فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۹، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۳۹۹

تعیین انرژی فعالسازی بلورینگی بر مبنای فرمول‌بندی‌های اوزاوا و کیسینجر و پایداری گرمایی شیشه‌های V_2O_5-NiO- TeO_2 توسط گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

داریوش سوری*

استاد فیزیک ماده چگال، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر

* d.souri@gmail.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳ شهریور ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۲ بهمن ۱۳۹۸

کلید واژه:

مواد آمورف؛ روش اوزاوا؛ روش کیسینجر؛ انرژی فعالسازی بلورینگی؛ گرماسنجی روبشی تفاضلی.

چکیده:

در کار پژوهشی حاضر، ترکیبات توده‌ای آمورف $(60-x)V_2O_5$-$xNiO$-$40TeO_2$ با درصدهای مولی مختلف $0\leq x\leq 20$، با روش معروف فرونشانی سریع مذاب ساخته شدند. نمودارهای گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برای این نمونه‌ها در نرخ‌های گرمایش مختلف مورد استفاده قرار گرفت تا بینش عمیق‌تری در مورد پایداری گرمایی، تمایل به شیشه‌ای شدن و سایر ویژگی‌های کالریمتری آنها حاصل شود. دماهای مشخصه‌ی گذار شیشه‌ای (T_g)، دمای شروع بلورینگی (T_x) و دمای بلورینگی (T_{cr}) در نرخ‌های گرمایش مختلف تعیین شده‌اند، تا با استفاده از آنها انرژی فعالسازی بلورینگی (E_c) نمونه‌ها با استفاده از مدل‌های اوزاوا و کیسینجر محاسبه شود. به‌طورکلی، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که شیشه‌ی با $x=10$ دارای بالاترین پایداری گرمایی و تمایل به شیشه‌ای شدن و در نتیجه دارای مقاومت بسیار خوب در مقابل تنش‌های گرمایی است؛ در نمونه‌های مورد بررسی، روند کاهشی برای انرژی فعالسازی بلورینگی با افزایش درصد مولی اکسید نیکل مشاهده می‌شود، که می‌توان آنرا ناشی از افزایش تراکم اکسیژن‌های غیر پیوندی دانست.

۱- مقدمه

تلاش برای دستیابی به نمونه‌های با پایداری محیطی مناسب، سرعت عملکردی بالا و قیمت ارزانتر جهت استفاده در ادوات اپتیکی نظیر فیبرهای نوری، به کارهای گسترده‌ای در این خصوص منجر شده است، که می‌توان به گرماسنجی و بررسی خواص گرمایی و پایداری گرمایی در شیشه‌های وانادیم-تلوریمی [۲و۱]، شیشه‌های لیتیمی [۴و۳] و شیشه‌های تلوریمی به‌عنوان مواد هوشمند در کاربرهای نوری [۵] اشاره کرد. در دهه اخیر، شیشه‌های تلوریمی به دلیل دارا بودن خواصی مانند دمای ذوب پایین، غیر نمگیری[1]، گذار فروسرخ خوب، ویژگی‌های الکتریکی و

[1] No hygroscopy

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-26]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.2.1.1]

اپتیکی مناسب و ساختاری مقاوم در برابر شوک‌های گرمایی توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند؛ تغییر در درصد مولی مولفه‌های تشکیل دهنده این شیشه‌ها می‌تواند در دستیابی به ترکیبات مناسب با خواص مطلوب و توانایی تحمل شوک‌های گرمایی بالا برای کاربردهای فناوری مورد استفاده قرار گیرد [۱۰-۵]. به طور کلی، گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و گرماسنجی تفاضلی(DTA) روش‌های مناسبی برای بررسی رفتار شیشه‌ها در دماهای مختلف با نرخ‌های گرمایش متنوع می‌باشند. می‌توان گفت دمای گذار شیشه‌ای (T_g)، دمای شروع بلورینگی (T_x) و دمای تبلور (T_{cr}) با اندازه‌گیری‌های DSC وDTA تعیین می‌شوند [۷و۶]، که از این اندازه‌گیری‌ها برای محاسبه‌ی انرژی فعالسازی بلورینگی در روش‌های اوزاوا و کسینجر استفاده شده است [۷]. درکار حاضر، شیشه‌های V_2O_5-NiO-TeO_2 برای محاسبه‌ی انرژی فعالسازی بلورینگی و دستیابی به شیشه‌ای با پایداری گرمایی بالا و مناسب برای کاربردهای عملی، نظیر استفاده در فیبرهای نوری مطالعه شده‌اند.

