
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО НАТРИЕВОБОРАТНОГО СТЕКЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2020 г. Н. С. Юрицын*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: yuritsyn@gmail.com*

Поступила в редакцию 26.12.2019 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 03.04.2020 г.

Исследована плотность стекла состава $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %) (температура стеклования $T_g = 450^\circ\text{C}$) в процессе стабилизации в интервале температур $390\text{--}424^\circ\text{C}$ и температурная зависимость плотности стабилизированного стекла в интервале $390\text{--}469^\circ\text{C}$. Задача исследования заключалась в изучении характера температурной зависимости плотности стабилизированного стекла d_s ниже температуры стеклования. Плотность определяли после закалки образцов при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в керосине с точностью $\pm 0.0005 \text{ г/см}^3$. Установлено, что в интервале температур $450\text{--}420^\circ\text{C}$ плотность d_s линейно возрастает с понижением температуры. В интервале $420\text{--}402^\circ\text{C}$ наблюдается отклонение от линейной зависимости $d_s(T)$ в сторону меньших значений плотности. При температуре 390°C после достижения стабилизированного состояния стекла получена плотность такая же как при 402°C . Для данного стекла установлено существование температуры $T_s = 402^\circ\text{C}$ (меньше T_g на 48°C), ниже которой структура стабилизированного стекла перестает изменяться.

Ключевые слова: натриевоборатное стекло, стабилизация стекла, плотность

DOI: 10.31857/S0132665120040149

ВВЕДЕНИЕ

Исследования свойств стабилизированных стекол при температурах ниже температуры стеклования T_g важны для понимания природы стеклообразного состояния. Стабилизированное стекло ниже T_g можно рассматривать как высоковязкую метастабильную жидкость. Температурная зависимость какого-либо свойства стабилизированного стекла является естественным продолжением температурной зависимости этого свойства метастабильной жидкости при температурах выше T_g . Время установления стабилизированной структуры стекла быстро увеличивается с понижением температуры в результате увеличения вязкости. Проследить изменение свойств стабилизированных стекол при понижении температуры можно лишь на несколько десятков градусов ниже T_g . Изучение температурной зависимости плотности стабилизированных стекол в ранних работах показало, что она увеличивается примерно линейно с понижением температуры [1–3]. Линейное изменение с температурой других свойств стабилизированных стекол привело к попыткам их экстраполяции в сторону низких температур. В литературе обсуждается парадокс Козмана [4–6], проявляющийся в пе-

ресеении зависимости энтропии метастабильной жидкости от температуры при ее линейной экстраполяции к низким температурам с температурной зависимостью энтропии кристалла. Решением парадокса может быть предположение, что при понижении температуры постепенно происходит отклонение температурной зависимости энтропии метастабильной жидкости от линейной в сторону, предотвращающую пересечение ее с температурной зависимостью энтропии кристалла. Аналогично можно предполагать, что с понижением температуры будет происходить отклонение от линейного роста плотности стабилизированного стекла в сторону меньших значений. В [1, 2] отмечалось такое отклонение плотности, но оно объяснялось тем, что продолжительность термообработки стекла была недостаточной для достижения стабилизированного состояния стекла. Указанное отклонение было установлено в [7] при изучении температурной зависимости плотности стабилизированного стекла состава $32\text{MgO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 48\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %) (температура стеклования 644°C). Было получено, что при понижении температуры ниже температуры стеклования в интервале $644\text{--}610^\circ\text{C}$ плотность d_s линейно возрастает с понижением температуры, а в интервале $610\text{--}580^\circ\text{C}$ наблюдается отклонение от линейной зависимости $d_s(T)$ в сторону меньших значений плотности.

В работах Голубкова [8–12] при изучении температурной зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения при малых углах и плотности стабилизированных стеклообразного B_2O_3 , натриевообратных и натриевоборосиликатных стекол было установлено существование температуры $T_s < T_g$, ниже которой указанные свойства перестают изменяться. Согласно Голубкову [11], температура T_s является температурой, при которой метастабильная жидкость переходит в твердое некристаллическое состояние. Такой переход должен наблюдаться, по мнению автора, во всех стеклообразующих переохлажденных жидкостях. Для исследованных стекол [8–12] разность температур $T_g - T_s$ не превышала 50°C .

В указанной выше работе [7] для стекла состава $32\text{MgO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 48\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %) при понижении температуры ниже T_g на 64°C не было обнаружено прекращения изменения плотности. Можно предположить, что температура T_s для данного стекла, если существует, лежит ниже 580°C .

