

## ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$

Шадрина Л.С., Бермешев Т.В., Петрук В.А.

научный руководитель проф., д-р хим. наук Жереб В.П.

научный консультант ассистент кафедры МиТОМ Бабицкий Н.А

*Институт цветных металлов и материаловедения*

*Сибирский федеральный университет*

Из современных представлений об аморфном состоянии известно, что для описания стекла необходимо ввести несколько независимых параметров порядка, связанных со структурой стекла, и влияющих на его физико-химические свойства (температуры стеклования  $T_g$  и размягчения  $T_m$ , изменение теплоемкости при переходе стекла в состояние переохлажденного расплава  $\Delta C_p$ , интервал  $(T_m - T_g)$ , мольный объем  $V$  и др). С релаксацией стекол связано изменение внутренних структурных параметров и, следовательно, определяя изменение параметров можно оценивать параметры релаксации (эффективную температуру,  $\xi$ ). Нонахождение необходимого для полного физико-химического описания стекла набора параметров остается спорным вопросом, связь этих внутренних структурных параметров с измеримыми характеристиками также не однозначна.

В данной работе описана зависимость температуры стеклования  $T_g$ , изменения теплоемкости  $\Delta C_p$ , разницы температур размягчения и стеклования  $T_m - T_g$  от температуры и времени отжига для стекла состава  $55\text{Bi}_2\text{O}_3 - 45\text{V}_2\text{O}_5$ .

Состав стекла определялся по навеске, оксид бора предварительно просушивался при  $1000 - 1100^\circ\text{C}$  в течении суток, затем добавлялось необходимое количество оксида висмута. Исходное стекло было получено сплавлением при температуре  $1000^\circ\text{C}$  оксидов висмута и бора (Ос.Ч.) и последующей закалкой раздавливанием между медными пластинами, потом стекло было измельчено до однородного порошка и направлено на исследование.

Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили с помощью прибора синхронного термического анализа Neitzsch STA 449C в атмосфере воздуха.

Температурный протокол эксперимента включал нагрев до температуры отжига со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ , изотермический отжиг заданное время, охлаждение до  $35^\circ\text{C}$  со скоростью  $20\text{ K}/\text{мин}$  и нагрев со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $500^\circ\text{C}$  (выше температуры кристаллизации стекла).

На рисунке 1 показано, что в зависимости от времени отжига при температуре ниже  $T_g$  происходит ряд изменений в виде термограммы. Наблюдается изменение вида эффекта стеклования в процессе релаксации – из простой «ступеньки» в эндотермический эффект. Аналогичные результаты можно получить меняя скорость охлаждения расплава.

На рисунках 2, 3, 4 представлены основные результаты. Температура стеклования, теплоемкость при стекловании, разность температур размягчения и стеклования по мере увеличения времени отжига изменяются сложным образом. Можно выделить основные тенденции:

- изменения  $T_g$ ,  $\Delta C_p$ ,  $T_m - T_g$  носят квазипериодический характер;
- в зависимости от температуры отжига меняются значения  $T_g$  и  $\Delta C_p$ , к которым релаксирует система, увеличение температуры отжига приводит к снижению этих значений;

- изменения носят обратимый характер, стекла, отожженные при высокой температуре, после низкотемпературного отжига увеличивают термическую устойчивость.