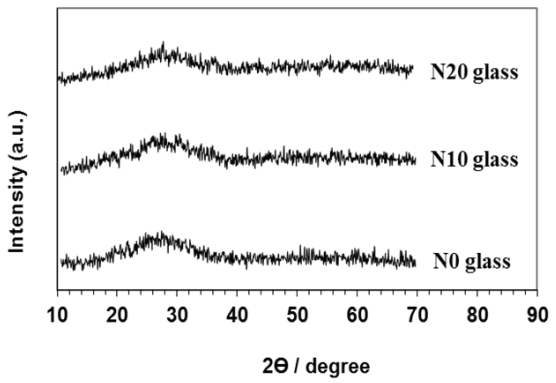
۲- فعالیت‌های تجربی

شیشه های جزئی $(60-x)V_2O_5$-xNiO-$40TeO_2$ (که از این به بعد به اختصار N_x نامیده می‌شوند و x درصد مولی مولفه NiO با مقادیر x=0,10,20 mol% می‌باشد) به‌روش فرونشانی مذاب تهیه شده‌اند، و نقطه‌ی ذوب نمونه‌ها، با توجه به مشاهدات زمان ساخت نمونه‌ها در کوره الکتریکی، در گستره ۷۲۰ تا ۹۸۰ درجه سلسیوس است. جزئیات روش تهیه و مشخصه‌یابی نمونه‌ها از جمله پراش پرتو ایکس در مراجع شماره ۹ و ۱۰ آمده است؛ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها توسط دستگاه XRD (Bruker diffractometer, AXS D8,Cu-Kα,Germany) در دمای اتاق بدست آمده‌اند. بررسی گرمایی این نمونه توسط سامانه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC: Pyris1, USA) تحت گاز N_2 با فلوی ثابت 20 cm^3/min در نرخ‌های گرمایش φ,=3,6,9,10,12 K/min انجام شده است. با توجه به هدف از انجام آزمون گرماسنجی مبنی بر یافتن دماهای مشخصه‌ی بلورینگی، دمای شروع بلورینگی و دمای گذار شیشه‌ای نمونه‌ها و ظهور این دماها در پایین‌تر از ۵۰۰ درجه سلسیوس، آزمون از دمای اتاق تا دمای مذکور انجام شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- الگوی پراش پرتو X

الگوهای XRD پودر نمونه‌های بالک Nx در مرجع شماره ۹ آمده است (شکل ۱). عدم وجود پیک‌های براگ در این الگوها، موید ماهیت غیر بلوری و ساختار شیشه‌ای نمونه‌های مورد بررسی است [۹].



شکل ۱- الگوی پراش پودری پرتو ایکس نمونه‌های Nx[۹].

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-26]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.2.1.1]

۳-۲- تحلیل گرماسنجی روبشی تفاضلی و پایداری گرمایی شیشه‌ها

شکل (۲) منحنی DSC نمونه‌های Nx را در نرخ گرمایش ۳K/min نشان می‌دهد. منحنی‌های DSC مذکور، یک ناحیه گرماگیر گذار شیشه‌ای را نشان می‌دهند که معمولاً میانه‌ی ناحیه‌ی گرماگیر به‌عنوان دمای گذار شیشه‌ای (T_g) لحاظ می‌گردد. همچنین نقطه شروع اولین و بلندترین قله گرمازا در منحنی‌های DSC را دمای شروع بلورینگی (T_x) در نظر می‌گیریم. این منحنی‌ها دارای یک پیک گرمازای مربوط به دمای بلورینگی T_{cr} بعد از T_x هستند. دماهای مشخصه Tg، T_x و T_{cr} به‌صورت نوعی در شکل a-۲ نشان داده شده‌اند. به بیان دیگر ظهور پیک گرمازایی مربوط به بلورینگی پس از دمای گذار شیشه‌ای، نشان دهنده‌ی طبیعت شیشه‌ای این نمونه‌ها در دماهای زیر دمای گذار شیشه‌ای است [۱۰].

