

СПЕКТР ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В СЕЛЕНЕ

А.Н. Кабанская, аспирант, В.А. Ломовской, заведующий кафедрой,

А.А. Горшков, доцент, З.И. Фомкина, доцент,

*Е.В. Копылова, научный сотрудник

кафедра Прикладной механики и основ конструирования МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

*Центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

Москва, 119571 Россия

e-mail: kopylova76@yandex.ru

Выполнен анализ диссипативных явлений в селене по спектру внутреннего трения в широком температурно-частотном интервале внешних воздействий. Дано определение механизмов структурно-кинетической подвижности элементов данной системы. Рассчитаны физико-химические характеристики процесса механического стеклования и их зависимость от частоты внешнего деформирующего воздействия.

Ключевые слова: внутреннее трение, энергия активации, время релаксации.

Анализ реакции систем различной химической природы, строения и структуры на внешнее деформирующее воздействие, которое выводит все структурные элементы этих систем из положения механического и термодинамического равновесия, позволяет исследовать диссипативные процессы в них. Выполненный по спектрам внутреннего трения $\text{tg}\delta=f(T)$ при постоянной частоте колебаний ($\nu=\text{const}$) или по спектрам внутреннего трения $\text{tg}\delta=f(\nu)$ в изотермических режимах ($T=\text{const}$), этот анализ дает информацию об особенностях структуры, молекулярной подвижности отдельных структурных фрагментов и природе наблюдаемых процессов [1, 2].

Структура стеклообразного селена (g-Se) представляет собой смесь деформированных колец Se_8 , колец Se_n , где $n > 8$, и селеновых зигзагообразных цепочек с различной молекулярной массой [3]. Цепочки в структуре g-Se преобладают, что позволяет считать селен близким к линейным полимерам [4].

Целью данной работы является установление природы диссипативных процессов в селене и определение их физико-химических характеристик.

Методическая часть

В работе использовали гранулированный селен марки о.с.ч.–22–4. Сплавление образцов заданной массы проводили в кварцевых вакуумированных до 10^{-3} Па ампулах при постоянном перемешивании содержимого с целью гомогенизации расплава и последующей закалкой на воздухе. Максимальная температура расплава 350°C . Из синтезированного материала изготавливали образцы прямоугольного сечения ($40 \times 5 \times 1$) мм путем разлива расплава на металлическую пластину, нагретую до температуры 60°C .

Исследование физико-механических и физико-химических характеристик селена осуществляли тремя методами:

- методом свободнотухающих крутильных колебаний (частота $\nu \approx 1$ Гц), реализуемом на горизонтальном крутильном маятнике [5] с определением логарифмического декремента колебательного процесса;

- методом вынужденных изгибных колебаний (метод ДМА) в диапазоне частот от 10^{-1} до 10 Гц на стандартном динамическом механическом анализаторе DMA Q800TA Instruments с использованием нескольких методик крепления исследуемого образца, как то: консольное закрепление образца (без подложки); двухопорное (без подложки); двухопорное с подложкой.

- методом дифференциальной сканирующей калориметрии (метод ДСК) с использованием стандартной установки Q100.

Цикл внешнего воздействия являлся знакопостоянным, пульсирующим, с параметром асимметричности $R_\sigma = 0$. Следует отметить, что в образце выше нейтральной линии ($n-n$) возникали только сжимающие нормальные напряжения, а ниже ($n-n$) – только растягивающие, но и в том, и другом случае они были гораздо меньше предела пропорциональности, т.е. $\sigma \ll \sigma_{\text{пр}}$ ($\sigma = 1.7 \times 10^{-2}$ н/мм²).

Экспериментально установлено, что исследовать спектр селена $\text{tg}\delta=f(T)$ в широком интервале температур (примерно до $+200^\circ\text{C}$) возможно лишь по методике двухопорного крепления с подложкой из слюды, практически не оказывающей влияния на упруговязкие характеристики селена [6].

Результаты и их обсуждение

Сопоставление спектров внутреннего трения, полученных в режиме свободных затухающих колебаний, т.е. $\lambda(T)$ при $\nu=\text{const}$, и полученных в режиме вынужденных изгибных колебаний, т.е. $\text{tg}\delta(T)$, осуществляется по соотношению:

$$\text{tg}\delta = \lambda/\pi, \quad (1)$$

где: λ – логарифмический декремент колебательного процесса; δ – угол сдвига фазы между напряжением σ , возникающим в исследуемом образце, и деформацией ϵ [7, 8].

