

УДК 666.11.01

В.М. Егоров, ст. н. с. ФТИ РАН, Д.Д.Каров, ст. преп.,  
А.И.Привень, докторант ИХС РАН

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ЭНТАЛЬПИИ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ ПРИ ЭКВИМОЛЯРНОЙ ЗАМЕНЕ ЩЕЛОЧНЫХ ОКИСЛОВ

Несмотря на наличие многочисленных работ, посвященных изучению структурной релаксации в оксидных стеклах, проблема влияния их химического состава на кинетические параметры далека от своего решения. Ранее сообщалось [3] о результатах исследования влияния эквимолярной замены щелочных окислов на релаксацию объема в стеклах состава (мол.% по синтезу) 20  $\text{SiO}_2$ , 43.7  $\text{GeO}_2$ , 4.2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16  $\text{B}_2\text{O}_3$ , (15.4-x)  $\text{Li}_2\text{O}$ , x  $\text{Na}_2\text{O}$  (x = 0...15.4). В данной работе сообщается о результатах исследования релаксации энтальпии в стеклах этого же ряда. Исследования релаксации разных свойств *в одних и тех же стеклах* с систематически изменяющимся составом в известной литературе не описаны. Настоящая работа, возможно, является первым исследованием такого рода.

Измерения температурных зависимостей теплоёмкости модельных стекол проводились в ФТИ РАН на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-2 "Perkin-Elmer" в диапазоне температур 300-850 К с записью кривых ДСК в координатах «тепловая мощность  $dH/dt$  – температура  $T$ », где  $H$  – энтальпия и  $t$  – время. Ввиду постоянной скорости нагревания это измерение равносильно измерению температурной зависимости теплоёмкости  $c_p \cong dH/dt$ . Эталонном служило кварцевое стекло КВ. Шкала температур калибровалась по точкам плавления циклогексана, воды, индия, цинка и сульфата калия (280, 273, 430, 693 и 858 К соответственн), а шкала  $dH/dt$  – по теплоёмкости сапфира. Образцы имели форму дисков диаметром  $\sim 5$  и толщиной 0.5 мм (масса  $\cong 30$  мг).

В специальных опытах оценивалось, а затем исключалось влияние методического фактора – запаздывания из-за термического сопротивления.

Исходная тепловая обработка всех стекол (нормализация) была одинакова: нагрев и выдержка в калориметре при  $T > T_q$  (900 К) с последующим охлаждением до 300 К со скоростью 20 К/мин (закалка). Кроме того, был исследован ряд отожженных образцов. Все образцы исследованы в режиме нагревания со скоростью нагрева  $v = 20$  К/мин. Погрешность измерений не превышала 4%.

При анализе релаксационных свойств стекол широкое распространение получила феноменологическая модель Тула-Нарайанасвами (см.[1]). Параметры модели определяют обычно, добиваясь минимума среднеквадратичного отклонения экспериментальных и расчетных значений какого-либо релаксирующего свойства (например, энтальпии, объема (длины)) в средней части интервала стеклования.

Для проведения расчетов СР в данной работе был использован алгоритм ИХС [1]. В данном алгоритме параметрами являются постоянные в уравнении температурной зависимости вязкости ( $\eta(T)$ ) Фулчера-Таммана  $A$ ,  $B$  и  $T_0$ , структурный (равновесный) ( $\alpha_s$ ) и изоструктурный ( $\alpha_g$ ) температурные коэффициенты исследуемого свойства, а также три релаксационных постоянных  $K_s$ ,  $b$ , и  $\tau_0$ . Величина  $b$  - постоянная в выражении для функции релаксации  $M = \exp[-(t/\tau_K)^b]$ , характеризующая форму спектра времен СР,  $\tau_K$  - наиболее вероятное (кольраушевское) время релаксации. Величина  $K_s$  определяет отношение вязкости  $\eta$  к  $\tau_K$  при малых отклонениях от метастабильного равновесия,  $\tau_0$  - характеризует результат экстраполяции температурной зависимости времен СР в изоструктурных условиях, к значению обратной температуры  $1/T$  равно нулю.

Значения параметров определялись с помощью оптимизационной программы [2] из экспериментальных калориметрических кривых. Использовались данные по температурной зависимости вязкости для стекол исследуемого ряда, полученные в [5]. На рис. 1 приведены примеры сопоставления экспериментальных значений теплоемкости в интервале стеклования с результатами расчета по модели для нескольких стекол. Из рисунка видно, что расчет точно воспроизводит экспериментальные кривые. В [3] приведены аналогичные результаты для объема.

