

UOT 546.19.23 + 712

AsSe-Mn SİSTEMİNDƏ QARŞILIQLI TƏSİRİN XARAKTERİ VƏ ŞÜŞƏ ƏMƏLƏGƏLMƏ

İ.İ.Əliyev*, T.M.İlyaslı**, Ş.Ə.Həsənquliyeva*, F.H.Əliyev***

*AMEA-nın M.F.Nağıyev ad. Kimya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,29; e-mail:chem@science.az

**Bakı Dövlət Universiteti

***Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti

Fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə AsSe-Mn sistemi tədqiq edilmiş və onun hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, AsSe-Mn sistemi As-Mn-Se üçlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidir. AsSe və Mn komponentlərinin birgə kristallaşması ikili evtektikada başa çatır, tərkibi 15 at. % Mn əriməsi isə 250°C-dir. AsSe-Mn sistemində ilkin komponentlər əsasında bərk məhlul sahəsi praktiki olaraq alınmamışdır. Sistemdə yavaş soyudulma zamanı AsSe əsasında 10 at. % Mn şüşə sahəsi əmələ gəlir. Ərintilərin 400°C-dən buzlu suda birbaşa soyudulması zamanı 15 at. % Mn süsə sayəsi əmələ gəlir.

Açar sözlər: kvazibinar, evtektika, peritektika, inkonqruent, konqruent, solidus, likvidus.

Arsen xalkogenidləri və onlar əsasında alınmış yeni fazalar və şüşəvarı ərintilər fətohəssas materiallar olub, texnikanın müxtəlif sahələrində, o cümlədən optiki elektronikada fotoelementlərin, fotorezistorların hazırlanmasında və yaddaş elementi kimi istifadə olunan materiallardır [1-4]. Manqan və onun xalkogenidləri müxtəlif ərintilərin bərkliyini artırmaq və maqnit xassələrini gücləndirmək məqsədilə onlara əlavə edilir.

Hazırkı işin əsas məqsədi AsSe-nin xassələrinə və şüşə əmələgəlməyə Mn elementinin təsirini öyrənməkdən ibarətdir. AsSe-Mn sisteminin komponentləri haqqında aşağıdakı məlumatlar vardır: AsSe birləşməsi 315 °C-də konqruent əriyir[5]. Mn 1246 °C-də əriyir, onun müxtəlif faza keçidləri mövcuddur, δ-Mn 1140 °C-də, γ-Mn 1100 °C-də, β-Mn isə 727 °C-də əriyir [6].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

AsSe-Mn sisteminin ərintilərinin sintezi Mn və AsSe komponentlərinin 0.1333 Pa təzyiqinə qədər havasızlaşdırılmış kvars ampulda 400-1100°C temperatur intervalında birgə əritməklə aparılmışdır. Sintez zamanı aşağıdakı təmizlikli elementlər götürülmüşdür: Mn-99.98 markalı manqan, B-5 markalı arsen, B-5 markalı selen. Daha sonra sistemin ərintiləri Mn və AsSe komponentlərinin stexiometrik tərkibdə qarışığı kvars ampula doldurulmuş və içərisi 0.1333 Pa təzyiqinə qədər havasızlaşdırılaraq ağzı bağlanmışdır. Sonra ampul sobaya yerləşdirilərək temperatur 500°C -ə qaldırılmışdır. Sistemin 50-100 at. % Mn qatılıq intervalında olan ərintilərinin sintezi 500- 1100°C temperatur intervalında aparılmışdır.

AsSe-Mn sisteminin ərintiləri homogenləşdirilmək üçün 350°C temperaturda 300

saat saxlandıqdan sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, həmçinin sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analiz (DTA) alçaqtezlikli Kurnakov pirometrində aparılmışdır. Ərintilərin qızma sürəti 10°C/dəq olmuşdur. Termocüt olaraq xromel-alümel götürülmüşdür. Etalon kimi Al₂O₃ -dən istifadə edilmişdir.

Ərintilərin rentgenfaza analizi DRON-3 markalı rentgen difraktometrində həyata keçirilmişdir. Şüalandırıcı olaraq CuK_α-elektrodundan istifadə olunmuşdur.

Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Ölçmələr zamanı mikrobərkliyin çəkiddən asılılığı öyrənilmişdir.

Mikroquruluş analizi MİM-8 markalı mikroskopda aparılmışdır. Ərintilərin sıxlığı

piknometrik üsulla təyin edilmiş və doldurucu maye kimi toluoldan istifadə olunmuşdur.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

AsSe-Mn sisteminin ərintiləri sintezdən sonra kompakt kütlə halında alınmış qara rəngli nümunələrdir. AsSe-lə zəngin olan nümunələr adi soyudulma zamanı şüşə və şüşə-kristal qarışığı şəklində alınır. AsSe əsasında şüşə sahəsinin dəyişməsinə müəyyən etmək üçün nümunələrin yavaş və sürətli soyudulması aparılmışdır.

