

УДК546.47+546.48+546.49+546.19+546.221+546.23 **І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Т. Л. Климук – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Склоутворення в системах Me – As – C^{VI} (Me – Zn, Cd, Hg; C^{VI} – S, Se)

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Знання діаграм стану дає змогу правильно обрати температурні умови отримання склоподібних сплавів, виявити найбільш сприятливі склади для їхнього отримання у склоподібному стані, а також робити висновки про їхню будову і властивості.

Ключові слова: технологічні умови синтезу, склоутворення, гартування.

Олексюк І. Д., Климук Т. Л. Стеклообразование в системах Me – As – C^{VI} (Me – Zn, Cd, Hg; C^{VI} – S, Se).

Знание диаграм состояния позволяет правильно выбрать температурные условия получения стеклообразных сплавов, выявит наиболее выгодные составы для их получения в стеклообразном состоянии, а также судить об их строении и свойствах.

Ключевые слова: технологические условия синтеза, стеклообразование, закалка.

Olekseyuk I. D., Klimuk T. L. Glass-Formation in the Systems Me – As – C^{VI} (Me – Zn, Cd, Hg; C^{VI} – S, Se).

The knowledge of the phase diagram provides the information for the correct selection of the temperature conditions of the production of glassy alloys, allows us to find the most suitable compositions for the obtaining of the glasses, provides insight into their structure and properties.

Key words: technological synthesis conditions, glass-formation, quenching.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

На якість стекол впливають різноманітні фактори: чистота вихідних компонентів, умови дегазації реактора і вихідних компонентів, температурно-часові режими отримання скла кожного окремого складу і розмірів зразка, будова склоподібних сплавів.

Важливою умовою практичного використання стекол є відсутність у них газоподібних домішок, газових включень у вигляді “бульбашок”, “мошки”, і “звивів”. Видалення газових домішок проводять за допомогою гетерів: пористого Ti, MgO, CaO. Збільшенням часу витримки при максимальній температурі синтезу і температурі загартування, повільним охолодженням розплаву в цьому інтервалі температур і постійним перемішуванням вдається видалити зі стекол не тільки великі бульбашки, але й значну кількість “мошки”. Для з’ясування природи “мошки” розплави одного складу, за всіх інших однакових умов, піддавалися загартуванню від різних температур. Отримані результати свідчать про те, що зі зниженням температури загартування кількість “мошки” помітно зменшується. Отже, використання високих температур (700–900 °C), від яких проводиться загартування стекол на основі As₂S₃, має ряд недоліків.

При 708 °C і вище починається кипіння As₂S₃ і сплавів на його основі, що спричиняє утворення газоподібної фази по всьому об’єму розплаву, і загартування від цих температур призводить до того, що у склоподібному сплаві утворюється значна кількість порожнин, які створюють ефект “мошки” [1].

Оптична однорідність стекол істотно погіршується наявністю “звивів” – утворень, які мають відмінні від основної маси скла фізико-хімічні властивості. Як правило, у склоподібному As₂S₃ і стеклах на його основі утворюються внутрішні ниткоподібні звиви; грубіші вузлові звиви зустрічаються дуже рідко. Найбільш імовірними джерелами утворення “звивів” є: низькі температури в зоні варіння стекол, недостатня гомогенізація розплаву, градієнти температур у розплаві [2]. Остання причина безпосередньо пов’язана з температурою загартування. Її підвищення призводить до збільшення градієнта температур у печах синтезу, а це викликає конвективне перемішування й існування різної довжини ланцюгових утворень в окремих ділянках розплаву. Тому загартування від високих температур збільшує “концентрацію” звивів. Усунення цих технологічних недоліків дало змогу по-

збавитися вузлових “звивів” і істотно зменшити, а в деяких випадках, і повністю позбавитися ниткоподібних.

Матеріали і методи. Для визначення областей склоутворення в системах Me – As – C^{VI} обрано такі умови одержання сплавів із елементарних компонентів, щоб максимально використати діаграми стану при обговоренні будови і властивостей стекел, а саме: підвищення температури зі швидкістю 30 град/год до 700–800 °С із витримками впродовж 20–25 год при температурах 350, 600 °С і максимальній; охолодження зі швидкістю 15–25 град/год до 400–450 °С і витримці 10 год; загартування на повітрі. Маса зразків становила 10 г. Синтез проводили у кварцових контейнерах із товщиною стінки 1,5 мм.