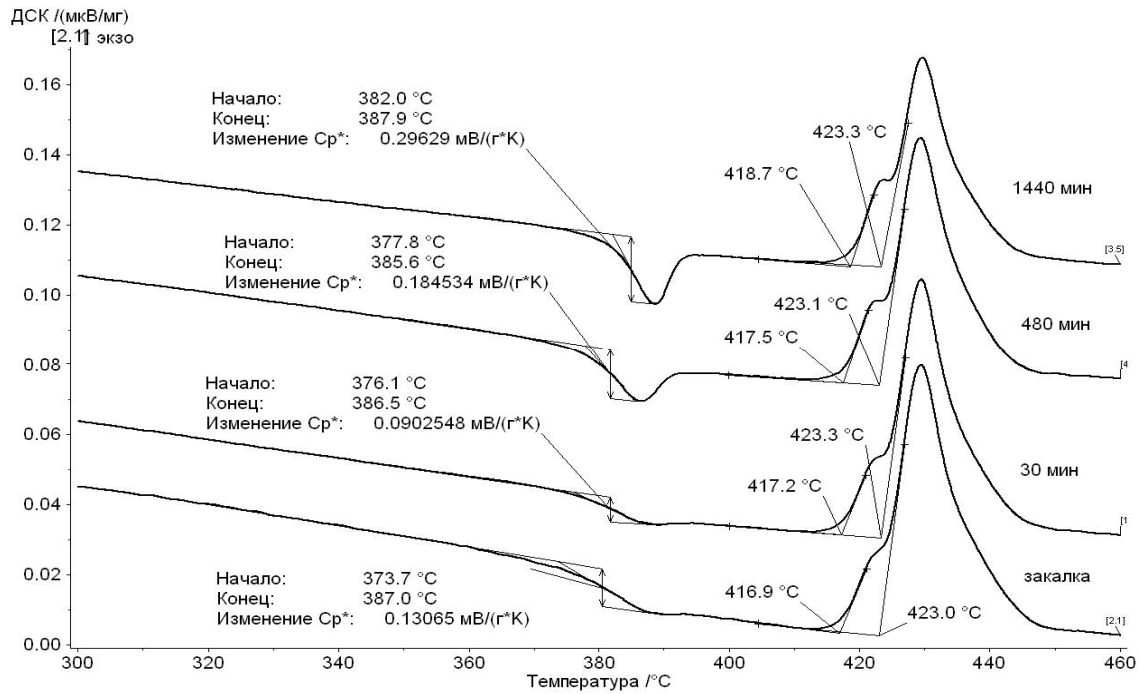


Рисунок 1 – Термограммы некоторого стекла состава  $55\text{Bi}_2\text{O}_3 - 45\text{B}_2\text{O}_3$ , отожженного при  $340\text{ }^\circ\text{C}$  в течении разного времени.

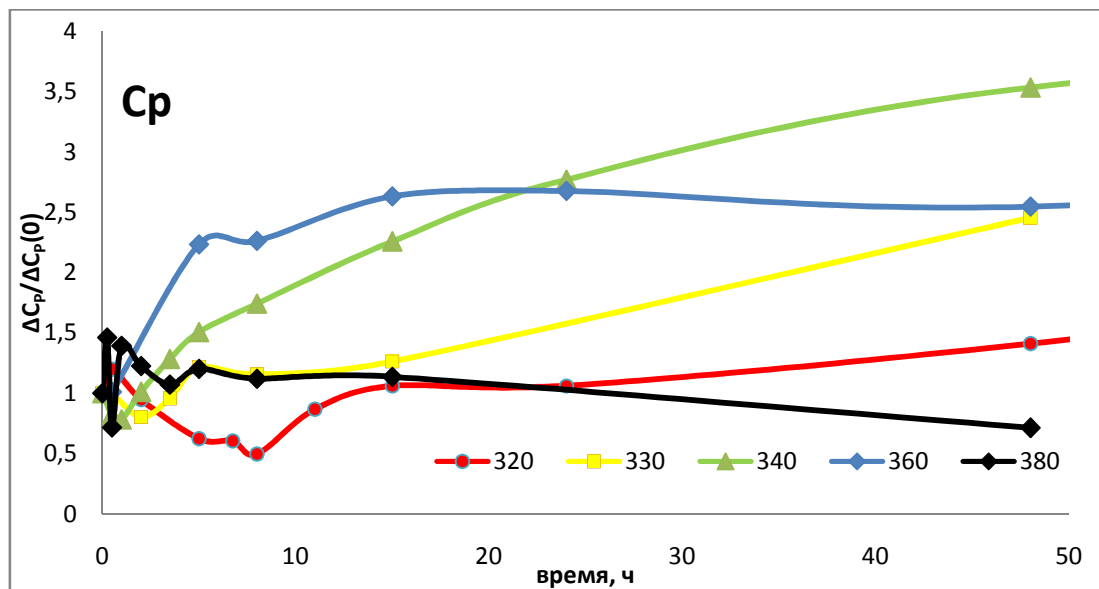


Рисунок 2 – Зависимость изменения теплоемкости  $\Delta C_p$  от температуры и времени отжига для стекла состава  $55\text{Bi}_2\text{O}_3 - 45\text{B}_2\text{O}_3$ , в легенде указана температура,  $^\circ\text{C}$ .

