

05;12

## Поведение температур стеклования и кристаллизации оксидного стекла $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в условиях внешних воздействий

© В.И. Алексеенко, Г.К. Волкова, И.Б. Попова, И.К. Носолев, Т.Е. Константинова

Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины,  
340114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 28 июля 1995 г. В окончательной редакции 5 мая 1996 г.)

Изучена кинетика температур стеклования  $T_g$  и кристаллизации  $T_{cr}$  стекла  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в условиях отжига в интервале стеклования и после обработки импульсным магнитным полем (ИМП). Установлено, что все исследуемые параметры претерпевают немонотонные и коррелирующие между собой временные изменения, связанные с протеканием в стекле структурной релаксации (СР). Обнаружен важный с точки зрения современных представлений о механизмах СР эффект относительного снижения  $T_g$  и  $T_{cr}$  в отожженном или обработанном ИМП стекле, связанный с концентрационным перераспределением химических связей. Определено условие аномального поведения исследуемых температур в результате внешних воздействий.

Одними из основных термодинамических параметров твердой неупорядоченной системы являются температура стеклования  $T_g$ , характеризующая начало процесса структурной релаксации или начало кинетической неустойчивости системы, и температура кристаллизации  $T_{cr}$ . Известно, что все параметры достаточно чувствительны к внешним воздействиям. Так, в работах [1,2] было замечено, что металлические легирующие элементы, характеризующиеся сильным взаимным отталкиванием, понижают  $T_g$  в металлических стеклах, а компоненты, для которых свойственно притяжение, наоборот, повышают  $T_g$ . Авторами [3] обнаружено влияние на  $T_g$  предварительного отжига стекла. В соответствии с их данными повышение температуры предварительного отжига металлических стекол приводит к снижению экзотермического эффекта релаксации структуры за счет повышения  $T_g$ . Воздействие термической обработки распространяется также и на процессы кристаллизации в аморфных материалах. Согласно данным [4], вследствие термической обработки изменяются температура начала кристаллизации и последовательность выделения кристаллических фаз в силикатных стеклах. В работе [5] экспериментально обнаружено снижение температуры образования ферромагнитных кристаллических фаз в металлических стеклах в результате обработки их слабыми магнитными полями. Обнаруженный нами [6] немонотонный характер кинетики структурной релаксации (СР) оксидных стекол систем  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O}$  в условиях их термообработки в области стеклования и после магнитоимпульсного воздействия, как удалось выяснить, может быть обусловлен наличием некоторого набора структурно-энергетических состояний стеклосистемы.<sup>1</sup> В этих состояниях с определенной вероятностью аморфная структура стекла может как квазистационарно существовать, так и пребывать в процессе релаксации.

<sup>1</sup> В стеклосистеме существует некое распределение структуры по состояниям, задаваемое в основном термической предысторией материала.

Немонотонный характер кинетики СР, по-видимому, должен определенным образом задавать временное распределение таких термодинамических параметров, как  $T_g$  и  $T_{cr}$ . Настоящая работа посвящена изучению вопроса о поведении этих параметров в зависимости от уровня релаксации структуры неравновесной стеклосистемы  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и взаимосвязи их со структурой релаксирующего материала. Конкретно в работе исследовалось кинетическое поведение  $T_g$ ,  $T_{cr}$ , модуля упругости ( $M$ ) ( $M \sim f_r^2$  — квадрату резонансной частоты составного вибратора) и внутреннего трения ( $Q^{-1}$ ) ( $Q^{-1} \cdot \pi = \delta$  — декременту затухания колебаний) стекла состава стехиометрического кордиерита  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  в процессе СР.

Для решения поставленной задачи, в частности для определения  $T_g$  и  $T_{cr}$ , использовалась методика дифференциально-термического анализа (ДТА). Для получения достоверных результатов измерения повторяли не менее 5 раз. За результат принималось среднее арифметическое значение температур  $T = \sum_{i=1}^N T_i / N$ , а разброс измерений характеризовали среднеквадратичным отклонением  $S = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\bar{T} - T_i)^2 / N}$ , где  $N = 5$ .