Для натриевообратных стекол [11] было установлено, что с повышением содержания оксида натрия интервал температур $T_g - T_s$ уменьшается и, например, в стекле состава $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %) он составляет около 10°C ($T_g = 440^\circ\text{C}$ по данным представленным на рис. 3 в [11]). Столь небольшой интервал между температурами T_g и T_s кажется удивительно небольшим. Для проверки существования температуры T_s и величины интервала $T_g - T_s$ проведены повторные исследования температурной зависимости плотности стабилизированного стекла состава $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования плотности использовали образцы стекла состава $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %) той же варки, что и в работе [11]. Это стекло было сварено в Государственном оптическом институте (ГОИ) традиционным методом. Для варки использовали химически чистые реактивы Na_2CO_3 и H_3BO_3 . Варку стекла проводили в платиновом тигле при 1200°C в течение 2 ч. Расплав выливали на стальную плиту.

Согласно данным, полученным методом ДТА, при нагревании со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ температура стеклования стекла равна $450 \pm 2^\circ\text{C}$. Для определения температуры стеклования использовали кусочек стекла, отрезанный непосредственно от исходного образца, на котором в дальнейшем проводили измерения плотности. Метод

определения температуры стеклования подробно изложен в [13], где представлены результаты по изучению этого же стекла.

Термообработки образцов стекла проводили в шахтной электропечи. Температуру в печи, в зоне расположения образца, поддерживали постоянной, с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Плотность стекол определяли при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в керосине после термообработок в течение различного времени и последующего быстрого охлаждения стекла. Плотность керосина определяли до или после каждого измерения плотности образца по плотности эталона. В качестве эталона использовали кварцевое стекло (плотность 2.2050 г/см^3). Точность определения плотности составляла $\pm 0.0005 \text{ г}$. Она была повышена по сравнению с [7] благодаря использованию в этой работе образца примерно в два раза большей массы, около 5 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Температурную зависимость плотности стабилизированного стекла определяли при постепенном понижении температуры на одном образце № 1. Первое измерение плотности было проведено при температуре 469°C , превышающей температуру стеклования на 19°C . При такой температуре время релаксации очень короткое, порядка 1 мин. Были проведены заведомо более длительные две последовательные термообработки по 1 ч. Плотности стекла после первой и второй термообработки оказались одинаковыми, с учетом точности измерения, равными в среднем 2.1852 г/см^3 . Следующая термообработка проведена при температуре 449°C близкой к T_g . При этой температуре время релаксации ожидалось равным порядка 10 мин. После двух последовательных термообработок по 2 ч плотности оказались также одинаковыми, равными в среднем 2.1890 г/см^3 .

Последующие термообработки были проведены на образце № 1 последовательно при температурах 434, 424, 413 и 402°C . Образец при каждой температуре вынимали периодически из печи, охлаждали и проводили определения его плотности. По результатам таких измерений построены зависимости плотности от времени термообработки $d(t)$ (рис. 1). Термообработки при каждой температуре продолжались в течение времени достаточного, чтобы убедиться, что достигнуто постоянное значение плотности. Это свидетельствовало о стабилизации структуры стекла. На рис. 1 и в табл. 1 указаны времена t_s выхода на постоянное значение плотности d_s . t_s показывает время достижения стабилизированной структуры стекла или иначе состояния метастабильной переохлажденной жидкости при заданной температуре T .

В таблице указана структурная температура T_{f0} исходного образца, имеющего плотность d_0 . Она соответствует температуре, при которой образец № 1 стабилизировался при предыдущей термообработке. В процессе стабилизации стекла она возрастает до значения, равного заданной температуре термообработки.

Температура 402°C лежит ниже температуры стеклования на 48°C . Согласно [11] для этого стекла температура T_s всего лишь на 10°C ниже T_g . Наши данные указывают, что при снижении температуры на 48°C ниже T_g плотность стабилизированного стекла все время возрастала.

Дополнительное определение плотности при более низкой температуре 390°C было проведено на новом образце № 2. Зависимость плотности от времени термообработки при 390°C показана на рис. 2. При этой температуре для достижения постоянного значения плотности d_s потребовалась выдержка $t_s = 2200 \text{ ч}$. Для того, чтобы убедиться, что действительно достигнуто постоянное значение плотности выдержка была продлена до 5063 ч.