Sistemin ərintilərinin havaya, suya və turşulara qarşı münasibəti öyrənilmişdir. Məlum olunmuşdur ki, AsSe-Mn sisteminin ərintiləri havaya, suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır. AsSe-lə zəngin olan ərintilər (0-60 at.% Mn) eyni zamanda mineral turşularda da çətin həll olurlar, onlar qüvvətli qələvilərdə (NaOH, KOH) yaxşı həll olur. Mn elementinin və onunla zəngin olan ərintilər açıq havada tədricən oksidləşir. Onlar qatı HNO₃ turşuda sürətlə həll olurlar. Sistemin ərintiləri şüşə halında olduqları üçün onların fiziki-kimyəvi analizləri həm kristallaşdırılmazdan əvvəl və həm də kristallaşdırıldıqdan sonra aparılmışdır.

Şüşəvari ərintiləri kristallaşdırılmaq üçün kristallaşma temperaturunda 200°C-də 750 saat müddətində termiki emal edilmişdir. Sistemin ərintilərinin termiki emaldan əvvəl diferensial-termiki analizinin nəticələri göstərir ki, ərintilərin termoqramlarında yumşalma temperaturu müşahidə edilir. Termoqramlarda alınmış termiki effektlər dənə deyildir. Termiki emaldan sonra ərintilərin termoqramlarında olan yumşalma temperaturu yox olur və onların yerində iki – üç endotermik effektlər müşahidə edilir ki,

onlardan biri solidusa, digərləri isə likvidusa aiddir.

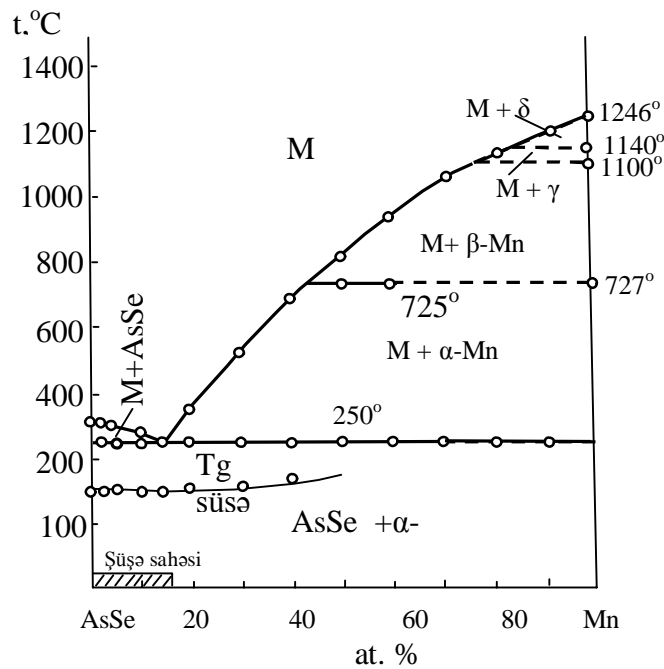
Sistemin ərintilərinin termiki emaldan əvvəl mikroquruluşunda tutqun birfazlı sahələr müşahidə edilir. Bu zaman bərk məhlul sahələrini müşahidə etmək mümkün olmur. Sahələri daha yaxşı aydınlaşdırmaq üçün ərintilərin kristallaşdırılması vacibdir. Nəticədə məlum olmuşdur ki, sistemin bütün ərintiləri ikifazalıdır. AsSe-Mn sistemində Mn elementinin As elementini əvəz etməsi aktivlik nöqtəyi-nəzərdən çətindir. Ona görə də ikifazlı ərintilərinin alınma ehtimalı daha çoxdur. AsSe-Mn sisteminin ərintilərinin mikrobərləkləri hesablanmışdır. Məlum olmuşdur ki, sistemdə mikrobərləyin iki növ qiyməti mövcuddur. Mikrobərləyin (1060-1150) MPa qiyməti şüşə halında olan AsSe – nin mikrobərləyinə, (10800-11000) qiyməti isə Mn elementinin mikrobərləyinə uyğundur. Kristallaşdırıldıqdan sonra şüşəvari ərintilərinin mikrobərləkləri kristal halında olan ərintilərə nisbətən kiçik olur. Termiki emaldan sonra şüşəvari ərintilərin mikrobərləkləri (780-850) MPa qiymətini almışdır.

Diferensial-termiki və mikroquruluş analizlərinin nəticələrini təsdiq etmək üçün ərintilərin rentgenfaza analizi aparılmışdır. Kristallaşdırılmazdan əvvəl ərintilərin difraktoqramlarında intensiv difraksiya maksimumları alınmamışdır. Termiki emaldan sonra həmin ərintilərin difraktoqramlarında nəzərə çarpacaq dərəcədə intensiv difraksiya maksimumları müşahidə edilir.