مدل‌های گرماسنجی اوزاوا [۱۱] و کیسینجر [۱۲] رابطه‌هایی برای محاسبه انرژی فعالسازی بلورینگی ارائه می‌دهند. شکل (۳) نمودارهای $\ln(T^2_{cr}/\varphi)$ بر حسب $1000/T_{cr}$ را جهت ارزیابی مدل کیسینجر مبتنی بر رابطه (۱) نشان می‌دهد [۱۲].

$$\ln\frac{T_{cr}^2}{\varphi} = \frac{E_c}{R_g T_{cr}} + \text{const} \qquad (۱$$

که در آن R_g و E_c به ترتیب ثابت جهانی گازها و انرژی فعالسازی بلورینگی هستند. همچنین در مدل اوزاوا [۱۱] بر اساس معادله (۲) از رسم نمودار $\ln(\varphi)$ برحسب $1/Tx$، و محاسبه شیب آن می‌توان انرژی فعالسازی بلورینگی را برای نمونه‌های مختلف محاسبه کرد. برای راحت بودن محاسبات می‌توان از $1000/T_x$ به جای $1/T_x$ استفاده کرد.

$$\frac{d\ln(\varphi)}{d\left(\frac{1}{T_x}\right)} = -\frac{E_c}{R_g} \qquad (۲$$

نمودارهای مذکور برای شیشه‌های مورد مطالعه در شکل (۴) رسم شده‌اند که پس از محاسبه‌ی شیب نمودارهای خطی و ضرب آنها در ثابت جهانی گازها (R_g)، انرژی فعالسازی بلورینگی نمونه‌ها محاسبه می‌گردد. لازم به ذکر است که مدل اوزاوا برای دمای بلورینگی [۱۱] معرفی شده است که قابل اعمال به دمای شروع بلورینگی و حتی دمای گذار شیشه‌ای (مدبل موینیهان) نیز می‌باشد [۱۳].

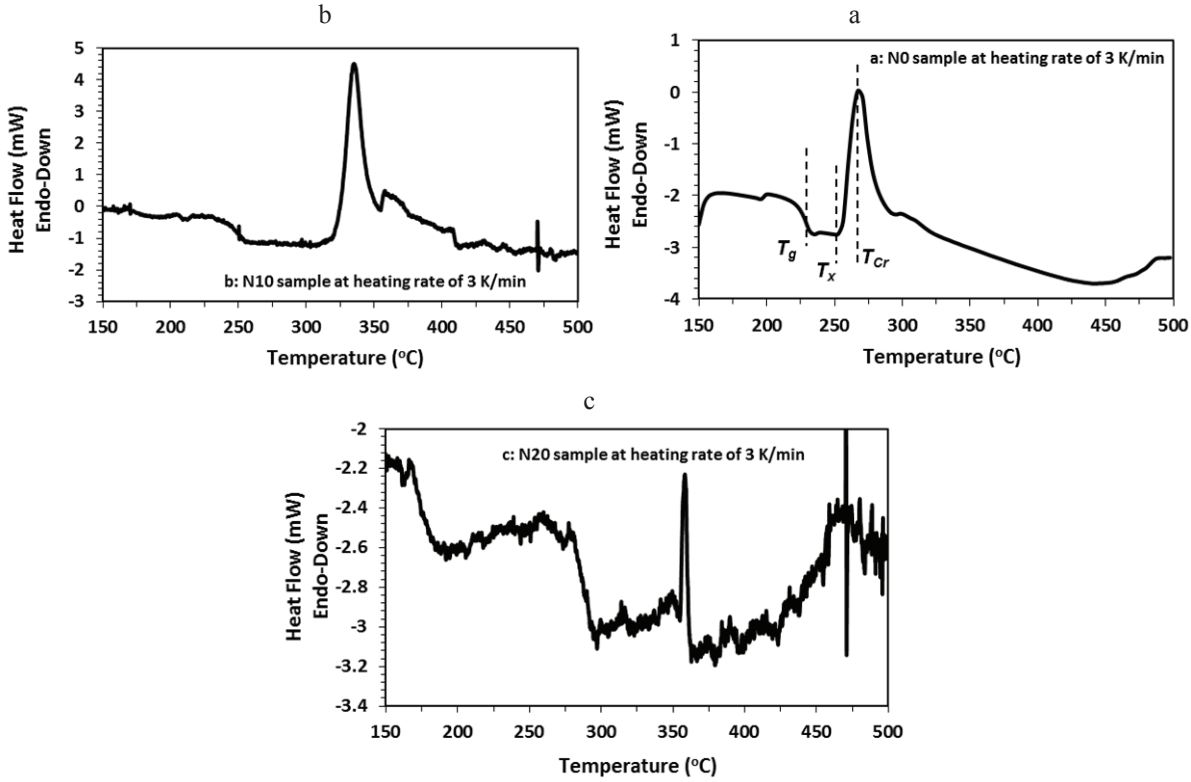
آنچنان که ذکر شده است، در مدل‌های کیسینجر و اوزاوا به ترتیب مبتنی بر روابط (۱) و (۲) می‌توان انرژی فعالسازی بلورینگی را محاسبه کرد. با توجه به شیب نمودارهای کسینجر و اوزاوا در شکل‌های (۳) و (۴) و ضرب آنها در مقدار ثابت گازها (R_g)، انرژی فعالسازی نمونه‌ها محاسبه شده و در جدول (۱) آمده است. شایان ذکر است که مدل اصلاح شده‌ی کیسینجر [۱۶-۱۴] برای همین نمونه‌ها در کار قبلی مولف [۱۱] جهت یافتن شاخص آورامی و بعد رشد بلورک‌ها در ماتریس آمورف نمونه‌ها بکار گرفته شده است و در آن نمودارهای $\ln(T^2_{cr}/\varphi^n)$ بر حسب $1000/T_{cr}$ رسم شده‌اند، نتایج کار مذکور حاکی از شاخص آورامی (n) در گستره‌ی ۰/۸۳ تا ۱/۲۳ (و بعبارت بهتر حول مقدار ۱) می‌باشند. این موضوع، علیرغم تغییر پیوسته‌ی تعداد جوانه‌های بلوری با نرخ گرمایش در طول آزمایش DSC، استفاده از مدل کیسینجر را در نمونه‌های حاضر مجاز می‌نماید.

