

# НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ СТЕКОЛ

С. В. Немилов



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



**ЭБС  
ЛАНЬ® ЛАНЬ**

С. В. НЕМИЛОВ

# НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ СТЕКЛОЛ

Научный редактор Н. В. Никоноров

*Учебное пособие*

Издание второе, исправленное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
МОСКВА  
КРАСНОДАР  
2019

ББК 30.3я73  
Н 50

**Немилов С. В.**

**Н 50** Научные основы материаловедения стекол: Учебное пособие. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 360 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-2905-9**

Материаловедение стёкол — веществ, находящихся в стеклообразном состоянии, — имеет как теоретический, так и практический аспекты. В настоящее время отсутствует учебная литература, которая связывала бы эти аспекты на единой основе, автор предполагает восполнить этот пробел. Изложены классические теории стеклования жидкостей и основы неравновесной термодинамики стёкол. На основании обобщения большого массива экспериментальных данных показано, как именно разнообразие релаксационных процессов в стеклообразующих жидкостях, формирующих свойства стекол, связано с конкретной атомно-молекулярной структурой, определяемой химическим составом. С привлечением релаксационных уравнений Максвелла получены новые соотношения, связывающие свойства, важные как для теории, так и для практики (температуры стеклования, вязкость, времена релаксации, электропроводность, модули упругости, механические потери, и др.). Это открыло возможность точных расчётов, чего до сих пор в области материаловедения стёкол не существовало. Совокупность температурно-временных изменений в стёклах (от их «векового старения» до кристаллизационной способности) изложена в единой системе представлений. Дан анализ основных классов стёкол, применяемых сегодня в разных областях науки и техники (оксидных: силикатных, боратных, боросиликатных, германатных; содержащих фториды; фосфатных; халькогенидных; органических молекулярных и полимерных; металлических), с точки зрения особенностей их структуры и своеобразия свойств, важных для практики. Кратко охарактеризованы принципы производства стёкол различного назначения и отмечены перспективные направления практических разработок для каждой группы этих веществ. Математическая, физическая и химическая стороны изложения даны в предельно доступной форме.

Книга предназначена для студентов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГС: «Химия», «Фотоника, приборостроение, оптические и биотехнические системы и технологии», «Химические технологии», «Физико-технические науки и технологии», «Технологии материалов». Пособие также представляет интерес для аспирантов и научных работников как химического, физического, так и химико-технологического профилей, обучение или работа которых связаны с этой областью материаловедения.

ББК 30.3я73

#### **Рецензенты:**

*В. И. АРБУЗОВ* — доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптоинформационных технологий и материалов Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики;

*В. Г. КОНАКОВ* — доктор химических наук, профессор Института химии Санкт-Петербургского государственного университета.

#### **Научный редактор**

*Н. В. НИКОНОВ* — доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой оптоинформационных технологий и материалов Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики.

**Обложка**  
*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2019  
© С. В. Немилов, 2019  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2019

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель предлагаемой книги – ввести читателя (студента, преподавателя, начинающего научного работника, инженера) в мир стеклообразных материалов, облегчить их обучение и успешную работу в этой области.

Стёкла – это вещества конкретного состава, находящиеся в стеклообразном состоянии. Определение стеклообразного состояния долгое время было весьма расплывчатым, поскольку использование стёкол как материалов на много опередило познание природы этого состояния. К середине XX в. стало понятным, что стеклообразное состояние – это частный случай жидкого состояния, в котором вещество обладает механическими свойствами твёрдого тела. Были разработаны основы кинетической теории, строго описывающей специфику появления этого твердоподобного состояния как неравновесного состояния из жидкости (теории М. В. Волькенштейна и О. Б. Птицына, Л. И. Мандельштама и М. А. Леонтовича).

Кинетическая теория стеклования использует те же свойства стеклообразующих расплавов, которые важны и для практики (вязкость, время релаксации и т.д.). Однако, как хорошо известно, свойства вещества всегда предопределены его конкретной атомно-молекулярной структурой. Цель книги состоит прежде всего в формировании у читателя логически стройного понимания природы появления стекла из жидкости и взаимосвязи этого процесса с её строением.