Для описания изменения плотности при температуре термообработки в [7] использовали экспоненциальную зависимость с одним временем релаксации τ_1 :

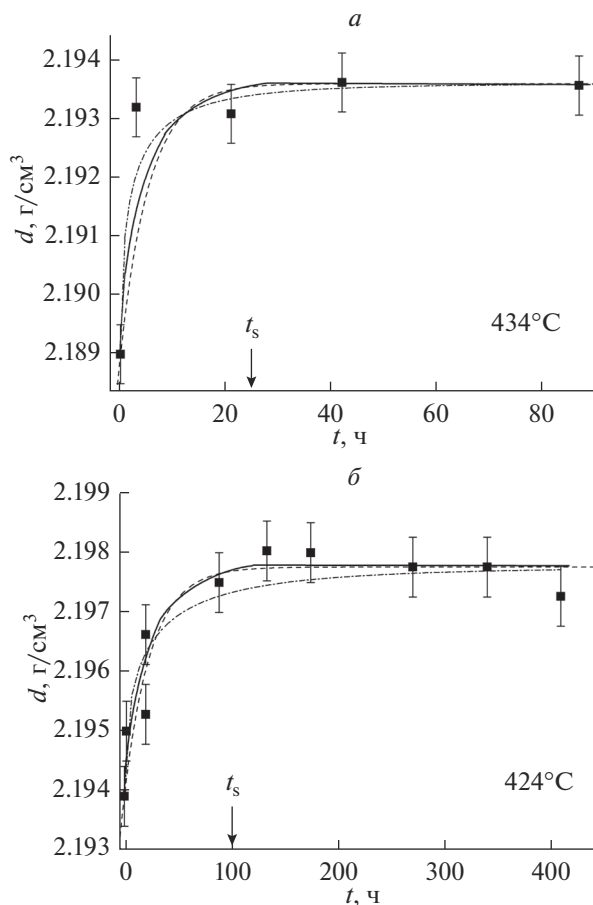


Рис. 1. Зависимости плотности стекла d от времени термообработки при температурах 434 (а), 424 (б), 413 (в) и 402°C (г). t_s – время достижения постоянного значения плотности. Кривые построены по экспериментальным точкам (сплошные кривые) и путем аппроксимации экспериментальных точек с использованием формул (1) (пунктирные кривые) и (2) (пунктирные с точками кривые).

$$d(t) = d_s - (d_s - d_0) \exp(-t/\tau_r), \quad (1)$$

где d_0 – начальное значение плотности. В работе Голубкова [11] для описания данных по плотности использовалась формула (2).

$$d(t) = d_s - (d_s - d_0) \exp\left(-\left(t/\tau\right)^\beta\right), \quad (2)$$

где β – показатель степени и τ – время релаксации. Поэтому она использована и в данной работе. Эта формула позволяет описать эксперимент в том случае, когда изменение плотности при изотермической термообработке относительно велико (в нашем случае для образца № 2, рис. 2). При малых изменениях плотности при изотермической термообработке результаты хорошо аппроксимируются уравнением (1) [7].

Для анализа полученных данных мы применяли обе формулы. При использовании формулы (2) мы полагали, как в [11], $\beta = 0.5$. Времена τ_r , τ подбирали методом итера-