AsSe-Mn sisteminin ərintilərinin tərkibi, DTA , sıxlıqlarının və mikrobərləklərinin ölçmələrinin nəticələri

Tərkib, mól %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların mikrobərləkləri, MPa	
AsSe	Mn			I (AsSe)	II (Mn)
				P=0.15 H	P=0.20 H
100	0.0	160,315	5.30	1060	–
95	5.0	160,250,310	5.40	1100	–
90	10	160,250,270	5.52	1150	–
85	15	170,250	5.60	1150	–

80	20	170,250, 350	5.70	1150	–
70	30	170,250,520	5.89	–	–
60	40	170,250,680	6.10	–	10800
50	50	250,725,820	6.28	–	10900
40	60	250,725.,930	6.52	–	10900
30	30	250,1050	6.74	–	11000
20	80	250,1130	6.92	–	11000
10	90	250,1200	7.16	–	11000
0,0	100	727, 1100,1140,1246	7.4	–	11000



AsSe – Mn sisteminin hal diaqramı.

Beləliklə, diferensial-termiki və mikroquruluş analizlərinin nəticələrini rentgenfaza analizi tamamilə təsdiq edir. Sistemdə yavaş soyudulma şəraitində 10 qatılıq intervalında olan ərintilər şüşə halında alınır. Buzlu suda birbaşa soyudulma zamanı isə şüşə sahəsi 15 at. % Mn təşkil edir. Sistemdə şüşə-kristal sahəsi isə 15- 50 at. % Mn qatılıq intervalında müşahidə edilir.

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən AsSe–Mn sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şəkil).

Sistemin hal diaqramı kvazibinar olub, sadə evtektik tiplidir. Sistemdə Mn və AsSe birləşməsinin birgə kristallaşması ikili evtektikada başa çatır, tərkibi 15 at. % Mn, əriməsi isə 250°C-dir.

Sistemin likvidusu AsSe və Mn –nın ilkin kristallaşma əyriləri ilə həddəndir. AsSe birləşməsinin mayedən ilkin kristallaşması 15 at.% Mn sahədə baş verir. Mn–nın ilkin kristallaşması isə 15-100 at. % Mn intervalında baş verir. Sistemdə Mn-elementinin ədəbiyyatda göstərilmiş faza keçidləri fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tam müəyyən edilmədiyi üçün onların sahələri qırıq xətlərlə göstərilmişdir.

Sistemin solidus xətti ilə likvidus əyrisi arasında (M +AsSe) və (M+ α- Mn)-dan ibarət ikifazlı sahələr mövcuddur. Solidus xəttindən aşağıda isə (AsSe +Mn)-dan ibarət ikifazlı ərintilər kristallaşır.

ƏDƏBİYYAT

1. Коломиец Б.Т., Любин В.Н. // Докл.АН СССР. 1959.т.129. № 3.С.789-792.
2. Goto N., Ashikawa M. // Non –Cryst. Sol. 1970.v.4.№ 1.Р.378-380.
3. Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т. // Изв. АН СССР.Сер.физич.1956.т.20.№ 12. С.1496-1499.
4. Renault S., Jansen R., Gans F. // C.R. Acad.Sci.Ser.B .1970.v.270. .№ 24. Р.1569-1572.
5. Дембовский С.А., Лужная Н.П. // Журн.неорган. химии. 1964.т.9. № 3. с.660-664.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник, в.3-х т. Т.2. Под . Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1997. 1024 с.

**ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ
В СИСТЕМЕ AsSe–Mn**

И.И.Алиев, Т.М.Ильяслы, Ш.А.Гасангулиева, Ф.Г.Алиев

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, а также определением плотности и измерением микротвердости) исследован характер химического взаимодействия в системе AsSe–Mn и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что разрез AsSe–Mn является квазибинарным сечением тройной системы As-Mn-Se. В результате взаимодействия AsSe и Mn в системе образуется эвтектика, состав которой отвечает 15 at.% Mn и $T_{пл.}=250^{\circ}\text{C}$. При медленном охлаждении область стеклообразования на основе AsSe доходит до 10 at. % Mn.

Ключевые слова: система AsSe–Mn, диаграмма состояния, эвтектика, солидус

NATURE OF INTERACTION AND GLASS FORMATION IN THE AsSe- Mn SYSTEM

I.I.Aliyev, T.M.Ilyasly, Sh.A.Hasanquliyeva , F.H.Aliyev

Phase diagram AsSe-Mn of the system has been studied using differential-thermal analysis, X-ray diffraction, micro structural analysis, micro hardness and density measurements. It was established that AsSe - Mn is a quasi-binary section of the ternary system As-Mn-Se. An eutectic is as a result of interaction of AsSe and Mn within the system whose compound corresponds to 15 at.% Mn and melts at 250°C . In terms of slow cooling, an area of glass formation on the basis of AsSe reaches 10 at. % Mn.

Key words: AsSe-Mn system, phase diagram, eutectic, solidus