В последние годы автором с использованием релаксационных уравнений Дж. К. Максвелла были установлены соотношения между различными видами релаксации (структурной, механической, электрической, вязкоупругой и др.) в стёклах и стеклообразующих жидкостях. Это оказалось весьма полезным для создания общего теоретического фундамента нашего предмета. В книге приведен анализ большого массива экспериментальных данных, связывающий на теоретической основе многие свойства (вязкость, её температурные коэффициенты, электропроводность, механические потери, температуры стеклования и др.) в рамках единого (континуального) приближения. Показаны соотношения этих свойств с упругими постоянными среды, энергией взаимодействия между частицами и, главное, с атомно-молекулярной структурой, что позволило, как представляется автору, весьма рельефно увидеть физико-химическую специфику каждого материала.

Термодинамика как строгая наука, определяющая возможность или невозможность явлений в окружающем нас мире, описывает состояния стекла в рамках термодинамики неравновесных состояний (подход лауреата Нобелевской премии И. Пригожина и др.). Оказалось, что этот подход полностью согласуется с релаксационной теорией стеклования и позволяет глубже понять природу неравновесности стёкол в сравнении с равновесными кристаллами.

Изложению теоретической основы материаловедения стёкол посвящена первая половина предлагаемой книги (главы 1–10).

Назначение стёкол может быть самым разным. Стекло можно использовать как материал для бытовых изделий, как строительный материал, как мате-

риал оптической системы (для формирования изображения линзами, для модификации спектрального состава светового потока, в качестве источника когерентного излучения и т.п.). Волоконно-оптические световоды могут входить как в устройства медицинского применения, так и использоваться для передачи информации на большие расстояния, и т.п.

Составы стёкол разного назначения и их основные свойства могут оказаться как очень близкими, так и весьма далёкими, что определено химической природой их основы. Многообразие составов стёкол, однако, не накладывает ограничений на теоретическую основу материаловедения. Здесь важно только понять, как химический состав стекла, определяющий его атомно-молекулярное строение, связан с параметрами, важными для процессов, используемых в технологии (вязкость, электропроводность, кристаллизационная способность и др.). Практическому использованию связей между структурой и свойствами, найденными в предыдущих главах, посвящена вторая половина книги (главы 11–20). При этом автору пришлось предварительно уделить небольшое внимание изложению таких важных для любого раздела материаловедения термодинамических понятий, как диаграммы состояния, фазовые переходы и др.<sup>1</sup>

Среди стёкол различного применения наиболее богатыми по разнообразию свойств и структуры являются оптические. В их состав могут входить практически все доступные элементы Периодической системы Д. И. Менделеева. Химические основы оптических стёкол обеспечивают все разделы современного материаловедения стёкол, даже не связанные с оптикой. По этой причине названия глав во второй части книги не следует рассматривать как искусственное сужение предмета. Во всех случаях, когда это было возможно, автор стремился наиболее широко охарактеризовать существующие и перспективные области применения стёкол.

Некоторых частных вопросов, касающихся конкретных способов характеристики материалов (например, классов химической устойчивости) или современных технологических приёмов получения специальных изделий (например, микрооптики), проблем фотохромизма и др., автор не касался, отсылая читателя к информативным первоисточникам.

Таким образом, в предлагаемой книге совмещен современный уровень понимания природы стеклообразного состояния со сведениями практического характера, в которых нуждается читатель. Теоретический материал дан в предельно доступной форме, для его понимания не требуется специальных знаний математики, физики или химии. Содержание скомпоновано таким образом, что выбором отдельных разделов могут быть составлены лекционные курсы как для бакалавров, так и для магистров, они будут отличаться только глубиной изложения предлагаемого материала.

Учебников такого содержания нет ни на русском языке, ни за рубежом. Монографией, в которой на очень высоком уровне обобщаются сведения о

---

<sup>1</sup> Диаграммам состояния уделяется внимание во всех курсах металловедения.

структуре и свойствах неорганических стёкол, является вышедшая на русском языке в 1970 г. книга Г. Роусона [1]; в своё время она оказала большое влияние на автора предлагаемого труда.

Научные взгляды автора сформировались под влиянием его учителя профессора Р. Л. Мюллера, который ещё в конце 1930-х гг. одним из первых определил роль направленных химических связей в формировании свойств стёкол. Это в значительной степени повлияло на подход автора к структурным вопросам. Почти 45-летний опыт работы автора в ГОИ им. С. И. Вавилова в лаборатории, основанной академиком И. В. Гребенчиковым, позволил ему при работе над курсом использовать большой экспериментальный материал – как свой, так и полученный коллегами на протяжении многих десятилетий.