Поэтому в работе под величиной температур следует понимать их среднее арифметическое значение. Скорость температурной протяжки  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

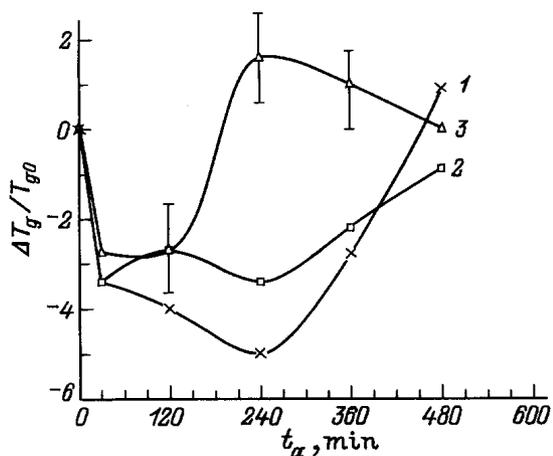
Измерения  $Q^{-1}$  и  $M$  осуществлялись возбуждением резонансных продольных колебаний с частотой  $f_r \approx 90 \text{ КHz}$ . Модуль упругости использовался как структурный параметр, с помощью которого можно характеризовать относительный вклад в структуру тех или иных химических связей.

Магнитоимпульсная обработка стекол проводилась в воздухе в полях напряженностью  $\sim 10^5 \text{ A/m}$ . Для изучения  $Q^{-1}$  и  $M$  использовали кордиерит в виде монолитного стекла, а для ДТА — в виде мелкодисперсного порошка. Весь исследуемый материал предварительно термостабилизировался с целью получения однородности свойств исходного состояния.

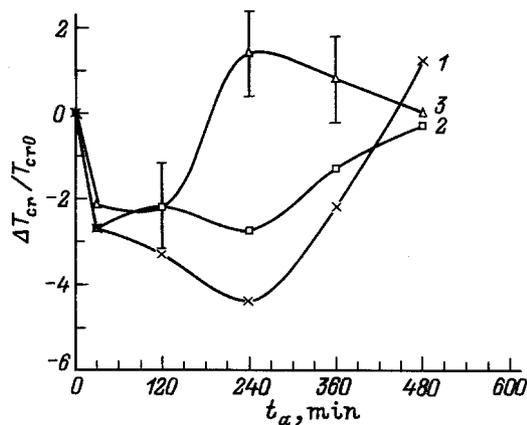
## 1. Результаты

На рис. 1 для стекла  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  приведены зависимости относительного изменения температуры стеклования  $T_g - T_{g0}/T_{g0}$ , где  $T_{g0}$  — температура стеклования исходного стекла, от длительности предварительных термообработок при 800, 820 и 840°C (кривые 1–3 соответственно) исходного термостабилизированного стекла. Обращает на себя внимание тот факт, что знак эффекта изменения  $T_g$  может быть не только положительным, что соответствует увеличению  $T_g$  относительно исходного состояния в результате термообработок, но и отрицательным. Другими словами, при определенных режимах термообработок  $T_g$  может снижаться относительно исходной  $T_g$ . Величина этого эффекта снижения  $T_g$  зависит от температуры термообработки  $T_a$  и ее длительности  $t_a$  и может достигать 5% при определенной из опыта дисперсии  $S \approx 1\%$ . С ростом  $T_a$  величина отрицательного эффекта снижается. Такова же закономерность его изменения и со временем термообработки. Проявление отрицательного эффекта изменения  $T_g$  в результате термообработки является фактом интересным и нетривиальным.

Далее в работе приведены данные ДТА по влиянию предварительной термообработки исследуемого стекла в интервале стеклования на  $T_{cr}$   $\mu$ -кордиерита. На рис. 2 представлены зависимости ее относительного изменения  $(T_{cr} - T_{cr0})/T_{cr0}$ , где  $T_{cr0}$  — температура кристаллизации исходного стекла, при 800, 820 и 840°C (кривые 1–3 соответственно). Характер поведения этих зависимостей качественно аналогичен характеру относительного изменения  $T_g$ . Наблюдается довольно строгая корреляция во времени этих зависимостей. Для всех температур и времен термообработки, используемых в работе, разность  $(T_{cr} - T_g)$  остается в пределах экспериментально определенной дисперсии величиной постоянной и равной таковой в исходном материале.



**Рис. 1.** Зависимость относительного изменения  $T_g$  стекла системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  от длительности термообработок при 800 (1), 820 (2), 840°C (3).