Полученный в режиме свободнотухающих крутильных колебаний спектр $\lambda(T)$ при $\nu \sim 1$ Гц, как видно из рис. 1 (кривая 1) характеризуется тремя пиками диссипативных потерь части энергии внешнего деформирующего воздействия и возрастающим фоном внутреннего трения при $t > 150^\circ\text{C}$. Каждый пик диссипативных потерь, выявленный на спектре, характеризует подвижность кинетической единицы определенной структурно-кинетической подсистемы [9]. В случае селена имеет место четыре таких подсистемы. Низкотемпературный диссипативный процесс ($t \sim -80 \div -90^\circ\text{C}$) может трактоваться как мелкомасштабный диссипативный процесс, связанный с вращательно-колебательной подвижностью отдельных Se–Se-связей. Согласно литературным данным [10, 11], он имеет релаксационную природу с энергией активации порядка 30 кДж/моль и обозначается как ϑ -процесс (тета-процесс) релаксации в стеклообразной фазе α -Se.

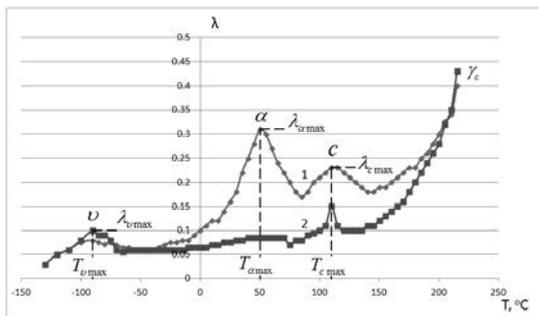


Рис. 1. Спектры внутреннего трения селена при $\nu = 1$ Гц:
1 – исходного; 2 – отожженного.

Интенсивный диссипативный процесс в области температур $+50 \div +60^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривая 1) связан с процессом стеклования и обозначен как α -процесс. Данный процесс является релаксационным и его температурно-частотная зависимость четко проявляется при исследовании на вынужденных изгибных колебаниях (рис. 2). Смещение по температуре пика потерь для α -релаксации в Se позволяет определить энергию активации U_α и предэкспоненциальный коэффициент τ_0 в уравнении Аррениуса, описывающем температурную зависимость дискретного времени релаксации τ_α в виде:

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp U_\alpha / RT \quad (2)$$

Для этого используется зависимость $\ln \nu = f(10^3/T_{\max}, K)$ (рис. 3), где ν – частота колебаний.

Экстраполяция графических зависимостей, как математически обоснованная операция, к значениям $T \rightarrow \infty$ позволяет из соотношения (2)

определить $\tau_{0\alpha}$ и $\tau_{0\beta}$ для α - и β -процессов в Se (рис. 3, табл. 1) учитывая, что в этом случае (т.е., при $T \rightarrow \infty$) частота $\nu_i = 1/t_i = 1/\tau_i$, где t_i – период колебания [12].

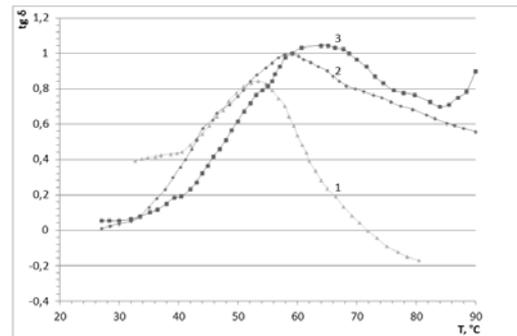


Рис. 2. Спектр внутреннего трения селена, полученный методом ДМА, при различных частотах: 1 – 0.1 Гц; 2 – 1 Гц; 3 – 10 Гц.