Содержание этой книги сложилось при чтении автором лекций в 1992–2017 гг. в Университете ИТМО на кафедре *оптоинформационных технологий и материалов* студентам 2–5 курсов [2–4].

*Профессор С. Немилов  
С.-Петербург  
Июнь 2017 г.*

## ГЛАВА 1. СТЕКЛО В ЖИЗНИ ОБЩЕСТВА

### 1.1. Обнаружение стекла человеком и его первые применения

Человек нашел *стекло в природе* в виде вулканического стекла (обсидиана) не позднее примерно 40 тыс. лет назад и использовал его в качестве ножей и наконечников для стрел. Обсидиан – черное или темно-коричневого цвета стекло, содержит (масс. %)  $75\text{SiO}_2$ ,  $15\text{Al}_2\text{O}_3$ , остальное –  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ . Изредка встречается стекло метеоритного происхождения (тектиты), состав их примерно такой же, но в нём присутствует  $\text{TiO}_2$ . При ударе молнии в песок образуется стекло в виде «сосулек». Этим находкам древний человек придавал целительную силу.

Стекло как продукт *сознательной деятельности* появился примерно в 4–3 тыс. до н.э. в Финикии. После пожаров зернохранилищ, при которых развивалась высокая температура и происходило сплавление золы, остающейся от сгорания зерна и состоящей из поташа ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), с песком ( $\text{SiO}_2$ ), образовывалось простейшее силикатное стекло, содержащее ~ 60%  $\text{SiO}_2$ . Добавляя окись кальция (известь), человек научился получать стекло, которое использовал для изготовления амулетов, украшений, флаконов, чашек и других сосудов бытового и религиозного назначения. Окраска стекла осуществлялась добавкой оксидов меди, железа и других «красителей» минерального происхождения. Стекло имитировало и драгоценные камни. Однако сосудами для сплавления стекломассы тогда были небольшие глиняные тигельки, которые не позволяли получать стекло высокого качества и в большом количестве, температуры сплавления были низкими. Такие изделия получали в основном прессовкой.

Переворот в стеклоделии произошел на рубеже нашей эры, когда в Риме стали получать высокие температуры, применяя меха, и изделия начали выдувать. Качество изделий и их художественная ценность резко возросли, изделия этого периода можно встретить во всех крупных музеях мира (чаши, кубки, вазы). Стекло производили многие страны Средиземноморья, Причерноморья, в т. ч. Сирия, Греция и др.

Падение Западной Римской империи к V в. н.э. привело к локализации высокохудожественных производств. В Венеции на острове Мурано возникло изолированное цеховое производство, давшее миру шедевры, известные теперь как венецианское стекло. Секреты производства тщательно охранялись, их передача каралась смертной казнью. Там раньше всего научились производить зеркальное (оконное) стекло.

Позднее производство стекла просочилось во Францию, Армению, Грузию, на Балканы, а позже в Германию, Русь и в другие страны. С XI в. в Германии и Франции появляются витражи – окна церквей, составленные из кусочков стекла, набранных в виде картин на религиозные сюжеты. Первоначально каждый цвет представлял отдельный кусочек стекла, их скрепляли свинцовыми прокладками. Позже научились наносить на стекло минеральные краски, кото-

рые уже при обжиге давали цвет, проникая в стекло. По технике витража можно датировать его производство.

Центры подобных производств контролировались монастырями. В 1612 г. вышла первая *книга*, написанная монахом Антонио Нери (Флоренция), которая содержала сведения по рецептуре и технологии того времени. Недавно эта книга была переведена и издана в Англии [5].

На территории России стекольное производство было известно ещё в Киевской Руси. Однако широкое распространение получило только к началу XIX в. в основном в виде частных заводов в провинции (чаще всего это были богатые имения), которые обеспечивали потребности в посуде населения и дворянских усадеб.

## **1.2. Начало применения стекла в приборостроении**

Стекло начали применять в приборостроении сравнительно недавно. Ученые позднего средневековья (например, астроном Галилей (1564–1642), биолог Левенгук (1632–1723)) сами изготавливали стёкла, а из них – оптические детали для своих приборов. В Англии уже в 1615 г. умели варить флинтовое оптическое стекло в производственных условиях на основе оксида свинца, но качество его было невысоким из-за неполного перемешивания расплава. Технология изготовления стёкол оптического назначения совершенствовалась в Англии, Германии и Франции. В Англии в начале XIX в. была использована технология перемешивания расплава вертикальным стержнем, метод П. Гинана. В Германии (г. Иена) в конце XIX – начале XX в. в фирме Цейсса, производившей оптические приборы, работал выдающийся ученый-технолог Отто Шотт (1851–1935), который заложил основы современной рецептуры оптических стёкол и принципы их производства.