همچنین انرژی فعالسازی نمونه‌ها برحسب تراکم NiO در شکل (۵) رسم شده است. در کار حاضر، به طور کلی ضریب

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-26]

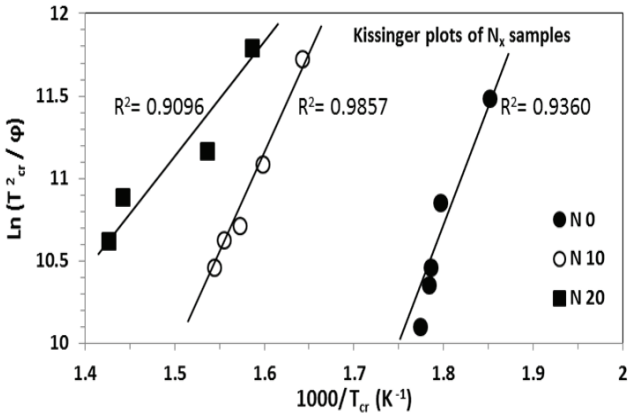
[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.2.1.1]

همبستگی خطی نمودارها (R^2) (آنچنان‌که روی نمودارها آمده است) برای مدل کیسینجر، در نمونه‌های متناظر، به یک نزدیکتر است و این نشان می‌دهد که برای مطالعه این نمونه‌ها مدل کیسینجر مناسب‌تر است.



شکل ۲- ترموگراف‌های DSC برای نمونه‌های Nx در نرخ گرمایش ۳K/min؛

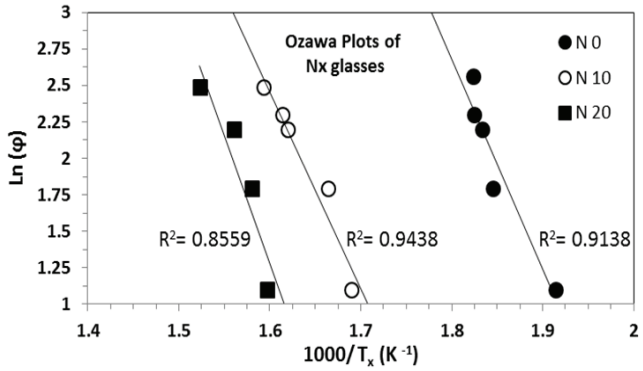
a: نمونه‌ی N0، b: نمونه‌ی N10، c: نمونه‌ی N20.



