

05

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ

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

Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина
Национальной академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина
(Поступило в Редакцию 1 августа 1994 г.
В окончательной редакции 12 января 1995 г.)

Разработана кинетическая модель, объясняющая обнаруженный в работе колебательный характер релаксационной функции, выражающей процесс структурной релаксации (СР) в оксидных стеклах $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ и $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2CaCu_2O_x$ при их термообработке в области стеклования и после обработки импульсным магнитным полем. Из решения уравнения релаксации II порядка в предположении наличия последовательных переходов кластеров из одного структурно-энергетического состояния в следующее с учетом влияния каждого последующего состояния кластеров на их равновесную концентрацию в предыдущем получено выражение, описывающее приведенные в работе опытные результаты. Справедливость выражения подтверждается в том числе и данными по измерению внутреннего трения (ВТ).

Введение

Результаты предыдущих исследований процесса структурной релаксации (СР) в стеклообразных системах однозначно подтвердили его кинетический характер. Этот процесс исследовался во многих известных нам работах [1-5] с использованием различных методик. В работах [1,2] на металлических стеклах изучалось поведение параметра релаксации R . Было обнаружено, что он носит монотонный, возрастающий со временем характер и изменяется по логарифмическому закону. Описываемые таким законом кинетические процессы имеют место при широком спектре распределения энергии активации и свидетельствуют о наличии взаимодействия между дефектами при релаксации. Важным моментом в такой концепции является вопрос о том, зависит ли средняя по спектру энергия активации от времени прохождения процесса СР. Вероятно, эта энергия со временем должна изменяться, характеризуя уровень релаксации, что и было обнаружено в [1,2]. Аналогичные исследования кинетики СР были проведены

на металлических [6-8] и оксидных [9] стеклах, где в качестве релаксационной функции использовали вязкость, электросопротивление и микротвердость. Однако в отличие от результатов [1,2] кинетика СР носила экспоненциальный характер, эта функция достаточно хорошо описывается суммой нескольких экспонент, что свидетельствует о параллельной работе нескольких механизмов СР. Предполагается, что такой характер процесса перестройки может быть обусловлен как многокомпонентностью сплава, так и существованием в нем концентрационных неоднородностей с определенными характерными размерами. Многоступенчатый характер СР предположили и авторы [10], которые обнаружили в аморфном сплаве наличие жидкоподобных, с большим свободным объемом и кристаллоподобных областей. Это в свою очередь позволило с учетом термодинамической модели предположить, что релаксационные процессы обеспечиваются переходом указанных выше областей между локальными минимумами, разделенными барьерами, где каждому минимуму соответствует своя структура сплава. Исследования, проведенные в работе [11], показали, что при отжиге металлических стекол на основе железа обнаружена нетривиальная зависимость предела текучести σ_T от продолжительности отжига t_0 , представляющим собой смену во времени отжига областей упрочнения и разупрочнения материала. Авторы этой работы считают, что такой характер зависимости $\sigma_T(t_0)$ в области малых времен обусловлен сегрегацией атомов металлоидов в местах свободного объема и аннигиляцией последнего, а также возникновением предвыделений кристаллических фаз в области более высоких значений времен отжига.

В настоящей работе в результате исследований кинетики релаксационных процессов в закаленных оксидных стеклах состава $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ методами рентгеноструктурного анализа и внутреннего трения был обнаружен колебательный характер интенсивностей некогерентного (фон) I_b и когерентного (диффузное гало) I_M рассеяния рентгеновского излучения, которые использовались в качестве релаксационных функций для изучения СР, протекающей при термообработке в области температур стеклования T_g , а также после магнитоимпульсной обработки. Поэтому целью нашей работы явилось создание на основании полученных результатов рабочей модели, способной объяснить наблюдаемый характер релаксации структуры. Взятые нами для исследований оксидные стекла в настоящий момент представляют интерес как с научной точки зрения, так и с точки зрения их технического использования.