До Первой мировой войны оптические приборы привозились в Россию из-за границы. В 1916 г. в Англию был командирован И. В. Гребенщиков (впоследствии академик), который изучил производство оптических стекол на фирме «Ченс». После революции было организовано производство оптического стекла в Петрограде (бывший Ленинградский завод оптического стекла), а затем и в других городах СССР. За прошедшие годы в СССР возникли многочисленные научные школы специалистов по стеклу. Россия признана мировым сообществом как партнёр, внесший большой вклад в современную науку о стекле (И. В. Гребенщиков, Е. А. Порай-Кошиц, Р. Л. Мюллер, О. К. Ботвинкин, Г. М. Бартенев, П. П. Кобеко, О. В. Мазурин, М. В. Волькен-штейн и многие другие).

## **1.3. Области современного применения стекла**

По своему *применению* стекло можно разделить (весьма условно) на следующие группы:

- *оптическое* (для изготовления деталей оптических приборов);
- *строительное* (для окон, отделки интерьеров, стеклоблоков и т.д.);
- *посудное* (изготовление посуды бытового назначения);



- *химико-лабораторное* (изготовление труб, колб, термометров и другого для химических производств и лабораторий);
- *электротехническое, электровакуумное и светотехническое* (изготовление ламп, осветительных установок и т.п.);
- *медицинское* (ампулы для лекарств, сосуды для переливания крови, медицинские термометры и др.);
- *автостекло* (стёкла для оснащения автомобилей, самолетов и пр.);
- *художественное*.

Здесь указаны только те области, которые имели в свое время свои научно-исследовательские институты и свое самостоятельное производство.

В настоящее время стекло широко применяют в специальных устройствах *электроники*, для записи, хранения и обработки информации и для других целей.

Перечисленные современные области применения стекла во многом используют тот набор составов стёкол, который сложился в оптической промышленности. Причина в том, что во всех областях применения, кроме оптики, химический состав стёкол принадлежит примерно одним и тем же группам. Это – стекло, содержащее в основе оксиды щелочных металлов, кальция, магния, кремнезём, оксид алюминия. Это как раз та группа составов, которая была известна ещё в Средневековье. Оптика использует колоссальное многообразие составов, что предопределяет и специфику структуры стёкол, и разнообразие физических свойств, и специфику их технологии. По этой причине в основу курса будут положены главным образом основные классы оптических стёкол.

#### 1.4. Стекло в современной науке

По своему *месту в науке* стекло представляет интерес в связи с проблемами следующих разделов естествознания (эти проблемы определяют и области современных научных исследований, которые перекрываются):

- *физика твёрдого тела*. Своеобразие стёкол заключается в отсутствии кристаллической структуры, важной при физическом описании явления. Здесь используется модель нанометрического уровня упорядочения при отсутствии периодичности расположения атомов;
- *физическая химия и молекулярная физика*. Стекло – это переохлажденное неравновесное состояние жидкости; для его описания неприменимы представления о фазовых переходах, используемые в области равновесных состояний. Соответственно возникает необходимость иных молекулярных представлений, чем те, которые распространены в классических курсах, описывающих кристаллические и жидкие тела;
- *математика*. Пространственное расположение атомов в стёклах не может быть описано согласно принципам описания многообразия структур кристаллов; эта область математики представляет раздел топологии в не-евклидовом пространстве;

- *теория неупорядоченных самоорганизующихся систем.* Эти исследования примыкают к теории хаоса и изучают широкий круг явлений – от социальных структур, до биофизики – теории нейронных сетей. Стекло здесь может фигурировать лишь как частная модель, в которой проявляются отдельные черты этих явлений.

Все перечисленные проблемы взаимосвязаны друг с другом. Позднее станет очевидным, что их взаимосвязь имеет в своей сути единую *физическую основу*, определяемую *природой* стеклообразного состояния.

## ГЛАВА 2. ПРИРОДА СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ (общая характеристика)

### 2.1. Отличительные признаки стекла и различные определения стеклообразного состояния

Определение стекла в середине XIX в. чаще всего формулировалось чисто органолептически (по тому, как мы воспринимаем этот материал нашими чувствами). *Стекло – это материал, обладающий раковистым изломом и изотропией всех свойств, способный к кристаллизации.* Это определение верно, но ничего не объясняет. Под категорию этих признаков могут попадать самые разнообразные объекты, не имеющие отношения к стеклу (например, опалы минерального происхождения, состоящие из мельчайших кристалликов, способных к укрупнению).