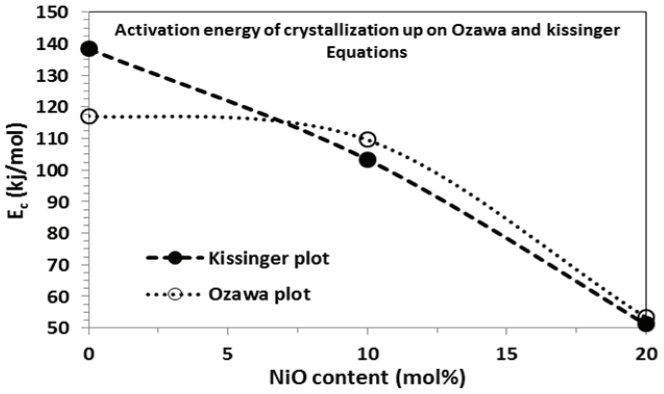
شکل ۳- نمودارهای مبتنی بر فرمول‌بندی کیسینجر برای نمونه‌های Nx.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-26]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.2.1.1]



شکل ۴- نمودارهای مبتنی بر فرمول‌بندی اوزاوا برای نمونه‌های Nx.



شکل ۵- نمودار وابستگی انرژی فعالسازی بلورینگی محاسبه شده در روش‌های اوزاوا و کسینجر به میزان مؤلفه‌ی NiO **در شیشه‌های** Nx.

با وجود تفاوت در مقدار انرژی فعالسازی در هر دو مدل، روند تغیرات این انرژی در هر دو مدل تقریباً مشابه است (شکل ۵ را ببینید). اختلاف در مقدار E_c ممکن است ناشی از اختلاف در تعیین مقدار دقیق دماهای مشخصه T_x و T_{cr} باشد. به طور کلی هر دو روش از نظر فیزیکی معادل هستند و اعتبار خوبی برای مطالعه مراحل تبلور دارند. در نمونه‌های مورد بررسی، در شکل (۵)، روند کاهشی برای انرژی فعالسازی بلورینگی با افزایش درصد مولی اکسید نیکل مشاهده می‌شود، که می‌توان آنرا ناشی از افزایش تراکم اکسیژن‌های غیر پیوندی دانست [۱۷]. از یک طرف، ظاهرا ین موضوع به معنی افزایش تردی شیشه‌هاست اما پایداری گرمایی و ساختاری آنها را باید با معیار دقیق‌تری بنام پایداری گرمایی $\Delta T=T_{cr}-T_g$ ارزیابی نمود که نتایج آن بصورت متوسط در نرخ‌های مختلف در جدول (۱) و شکل ۶ آمده است و نشان می‌دهد که نمونه N10 دارای پایداری گرمایی بیشتری است؛ باید توجه داشت که یکی از مهمترین ویژگی‌های یک شیشه در کاربردهای نوری و انتقال سیگنال پایداری گرمایی بالا است تا تغییر ساختار شیشه به آسانی صورت نگیرد و پراکندگی سیگنال به حداقل برسد؛ لذا، معیار انتخاب نمونه‌ی بهینه در کار حاضر پایداری گرمایی نمونه‌ها می‌باشد. بنابراین، استفاده شیشه‌ها در ادوات

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-26]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.2.1.1]