Методики

Внутреннее трение (ВТ) является структурно-чувствительным свойством материала, и его величина должна зависеть от топологических и химических изменений в ближайшем порядке, а это есть необходимое условие для изучения элементарных актов СР. Изучение ВТ в кинетических исследованиях СР осуществлялось по методике составного вибратора на частоте продольных колебаний 91 КГц при постоянной амплитуде относительной циклической деформации $\varepsilon = 6 \cdot 10^{-8}$ в температурном интервале 293-473 К. Погрешность измерения составляла 10%.

Для изучения структуры стеклообразного состояния в работе применялся рентгеноструктурный анализ с регистрацией фотометодом, как более чувствительным к изменению интенсивности некогерентного рассеяния (фона) I_b , чем дифрактометрический метод. Съемку производили на установке УРС-2.0 в CoK_α -излучении в камере РКУ-114 с эталоном [12]. Погрешность измерения не превышала 10%.

Обработка образцов импульсным магнитным полем (ИМП) осуществлялась при комнатной температуре на воздухе униполярными импульсами магнитного поля напряженностью $1.27 \cdot 10^5$ А/м с частотой 20 Гц на установке ОИМП-111.

Результаты

На рис. 1 и 2 представлены опытные результаты кинетики интенсивности фона I_b (рис. 1 и 2, кривая 2) и максимальной интенсивности когерентного рассеяния I_M (рис. 1 и 2, кривая 1) при отжигах закаленного стекла состава стехиометрического кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ с $T_g = 1073$ К (рис. 1) и стекла состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ с $T_g = 673$ К (рис. 2) в предкристаллизационной области температур, где проходит СР. Наблюдается явно выраженный колебательный характер релаксационных функций, исследуемых в определенном интервале времен отжига — до 60 мин. Сравнение $I_b(t_0)$ и $I_M(t_0)$ отмечает точную корреляцию экстремальных точек максимума и минимума. Аналогичный колебательный характер имеют зависимости $I_b(t)$ и $I_M(t)$ для процессов релаксации структуры, протекающих в стеклах $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 3) и $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (рис. 4) при комнатной температуре после обработки их ИМП. Однако средняя частота колебаний этих процессов после обработки ИМП значительно ниже, чем в интервале температур стеклования. Проведенный на основании рентгеновских измерений расчет кинетики среднего эффективного размера кластера (\bar{L}) (определяемого размером и количеством кластеров) при отжиге кордиеритового стекла (см. таблицу) с использованием известного выражения [13]

$$B/r = 0.0046\Theta + \frac{\lambda \bar{R}L}{4\pi r} / (0.004 + 0.084 \cos \Theta), \quad (1)$$

где B — полуширина гало, измеренная в линейных единицах; R, r — радиусы камеры и образца соответственно; Θ — брэгговский угол диффузного максимума; λ — длина волны рентгеновского излучения, демонстрирующая аналогичный с $I_b(t_0)$ и $I_M(t_0)$ ход и корреляцию экстремальных точек.

В плане комплексного подхода к исследованию процессов релаксации структуры, как уже говорилось, мы используем также и метод ВТ. Результаты этих исследований для закаленного стекла состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ приводятся на рис. 5. На указанных образцах, прошедших обработку ИМП, снималась температурная зависимость ВТ (δ — декремента затухания) в интервале 293–473 К. Из рис. 5 видно, что для материала, обработанного ИМП и выдержанного затем около 100 сут при комнатной температуре (кривая 3), наблюдается широкий, не изменяющийся во времени недебаевский пик с температурой