**Рис. 2.** Зависимость относительного изменения  $T_{cr}$  стекла системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  от длительности термообработок при 800 (1), 820 (2), 840°C (3).

Оценка величины эндоэффекта<sup>2</sup> ( $S/m$ ) на основании полученных термограмм показала, что нет определенной зависимости  $S/m$  ни от  $T_a$ , ни от  $t_a$  (табл. 1).

В табл. 2 приведены результаты измерения температуры стеклования  $T_g$  и температуры кристаллизации  $T_{cr}$  в  $\mu$ -кордиерит в процессе выдержки при комнатной температуре после обработки ИМП закаленного стекла системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ .

Как следует из представленных данных, изменения, происходящие в стекле при комнатной температуре после обработки его ИМП, приводит к снижению  $T_g$  по сравнению с исходным материалом. Причем через 5 суток после обработки ИМП эффект снижения  $T_g$  более значителен, чем через 10 и 15 суток, что свидетельствует о немонокотонной зависимости  $T_g$  от времени выдержки после обработки ИМП.

Таким образом, обработка стекла ИМП аналогично термической обработке в области стеклования приводит к снижению его  $T_g$  по сравнению с исходным стеклом. Это, очевидно, происходит за счет каких-то изменений в структуре, в результате возбужденной магнитным полем СВ, протекающей в исследуемом стекле при комнатной температуре. Следует отметить, что приведенные результаты по термообработке и обработке ИМП не согласуются с экспериментальными данными, полученными на металлических стеклах [3], где наблюдали повышение  $T_g$ , связанное с предварительным отжигом и частичным протеканием СВ за время этого отжига.

Аналогично термообработке после обработки ИМП снижается и  $T_{cr}$  обработанного стекла по сравнению с исходным закаленным стеклом (табл. 2). Поведение  $T_{cr}$  после обработки стекла ИМП, так же как и в случае термообработки, строго коррелирует с поведением  $T_g$ , а значит,  $T_{cr}$  обработанного ИМП стекла, так же как

<sup>2</sup> Величина эндоэффекта оценивалась по отношению площади  $S$  эндопика на экспериментальной кривой ДТА, измеренной взвешиванием, к массе  $m$  соответствующей навески. Ошибка измерения  $S$  не превышала 20%.

**Таблица 1.** Значения величины эндоэффекта  $S/m$  и разности температур  $(T_{cr} - T_g)$  в зависимости от температуры  $T_a$  и длительности  $t_a$  предварительной термообработки стеклосистемы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 

$t_a, \text{min}$	$T_a = 800^\circ\text{C}$		$T_a = 820^\circ\text{C}$		$T_a = 840^\circ\text{C}$	
	$S/m$	$(T_{cr} - T_g), ^\circ\text{C}$	$S/m$	$(T_{cr} - T_g), ^\circ\text{C}$	$S/m$	$(T_{cr} - T_g), ^\circ\text{C}$
30	$4.5 \cdot 10^{-3}$	139	$2.5 \cdot 10^{-3}$	133	$3.3 \cdot 10^{-3}$	133
120	$3.7 \cdot 10^{-3}$	135	$2.8 \cdot 10^{-3}$	133	$3.5 \cdot 10^{-3}$	140
240	$3.2 \cdot 10^{-3}$	140	$2.9 \cdot 10^{-3}$	145	$2.1 \cdot 10^{-3}$	140
360	$4.0 \cdot 10^{-3}$	137	$2.7 \cdot 10^{-3}$	140	$2.9 \cdot 10^{-3}$	136
480	$4.4 \cdot 10^{-3}$	133	$2.4 \cdot 10^{-3}$	140	$2.5 \cdot 10^{-3}$	135

и отожженного, может принимать значения ниже  $T_{cr}$  исходного материала. При этом разность  $(T_{cr} - T_g)$  и отношение  $S/m$  также остаются постоянными.

Строгую корреляцию между зависимостями  $T_g(t_a)$  и  $T_{cr}(t_a)$  в исследуемом интервале времен и температур отжига, а также после обработки ИМП, как оказалось, можно описать следующим выражением:

$$T_g(t_a)/T_{cr}(t_a) = \text{const}, \quad (1)$$

где  $\text{const} \approx 0.85$ .