Оскільки у процесі виготовлення у стеклах виникають механічні напруги, що було встановлено за допомогою методу фотопружності [1], який базується на властивостях ізотропних тіл під дією навантаження набувати оптичної анізотропії, зразки піддавалися відпалюванню. Слід відзначити, що знайдені значення оптичних коефіцієнтів напруги дали змогу визначити величину залишкових напруг і їхній розподіл у зразках. Залишкові напруги поступово переходять від напруг стиснення у зовнішніх шарах до напруг розтягу у внутрішніх. Величина і характер залишкових напруг значною мірою залежать від швидкості охолодження, геометричних розмірів зразків і можуть сягати порядку 50 кг/см². Температури відпалювання для зняття напруг вибиралися з дилатометричних кривих як точки, при яких трансформаційний інтервал переходить у прямолінійну ділянку. Саме при цих температурах відбувається релаксація напруг. Залежно від складу стекел температури відпалювання змінювалися у межах 40–160 °С. Час відпалювання залежав від діаметрів зразків (6–16 мм) і змінювався від 2 до 48 год. Охолодження від температури відпалювання до кімнатної проводили зі швидкістю 3–10 град/год. Такі умови дали можливість практично повністю знімати залишкові напруги у зразках невеликих розмірів. При одержанні стекел великих розмірів, які використовуються для виготовлення робочих елементів різних пристроїв, умови дещо змінювалися: час витримки при синтезі збільшували у 4–5 разів і суттєво змінювали термічну обробку після охолодження до кімнатної температури. Сплави нагрівали до температури на 40–50 °С вище температури розм'якшення і витримували 1 год, потім переносили контейнер із розплавом у піч із температурою 280–300 °С і витримували впродовж 2–10 хв залежно від діаметра зразка (30–60 мм), для того, щоб створити радіальний градієнт температури в 30–50 °С, який при подальшому загартуванні сприяє більш рівномірному охолодженню всього об'єму зразка. Загартування проводили у гліцериновій ванні з температурою 160–170 °С і відпалювали впродовж 50 год. Охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 3–5 град/год. Такій термічній обробці піддавалися сплави, які не кристалізуються за зазначених умов.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Використовуючи описані вище умови, проведено дослідження зі встановлення області склоутворення в частині потрійних систем Me^{II} – V^V – C^{VI} [2; 3]. Нами спостерігався задовільний збіг положення ізотерми ліквідусу при температурі загартування з експериментальними даними при визначенні областей склоутворення за умови, якщо сплави перебувають поблизу сполуки-склоутворювача (у нашому випадку As₂S₃, As₂Se₃, AsSe, Se), а також, коли області склоутворення невеликі. Останнє є характерним для тих випадків, коли до складу стекел входять прості речовини, що не утворюють скло, або сполуки. Дійсно, із аналізу граничних кривих, які розділяють фазові поля на діаграмах стану і перебувають в областях склоутворення або прилягають до них, випливає, що такими сполуками-несклоутворювачами є Me^{II}S (Se), As₂S₂. Арсен і Сульфур здатні до склоутворення у подвійних системах, чим і визначається форма області склоутворення, яка розтягнута вздовж подвійної системи As – S. Проникнення області склоутворення у глибину потрійних систем, її форма практично однакова для кожної групи систем (сульфідних і селенідних). У кількісному відношенні, якщо виходити з максимальної концентрації металічного компонента, площа областей склоутворення у рядах Zn – Cd – Hg змінюється не монотонно. У сульфідних системах за участю Zn і Cd області склоутворення значно не відрізняються і за максимальною концентрацією металічних компонентів наближені до 0,20–0,25 ат. % Zn (Cd).

У системі Hg – As – S область склоутворення значно більша і складає близько 5 ат. % Hg. Пояснення такої відмінності слід шукати у фізико-хімії систем, що розглядаються. Перше, на що було звернено увагу, це можливість існування потрійних сполук у системі Hg – As – S. У 1975 році

виявлено мінерал галхаїт (HgAsS_2) [4]. Результати довгохвильової ІЧ-спектроскопії сплаву, який відповідає за складом HgAsS_2 , свідчать про його гетерофазність (As_2S_3 , $\alpha\text{-HgS}$ і склоподібна фаза на основі As_2S_3). Цілком імовірно, що для отримання синтетичного галхаїту потрібні особливі умови, що є самостійним завданням і в нашій роботі не розглядається. Отже, отримані результати свідчать про те, що перша гіпотеза не відповідає дійсності.

Другою гіпотезою був вплив положення площин ліквідусу в досліджуваних системах. Для зручності розглянемо квазібінарні розрізи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Me}^{\text{II}}\text{S}$. Усі розрізи евтектичного типу. Точки евтектики містяться поблизу As_2S_3 , і криві ліквідусу різко підвищуються в системах $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{ZnS}$ (CdS) відповідно до температури плавлення ZnS (CdS) 1830 (1475) °С. На розрізі $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{HgS}$, окрім евтектичної рівноваги, присутня і монотектична, із температурою 370 °С у широкому інтервалі концентрацій, що зумовлює полого підвищення кривої ліквідусу від евтектичної точки до ~20 мол. % HgS , і при цьому температура плавлення HgS значно нижча (825 °С). Таким чином, розгляд діаграм стану систем $\text{Me}^{\text{II}} - \text{As} - \text{S}$ дає змогу висвітлити причину різкого збільшення області склоутворення у системі $\text{Hg} - \text{As} - \text{S}$, пов'язану з положенням поверхні ліквідусу, яка перебуває у широкому інтервалі концентрації металічного компонента нижче температури загартування (400 °С).