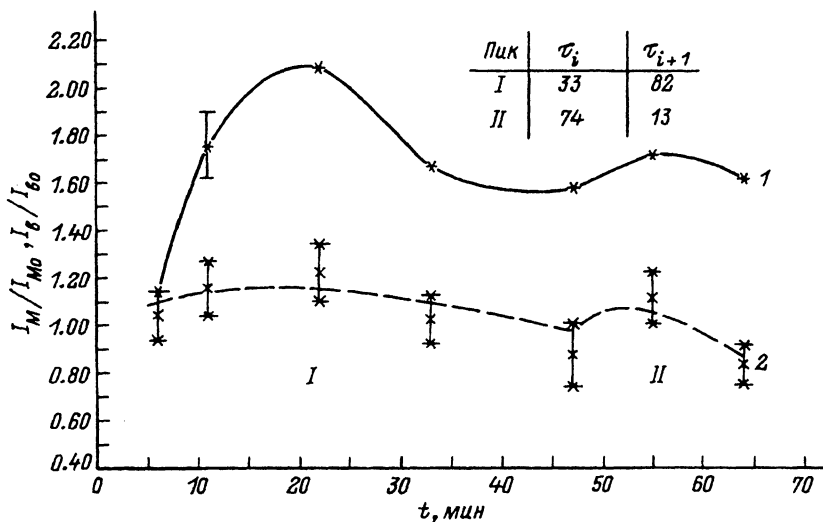


Рис. 1. Кинетические зависимости максимальных интенсивностей диффузного гало I_M/I_{M0} (1) и фона I_b/I_{b0} (2) при отжиге закаленного стекла системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в режиме 1093 К, 60 мин. Штриховая линия — расчетная зависимость $I_b(t_0)$. В таблице даны расчетные значения постоянных времени релаксации для двух последовательных пиков I и II релаксационной функции $I(t_0)$.

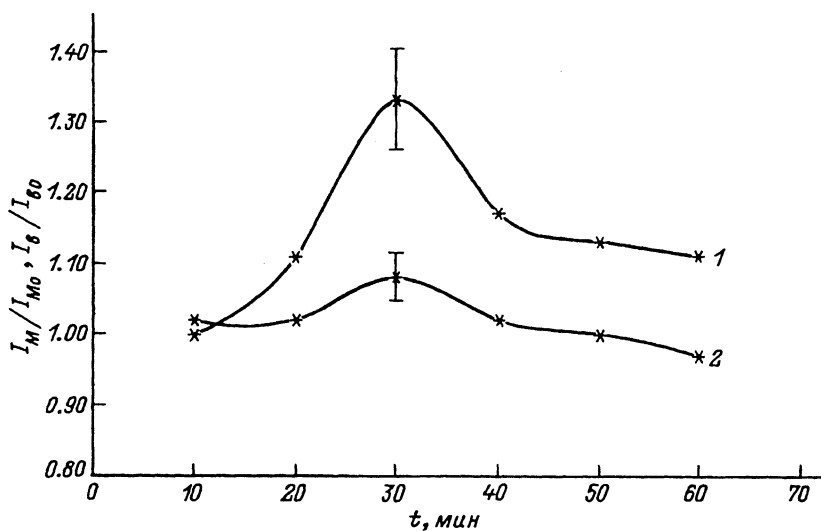


Рис. 2. Кинетические зависимости максимальных интенсивностей диффузного гало I_M/I_{M0} (1) и фона I_b/I_{b0} (2) при отжиге закаленного стекла системы $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ в режиме 673 К, 60 мин.

максимума 435 К, а на него накладывается пик с температурой максимума 458 К. Значения величин частотного фактора для этих пиков, определенные из известного выражения

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (2)$$

где τ — время релаксации; U — энергия активации; k — постоянная Больцмана; T — температура пика; τ_0 — частотный фактор, близки и

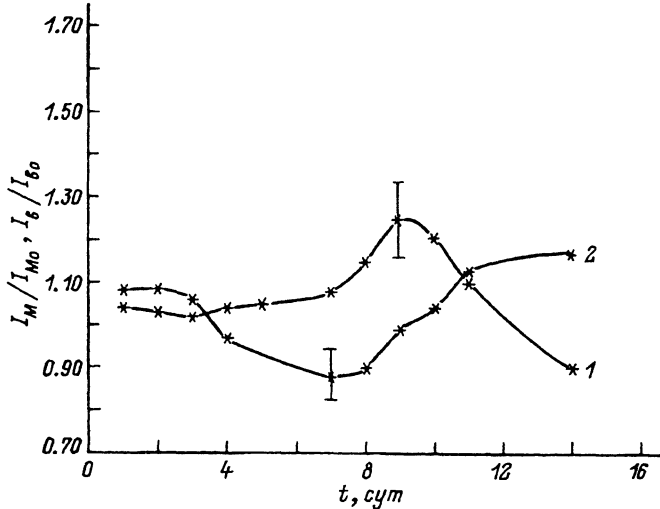


Рис. 3. Кинетические зависимости максимальных интенсивностей диффузного гало I_M/I_{M0} (1) и фона I_b/I_{b0} (2) при комнатной температуре после обработки закаленного стекла системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ импульсным магнитным полем.