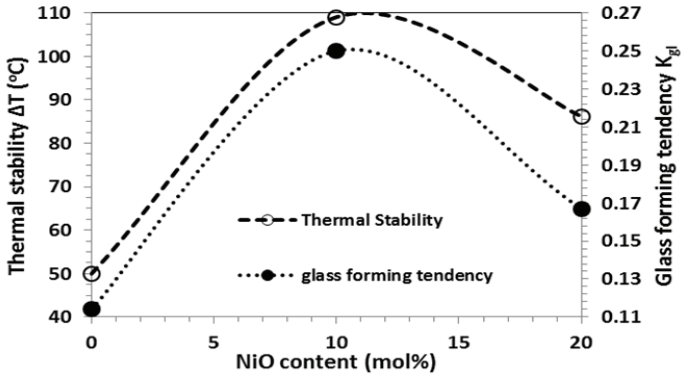
اپتیکی از قبیل فیبرهای نوری مستلزم پایداری گرمایی بالاو گاف نواری (E_g) کوچک (پذیرفتاری اپتیکی x^3 بالا) می‌باشد[۷]. با توجه به داده‌های پایداری گرمایی (جدول ۱) و گاف نوری این نمونه‌ها [۹]، نمونه N10 گزینه مناسب‌تری جهت استفاده‌های اپتیکی است. فاکتور مهم دیگری که در ارزیابی پایداری نمونه‌ها موثر است، فاکتور تمایل به شیشه‌ای شدن ($K_{gl}=(T_{cr}-T_g)/(T_m-T_{cr})$ (عدم تمایل به بلوره شدن) است و معرف تحمل نمونه در برابر تغییر ساختار در مواجهه با تنش‌های گرمایی است[۷]. نتایج این پارامتر در جدول ۱ و شکل ۶ قابل مشاهده است و در مطابقت کامل با نتایج پایداری گرمایی دارد. شایان توجه است که شیشه‌ها در دو گروه ترد و سخت قابل طبقه‌بندی هستند و شیشه‌های ترد در ناحیه‌ی گذار شیشه‌ای با نسبت E_c/T_g بزرگتر معرفی می‌گردند [۱۸]. بنابراین، علیرغم بالاتر بودن انرژی فعالسازی نمونه‌ی N0 نسبت به سایر نمونه‌ها، نسبت مذکور برای نمونه‌های N0، N10 و N20 در یک نرخ گرمایش انتخابی مانند ۳K/min بترتیب برابر ۰/۶۲kj/mol.K، ۰/۴۲ و ۰/۱۸ می‌باشد. این نتیجه به انضمام مقادیر پایداری گرمایی نمونه‌ها، همچنان نمونه‌ی N10 را بعنوان نمونه‌ی بهینه معرفی می‌نمایند. باید توجه داشت که اگر بتوان ویسکوزیته مذاب نمونه‌ها را در دماهای مختلف T در ناحیه‌ی گذار شیشه‌ای بدست آورد و منحنی Log(Viscosity)-(T_g/T) رسم گردد، نمونه‌های با تردی کمتر دارای روند خطی (شیب ثابت) در این نمودار می‌باشند و یا به عبارت بهتر، نسبت تغییر انرژی فغالسازی به دمای گذار شیشه‌ای آنها در دماهای مختلف ثابت می‌باشد [۱۸].

جدول ۱- مقادیر دمای ذوب (Tm)، دمای گذار شیشه‌ای (T_g)، دمای بلورینگی (T_{cr})، دمای شروع تبلور (T_x)، متوسط پایداری گرمایی در نرخ‌های گرمایش مختلف ($\Delta T=T_{cr}-T_g$)، متوسط تمایل به شیشه‌ای شدن(K_{gl})، انرژی فعالسازی به روش اوزاوا ($E_{c\text{-}Ozawa}$) و انرژی فعالسازی به روش کسینجر ($E_{c\text{-}Kissinger}$) در نمونه‌های Nx.

sample	Φ (K/min)	T_g(°C) [10]	T_{cr}(°C) [10]	T_X(°C)	T_m(°C)	T= T_{cr}-T_g Δ(°C)	K_{gl}= (T_{cr}-T_g)/ (T_m-T_{cr})	$\Delta E_{c\text{-}kissinger}$ (kj/mol)	$\Delta E_{c\text{-}ozawar}$ (kj/mol)	E_g(eV) [9]
	3	227.70	267.15	249.261						
	6	232.68	283.20	268.755						
N0	9	234.40	286.80	272.302	720	49.95	0.114	141.40	119.71	2.02
	10	234.80	287.50	275.036						
	12	235.96	290.64	275.131						
	3	246.30	335.80	318.625						
	6	251.50	352.70	327.625						
N10	9	255.80	362.80	344.275	800	109.05	0.250	103.34	109.58	1.83
	10	258.08	392.90	346.672						
	12	261.90	374.60	354.575						
	3	287.80	357.30	354						
	6	287.00	377.90	355						
N20	9	291.70	342.60	416.925	890	86.20	0.167	51.14	53.33	1.75
	12	294.40	427.90	398						

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-26]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.2.1.1]



شکل ۶- نمودار وابستگی پایداری گرمایی و تمایل به شیشه‌ای شدن میزان مؤلفه‌ی NiO در شیشه‌های Nx.