Таким образом, на основании приведенных данных можно говорить о нетривиальном поведении указанных выше термодинамических параметров оксидного стекла системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  в условиях термообработки в области стеклования и после ИМП воздействия. Такое поведение мы связываем с протеканием в материале СР при его термообработке и после обработки ИМП. Для того чтобы понять такой характер поведения термодинамических параметров, в работе использовались, как отмечалось ранее, измерения  $Q^{-1}$  и  $M$ . Особый интерес для нашего случая представляет  $M$ , который непосредственно связан с  $T_g$ , поскольку определяется прежде всего типом, величиной энергии связей и их концентрацией. Поэтому, исследуя кинетику  $M$  при температуре протекания СР в поле ультразвука (УЗ), можно наблюдать поведение структуры в том или ином ее состоянии.

Задача состояла в том, чтобы обнаружить такое состояние, из которого система могла бы релаксировать. Для этого на исследуемом стекле снимались температурные зависимости  $Q^{-1}(T)$  и  $M(T)$  при относительной амплитуде деформации  $\varepsilon_0 = 6 \cdot 10^{-8}$ . Как показано на рис. 3 (кривые 1, 1'), в результате первого измерения  $\Omega^{-1}$  и  $M$

**Таблица 2.** Значения температур стеклования  $T_g$  и кристаллизации  $T_{cr}$  стеклосистемы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  после обработки ее ИМП в одном режиме

Состояние	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{cr}, ^\circ\text{C}$
Исходное закаленное стекло	810	935
5 суток после ИМП	785	913
10 суток после ИМП	795	922
15 суток после ИМП	790	918

(скорость нагрева —  $2^\circ/\text{min}$ ) в приведенном температурном диапазоне наблюдается набор пиков  $Q^{-1}$  с различными амплитудами и соответствующими изменениями  $M$  на них. Каждый из пиков  $Q^{-1}$  является результатом поглощения энергии УЗ колебаний соответствующим состоянием структуры, характеризующимся своей энергией активации  $U_i$ . Условие резонансного поглощения УЗ колебаний для термоактивируемых релаксационных процессов

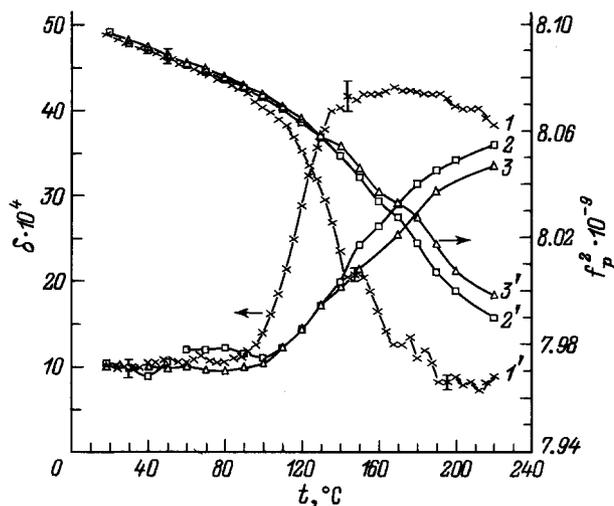
$$\omega_r \tau = 1, \quad (2)$$

где  $\omega_r = 2\pi f r$ ,  $\tau = \tau_0 \exp(U_i/kT_i)$  — время релаксации атома, за которое происходит поглощение УЗ энергии;  $\tau_0 = 10^{-13}$  с;  $k$  — константа Больцмана;  $T_i$  — температура максимума  $i$ -го пика,  $Q^{-1}$  дает возможность произвести оценку  $U_i$ .

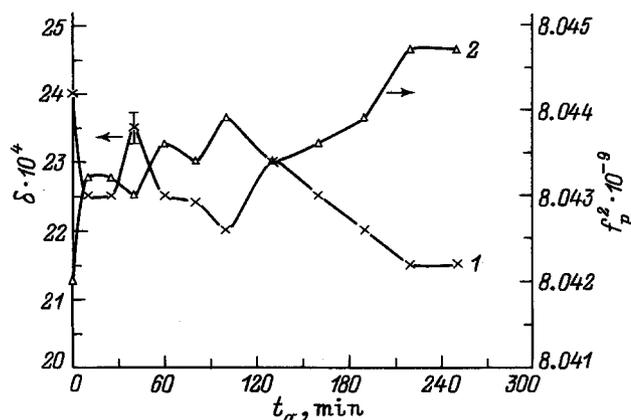
Их значения изменяются от 0.19 до 0.8 eV в исследуемом температурном диапазоне. Последующее измерение  $Q^{-1}$  и  $M$  (рис. 3, кривые 2 и 2') на этом же образце обнаружило изменение спектра состояний структуры, произошедшее в результате первой протяжки по температуре. Другими словами, некоторые состояния термодинамически неравновесной структуры при определенных температурах оказались и кинетически неравновесными. А это как раз и есть то, к чему мы стремились. Кинетическая неустойчивость состояний позволяет в конкретном случае наблюдать изменения в системе за счет конкретного структурного перехода.