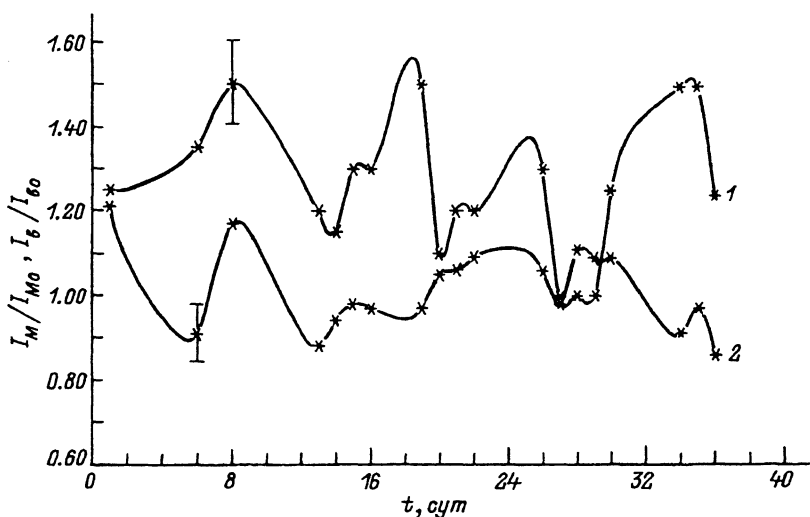


Рис. 4. Кинетические зависимости максимальных интенсивностей диффузного гало I_M/I_{M0} (1) и фона I_b/I_{b0} (2) при комнатной температуре после обработки закаленного стекла системы $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ импульсным магнитным полем.

равны $\sim 10^{-13}$ с: для пика с температурой максимума 435 К значение τ_0 составило $9 \cdot 10^{-14}$ ($U = 0.62$ эВ), а для пика с температурой максимума 458 К — $8 \cdot 10^{-14}$ ($U = 0.66$ эВ).

Такой порядок величин частотного фактора свидетельствует о том, что в обработанном ИМП стекле существует широкий спектр атомных конфигураций из небольшого числа атомов [14]. На этом же рис. 5 кривыми 1, 2 показал случай, когда ВТ изучалось сразу же после обработки ИМП. При этом наблюдается кинетический процесс, выраженный

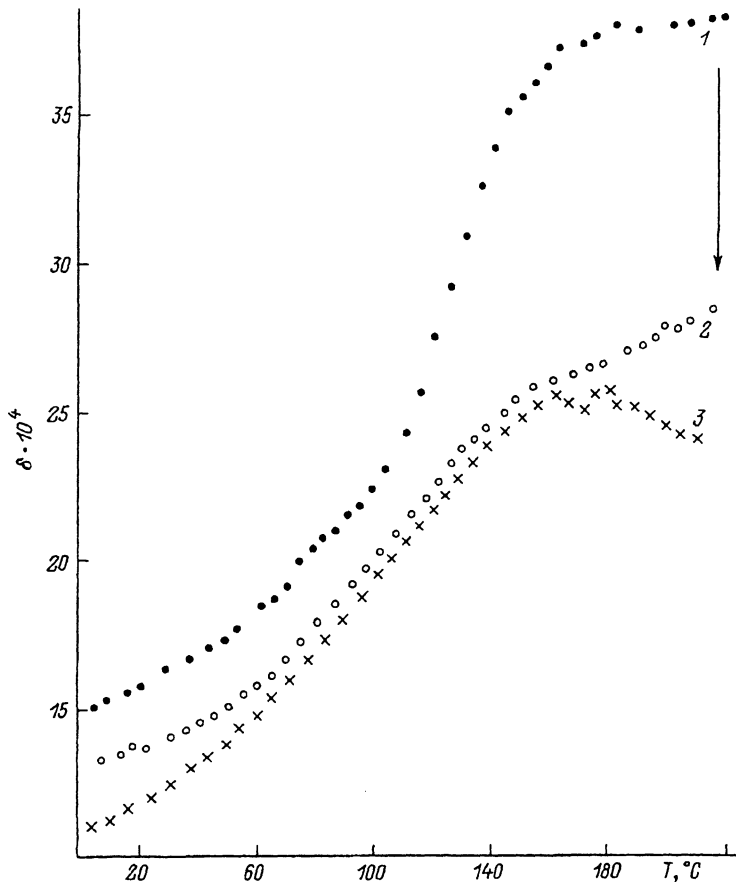


Рис. 5. Температурная зависимость декремента затухания δ для закаленного стекла системы Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O.