Наступним фактором є структурний аспект проблеми. На відміну від ZnS і CdS , одна з модифікацій сульфиду ртуті – кіновар – складається зі спіральних ланцюгів, які тягнуться вздовж осі С, подібно до ланцюгів у структурі селену, що може зумовлювати підвищену, порівняно з ZnS і CdS , здатність до склоутворення в парі зі сполукою-склоутворювачем. Цю гіпотезу підтверджує, поперше, стійкість кіноварі до температури ~350 °С; по-друге, згідно з діаграмою стану $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{HgS}$, в інтервалі 0–10 мол. % HgS фазовий перехід $\alpha\text{-HgS} \leftrightarrow \beta\text{-HgS}$ не проявляється. Отже, поблизу ліквідусу в розплаві зберігається ближній порядок, характерний для структури кіноварі, що також впливає на збільшення області склоутворення. Проведений аналіз достатньо переконливо пояснює характер склоутворення в системах $\text{Me}^{\text{II}} - \text{As} - \text{S}$ [5; 6].

У потрійних селенідних системах області склоутворення істотно збільшуються, особливо у системах $\text{Zn} - \text{As} - \text{Se}$ і $\text{Cd} - \text{As} - \text{Se}$, що перебувають у принциповому узгодженні з даними [6]. Ці зміни зумовлені положенням поверхні ліквідусу в цій частині діаграми, а саме, їхній нахил у системах $\text{Zn} - \text{As} - \text{Se}$ і $\text{Cd} - \text{As} - \text{Se}$ знижується відповідно до зменшення температур плавлення ZnSe і CdSe , тоді як зниження температури плавлення HgSe незначне (799 °С) порівняно з HgS . Окрім того, збільшення зумовлено й тим, що Se і AsSe є речовинами, що утворюють скло, на відміну від S і As_2S_2 . Решта характеристик систем $\text{Me}^{\text{II}} - \text{As} - \text{S}$ аналогічна до сульфідних.

Висновки. Отже, знання діаграм стану потрійних халькогенідних систем дає змогу правильно обрати температурні умови отримання склоподібних сплавів, визначити найбільш оптимальні склади для їх отримання у склоподібному стані і дати характеристику будови стекол. Слід також відзначити, що зі збільшенням температурної щільності між кривими ліквідусу і горизонталями нонваріантних рівноваг, отримання оптично якісних стекол ускладнюється. При цьому у зразках збільшується кількість розсіювальних центрів за рахунок утворення дрібнодисперсних кристалічних включень. Виходячи з цього, можна припустити, що однією з причин наявності “мошки” в халькогенідних склоподібних матеріалах є і присутність дрібнокристалічних включень. Цей процес спостерігається для сплавів, які перебувають в областях первинної кристалізації простих речовин і сполук-несклоутворювачів.

Література

1. Олексеюк И. Д. Разработка химико-технологических условий получения монокристаллов ортоиоарсената таллия и халькогенидных стёкол, обладающих высокими акустическими характеристиками / И. Д. Олексеюк. – Ужгород : [б. и.], 1978. – 105 с.
2. Руут А. Системы $\text{CdS} - \text{Cd}_3\text{As}_2$ и $\text{CdS} - \text{CdAs}_2$ / А. Руут, Х. Коппел // Изв. АН Эстонской ССР. Химия. Геология. – 1973. – Т. 22, № 2. – С. 137–141.
3. Олексеюк И. Д. Получение и свойства модуляционных и нелинейных материалов на основе некоторых халькогенидов / И. Д. Олексеюк, В. В. Цитровский, И. Д. Турияница // Квантовая электроника. – 1977. – Вып. 13. – С. 93–96.
4. Каплунник Л. Н. Кристаллическая структура галхаита HgAsS_2 / Л. Н. Каплунник, Е. А. Победимская, Н. В. Белов // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 225, № 3. – С. 561–563.

5. Дембовский С. А. Проблема взаимозаместимости атомов в халькогенидных стеклообразующих системах / С. А. Дембовский // Журнал неорган. химии. – 1979. – Т. 24, Вып. 8. – С. 2019–2027.
6. Коломиец Б. Т. Стеклообразное состояние в халькогенидах / Б. Т. Коломиец, Н. А. Горюнова, В. П. Шило // Стеклообразное состояние. – М. : АН СССР, 1960. – 456 с.

Статтю подано до редколегії
14.12.2009 р.