На рис. 4 (кривые 1 и 1') приведены кинетические зависимости  $\Omega^{-1}(t_a)$  и  $M(t_a)$ , снятые при температуре  $150^\circ\text{C}$ , соответствующей серии близкорасположенных и перекрывающихся пиков. Зависимости  $\Omega^{-1}(T)$  и  $M(T)$  после 7 h выдержки при  $150^\circ\text{C}$  приведены на рис. 3 (кривые 3 и 3'). Как видно из рис. 4, на зависимостях  $Q^{-1}(t_a)$  и  $M(t_a)$  на фоне соответственно общего понижения и роста наблюдается ряд немонотонностей, характерной чертой которых является наличие участков увеличения и снижения изучаемых физических величин. Важным является тот факт, что немонотонности на этих зависимостях наблюдаются при одних и тех же временах, характеризующих процесс СР.

На наш взгляд, результаты, приведенные на рис. 4, являются решающими в понимании обнаруженных в работе аномалий в поведении температур стеклования и кристаллизации в условиях внешних воздействий. Дело



**Рис. 3.** Температурные зависимости  $Q^{-1}$  (1-3) и  $M$  (1'-3') в стекле системы  $MgO-Al_2O_3SiO_2$ . 1, 1' — первая; 2, 2' — вторая; 3, 3' — третья температурные протяжки.



**Рис. 4.** Кинетические зависимости  $Q^{-1}(t_a)$  (1) и  $M(t_a)$  (2) в стекле системы  $MgO-Al_2O_3SiO_2$  при  $150^\circ C$  в поле ультразвука с  $\varepsilon_0 = 6 \cdot 10^{-8}$ .

в том, что на зависимостях  $Q^{-1}(t_a)$  и  $M(t_a)$ , поскольку они непосредственно связаны с  $T_g$ , отражен как нормальный ход  $T_g$  в процессе СР, т.е. рост, известный и ранее, так и аномальное снижение  $T_g$ . При этом рост  $T_g$  соответствуют увеличению  $M$  и снижение  $Q^{-1}$ , что свидетельствует об упорядочении структуры стекла, и наоборот, снижению  $T_g$  соответствуют снижение  $M$ , рост  $Q^{-1}$  и в результате структурное разупорядочение.

## 2. Обсуждение результатов

Анализируя полученные результаты на основании физической сущности метода ДТА, можно сказать, что появление в предкристаллизационной области температур теплового эффекта свидетельствует о поглощении структурной тепловой энергии, необходимой для

активации процесса СР. Эффект поглощения тепловой энергии будет определяться частотой скачков атомов ( $1/\tau_i$ ) исследуемой структуры в возбужденном состоянии с энергией  $U_i$  и концентрацией атомов в этом состоянии  $N_i$ . Поглощенная в единицу объема за единицу времени энергия, совершающая работу по преодолению атомами в  $i$ -м состоянии потенциальных барьеров, будет пропорциональна  $N_i/\tau_i$ . Отсюда очевидно, что, как только при какой-то  $T$  значение  $N_i/\tau_i$  достигнет соразмерной величины, характеризующей предел чувствительности ДТА, тепловой эффект будет наблюдаться. Температурой начала этого эффекта и будет  $T_{gi}$ . Если в результате СР (после термообработки или обработки ИМП) материал перейдет в  $i+1$ -состояние, где  $N_{i+1}/\tau_{i+1} < N_i/\tau_i$ , то  $T_{gi+1} > T_{gi}$ . Такое поведение температуры стеклования считается нормальным. Если же в результате каких-то изменений в структуре за счет термообработки или обработки ИМП будет выполняться условие  $N_{i+1}/\tau_{i+1} > N_i/\tau_i$ , то в эксперименте будет наблюдаться аномальное поведение  $T_{gi+1} < T_{gi}$ . Именно такой случай в представленной работе и обнаружен.