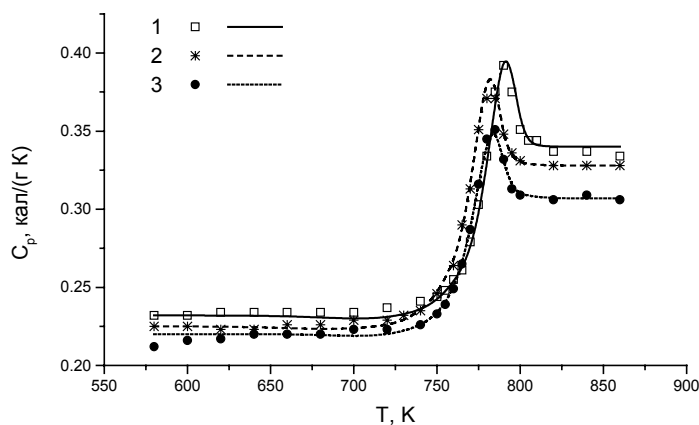


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) температурные зависимости теплоемкости стекол, определенные в режиме нагрева.  
Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  (мол.%): 1 – 0, 2 – 3.2, 3 – 8.2.

Полученные значения параметров, определяющих кинетику релаксации объема [3] и энтальпии исследованных стекол, близки. Значения параметров  $b$  и  $\lg \tau_0$ , найденные из экспериментальных данных по обоим свойствам, примерно одинаковы для всех исследованных стекол (диапазон их изменения составляет соответственно  $0.63 \pm 0.06$  и  $-18 \pm 5$ ). Средние значения параметра  $\lg K_s$ , представляющего собой отношение равновесной вязкости к кольраушевскому времени релаксации, для объема и энтальпии составляют соответственно  $\lg K_{sV} = 10.3 \pm 0.3$  и  $\lg K_{sH} = 9.9 \pm 0.25$ . Хотя для всех исследованных стекол  $\lg K_{sV} > \lg K_{sH}$ , их разность находится в пределах ошибок определения этих величин ( $\pm 0.3$  единицы  $\lg K_s$  при доверительной вероятности 0.95). В пределах этой ошибки значения  $\lg K_s$  для исследованных стекол можно считать одинаковыми для объема и энтальпии и не зависящими от состава. Слабая тенденция к возрастанию  $\lg K_s$  по мере увеличения содержания оксида натрия (рис. 2) при такой погрешности не является статистически значимой. Следует отметить, что постоянство параметров, контролирующих релаксацию энтальпии при эквимольной замене щелочных оксидов в стеклах более простого химического состава обнаружена в [4].

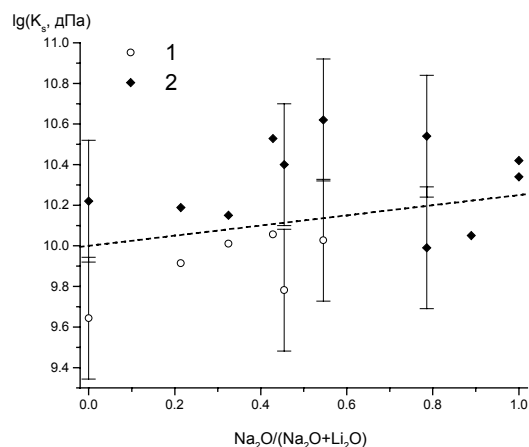


Рис. 2. Концентрационные зависимости  $\lg K_s$  для исследованных стекол. 1 –  $\lg K_{sH}$ , 2 –  $\lg K_{sV}$ . Штриховая линия соответствует уравнению  $y = 10.0 + 0.25x$ .

Таким образом, проведенное исследование показало, что для стекол исследованного ряда значения всех параметров, описывающих кинетику релаксации объема и энтальпии, практически не зависят от состава и примерно одинаковы для двух этих свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Мазурин О.В. Стеклование. - Л.: Наука, 1986. 160 с.
2. Привень А.И., Старцев Ю.К. Расчет констант релаксационной модели стеклования. // Физ. и хим. стекла. 1993. Т.19. № 2. С.316-328.
3. Халимовская-Чуркина С.А., Каров Д.Д., Привень А.И., Полищелочной эффект и структурная релаксация в модельном ряду стекол при эквимольном замещении ионов литий – натрий.// Матер. межвуз. научн. конф. XXVII Неделя науки СПбГТУ. Ч. V. С.14-16. СПб.: Изд. СПбГТУ. 1999.
4. Moynihan C.T. et. al. Heat capacity and structural relaxation of mixed-alkali glasses.- J.Amer.Ceram. Soc., 1976, vol. 59, № 3-4, P. 137-140.
5. Каров Д.Д. Моделирование термофизических характеристик градианов. - В кн. Разраб. элементов гибридных и интегральных схем опт. и СВЧ диапазонов. Тула, ТПИ, 1986, с. 102-110.