1 — сразу после обработки ИМП, 2 — через 7 ч после обработки ИМП, 3 — через 100 сут после обработки ИМП; стрелкой отмечено направление релаксации высокотемпературного фона ВТ.

Кинетика среднего эффективного размера кластеров \bar{L} , угла когерентного рассеяния Θ и ширины гало на пленке В при отжиге закаленного стекла системы MgO-Al₂O₃-SiO₂ при 1093 К

t_0 , мин	Θ , град	B , мм	\bar{L} , Å
0*	13.8	3.0	30
10	13.3	3.0	30
20	14.2	2.9	32
30	13.5	3.0	31
40	13.5	3.4	28
50	13.9	2.7	35
60	13.4	3.5	27

* 0 мин отжига соответствует исходному состоянию закаленного стекла.

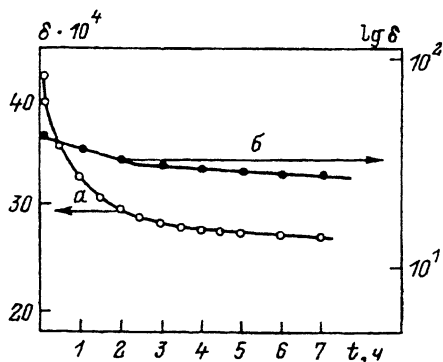


Рис. 6. Кинетическая зависимость декремента затухания δ при температуре 473 К для стекла системы Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O.

a — опытная зависимость, b — логарифмическая зависимость.

в возникновении высокотемпературного фона ВТ и стремлении его к положению пика (кривая 3).

Для определения конкретной функциональной зависимости кинетики релаксационного процесса проводился специальный опыт. При температуре 473 К через каждые 30 мин в течение 7 ч определялось значение δ . Полученная таким образом зависимость представлена на рис. 6. Аналитическая обработка позволила получить выражение, с достаточной степенью точности описывающее этот процесс,

$$\delta = \delta_1 \exp(-t/\tau_1) + \delta_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (3)$$

где δ_1, δ_2 — значения декремента в начальный момент времени; τ_1, τ_2 — постоянные времени релаксации.

Их значения $\tau_1 \approx 4$ ч, $\tau_2 \approx 18$ ч при $T = 473$ К.

Обсуждение

Таким образом, результаты рентгеновских исследований на оксидных стеклах однозначно продемонстрировали колебательный характер релаксационных функций, характеризующих СР, протекающую при термообработке в области стеклования и после обработки их ИМП. Результаты исследований ВТ показали наличие в исследуемых системах упорядоченных областей (далее мы будем именовать их кластерами), незначительно отличающихся, возможно, топологическим либо композиционным порядком. Это позволяет нам представить каждый из материалов как композит, состоящий из жидкоподобных и кристаллоподобных областей, подобно тому, как это было сделано в работе [14]. Каждая из обработок приводит к релаксации структуры, в результате которой происходит формирование подобных исходным кластерам в стекле за счет взаимодействия оборванных связей (дефектов) (этому соответствует снижение общего фона ВТ по окончании СР) (рис. 5, кривая 3), их распад и формирование кластеров с более высокой энергией связи (смещение низкотемпературного фронта высокотемпературного фона ВТ в область более высоких температур) (рис. 5, кривая 2).