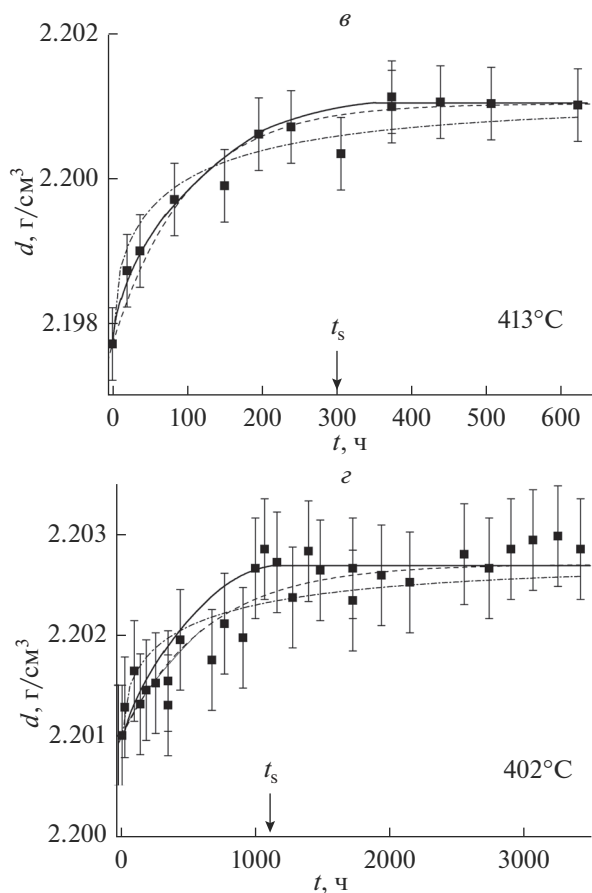


Рис. 1. Окончание

ций с использованием программы Origin 6.1 для наилучшего описания экспериментальной кривой. Значения величин τ_r , τ приведены в табл. 1.

На рис. 3 представлена зависимость плотности стабилизированного стекла d_s от температуры, при которой осуществлена стабилизация структуры. Отметим, что она позволяет по известному значению плотности для данного стекла определить его структурную температуру T_f . В частности, по начальной плотности d_0 образца № 2 была определена его структурная температура T_{f0} (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В интервале температур 469–390°C проведены термообработки стекла в течение времени, достаточного для достижения плотностью стекла постоянных значений. Это свидетельствовало о достижении стабилизированной структуры стекла в указанном интервале температур.

Данные по изменению плотности стекла со временем термообработки при постоянных температурах из интервала 434–402°C (рис. 1) лучше аппроксимируются при использовании формулы (1), чем (2). Можно предполагать, что при относительно не-

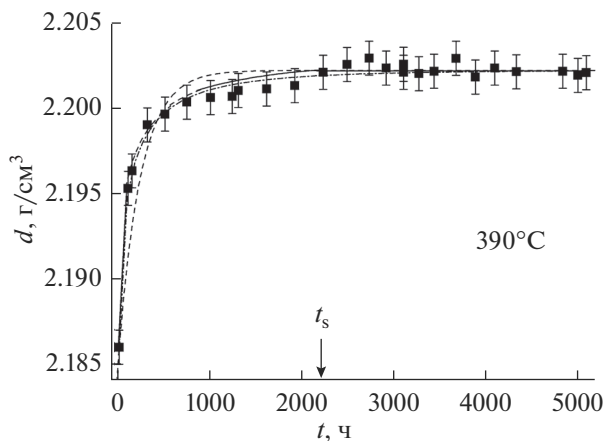


Рис. 2. Зависимость плотности стекла d от времени термообработки при температуре 390°C . t_s – время достижения постоянного значения плотности. Кривые построены по экспериментальным точкам (сплошная кривая) и путем аппроксимации экспериментальных точек с использованием формул (1) (пунктирная кривая) и (2) (пунктирная с точками кривая).

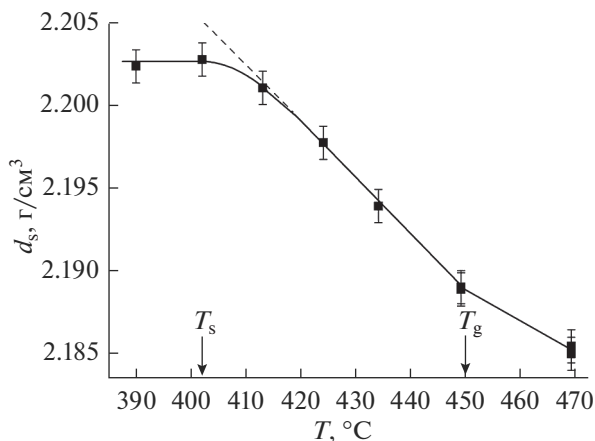


Рис. 3. Зависимость плотности стабилизированного стекла d_s от температуры.

большом изменении плотности в ходе термообработки, для описания изменения плотности можно использовать формулу (1) с одним временем релаксации. На рис. 1 относительное изменение плотности $(d_s - d_0)/d_0$ во время термообработок не превышало величины 0.0021. В [7] при аналогичном исследовании изменения плотности в ходе стабилизации магневоалюмооборатного стекла относительное изменение плотности не превышало значения 0.004 и зависимости $d(t)$ также хорошо аппроксимировались формулой (1).