Но уже в 1835 г. М. Л. Франкенгейм (Германия) определил стекло как агрегат сверхмелких *кристалликов*, невидимых в микроскоп, получаемый из жидкости при её охлаждении [6]. Этот автор правильно заметил, что критерий прозрачности неудовлетворителен, поскольку могут быть вещества (например, селен), непрозрачные для видимого света. Эта гипотеза была забыта и повторно выдвинута через сто лет в 20-х гг. XX в. (А. А. Лебедев, Россия [7]) как кристаллитная гипотеза строения стекла.

В 20-х гг. XX в. стекло было определено Г. Тамманом (Германия) как *разновидность переохлажденной жидкости* [8]. Это определение верно и сейчас, так как оно определяет стекло в терминах состояния вещества.

В XX в. были весьма распространены определения, исходящие из технологических или эксплуатационных признаков стекла. Их можно не рассматривать.

Поскольку основным признаком стекла является отсутствие кристаллической структуры, целесообразно дать определения, более близкие к объективности.

*«Стеклообразное вещество – некристаллическое вещество, образовавшееся в результате охлаждения жидкости со скоростью, достаточной для предотвращения кристаллизации во время охлаждения»* (М. М. Шульц и О. В. Мазурин [9]).

Однако физическая классификация требует физического определения *вида* самого состояния, а не только способа его получения. Виды состояний классифицируются по признаку их равновесности; состояния делятся на *равновесные* и *неравновесные*.

Абсолютно **равновесные** (*стабильные*) состояния устойчивы бесконечно большое время по отношению к любым флуктуациям (случайным отклонениям параметров системы от их средних во времени) и при возможности небольших конечных изменений задаваемых параметров системы. Эти состояния имеют абсолютный минимум потенциальной энергии.

**Неравновесные** состояния бывают *метастабильными* и *лабильными*.

*Метастабильные* состояния устойчивы до некоторого момента, поскольку определенные и конечные изменения параметров системы или значительные флуктуации переводят их в стабильное состояние. Пример – коробок спичек, стоящий на одной из меньших граней. При больших отклонениях центра тяжести от вертикали коробок упадёт на большую грань и состояние станет стабильным (достигается минимум потенциальной энергии). Метастабильные состояния имеют относительный минимум потенциальной энергии.

*Лабильные* состояния (абсолютно неустойчивые) – те состояния, которые вообще не могут существовать без изменений. Эти изменения могут протекать либо быстро, либо медленно. Они начинаются сразу после того, как параметры системы были изменены и состояние появилось. Пример – неустойчивое положение конуса, стоящего на вершине. Естественно, эти состояния не характеризуются никаким минимумом потенциальной энергии. Скорость выхода из этого состояния можно пояснить, рассматривая падение конуса в пустоте или в вязкой среде.

Современное определение стекла исходит из его понимания Тамманом; оно таково:

*Стеклообразное состояние – это неравновесное (лабильное) состояние переохлажденной жидкости, обладающее свойствами твёрдого тела* [10].

Способ получения этого состояния может быть различным, например при изменении температуры и (или) давления. Стёкла обладают способностью к изменению своего состояния (и свойств) во времени в любой момент своего существования [10].

Как ни странно, столь детальное определение стекла имеет большой практический смысл, поскольку оно строго физически обосновано. Это определение объясняет как важнейшие технологические процессы (высокотемпературный *отжиг стёкол*), так и процессы, происходящие при эксплуатации, а именно, *физическое старение*, проявляющееся в изменении объема, например изменение во времени длин шкал термометров в течение нескольких лет.

Важно заметить, что понятие *аморфный материал*<sup>2</sup> не тождественно понятию *стеклообразный*.

## 2.2. Строение стекла по данным дифракционных исследований

### 2.2.1. Дифракция кристаллами

При рассеянии монохроматического рентгеновского (или нейтронного) излучения кристаллами действуют условия дифракции (закон Вульфа – Брэгга):

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

( $d$  – межплоскостное расстояние кристаллической структуры;  $\theta$  – угол между падающим лучом и отражающими плоскостями;  $\lambda$  – длина волны излучения;  $n$  – порядок отражения или число длин волн) (рис. 2.1).