Присутствие нескольких колебаний на зависимостях $I_b(t_0)$ и $I_M(t_0)$ (рис. 1 и 2), $I_b(t)$ и $I_M(t)$ (рис. 3 и 4) и наличие широкого спектра кластеров дали возможность предположить многоступенчатость СР, где

каждому из колебаний соответствует переход из одного энергетического состояния в другое, приводящий к снижению свободной энергии системы [15]. А так как I_b характеризует изменения в ближнем порядке, т. е. на уровне оборванных связей, то это позволило нам использовать уравнение, описывающее реакцию перехода дефектов из одного энергетического состояния в другое с учетом взаимодействия между ними [16],

$$dn/dt = -p_{21}n^2 + p_{12}(1 - n), \quad (4)$$

где n — относительное количество дефектов, p_{12} и p_{21} — вероятности образования дефектов и их компенсации. Для малых отклонений n от равновесного значения n_p уравнение (4) преобразуется к виду [15]

$$dn/dt = -(n - n_p)/\tau_1, \quad (5)$$

где τ_1 — постоянная времени релаксации образования дефектов.

В этом случае решение уравнения (5)

$$n - n_p = (n_0 - n_p) \exp[-(t - t_0)/\tau_1], \quad (6)$$

где n_0 — относительное количество дефектов в момент времени $t = t_0$.

Уравнение (4) описывает одноступенчатый релаксационный переход, т. е. разрыв химических связей и их компенсацию (переход в исходное состояние). Однако это уравнение не учитывает возможности компенсации химических связей за счет взаимодействия и образования более упорядоченных химически и топологически по сравнению с исходными кластеров, т. е. оно не решает задачи перехода кластеров из одного структурно-энергетического состояния в другое и тем самым не позволяет объяснить сложный характер СР. Поэтому в работе возникла задача преобразования выражения (6) с целью возможности описать наблюдаемый нами колебательный характер функции релаксации. Ясно, что взаимодействие дефектов и образование за счет этого кластеров будет оказывать влияние на динамическое равновесие дефектов в сторону уменьшения n_p , а поскольку этот переход также описывается (6), то мы можем записать выражение для равновесной концентрации дефектов как

$$n_p = n_{p0} \exp[-((t - t_0)/\tau_2)], \quad (7)$$

где n_{p0} — равновесная относительная концентрация в момент $t = t_0$, τ_2 — постоянная времени образования кластеров или перехода кластера из текущего энергетического состояния в следующее.

Подставляя выражение для n_p в (6), получим

$$n = n_{p0} \exp[-((t - t_0)/\tau_2)] + n_0 \exp[-((t - t_0)/\tau_1)] - n_{p0} \exp[-((t - t_0)/\tau_3)], \quad (8)$$

где $\tau_3 = \tau_1\tau_2/(\tau_1 + \tau_2)$.

Таким образом, рассмотрена схема перехода: образование за счет взаимодействия дефектов кластеров в жидкоподобном состоянии, их распад и образование кластеров с большей энергией связи.¹ Этот переход описывается полученным выражением (8), способным объяснить колебательный характер релаксационной функции. В случае числа переходов k выражение (8) принимает вид

$$n = \sum_{i=1}^k [n_{p0i} \exp(-(t - t_{i-1})/\tau_{i+1}) + n_{0i} \exp(-(t - t_{i-1})/\tau_i) - n_{p0i} \exp(-(t - t_{i-1})/\tau_{i+2})], \quad (9)$$

где t_{i-1} — время, за которое концентрация дефектов в предыдущем состоянии сравнивается с таковой в последующем состоянии.

Введением в (9) времени t_{i-1} мы выделяем только последовательное протекание релаксационного процесса, не учитывая его параллельности, обусловленной наличием распределения исходных кластеров по энергиям. Такое приближение оправдано, так как в исходном закаленном стекле доля жидкоподобного состояния более значительна, чем доля кристаллоподобного состояния, поэтому концентрация исходных кластеров слабо влияет на СР.

На рис. 1 (штриховая линия) представлены результаты численного расчета на основании выражения (9). Определены параметры процесса СР (см. таблицу на рис. 1). Как видно из рис. 1, выражение (9) достаточно хорошо описывает опытную зависимость.²

Выводы

В заключение отметим основные положения.