Для натриевооборатного стекла при 390°C хорошая аппроксимация получается только с помощью формулы (2). Это связано с тем, что при этой температуре использовали новый образец исходного стекла и относительное изменение плотности $(d_s - d_0)/d_0 =$

Таблица 1. Результаты измерения плотности стекла в интервале температур 434–390°С. d_0 и d_s – значения плотности исходного и стабилизированного стекла при температуре T . Исходный образец стекла с плотностью d_0 имел структуру, соответствующую температуре T_{f0} . t_s – время установления постоянного значения плотности d_s ; τ_r , τ – времена релаксации в формулах (1) и (2). В интервале 434–402°С использовали образец № 1, при 390°С – № 2

$T, ^\circ\text{C}$ $\pm 1^\circ\text{C}$	$d_0, \text{г/см}^3$ $\pm 0.0005 \text{ г/см}^3$	$T_{f0}, ^\circ\text{C}$ $\pm 1^\circ\text{C}$	$t_s, \text{ч}$	$d_s, \text{г/см}^3$ $\pm 0.0005 \text{ г/см}^3$	$\tau_r, \text{ч}$	$\tau, \text{ч}$
434	2.1890	449	8 ± 5	2.1936	5 ± 1	2.5 ± 0.5
424	2.1936	434	25 ± 5	2.1977	25 ± 5	21 ± 7
413	2.1977	424	200 ± 50	2.2010	100 ± 11	74 ± 13
402	2.2010	413	1100 ± 100	2.2027	621 ± 72	480 ± 120
390	2.1860	465	2200 ± 200	2.2022	144 ± 10	140 ± 30

= 0.0074 во время термообработки было заметно выше, чем в рассмотренных ранее опытах. В таком случае изменение плотности нельзя описать с использованием одного времени релаксации по формуле (1).

У образца № 2 исходное состояние соответствовало структурной температуре T_{f0} немного превышающей температуру стеклования (табл. 1, рис. 3). Если бы мы продолжили опыт при 390°С с образцом № 1, то у него исходное состояние соответствовало бы $T_{f0} = 402^\circ\text{C}$. У такого исходного образца плотность стекла существенно выше, чем у исходного образца № 2. Подвижность структурных единиц в нем была бы ниже, чем в образце № 2, при выдержке при 390°С. В результате время релаксации структуры t_s у образца № 2 при 390°С меньше по сравнению со временем релаксации, которое получилось бы, если опыт при 390°С был продолжен с образцом № 1.

Температурная зависимость плотности стабилизированного стекла (рис. 3) показывает, что при понижении температуры ниже температуры стеклования равной 450°С плотность увеличивается линейно до температуры 420°С. При дальнейшем понижении температуры до 402°С наблюдается постепенное отклонение роста плотности от линейной зависимости в сторону меньших значений. При температуре 390°С для стабилизированного стекла было получено значение, совпадающее, с учетом точности определения плотности, равной $\pm 0.0005 \text{ г/см}^3$, со значением плотности при температуре 402°С. Этот результат позволяет сделать заключение, что, с учетом точности определения плотности, практически достигнута температура $T_s = 402^\circ\text{C}$, ниже которой структура стабилизированного стекла перестает изменяться. В [7] было подробно показано, что после стабилизации двух образцов стекла при двух различных температурах ниже T_s и охлаждения до комнатной температуры T_k , ввиду неизменности структуры стабилизированного стекла при $T < T_s$, плотность образцов, измеренная при T_k , будет одинаковой.

Мы уделяем основное внимание температурной зависимости плотности стабилизированного стекла при температурах ниже T_g . Во время быстрого охлаждения стабилизированного стекла от этих температур до комнатной структура стекла практически не успевает измениться ввиду больших времен релаксации структуры при таких температурах. На рис. 3 для температуры 469°С, лежащей на 19°С выше температуры стеклования, наблюдается отклонение плотности от линейной зависимости в сторону больших значений. При охлаждении от температуры 469°С, при которой времена релаксации структуры существенно короче, чем при температуре стеклования, успевает произойти заметное изменение структуры стекла, приводящее к увеличению плотности и отклонению от линейной зависимости $d_s(T)$, наблюдаемой в интервале 450–420°С.

