

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ As_2S_3 С УЧАСТИЕМ Tm МЕТОДОМ ДТА.

Ильяслы Теймур Маммад

д.х.н., проф., заведующий кафедры «Общей и неорганической химии»
Бакинский государственный университет,
Баку, Азербайджан

Гахраманова Гунель Гаджи

диссертант, кафедра общей и неорганической химии,
Бакинский Государственный Университет,
Баку, Азербайджан

Гаджалы Наджафоглы

доктор химических наук, проф.
Карсский Кавказский Университет, Турция

АННОТАЦИЯ.

Комплекс методами физико-химического анализа исследована кристаллизация по данным ДТА стекол на основе As_2S_3 с участием Tm. Рассмотрены возможности количественной оценки кристаллизационной способности стекол на основе As_2S_3 с добавками Tm. Рассчитаны эффективные энергии активации отвечающие T_n и T_m кристаллизационной способности исследуемых стекол.

ABSTRACT.

By complex methods of physicochemical analysis according to the data of DTA of glasses As_2S_3 based with participation of Tm was studied the crystallization. The possibilities of a quantitative assessment of the crystallization ability of glasses based on As_2S_3 with Tm additives are considered. The effective activation energies corresponding to T_i and T_m of the crystallization ability of the studied glasses are calculated.

Keywords: glass, temperature, crystallization, DTA, activation energy

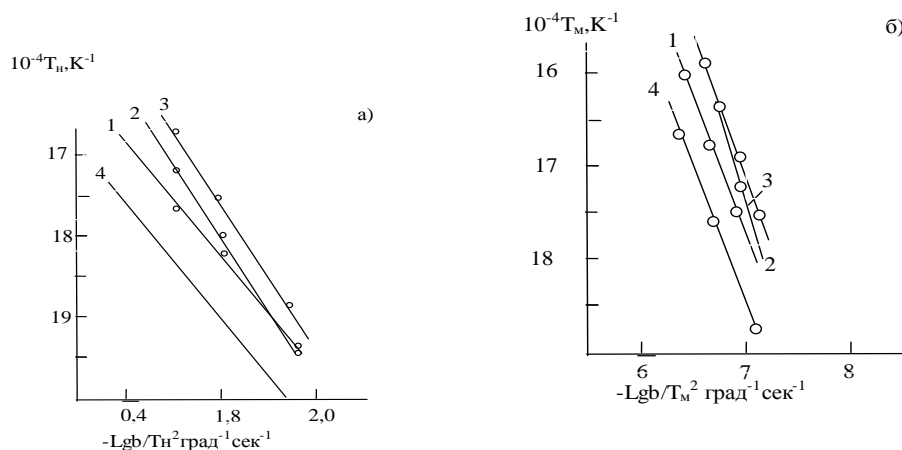
Ключевые слова: стекло, температура, кристаллизация, ДТА, энергия активации

В работах [1-3] предложен способ экспериментального определения энергии активации расстворения при температурах начала и максимум экзотермического пика на кривых нагревания, снимаемых с различной скорости. Указанный способ применен для определения энергии активации кристаллизации As_2S_3 стекол на основе этого соединения с участием Tm. Следующего состава $Tm_{0.01}As_{99.99}S_3$, $Tm_{0.03}As_{99.97}S_3$, $Tm_{0.05}As_{99.95}S_3$.

В настоящей работе рассмотрена возможность количественной оценки кристаллизационной способности стекол на основе As_2S_3 и добавками Tm по данным ДТА (Дифференциально термического анализа).

Исходные стекла получали вакуумным сплавлением компонентов As марки В-5 сера ОСЧ для анализа при 650 и 900⁰С легированный Tm с последующей закалкой на воздухе.

ДТА образцов весом 1 гр. проводили в вакуумированных кварцевых ампулах на пирометре НТР-73 со скоростью нагрева 9 мин. ошибка определения температур термических эффектов $\pm 5^0$ С. На рисунке (а,б) представлены экспериментальные зависимости для некоторых составов исследованных стекол.



Зависимость Температуры начала (а) и максимума (б) экзотермического пика кристаллизации на кривых ДТА от скорости нагрева.

1- As_2S_3 2- $Tm_{0,01}As_{99,99}S_3$ 3- $Tm_{0,03}As_{99,97}S_3$ 4- $Tm_{0,05}As_{99,95}S_3$

$$1/T_n = C_{i_n} - \frac{k}{E} \ln v$$

$$1/T_m = C_{i_m} - \frac{k}{E} \ln (1/T_m^2)$$

Где T_n и T_m – абсолютные температуры

Соответственно начало и максимума экзотермического пика на кривых ДТА; E_n и E_m эффективные энергии активации, отвечающие T_n и T_m ; величины зависящие от природы изучаемого вещества и условия эксперимента; v – скорость нагревания; k – постоянная Больцмана

Термические данные кристаллизации стекол дифференциально термическим анализом (ДТА) $b=9^0$ град/мин

Состав стекло	$t_n \pm 5^0C$	$T_m \pm 5^0C$	E_n ккал/мол	E_m ккал/мол	$t_n - t_g$	$t_{пл} - t_n$	$C \pm 0,05^0C$
As_2S_3	298	325	35	23	120	70	0,60
$Tm_{0,01}As_{99,99}S_3$	292	320	32	25	37	80	0,70
$Tm_{0,03}As_{99,97}S_3$	293	323	41	25	120	81	0,69
$Tm_{0,05}As_{99,95}S_3$	299	328	25	20	116	83	0,70

Для оценки кристаллизационной способности стекол по термограммам определили величину интервала $\Delta t = t_n - t_g$ (таблица) где температура стеклования. При одинаковой скорости нагрева склонность стекол к кристаллизации обычно тем ниже чем больше Δt . Однако кристаллизационная способность характеризуется не только температурой начала кристаллизации, но и температурным интервалом, в пределах которого стекло может закристаллизоваться (4,5). Этот интервал связан ограничено с веру температурой плавления. Чем больше интервал $t_{пл} - t_n$ чем выше кристаллизационная способность стекла. В месте с тем существенно относительно положения $t_{пл}$ и t_g . Так как чем ближе эти температуры, тем круче падает вязкость при $t > t_g$ и тем легче стеклование (6) с учетом результатов ДТА мы провели сравнительную оценку кристаллизационной способности исследуемых стекол по формуле

$$C = (T_{пл} - T_n) / (T_n - T_g)$$

Где $t_{пл}$ и t_g температура плавления и кристаллизация основной фазы (As_2S_3).

Вычисления кристаллизационной способности C зависит от скорости нагрева. Как видно из таблицы содержания в составе стекол Tm повышает кристаллизационной способности As_2S_3 . По всей вероятности принуждает преобразование структурные единицы $As_2S_3/2$ на $As_2S_4/2$ характерных для стекла и кристалла As_2S_3 .

Литература

1. Усвицкий М.Б. ж. неорганические материалы Т.5, стр. 1589.1969
2. Школьников Е.В. сборник химия твердого тела, изд. Ленинградского университета 1965, стр 187
3. Школьников Е.В., Бессонова Э.Ю., Кривенкова Н.П. ж. неорганические материалы, Т.10, стр. 1946, 1974г
4. Образцов А.А., Орлова Г.М. ж. Неорг. материалы Т.7, с. 2166 (1971)
5. Дис. на соискание ученой степени д.х.н. Т.М.Ильяслы Баку 1991, 404 ст.
6. Роусон Г. Неорганические стекло образующее системы М. 1970, с.312