

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МИКРОТВЕРДОСТИ И ЭНТАЛЬПИИ СТЕКЛА НА ПРИМЕРЕ СЕЛЕНА

© 2023 г. Шунбо Ванг¹, Ю. С. Тверьянович², *

¹Школа механической и аэрокосмической техники, Цзилиньский университет, Лаборатория технологий и интеллектуального оборудования для тестирования производительности и интеллектуального оборудования, Чанчунь, 130025 Китай

²Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения, Университетский пр., 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: tys@bk.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 23.03.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

Предложена модель, позволяющая рассчитать температурную зависимость микротвердости стекла во всем температурном интервале от температуры размягчения до абсолютного нуля. При расчете используются температурная зависимость энтальпии стекла и значение его микротвердости при температуре стеклования. Предложенная модель проверена на примере стеклообразного селена. Для этого была измерена температурная зависимость микротвердости селена от температуры размягчения до 100 К, что на 50 К ниже его температуры Дебая. Таким образом, устанавливается взаимосвязь между прочностными и термодинамическими свойствами стекла.

Ключевые слова: стекла, микротвердость, расчет микротвердости, селен, температурная зависимость микротвердости, связь микротвердости с теплоемкостью

DOI: 10.31857/S0132665123600012, **EDN:** SGSDUO

ВВЕДЕНИЕ

Микротвердость стекла является важным технологическим параметром. Методов ее расчета, исходя из других физико-химических свойств стекол не существует. Экспериментальное определение микротвердости не является тривиальной задачей хотя бы потому, что для этого используется несколько методов (метод Виккерса, Берковича, Бринелля, Роквелла и т.д.), соотнесение результатов которых неоднозначно. Для практического использования стекол важно знать не только их микротвердость, но и ее температурную зависимость. В литературе такие данные немногочисленны. Поэтому нахождение возможности расчета температурных зависимостей микротвердости стекла, исходя из других экспериментальных данных, весьма желательно. Особенно интересной является возможность расчета температурной зависимости микротвердости стекла из экспериментальных данных для строго определяемых параметров, к которым относятся, например, термодинамические свойства и в частности энтальпия.

В работах [1, 2] развивалось следующее представление о процессе индентирования при измерении микротвердости стекла. На начальной стадии индентирования индентор внедряется в объем стекла, которое при этом испытывает в значительной мере пластическую деформацию. Поведение стекла аналогично его поведению в размягченном состоянии. В процессе внедрения индентора происходит падение давления,

оказываемого им на стекло. При достижении давления, равного микротвердости, процесс останавливается. Стекло переходит из “размягченного” состояния в хрупкое, упругое состояние. Этот процесс можно рассмотреть по-другому. Индентор внедрен в образец, но нагрузка снята. Рост нагрузки будет увеличивать энергию упругих деформаций окружающего индентор объема стекла при постоянном положении последнего. При достижении критического значения плотности энергии упругой деформации стекло начнет деформироваться, перейдя в пластичное состояние, а индентор внедряться в его объем. Другим фактором, приводящим к переходу стекла в размягченное, пластическое состояние, как известно, является энергия тепловых колебаний сетки стекла.

Таким образом, можно говорить о том, что переход стекла в размягченное состояние при индентировании происходит в результате сообщения сетке стекла критической энергии в расчете на один атом (U), являющейся суммой тепловой энергии и энергии механического напряжения сдвига (согласно [3] “микротвердость H – это мера сопротивления сдвигу”). Соотношение между двумя этими вкладами зависит от температуры, а сумма их постоянна. В рамках приближения независимой от температуры теплоемкости, справедливого для температур ниже температуры размягчения (T_g), но выше температуры Дебая, энтальпия при понижении температуры линейно падает. Основываясь на этом, были предложены [1, 2] следующие уравнения:

$$H(T) = H_0 \frac{T_g - T}{T_g}, \quad (1)$$

$$U = \frac{\gamma A H_0}{2} = \frac{3}{2} k T_g, \quad (2)$$

где U – критическая величина энергии (тепловой или механической) сетки стекла в расчете на один атом по отношению к переходу в размягченное состояние; H – микротвердость; H_0 – микротвердость при абсолютном нуле; A – объем, занимаемый одним атомом; γ – степень деформации этого объема при приложении напряжения, равного H_0 ; k и T – константа Больцмана и температура; T_g – температура размягчения. Применимость уравнения (1) была проверена для двух вариантов [2]. Первый из них – вариант изменения температуры для стекла фиксированного состава. Для этого были использованы экспериментальные данные по температурной зависимости микротвердости селена, измеренной от температуры незначительно выше T_g (320 К) и до 290 К [4, 5]. Вторым вариантом, это построение зависимости микротвердости, измеренной при комнатной температуре, различных стекол от их температуры размягчения. В обоих случаях речь идет о линейных зависимостях, так как они построены для температур выше температуры Дебая.

Целью настоящей работы является развитие изложенных выше представлений, расширение их применимости на температуры ниже температуры Дебая и их апробация на примере измеренной температурной зависимости микротвердости стеклообразного селена от температуры размягчения до 100 К. Эта температура ниже температуры Дебая селена на 50 К [6].

МЕТОДИКА

Селеновый порошок помещали в кварцевую лодочку диаметром 35 мм и нагревали в вакууме со скоростью 10 К/мин до температуры 573 К, при которой выдерживали 10 мин. После нагрева кварцевую лодочку с селеном вынимали из трубчатой печи и естественным образом охлаждали на воздухе. Затем селен был разрезан на пластины толщиной ~5 мм с помощью машины для резки с алмазной проволокой. Полученный образец полировали до шероховатости порядка 1 мкм абразивной бумагой, а затем полировальной жидкостью на основе диоксида кремния. Низкотемпературное индентирование проводи-

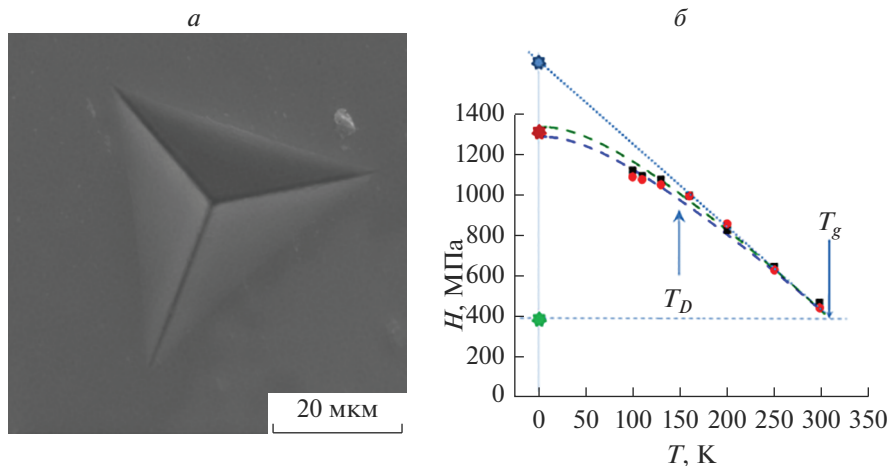


Рис. 1. Электронная фотография отпечатка индентора (*а*). Температурная зависимость микротвердости селена: (■) — результаты получены при нагрузке 400 мН; (●) — результаты получены при нагрузке 800 мН; (— — —) и (— — —) — результат расчета по уравнению (8) с использованием двух близких значений параметра ξ (0.72 и 0.68). Стрелками отмечены температуры Дебая и размягчения селена. Значки обозначают H_0^* , H_0 и H_g соответственно (*б*).