۴- نتیجه‌گیری

- در میان شیشه‌های تلوریمی-وانادیمی حاوی اکسید نیکل که به روش سرمایش سریع مذاب ساخته شده‌اند، شیشه‌ی N10 با ۱۰٪ اکسید نیکل دارای بیشترین پایداری گرمایی و تمایل به شیشه‌ای شدن است که آن را در مقابل شوک‌های گرمایی مقاوم می‌سازد و گزینه‌ی خوبی برای ساخت فیبرهای نوری با ساختار مقاوم در کاربردهای فناورانه است.
- در نمونه‌های مورد بررسی، روند کاهشی برای انرژی فعالسازی بلورینگی با افزایش درصد مولی اکسید نیکل مشاهده می‌شود، که می‌توان آنرا ناشی از افزایش تراکم اکسیژن‌های غیر پیوندی دانست.
- نتایج به دست آمده برای انرژی فعالسازی بلورینگی نمونه‌ها نشان می‌دهد که روند تغییرات انرژی فعالسازی برای هر دو روش اوزاوا و کیسینجر مشابه است.

مراجع

[1] D.Souri." Fragility, DSC and elastic moduli studies on tellurite-vanadate glasses containing molubdenum", Measurment, Vol. 44, pp. 1904-1908, 2011.

[2] D.Souri, "Glass transition and fragility of telluro-vanadate glasses containing antimony oxide", Journal of Materials Science, Vol. 47, pp. 625-631, 2012.

[3] P. Simon, E. Jona, V. Pavlik, "Thermal properties of oxide glasses", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 94, Article no. 421, 2008.

[4] F. A. Santos, J. R. J. Delben, A. A. S. T. Delben, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, " Thermal stability and crystallization behavior of TiO_2 doped ZBLAN glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 357, pp. 2907-2910, 2011.

[5] R. El-Mallawany, "Some Physical Properties of Tellurite Glasses, Tellurite Glass Smart Materials", Springer, pp. 67–105, (ISBN: 978-3-319-76568-6; 978-331976567-6), 2018.

[6] B. Wunderlich, "Thermal Analysis", New York: Academic Press, pp. 137, 1990.

[7] D. Souri, "Crystallization kinetic of Sb–V_2O_5–TeO_2 glasses investigated by DSC and their elastic moduli and Poisson's ratio", Physica B: Condensed Matter, Vol. 456, pp. 185-190, 2015.

[8] D. Souri, "DSC and elastic moduli studies on tellurite-vanadate glasses containing antimony oxide", The European Physical Journal B, Vol. 84, pp.47-51, 2011.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-26]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.2.1.1]

Chemistry of Solids, Vol. 49, pp. 863-871, 1988).

[9] D. Souri, S. A. Salehizadeh, " Effect of NiO content on the Optical band gap, refractive index and density of TeO_2-V_2O_5-NiO glasses", Journal of Materials Science, Vol. 44, pp.5800-5805, 2009.

[10] S. A. Salehizadeh, D. Souri, "The glassy state of the amorphous V_2O_5-NiO-TeO_2 samples", Journal of Physics and Chemistry of solids, Vol. 72, pp.1381-1385, 2011.

[11] H. Yinnon, D. R. Uhlmann; Journal of Non-Crystalline Solids 54 (1983) 253.

[12] H. E. Kissinger, "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis", Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 57, pp.217-221, 1956.

[13] C. T. Moynihan, "Correlation between the width of the glass transition region and the temperature dependence of the viscosity of high-T_g glasses", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 76, pp.1081-1087, 1993.

[14] K. Matusita, S. Sakka,"Kinetic study on non-isothermal crystallization of glass by thermal analysis", Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., Vol. 59, pp.159-171, 1981.

[15] K. Matusita, S. Sakka,"Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinjer plot", Journal of Non-Crystalline Solids, Vols. 38 & 39, pp. 741-746, 1980.

[16] S. Grujic, N. Blagojevic, M. Tosic, V. Zivanovic, J. Nikolic, "Crystallization kinetics of $K_2O{\cdot}TiO_2{\cdot}3GeO_2$ glass studied by DTA", Science of Sintering, Vol. 40, pp. 333-338, 2008).

[17] D. Souri, "The study of crystallization kinetics and determination of Avrami index in TeO_2-V_2O_5-NiO amorphous samples by calorimetric analysis", Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering, Vol. 5, No. 3, pp. 73-82, 2016.

[18] C. Angell, "Perspective on the glass transition", Journal of Physics and

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-26]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.2.1.1]