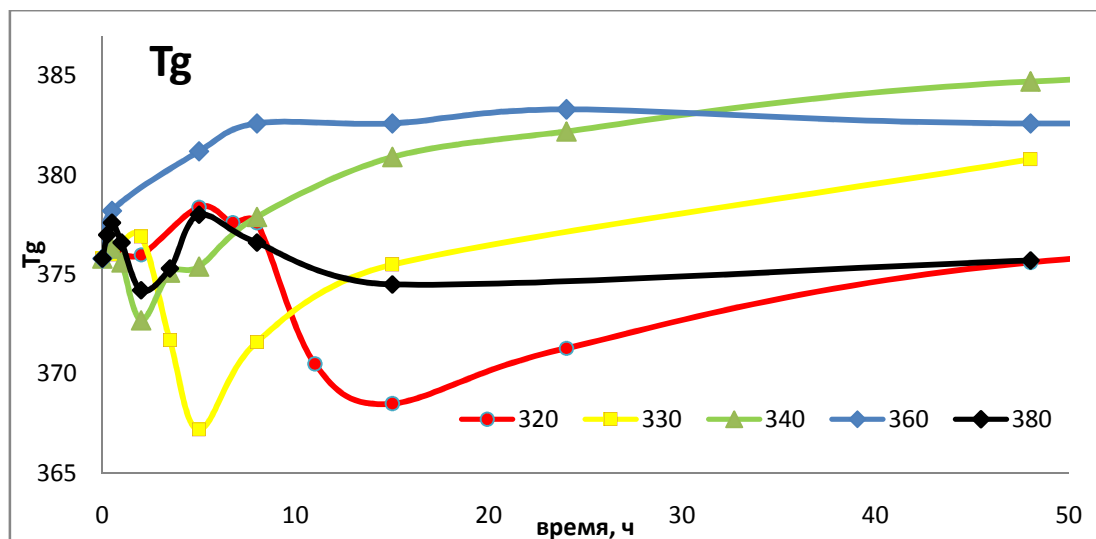


Рисунок 3 - Зависимость температуры стеклования  $T_g$  от температуры и времени отжига для стекла состава  $55\text{Bi}_2\text{O}_3 - 45\text{B}_2\text{O}_3$ , в легенде указана температура,  $^{\circ}\text{C}$ .