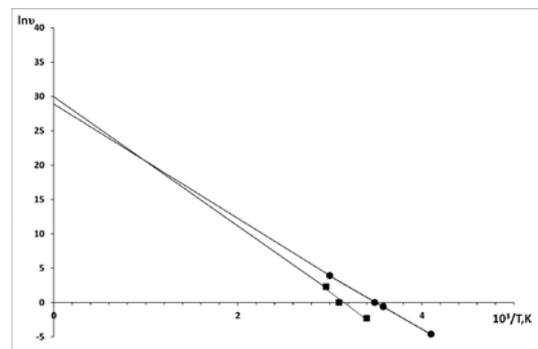


Рис. 3. Температурно-частотная диаграмма локальных диссипативных процессов релаксационной природы в селене:
1 – α -релаксация; 2 – β -релаксация.

Нами установлено, что процесс α -релаксации в селене не является стабильным. Его нестабильность заключается в различной интенсивности диссипативных потерь, т.е. в величине λ_{\max} или $\text{tg} \delta_{\max}$ на спектрах внутреннего трения. Для выявления природы этой нестабильности исследованы спектры внутреннего трения Se исходного и Se, отожженного при температуре 90°C в течение 2 ч. В результате термообработки пик диссипативных потерь на спектре $\lambda(T)$ (рис. 1, кривая 2) для α -процесса релаксации исчезает. Все остальные пики диссипативных потерь остаются при некотором изменении их интенсивности. Как объяснить это экспериментально обнаруженное явление? Известно, что селен является хорошим стеклообразователем и может быть получен в аморфном виде при невысоких скоростях охлаждения [3]. Кроме стеклообразной фазы аморфного селена (α -Se), в данном материале имеется и кристаллическая фаза в различных кристаллических модификациях (рис. 4). Наиболее стабильной формой кристаллического селена является его тригональная модификация (γ -Se), и стеклообразная фаза α -Se может при определенных температурах переходить в кристаллическую γ -фазу.

Таблица 1. Физико-химические характеристики селена, полученные по данным изгибных нерезонансных вынужденных колебаний

| Процесс | ν , Гц | $\ln \nu$ | t_{\max} , °C | T, К | ν_0 , Гц | $\tau_0 = B_i$ | U_i , кДж/моль | Природа процесса |
|----------|------------|-----------|-----------------|-------|----------------------|-----------------------|------------------|--|
| α | 10^{-1} | -2.3 | 53.5 | 326.5 | $1.07 \cdot 10^{13}$ | $1.49 \cdot 10^{-14}$ | ~80-90 | Процесс стеклования в α -фазе селена |
| | 1 | 0 | 58.8 | 331.8 | | | | |
| | 10 | 2.3 | 64.8 | 337.8 | | | | |
| β | 10^{-2} | -4.6 | -29.1 | 243.9 | $1.4 \cdot 10^{12}$ | $1.10 \cdot 10^{-13}$ | ~62 | Мелкомасштабная подвижность, относящаяся к вращению связей Se-Se под валентным углом |
| | 1 | 0 | 13.7 | 286.7 | | | | |
| | 50 | 3.9 | 60 | 333 | | | | |

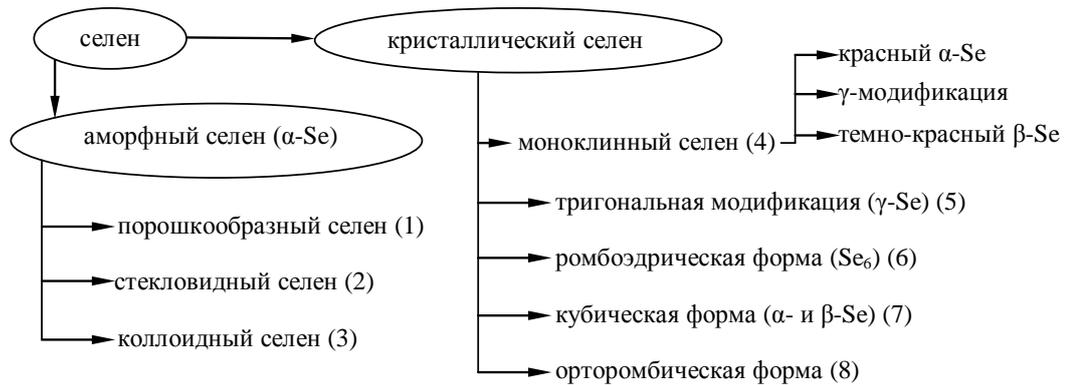


Рис. 4. Кристаллические модификации селена.