---

<sup>2</sup> В аморфном состоянии находится сажа (мелкодисперсный порошок частиц углерода), опал (мелкокристаллический плотный агрегат частиц кварца или крестоалита, содержащий воду) и др. Аморфный – лишенный формы.

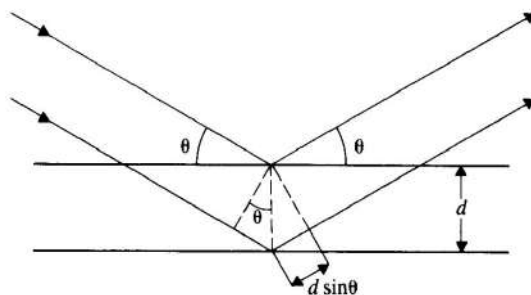


Рис. 2.1. Возникновение разности хода волн при отражении от соседних атомных плоскостей кристалла (к пояснению закона Вульфа – Брегга)

В результате интерференции возникает совокупность интенсивных полос рассеиваемого излучения. По набору этих полос судят о симметрии кристаллической решётки, другие методы регистрации рассеяния (лауэграммы) позволяют рассчитать атомные координаты и воспроизвести графически все атомные положения. На результатах таких работ основаны структурная кристаллография и кристаллохимия.

### 2.2.2. Рассеяние излучений стёклами и жидкостями

При рассеянии стеклом или жидкостями вместо совокупности полос в этой же области  $\sin\theta/\lambda$  наблюдается гало (рис. 2.2).

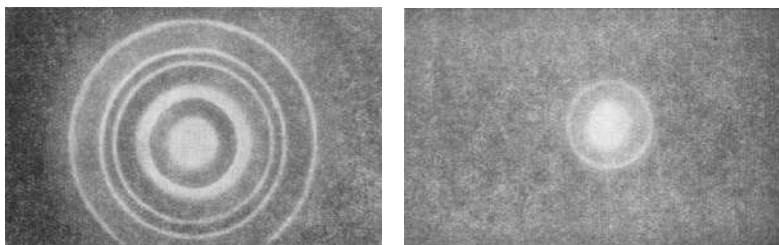


Рис. 2.2. Исчезновение чётких дифракционных линий и появление гало при переходе от рассеяния кристаллом к рассеянию жидкостью или стеклом

На кривых интенсивностей это выражается в виде размытого максимума вместо совокупности узких максимумов для кристалла (рис. 2.3). Причина состоит в том, что в стекле, как и в жидкости, отсутствует трансляционная симметрия. Вместе с тем, если исходить из некоторого произвольно выбранного атома, ближайшие атомы будут расположены более или менее правильным образом, почти так же, как в кристалле [11]. Это и является причиной того, почему гало располагаются на месте наиболее тесной совокупности линий, характерных для кристаллической решётки.

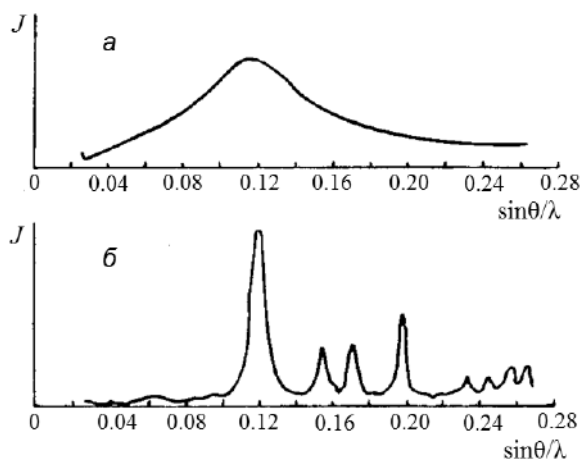


Рис. 2.3. Возникновение гало для стекла (а) на месте совокупности дифракционных линий кристалла (б)

### 2.2.3. Функция радиального распределения

Современный уровень теории структурного анализа и эксперимента позволяет определить важные характеристики этого расположения. Для этого производится анализ так называемой функции радиального распределения (ФРР), которая определена как  $\sum 4\pi r^2 K_m \rho_m(r)$ . В ней суммирование производится по всем атомам, расположенным от выбранного на расстоянии  $r$ ,  $K_m$  – число рассеивающих электронов в атоме,  $\rho_m(r)$  – плотность атомов типа  $m$  на расстоянии  $r$ . Результат показывает (рис. 2.4), что на определенных расстояниях имеются максимумы ФРР. Здесь для стеклообразного кремнезёма максимумы соответствуют ближайшим расстояниям Si–O, равным 1.62 Å, O–O, равным 2.65 Å, Si–Si, равным 3.12 Å и т.д.