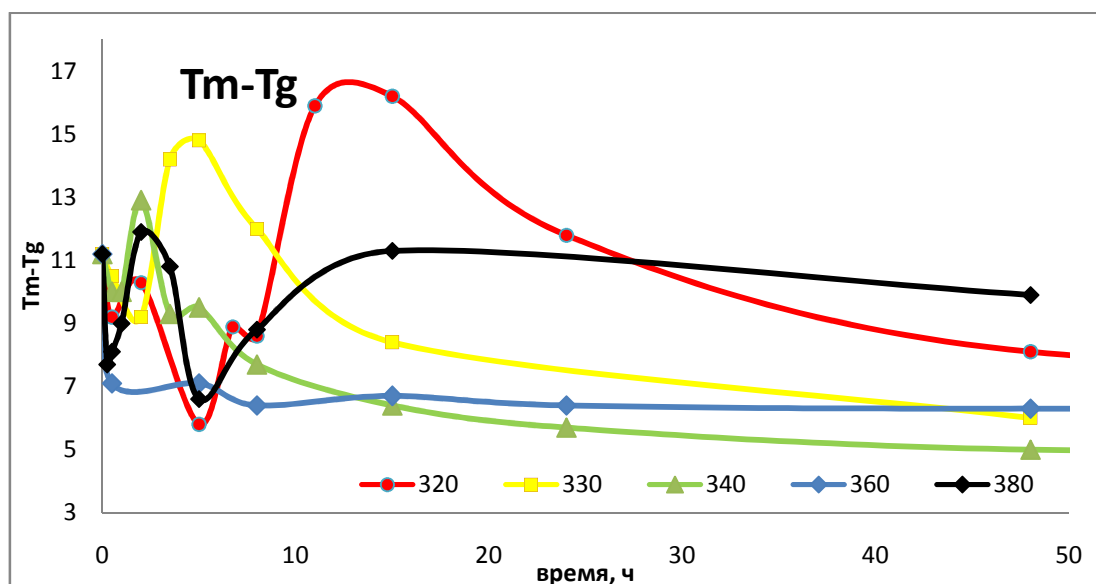


Рисунок 4-Зависимость разницы температур размягчения и стеклования  $T_m - T_g$  от температуры и времени отжига для стекла состава  $55\text{Bi}_2\text{O}_3 - 45\text{B}_2\text{O}_3$ , в легенде указана температура,  $^{\circ}\text{C}$ .

Описание колебательного процесса возможно периодической функцией общего вида, как это принято для затухающих колебаний:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2x + R(t) = 0, \quad (1)$$

где  $x$  – некоторый релаксирующий параметр,  $\gamma$  – инкремент затухания,  $\omega_0$  – собственная частота колебаний системы без затухания,  $R$  – функция релаксации,  $R(0)$  соответствует начальному состоянию системы,  $R(\infty)$  – состоянию к которому релаксирует система.

Решением такого дифференциального уравнения при малом затухании является квазипериодическая функция:

$$\psi = \alpha e^{-\gamma t} \cos(\omega t + \varphi) + R(t), \quad (2)$$

где  $\gamma$  – коэффициент затухания амплитуды,  $\omega$  – циклическая частота затухающих колебаний,  $\alpha$  и  $\varphi$  – произвольные постоянные.

Вид функции  $R(t)$ , определяется кинетикой релаксации и может быть получен также, как и для мономолекулярной реакции первого порядка:

$$R(t) = dx/dt = e^{-kt}, \quad (3)$$

где  $k$  – константа скорости.

Связь действия и отклика в вязкой релаксирующей среде может быть нелинейной и зависеть от степени удаления от равновесия. Есть предположение о возможности связи активационного барьера со сродством процесса стеклования по аналогии с моделью Прандтла-Эйринга (Prandtl–Eyring). Скорость релаксации в этом контексте пропорциональна экспоненте. Тут можно предположить, что все физические параметры, от которых зависит скорость релаксации, входят в константу скорости  $k$  и предэкспоненциальную константу  $\beta$ . Таким образом, вид функции получается:

$$\psi = \alpha e^{-\gamma t} \cos(\beta e^{-kt} + \varphi) \pm e^{-kt}, \quad (4)$$

здесь знак «+» или «-» зависит от позиции рассмотрения (прибыль или убыль параметра).

Известен немонотонный характер изменения мольного объема при релаксации стекол, т.н. эффект Ковача (Kovaceffect). Суть которого в том, что при изотермическом отжиге быстро закаленного стекла временные зависимости его физико-химических параметров (объем, внутренняя энергия и др.) проходит через экстремум. Но масштаб времени составляет порядка пикосекунд, следовательно, явление экспериментально практически не измеримо. В данном случае колебания внутренних структурных параметров, влияющих на термические характеристики, наблюдаются в интервале до нескольких сотен минут. Существенно, что колебание  $\Delta C_p$  и  $T_g$  находятся в противофазе. Это обеспечивает неэквивалентность двух состояний, обладающих одинаковым значением одного их параметров.

В настоящей работе исследованы особенности релаксационных процессов для стекол системы боратов висмута состава  $55\text{Bi}_2\text{O}_3 - 45\text{B}_2\text{O}_3$ . Обнаружен квазипериодический характер изменения температуры стеклования  $T_g$ , изменения теплоемкости при стекловании  $\Delta C_p$  и разницы температур размягчения и стеклования  $T_m - T_g$ . Отмечено, что  $T_g$  и  $\Delta C_p$  изменяются антибатно, что обеспечивает неэквивалентность двух состояний с различной термической предысторией.

В данном направлении исследования будут продолжены в ближайшее время. Существенные результаты могут быть получены с использованием дилатометрии, высокотемпературной импедансной спектроскопии, колебательных методов (ИК и КР спектроскопия).