Остановимся более подробно на условии аномального поведения температуры стеклования. Для этого рассмотрим два любых соседних состояния структуры  $i$ -е с  $U_i$  и  $i+1$ -е с  $U_{i+1}$ , где 1)  $U_{i+1} > U_i$ , а  $N_i > N_{i+1}$ , тогда, как следует из выражения для  $\tau$ , в этом случае выполняется условие  $N_i/\tau_i > N_{i+1}/\tau_{i+1}$  и температура стеклования будет определяться  $i$ -м состоянием; 2) соотношение  $U_{i+1} > U_i$ , а  $N_i < N_{i+1}$  может привести к  $N_i/\tau_i < N_{i+1}/\tau_{i+1}$ , тогда  $T_g$  будет определяться  $i+1$ -м состоянием. Приведем пример. Поскольку исследуемое стекло состоит из смеси оксидов  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , то рассмотрим два конкретных состояния  $SiO_2$ : состояние  $A$  (связи  $O-O$ ) с  $N_A = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $U_A = 1.44 \text{ eV}$  и состояние  $B$  (связи  $Si-Si$ ) с  $N_B = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  и  $U_B = 1.83 \text{ eV}$  [7]. Оценки проведем для  $T_g = 800^\circ C$  ( $1073 \text{ K}$ ), определенной из данных ДТА. Значения  $\tau_A$  и  $\tau_B$  определяем из выражения для  $\tau$ . Тогда  $N_A/\tau_A \cong 1.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $N_B/\tau_B \cong 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . Если значение  $N_A/\tau_A$  считать за предел чувствительности ДТА, то состояние  $B$  начнет давать экспериментально наблюдаемый вклад при  $T_{gB} = 1089 \text{ K}$ , в то время как состояние  $A$  — при  $T_{gA} = 1073 \text{ K}$ . Если же в результате внешнего воздействия  $N_B$  увеличится до  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , всего лишь в 2 раза по сравнению с исходным состоянием, то это приведет к тому, что тепловой эффект за счет состояния  $B$  будет наблюдаться при  $T_{gB} = 1052 \text{ K}$ . Другими словами, за счет увеличения концентрации  $N_B$  происходит снижение  $T_g$  на 21 К. Возникает вопрос: имеют ли место такие концентрационные эффекты в результате СР за счет внешнего воздействия? Да. Свидетельством тому и являются наблюдаемые участки относительного увеличения  $Q^{-1}$  и снижения  $M$  в результате СР, поскольку уровень  $Q^{-1}$  определяется концентрацией структуры в конкретном состоянии. Случай с  $U_{i+1} < U_i$  мы не рассматриваем, так как он маловероятен, поскольку в результате внешнего возбуждения наблюдается общее

упорядочение структуры, при котором  $U_{i+1} > U_i$ . Приведенные выше рассуждения справедливы и для процесса кристаллизации, поскольку  $T_{cr}$  будет также определяться состоянием структуры стекла, дающим максимальный вклад в этот процесс. Таким образом, наблюдаемое аномальное поведение изучаемых термодинамических параметров носит концентрационный характер и может быть объяснено в рамках модели о спектре структурных состояний, приведенной нами в работе [6].

## Список литературы

- [1] *Ewing R.H.* // J. Crystal. Growth. 1971. Vol. 11. P. 221.
- [2] *Chen H.S.* // Acta Met. 1974. Vol. 22. P. 897.
- [3] *Takayama S., Kudo M.* // J. Jap. Inst. Met. 1981. Vol. 45. N 1. P. 34–39.
- [4] *Китайгородский И.И., Ходаковская Р.Я.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 5. С. 796–803.
- [5] *Плотнюк В.В., Ефимова Т.В.* // Металлофизика. 1993. Т. 15. № 10. С. 90–93.
- [6] *Алексеенко В.И., Волкова Г.К., Попова И.Б.* и др. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 1. С. 59–58.
- [7] *Силинь А.Р., Лаце Л.А.* // ФиХС. 1992. Т. 18. № 2. С. 1–13.