лись в вакууме с помощью специализированного устройства с криогенным модулем, охлаждаемым жидким азотом [7]. Использовался индентор Берковича (Synton-MDP). Образец подвергался индентированию при постоянной скорости изменения (увеличения и уменьшения) нагрузки 20 мН/с. Использовались два значения максимальной нагрузки: 400 и 800 мН. Температуры измерений менялись дискретно. Измерения отпечатков индентора сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились с использованием системы VEGA4 GMS (рис. 1*а*). Отсутствие трещин образцов вблизи отпечатков подтверждает оптимальность выбранных величин нагрузок. Площадь остаточных отпечатков была рассчитана по длине трех сторон треугольника, измеренной по снимкам SEM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные температурные зависимости микротвердости селена представлены на рис. 1*б*. Результаты получены с использованием двух значений нагрузок, отличающихся в два раза. Тем не менее обе температурные зависимости достаточно хорошо совпадают друг с другом. Это можно расценивать, как свидетельство высокой надежности полученных результатов. На это же указывает и близость значений микротвердости селена вблизи температуры размягчения, измеренных в [4, 5], и полученных нами. Некоторое расхождение, по-видимому, связано с тем, что в работах [4, 5] использовался индентор Виккерса, в то время как наши результаты получены с помощью индентора Берковича. Следует отметить, что измеренные температурные зависимости микротвердости не являются линейными, и поэтому не могут быть описаны уравнениями, предложенными в работах [1, 2]. Собственно это обстоятельство и является предметом исследования в настоящей работе.

Во-первых, учтем, что γ в уравнении (2) зависит от напряжения H_0 , и эта зависимость определяется модулем сдвига G . Поэтому энергия упругой деформации, соот-

ветствующая переходу в размягченное состояние при температурах стремящихся к 0 К для объема, занимаемого одним атомом, будет стремиться к величине:

$$U = A \frac{(H_0)^2}{2G_0}, \quad (3)$$

где G_0 — модуль сдвига вблизи 0 К. Температурный интервал проведенных измерений включает область низких температур, в которой температурная зависимость теплоемкости описывается законом Дебая. Поэтому приближенное выражение для тепловой энергии одного атома при температуре размягчения $U = \frac{3}{2}kT_g$ следует заменить на

$\frac{\mathcal{H}_g}{N_A}$, где: $\mathcal{H}_g$ — энтальпия моля стекла при температуре размягчения, а N_A — число

Авогадро. При более низких температурах энтальпия $\mathcal{H}(T)$ будет определяться интегралом теплоемкости от 0 К до T . Тогда уравнение (2) с учетом (3) переписывается следующим образом:

$$A \frac{(H_0)^2}{2G_0} = \frac{\mathcal{H}_g}{N_A}. \quad (4)$$

Микротвердость и модуль сдвига характеризуют упруго-прочностные свойства стекла и поэтому их температурные зависимости подобны. Более того, как отмечено выше со ссылкой на работу [3] микротвердость является мерой сопротивления сдвигу. Основываясь на этом, приближенно будем считать, что их отношение (ξ) является величиной, не зависящей от температуры. Тогда для моля стекла можно написать следующую цепочку равенств:

$$U_m = V \frac{(H_0)^2}{2G_0} = \frac{V\xi H_0}{2} = \mathcal{H}_g = \mathcal{H}(T) + V \frac{(H(T))^2}{2G(T)} = \mathcal{H}(T) + \frac{V\xi}{2} H(T), \quad (5)$$

где V — мольный объем стекла, а

$$\xi = \frac{H(T)}{G(T)} = \text{const} \quad (6)$$

откуда

$$H(T) = H_0 \frac{\mathcal{H}_g - \mathcal{H}(T)}{\mathcal{H}_g}. \quad (7)$$

Для случая температур выше температуры Дебая стекла, но ниже T_g , теплоемкость не зависит от температуры, и теплосодержание является линейной функцией температуры. Поэтому будет справедливо ранее предложенное уравнение:

$$H(T) = H_0^* \frac{T_g - T}{T_g}.$$

При этом надо понимать, что H_0 является результатом экстраполяции зависимости $H(T)$ к 0 К с учетом нелинейного участка этой зависимости, находящегося ниже температуры Дебая. Величина же H_0^* является результатом экстраполяции зависимости $H(T)$ к 0 К с учетом только линейного участка этой зависимости, расположенного выше температуры Дебая.