1. На оксидных стеклах опытным путем обнаружен колебательный характер релаксационной функции, характеризующей СР.
2. Построена кинетическая модель, основанная на представлении СР как многоступенчатого последовательного процесса кластерообразования. Аналитическое выражение, описывающее СР, получено из решения уравнения релаксации с учетом влияния каждого последующего структурно-энергетического состояния кластеров на их равновесную концентрацию в предыдущем, причем ниспадающие ветви зависимости $I_b(t_0)$ описываются с определенной степенью точности суммой двух экспонент.
3. На наш взгляд, предложенная модель способна описывать как релаксационные процессы локального характера, так и кооперативные, т. е. и обратимые, и необратимые.

¹ На наш взгляд, одной из возможных причин, определяющих процесс СР при переходе системы из одного структурно-энергетического состояния в другое, являются релаксация всегда имеющихся в закаленном стекле внутренних микронапряжений, приводящая к созданию дефектов структуры, и последующее накопление этих микронапряжений, связанное с формированием кластеров.

² Существенная зависимость структуры стекла от условий закалки может приводить к изменению структурно-энергетического распределения кластеров в исходном состоянии, а это в свою очередь приведет к сложности в идентификации пиков релаксационных функций I_b и I_M , соответствующих тому или иному механизму перехода структуры из одного энергетического состояния в другое.

В заключение хотелось бы отметить, что приведенная в работе модель далека от совершенства, так как, имея кинетический характер, она не может учесть химический состав стекла, структуру и распределение кластеров в каждом состоянии, а значит, и вклад параллельных процессов релаксации, обусловленных определенным исходным распределением кластеров по энергиям связи. Поэтому дальнейшие исследования необходимо направить на изучение роли того или иного химического компонента стекла и их концентрации в формировании энергетического спектра структурных состояний. Это в свою очередь позволит выйти на уровень изучения конкретных механизмов перехода структуры из одного состояния в другое и самой структуры, соответствующей каждому состоянию. Особый интерес представляет механизм воздействия ИМП на стекло.

Список литературы

- [1] *Egami T.* // *J. Mater. Sci.* 1978. Vol. 13. P. 2587–2596.
- [2] *Egami T., Ichikawa T.* // *Mater. Sci. End.* 1979. Vol. 32. P. 293.
- [3] *Egami T.* // *J. Appl. Phys.* 1979. Vol. 50. N 3. P. 1564–1567.
- [4] *Graham C.D., jr., Egami T., Williams R.S., Takei Y.* // *A.I.P. Conf. Proc.* 1976. Vol. 29. P. 216–224.
- [5] *Liebermann H.H., Graham C.D., jr., Flanders P.J.* // *IEEE Trans. Magn.* 1977. Vol. 13. P. 1541–1548.
- [6] *Taub A.J., Spaepen F.* // *Acta Met.* 1980. Vol. 28. N 12. P. 1781–1788.
- [7] *Cost J.R., Stanley J.T.* // *Scripta Met.* 1981. Vol. 15. N 4. P. 407–412.
- [8] *Мороз Т.Т., Набережных В.П., Ткач В.И.* // *Металлофизика.* 1993. Т. 15. № 7. С. 20–29.
- [9] *Алексеев В.И., Волкова Г.К., Константинова Т.Е.* и др. // *ФТТ.* 1994. Т. 36. Вып. 6. С. 1597–1602.
- [10] *Cohen M.H., Grest G.S.* // *Phys. Rev. (B).* 1979. Vol. 20. N 3. P. 1077–1098.
- [11] *Глезер А.Ж., Утевская О.Л.* // *ФММ.* 1984. Т. 57. № 6. С. 1189–1210.
- [12] *Гинь А.* Рентгенография кристаллов. М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. 600 с.
- [13] *Китайгородский И.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.; Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1952. 580 с.
- [14] *Даринский Б.М., Калинин Ю.В., Сайко Д.С.* Внутреннее трение в исследованиях металлов, сплавов и неметаллических материалов. М.: Наука, 1989. 282 с.
- [15] *Олемской А.И., Скляр И.А.* // *УФН.* 1992. Т. 162. № 6. С. 29–79.
- [16] *Волькенштейн М.В., Птицын О.В.* // *ЖТФ.* 1956. Т. 26. Вып. 10. С. 2204–2222.