1,075	58	о. о. сл.	0,8041
15	сл.	1,75	37	сл. разм.	1,052	59	о. о. сл.	9,8011
16	сл.	1,71	38	сл.	1,042	60	о. о. сл.	0,7992
17	сл.	1,62	39	сл.	0,990	61	о. о. сл.	0,7973
18	сл.	1,57	40	сл.	0,976	62	сл.	9,7962
19	сл.	1,55	41	сл.	0,965	63	сл.	0,7941
20	сл.	1,52	42	о. о. сл.	0,950	64	сл.	0,7910
21	ср. сл.	1,41	43	сл.	0,944	65	ср.	0,7864
22	сл.	1,40	44	о. сл.	0,929			

Таблица 3

Межплоскостные расстояния $d_{\text{эксп}}$ и $I_{\text{эксп}}$ γ -фазы CuK_α

№	$I_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$ Å	№	$I_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$ Å	№	$I_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$ Å
1	сл.	3,05	14	сл. разм.	1,358	27	сл. разм.	0,919
2	о. сл.	2,88	15	ср.	1,245	28	о. сл.	0,907
3	сл.	2,77	16	ср.	1,228	29	сл.	0,901
4	о. о. сл.	2,59	17	о. о. сл.	1,194	30	о. сл.	0,883
5	о. сл.	2,34	18	о. сл.	1,179	31	разм. о. сл.	0,874
6	о. с.	2,21	19	ср. широ- кая	1,165	32	разм. сл. разм.	0,846
7	с.	2,11	20	о. сл.	1,095	33	сл. разм.	0,831
8	о. о. сл.	1,68	21	разм. о. сл.	1,060	34	о. о. сл.	0,823
9	о. о. сл.	1,65	22	разм. о. сл.	1,042	35	о. о. сл.	0,815
10	о. о. сл.	1,62	23	о. о. сл. разм.	1,016	36	о. сл.	0,809
11	ср.	1,53	24	сл. разм.	0,957	37	разм. сл.	0,8033
12	ср. сл.	1,450	25	о. сл.	0,943	38	сл.	0,7758
13	ср.	1,394	26	сл. разм.	0,922			

сурьмы в родии в зависимости от процентного содержания сурьмы. Рентгенографически граница растворимости сурьмы в родии при 1150° определяется вблизи 8,0 вес. % Sb, что хорошо согласуется с микро-

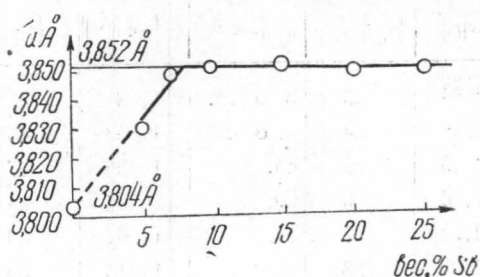


Рис. 7. Изменение параметра решетки твердого раствора

скопическими наблюдениями микроструктур сплавов: сплав состава 90 вес. % Rh близок к однофазному, а сплавы с содержанием 93 и 95 вес. % Rh однофазны.

Выводы

По рентгенографическим и микроскопическим данным построена фазовая диаграмма системы родий—сурьма.

Впервые показана возможность кристаллизации соединения Rh_2Sb и γ -фазы, существующей вблизи состава Rh_3Sb_2 и, по-видимому, претерпевающей эвтектоидный распад.

В противоположность системе Rh—Bi обнаружена значительная растворимость сурьмы в родии, достигающая при $1150^\circ \sim 8$ вес. % Rh.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеевский Н. Е., Жданов Г. С., Журавлев Н. Н. ЖЭТФ, 28, 237, 240, 1955.
2. Дудкин Л. Д., Абрикосов Н. Х. ЖНХ, 2, вып. 1, 212, 1957.
3. Журавлев Н. Н., Пак Гван, Кузьмин Р. Н. «Вестн. Моск. ун-та», сер. мех., мат., astron., физ., химии, № 5, 79—82, 1958.
4. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С. «Кристаллография», 1, вып. 5, 509—513, 1956.
5. Жданов Г. С., Кузьмин Р. Н. «Кристаллография», 6, вып. 6, 872—881, 1961.
6. Pfisterer H., Schubert K., Z. Metallkunde, 41, 358—367, 1950.

Поступила в редакцию
20.1 1962 г.

Кафедра
физики твердого тела