Для выявления структурных преобразований использовали метод ДСК, что позволило получить соответствующие термограммы для исходного (рис. 5, кривая 1) и отожженного селена (рис. 5, кривая 2). Кривые ДСК получали в диапазоне температур от 0 до 250°C со скоростью нагрева 10 град/мин. Из полученных результатов следует, что на термограмме исходного селена имеется два эндотермических эффекта и один – экзотермический. Первый эндотермический эффект при 50–55°C с теплотой превращения порядка 4 Дж/г обусловлен размягчением селена, а эндотермический процесс при $t \sim 228^\circ\text{C}$ с теплотой ~ 74 Дж/г отвечает за плавление кристаллической фазы γ -Se. При температуре 131°C на спектре ДСК наблюдается экзотермический эффект с теплотой ~ 65 Дж/г, связанный с кристаллизацией стеклообразной фазы α -Se.

Следует подчеркнуть, что термообработка ведет к существенному изменению спектра ДСК и вырождению ряда тепловых процессов (рис. 5, кривая 2), что связано со структурными изменениями (табл. 2). На термограмме остается один эндотермический эффект (II), связанный с плавлением фазы γ -Se, однако, не вся стеклообразная фаза в течение 2 ч переходит в кристаллическую модификацию.

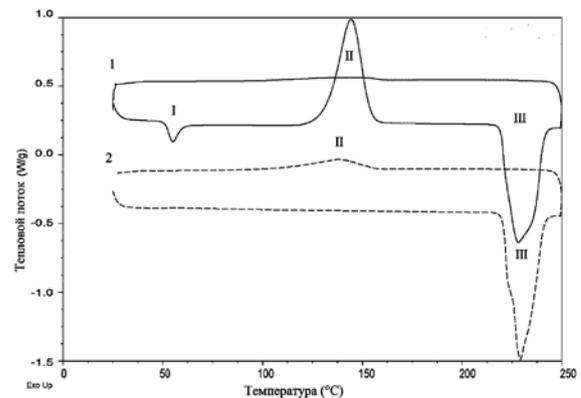


Рис. 5. Калориметрические кривые $H=f(T)$ для селена: 1 – исходный образец после синтеза; 2 – образец после однократного термоциклирования при 90°C, время 2 ч.

Действительно, в области температур $t \sim 130^\circ\text{C}$ при охлаждении расплавленного селена еще наблюдается экзотермический эффект II со значительно меньшей интенсивностью, чем у исходного образца. Однако и он исчезает при последующем нагревании. Именно этим эффектом и обосновывается исчезновение пика α и потеря релаксации на спектре внутреннего трения (рис. 1, кривая 2).

Таблица 2. Физико-химические характеристики диссипативных процессов в селене

| Соединение | № на спектре | Тип процесса | Тепловой эффект, Дж/г | t_{\max} , °С тепловых эффектов | t_{\max} , °С релаксац. процесса | Механизмы процессов |
|------------------------------------|--------------|--------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| Se исходный | I | эндо | 3.960 | ~50 | 49 | Размягчение Se |
| | II | экзо | 53.06 | ~140 | 130 | Кристаллизация Se |
| | III | эндо | 72.39 | ~228 | 222 | Плавление γ -Se |
| Se отожж. 2ч, $t=90^\circ\text{C}$ | I | - | - | - | - | - |
| | II | - | - | - | - | - |
| | III | эндо | 74.21 | 220 | 225 | Плавление γ -Se |

Процесс плавления кристаллической фазы γ -Se (обозначен на спектре $\lambda(T)$ как γ_c) при отжиге или термоциклировании практически не изменяется (рис. 1, кривые 1 и 2), что представляется резким возрастанием высокотемпературной ветви фона диссипативных потерь при $t > 150^\circ\text{C}$.

Несмотря на то, что в отожженном Se процесс α -релаксации практически не наблюдается (хотя после отжига в течение 2 ч при 90°C на спектре $\lambda(T)$ еще имеется широкий и малоинтенсивный расплывчатый пик диссипативных потерь в области температуры стеклования аморфной фазы α -Se), физико-химические характеристики этого процесса могут быть определены в исходном образце Se при $\sim 50^\circ\text{C}$ и различных частотах внешнего деформирующего воздействия (табл. 1).