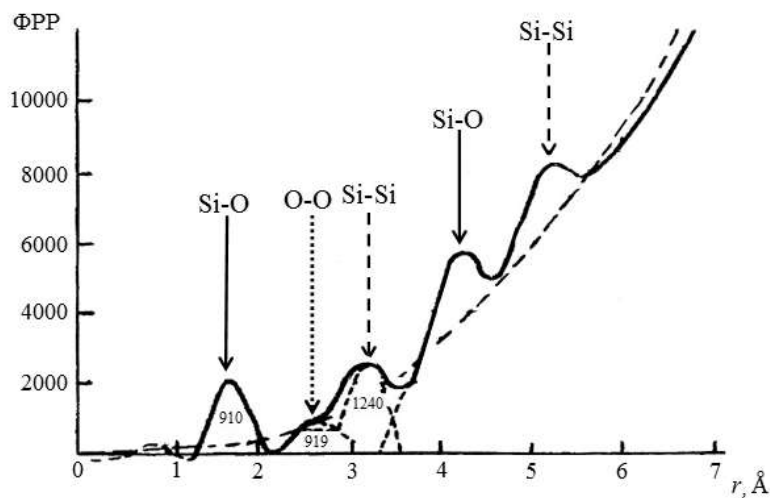


Рис. 2.4. Функция радиального распределения для стеклообразного  $\text{SiO}_2$  по Уоррену и др., 1936 г. (из книги [12])

Площади под этими максимумами соответствуют числу атомов, находящихся в данном положении относительно атома, выбранного за начало координат (здесь это атом Si).

Кривые радиального распределения могут быть получены и при использовании рассеяния нейтронов. Современная экспериментальная техника и теория обработки измерений позволяют получать весьма детальные сведения о всех межатомных расстояниях, углах связей и виде структурных единиц, образующих ближний и средний порядки в структуре стёкол [11].

#### 2.2.4. Понятие о структурной единице

Оказывается, что *ближайшее окружение* атома кремния составляют четыре атома кислорода, расположенные вокруг него по вершинам практически правильного тетраэдра. Число ближайших соседей данного атома в структуре называют *координационным числом* атома (КЧ). Координационное число атомов кремния по отношению к кислороду равно 4. Оно такое же, как в кристаллических модификациях кремнезёма. КЧ атомов кислорода по отношению к кремнию равно 2. В структуре стекла, как и в структуре кристаллов, атомы кислорода *соединяют* атомы кремния (соединяют тетраэдры друг с другом). Они называются мостиковыми. Таким образом, в кристалле и в стекле одинаковые *структурные единицы*<sup>3</sup> – тетраэдры. Пространственно они выглядят, как показано на рисунке 2.5.

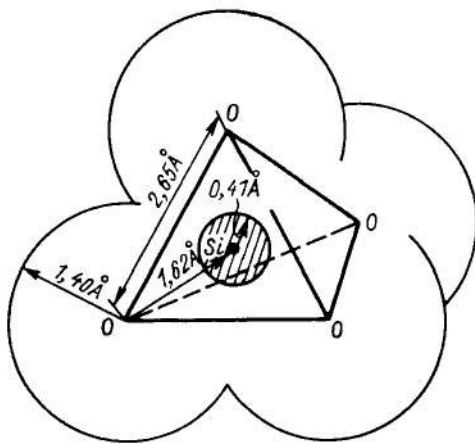


Рис. 2.5. Тетраэдр  $\text{SiO}_4$  в структуре кристаллического и стеклообразного кремнезёма (ионный вариант). Большие атомы кислорода находятся в вершине тетраэдра, касаясь друг друга. Атом кремния маленький, он расположен в середине тетраэдра. Указаны расстояния между центрами атомов, они такие же и в ковалентной модели (из книги [13])

Атомы кислорода большие и касаются друг друга, атомы кремния маленькие и заключены в центре тетраэдра. Эту структурную единицу на плоскости бумаги записывают, как показано на схеме рисунка 2.6.

<sup>3</sup> Этот термин ввёл в науку в конце 1940-х гг. советский ученый Р. Л. Мюллер.