Кроме того, уравнение (7) описывает ту часть микротвердости, которая при $T = T_g$ обращается в ноль. На самом деле при T_g микротвердость, в частности стеклообразно-

го селена, не обращается в ноль [4, 5], а имеет некоторую остаточную величину (H_g), которая практически скачком исчезает при переходе через T_g . Тогда будем иметь:

$$H(T) = H_0 \frac{\mathcal{H}_g - \mathcal{H}(T)}{\mathcal{H}_g} + H_g = \frac{2(\mathcal{H}_g - \mathcal{H}(T))}{V\xi} + H_g. \quad (8)$$

Обсудим значения параметров в уравнении (8). Величина H_g , согласно [4, 5], равна 0.30 ГПа (микротвердость по Виккерсу). Согласно нашим результатам эта величина равна 0.39 ГПа (микротвердость по Берковичу). Так как с помощью уравнения (8) будут описываться наши экспериментальные результаты, полученные для более широкого температурного интервала, чем в [4, 5], то в дальнейшем будет использовано последнее значение H_g . Данные по температурной зависимости энтальпии стеклообразного селена ($\mathcal{H}(T)$) взяты из [8]. Величина T_g меняется в достаточно узком температурном интервале и зависит, в частности, от температурного режима проведения измерений (впрочем, как и все остальные свойства стеклообразных материалов). Согласно [9] $T_g = 304$ К. В [10] указана величина $T_g = 309$ К. В монографии [11] указано следующее значение этого параметра 314 К.

ξ является свободным параметром предлагаемой модели. Используя уравнение (5) и введя поправочное слагаемое H_g согласно уравнению (8) выражение для расчета свободного параметра ξ запишется следующим образом:

$$\xi = \frac{2\mathcal{H}_g}{(H_0 - H_g)V}.$$

Подставив в это равенство энтальпию стеклообразного селена при температуре размягчения ($\mathcal{H}_g$) из [8], величины H_0 и H_g из графика на рис. 1б, получим, что для удовлетворительного описания экспериментальных данных (см. две пунктирные линии на рис. 1б) величина $\xi = \frac{H(T)}{G(T)}$ должна быть равна 0.7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование уравнения (8) для расчета температурной зависимости микротвердости стеклообразного селена дало удовлетворительные результаты во всем температурном интервале, включая температуры ниже температуры Дебая. Это подтверждает корректность подхода к описанию эффекта размягчения стекла, как результата накопления суммы тепловой и механической энергии. Такой подход позволяет рассчитывать температурную зависимость микротвердости стекла, исходя из температурной зависимости его энтальпии, во всем температурном интервале существования стеклообразного состояния.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 20-03-00185 к 300-летию со дня основания Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tveryanovich Yu.S.* On the Correlation of the Microhardness and Softening Temperature for Chalcogenide Glasses // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. V. 48. № 1. P. 72–74.
2. *Tveryanovich Yu.S.* The Relationship between Microhardness and Glass Transition Temperature of Chalcogenide Glasses // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. V. 48. № 4. P. 243–247.
3. *Андреевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А.* Прочность тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1974. 232 с.

4. *Kasap S.O., Yannacopoulos S., Gundappa P.* Mechanical properties of the semiconducting glass a-Se in the T_g region via thermomicrohardness measurements // *J. Non-Crystalline Solids*. 1989. V. 111. P. 82–90.
5. *Yannacopoulos S., Kasap S.O.* Scientific instrumentation for hot microhardness measurements on amorphous solids // *Rev. Sci. Instrum.* 1989. V. 60. P. 1321.
6. *Ho C.Y., Powell R.W., Liley P.E.* Thermal Conductivity of the Elements: A Comprehensive Review // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1974. V. 3. P. I-1–I-796.
7. *Wang S., Xu H., Wang Y., Kong L., Wang Z., Liu S., Zhang J., Zhao H.* Design and testing of a cryogenic indentation apparatus // *Rev. Sci. Instrum.* 2019. V. 90. 015117.
8. *Gaur U., Shu H., Mehta A., Wunderlich B.* Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. I. Selenium // *J. Physical and Chemical Reference Data*. 1981. V. 10. № 1. P. 89–118.
9. *Etienne S., Guenin G., Perez J.* Ultrasonic studies of the elastic coefficients of vitreous selenium about T_g // *J. Physics D: Applied Physics*, 1979. V. 12. № 12. P. 2189–2202.
10. *Kozhevnikov V.F., Payne W.B., Olson J.K., Allen A., Taylor P.C.* Sound velocity in liquid and glassy selenium // *J. Non-Cryst. Sol.* 2007. V. 353. P. 3254–3259.
11. *Borisova Z.* Glassy Semiconductors. Springer, Boston, MA. 1981. P. 505.