Необходимо отметить, что на спектре $\lambda(T)$ для исходного селена процесс β -релаксации в явном виде не наблюдается, т.к. он является слабоинтенсивным диссипативным процессом и перекрывается низкотемпературной ветвью диссипативных потерь α -процесса. После термообработки β -процесс релаксации также слабо проявляется на спектре $\lambda(T)$ (рис. 1, кривая 2). По данным работ [11, 12] в области температур $\sim +10^\circ\text{C}$ должен проявиться β -процесс. Данное обстоятельство позволило теоретически проана-

лизировать его температурно-частотную зависимость, построить эту зависимость графически (рис. 3, кривая 2) и определить его физико-химические характеристики (табл. 1).

Термообработка селена приводит также к снижению интенсивности процесса кристаллизации, т.е. перехода системы из аморфной стеклообразной фазы α -Se в кристаллическую фазу γ -Se (так называемый «С-процесс»). По видимому, это связано с тем, что по мере процесса отжига практически вся стеклообразная фаза селена закристаллизовалась.

Выводы

На спектре внутреннего трения $\lambda(T)$ в интервале температур $-130 \div +225^\circ\text{C}$ для неотожженного селена наблюдается четыре локальных диссипативных процесса, два из которых (α и β) имеют релаксационную природу, а два – нерелаксационную (γ_c -плавление и С-кристаллизация).

Установлено, что при термообработке селена на спектре $\lambda(T)$ исчезает диссипативный процесс α -релаксации. Одновременно резко снижается интенсивность диссипативного С-процесса.

Дана структурно-кинетическая трактовка С-процесса и α - и β -процессов релаксации, определены их физико-химические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. – Новосибирск: Наука, 1986. 235 с.
2. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. – М.: Металлургия, 1969. 330 с.
3. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. – М.: Мир, 1986. 556 с.
4. Бартенев Г.М. Релаксационные процессы в полимерах. – М.: Химия, 1991. 362 с.
5. Бондарев М.М., Буйвис С.Б., Ломовской В.А. Горизонтальный крутильный маятник : а.с. № 1387634 (СССР). – Бюл. 1987.
6. Кабанская А.Н., Киселев М.Р., Варгунин А.И., Козюхин С.А., Ломовской В.А. Релаксационные явления в стеклообразном селене // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 3. С. 367–371.
7. Андрианов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. – М.: Физматгиз, 1959. 596 с.
8. Постников В.С. Релаксационные свойства металлов. – М.: Металлургия, 1968. 246 с.
9. Ломовской В.А. Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатной и модифицирующей подсистем // Материаловедение. 2004. Т. 3. С. 3–11.
10. Duguesne I.Y., Belessa G. Low energy activation processes in amorphous polymers – the case of selenium // Phys. Lett. A. 1985. V. 107. № 5. P. 221–224.

11. Бартенов Г.М. Релаксационные процессы в полимерном селене // Высокомолек. соединения. Сер. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1409–1414.
12. Бартенов Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. 384 с.

THE SPECTRUM OF INTERNAL FRICTION IN THE Se

**A.N. Kabanskaya, V.A. Lomovskoy, A.A. Gorshkov, Z.I. Fomkina,
E.V. Kopylova[®]**

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[®] *Corresponding author e-mail: kopylova76@yandex.ru*

Dissipation in selenium was investigated using internal friction spectrum for the temperature range -150–250°C and the frequency domain 0.1–10 Hz. It was found that only the use of a combined specimen with isinglass stone undercoat allows the tests of selenium in the mentioned temperature range. For unannealed selenium four local dissipation peaks of the internal friction spectrum were observed in the temperature range -130÷+225°C. Two peaks (α and ϑ) are relaxation peaks, and two others (γ_c and C) are nonrelaxation peaks. All observed dissipation peaks of the internal friction spectrum were interpreted on the basis of calorimetric tests results. It was also found that the thermal treatment of selenium results in the annihilation of the α -relaxation peak and strong decrease of the dissipative process C.

Key words: *internal friction, activation energy, relaxation time.*