

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА В МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

В. В. Онуфриенко

Физические свойства нестехиометрических соединений композиционного ряда Fe_xS непосредственно зависят от предыстории и их химического состава. Например, при нагревании—охлаждении наблюдаются резкие изменения кривой намагниченности образца (некоторые из них относятся к так называемым γ -превращениям) [1-3]. Температура Кюри ряда соединений после воздействия на них температуры может отличаться от первоначального значения [4, 5]. Можно отметить также фазовый переход антиферромагнетик—ферромагнетик, наблюдаемый у метастабильных структур соединений $Fe_{10}S_{11}$, природа которых до конца не выяснена [3].

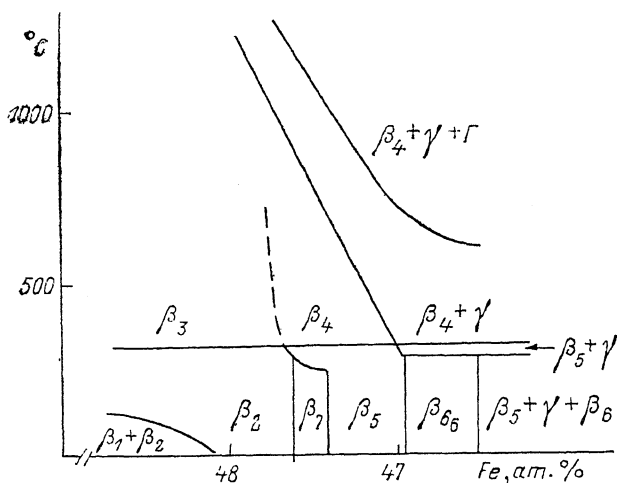


Рис. 1. Диаграмма фазовых соотношений сульфидов железа в метастабильном состоянии. (Γ — газообразная сера).

Сульфиды железа $FeS-Fe_7S_8$ обладают кристаллической структурой типа $NiAs$, в которой часть катионных позиций вакантна [1]. Распределение вакансий в структуре зависит от химического состава и температуры, поэтому сульфиды железа образуют сверхструктуры с различным типом упорядочения вакансий [1, 2]. Многие особенности магнитных свойств Fe_xS объясняются изменением расположения вакансий в структуре [6, 7], поэтому очевидна необходимость изучения фазовых соотношений сульфидов железа различного химического состава при различных температурах. Заметим, что диаграммы этих соединений, предложенные в литературе, имеют неточности и отличия даже в описании фазовых областей, которые повторяются на диаграммах различных авторов [8, 9]. В данной работе на основе многолетних исследований структуры, магнитных свойств и химического состава сульфидов железа различной предыстории представлена диаграмма их фазовых соотношений (см. рисунок).

Результаты исследований отдельных серий сульфидов железа различного химического состава представлены в работах [3, 5, 10], где и приводятся данные по магнитным свойствам, химическому составу и кристаллической структуре, а также методики синтеза.

Экспериментальное изучение фазовых соотношений сульфидов железа композиционного ряда $FeS-Fe_7S_8$ в координатах $X-T$ (состав—температура) имеет ряд особенностей. Исследования в этой области носят ха-

ракет последовательных уточнений, поправок и дополнений, поэтому целесообразно отметить эти отличия в предложенной диаграмме от известных ранее.

1. Зависимость превращения пирротин (β_6)—пирит ($\beta_5 + \gamma$) от химического состава (кривая не является изотермой, как считалось ранее). Действительно, в противном случае у образцов (β_6) при температуре 290 °С должно резко произойти изменение химического состава. Это фиксировалось бы как на кривой намагниченности $T(T)$, так и на рентгеновской дифрактограмме этого образца. Однако этого не наблюдалось. В литературе имеются сведения об отсутствии резких изменений на кривой $T(T)$ при $T=290$ °С у соединений Fe_7S_8 [4], которые подтверждаются и исследованиями автора.

2. Разделение ферримагнитных сульфидов железа на три фазовые области. Первая область — β_6 (образцы с моноклинной кристаллической структурой), вторая — β_7 (образцы с гексагональной структурой и частичным упорядочением вакансий в базисных плоскостях), третья — β_5 образцы с гексагональной структурой и полным упорядочением вакансий в базисных плоскостях). Под полным упорядочением вакансий понимается такое их состояние, когда они расположены только в четных (нечетных) базисных плоскостях кристаллической структуры типа NiAs.

3. При температурах ~ 1000 °С в интервале 48—47 ат. % Fe реализуется не гомогенный твердый раствор $Fe-S-V_{Fe}$, как считалось ранее, а осуществляется равновесное сосуществование нескольких фаз, обладающих гексагональной структурой и отличающихся по химическому составу. Соотношение этих фаз находится в непосредственной зависимости от парциального давления паров серы, с возрастанием которого увеличивается относительное содержание обогащенных серой сульфидов железа. При медленном охлаждении происходит перераспределение ионов серы в структуре, и в результате этих процессов получают гомогенные образцы. Таким образом были получены сульфиды железа в интервале составов $Fe_{10}S_{11}$ — Fe_7S_8 . Однако не все эти соединения стабильны и со временем реализуются только $Fe_{10}S_{11}$, Fe_9S_{10} , Fe_7S_8 [8]. Соединения эти обладают структурой с определенной симметрией расположения катионных вакансий. Следовательно, предлагаемая диаграмма является диаграммой метастабильных состояний.

На основе представленной диаграммы можно объяснить, например, магнитное превращение антиферромагнетик—ферримагнетик. Действительно, при нагревании до температуры ~ 950 °С с последующим закаливанием получаем образец, содержащий 47.6 ат. % Fe (антиферромагнетик), а при медленном охлаждении получаем образец, содержащий 47.3 ат. % Fe (ферримагнетик).

Отметим, что фазы, обозначенные β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , описаны в [9, 10]; V_{Fe} — вакансия ионов железа.

Таким образом, в результате исследований сульфидов железа различного химического состава предложены поправки к диаграмме фазовых соотношений этих соединений, которые качественно объясняют некоторые специфические магнитные свойства и превращения Fe_xS .

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ward J. C. // Rev. Pure and Appl. Chem. 1970 V. 20. P. 175—206.
- [2] Fleet M. E. // Amer. Mineral. 1968. V. 53. P. 1846—1855.
- [3] Онуфриенок В. В., Звегинцев А. Г. // Геомагнетизм и аэрономия. 1981. Т. 21. № 3. С. 575—577.
- [4] Schwarz E. J., Vaughan D. J. // Geomagn. Geoelectr. 1972. V. 24. N 4. P. 441—457.
- [5] Звегинцев А. Г., Онуфриенок В. В. // Геомагнетизм и аэрономия. 1981. Т. 21. № 4. С. 763—765.
- [6] Онуфриенок В. В. // Изв. вузов, физика. 1989. № 4. С. 56—61.
- [7] Кузьмин Е. В., Онуфриенок В. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 8. С. 2321—2326.
- [8] Morimoto N., Nakazawa H., Nishiguchi K., Tokonami M. // Science. 1970. V. 168. P. 964—966.