Мы исследовали натриевооборотное стекло $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %) той же варки, что и в [11]. Представленные результаты подтверждают существование у этого стекла температуры T_s , ниже которой структура стабилизированного стекла перестает изменяться. При сравнении наших данных и [11] для температурных зависимостей плотности $d_s(T)$ можно отметить несколько различий. В нашей работе температура стеклования 450°C немного выше, чем в [11], где она равна 440°C . В [11] температура T_s наблюдалась всего лишь на 10°C ниже T_g , при 430°C (по данным на рис. 3 в [11]). У нас она лежит на 48°C ниже T_g . В [11] при приближении к температуре T_s величина d_s возрастает примерно линейно и при температуре T_s рост прекращается. В нашем случае при понижении температуры ниже T_g на 30°C происходит линейный рост плотности, а затем при охлаждении от 420 до 402°C наблюдается постепенное приближение к постоянному значению плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование температурной зависимости плотности стабилизированного натриевооборотного стекла состава $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %) в интервале температур ниже температуры стеклования T_g аналогичное выполненному ранее на стекле данного состава в [11].

При каждой температуре ниже температуры стеклования стекло подвергалось термообработкам в течение времени достаточного, чтобы надежно убедиться, что достигнута стабилизация структуры. Об этом свидетельствовал выход плотности стекла на постоянное значение. Плотность стабилизированного стекла линейно возрастала при понижении температуры ниже температуры стеклования в интервале $450\text{--}420^\circ\text{C}$. При дальнейшем понижении температуры в интервале $420\text{--}402^\circ\text{C}$ наблюдалось отклонение от линейной зависимости в сторону меньших значений плотности. При температуре 390°C значение плотности совпало со значением, полученным при 402°C (точность определения плотности ± 0.0005 г/см³). Таким образом, в настоящем исследовании подтверждено существование температуры $T_s = 402^\circ\text{C}$, ниже которой плотность стабилизированного стекла и его структура перестают изменяться. В отличие от [11], температура T_s лежит значительно ниже T_g . Разность температур $T_g - T_s$ оказалось равной 48°C , в то время как в [11] она составляла всего около 10°C .

В [11] приведена зависимость плотности стабилизированного стекла от температуры для стекла $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %), но не приведены зависимости плотности этого стекла от времени термообработки при различных температурах в процессе стабилизации. По-видимому, времена термообработок были недостаточно длительными для выхода на постоянное значение плотности, и по этой причине значение температуры T_s в [11] оказалось более высоким, чем в нашей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tool A. Q., Hill E. E. On the constitution and density of glass // J. Soc. Glass Tech. 1925. V. 9. P. 185–207.
2. Tool A. Q. Effect of heat-treatment on the density and constitution of high-silica glasses of the borosilicate type // J. Amer. Ceram. Soc. 1948. V. 31. № 7. P. 177–186.
3. Ritland H. N. Density phenomena in the transformation range of a borosilicate crown glass // J. Amer. Ceram. Soc. 1954. V. 37. № 8. P. 370–377.
4. Kauzmann W., The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures // J. Chem. Phys. 1948. V. 43. № 2. P. 219–256.
5. Немилев С. В. Проблема существования упорядоченной метастабильной жидкости при низких температурах. Термодинамическое решение парадокса Козмана // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 5. С. 497–513.

6. Schmelzer J.W.P., Tropin T.V. Glass transition, crystallization of glass-forming melts, and entropy // Entropy. 2018. V. 20. № 2. P. 103.
7. Юрицын Н.С. Температурная зависимость плотности стабилизированного магниевоалюмоборатного стекла при температурах ниже температуры стеклования // Физ. и хим. стекла. 2019. Т. 45. № 3. С. 215–224.
8. Голубков В.В. Релаксация структуры в интервале стеклования B_2O_3 // Физ. и хим. стекла. 1989. Т. 15. № 3. С. 467–479.
9. Голубков В.В., Порай-Кошиц Е.А. Термическое расширение и стеклование боратных расплавов // Физ. и хим. стекла. 1991. Т. 17. № 5. С. 796–808.
10. Бусько И.Ж., Голубева О.Ю., Голубков В.В. Особенности кинетики релаксации структуры микронеоднородных стекол // Физ. и хим. стекла. 2006. Т.32. № 2. С. 169–187.
11. Боков Н.А., Голубков В.В. Температурные зависимости плотности боратных стекол в равновесных состояниях при температурах ниже температуры стеклования // Физ. и хим. стекла. 2008. Т. 34. № 5. С. 685–694.
12. Голубков В.В., Онущенко П.А. Температурные зависимости плотности натривоборосиликатных стекол в равновесных состояниях при температурах ниже температуры стеклования // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 1. С. 16–26.
13. Polyakova I.G. The criterion for the crystallization ability assessment as applied to borate glass powders and monoliths // Entropy. 2019. V. 21. № 10. P. 994.