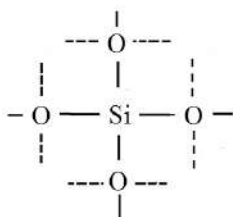


Рис. 2.6. Структурная единица стеклообразного кремнезёма на плоскости. Пунктиром показано, что каждый атом кислорода, находящийся в вершине тетраэдра, принадлежит соседнему тетраэдру. Каждый тетраэдр имеет общие с соседними тетраэдрами только вершины

Пунктир, проведённый через атомы кислорода, показывает, что каждый из них принадлежит двум соседним тетраэдрам, двум структурным единицам. В виде формулы эта структура записывается как  $\text{SiO}_{4/2}$ .

Таким образом, *структурная единица* – это *минимальная часть* (единица) *структуры*, запись которой показывает *способ сочленения атомов* в неупорядоченной структуре стекла и выражает также *стехиометрические соотношения* (формульный состав стекла). Такой способ записи структуры оказывается чрезвычайно удобным. Позже мы покажем, какие структурные единицы образуются в стёклах, содержащих другие оксиды, или в стеклах, образованных сплавлением химических элементов.

### 2.3. Упорядочение в неупорядоченных системах

Очевидно, что пространственная структура стекла или жидкости образована структурными единицами, соединёнными таким образом, что кристаллическая структура не образуется, но элементы некоторого порядка существуют. Каковы же эти элементы?

#### 2.3.1. Ближний порядок

Очевидно, что структурная единица определяет так называемый ближний порядок, то есть способ соединения атомов в непосредственной близости вокруг выбранного. В структуре рассмотренного типа он имеет радиус до  $\sim 3\text{--}5 \text{ \AA}$  и включает примерно 1–1.5 тетраэдра. В этом масштабе атомы расположены так же, как в кристалле.

#### 2.3.2. Средний порядок

Этот масштаб подразумевает радиус в пределах от  $\sim 3\text{--}5$  до  $\sim 10 \text{ \AA}$ . Расположения атомов в этой области по отношению к первоначально выбранному атому ещё коррелируют, но отклоняются от структуры правильного кристалла и не могут быть воспроизведены операциями симметрии. Это обстоятельство объяснимо тем, что элементы беспорядка в структуру вносятся величинами углов мостиковых связей  $\text{Si--O--Si}$ , которые непостоянны, обладают гибкостью, в то время как углы  $\text{O--Si--O}$  внутри тетраэдра сохраняются постоянными. Ближний и средний порядки определяют строение стекла в терминах нанометрического уровня упорядочения, о чем упоминалось выше.



### 2.3.3. Дальний порядок

Искажения, обусловленные гибкостью мостиковых углов, постепенно накапливаются, и при расстояниях от выбранного атома более  $\sim 15 \text{ \AA}$  всякая корреляция атомных расположений исчезает. Говорят, что дальний порядок в стёклах отсутствует (отсутствует трансляционная симметрия). Понятие дальнего порядка – неотъемлемая часть физической теории кристаллов. Его отсутствие в стёклах делает весьма затруднительным строгое теоретическое решение ряда вопросов.

Приведенная классификация в значительной мере условна, но она соответствует современной терминологии в этой области.

Заметим, что здесь мы говорили о *радиусах* корреляции структуры. В литературе встречается и другой термин – *шкала* расстояний (length scale). Эта величина примерно вдвое больше, чем радиус, она определяет масштаб, в пределах которого рассматривается степень упорядоченности структуры. Во всех случаях обе шкалы зависят от размеров атомов. Так, в оксидных и в халькогенидных стёклах эти размеры будут отличаться примерно в 1,5–2 раза, потому что размер атомов кислорода и атомов халькогена (серы, селена) отличается во столько же раз.

## 2.4. Кристаллитная теория строения стекла и гипотеза беспорядочной сетки

Кристаллитная теория (гипотеза) по существу была сформулирована М. Л. Франкенгеймом в 1835 г. в Германии [6, 14], затем она была забыта (см. выше). В начале 20-х гг. XX в. она была повторно выдвинута в СССР А. А. Лебедевым [7]. Её экспериментальное доказательство потребовало множества исследований, что несомненно способствовало пониманию природы стеклообразного состояния. Однако строгих доказательств этой теории пока не имеется. Существо кристаллитной гипотезы заключается в том, что стекло рассматривается как состоящее из чрезвычайно маленьких кристалликов (кристаллитов), невидимых в микроскоп. При высоких температурах маленькие кристаллики могут переходить в большие, что проявляется как кристаллизация стекла.

Другую, но близкую гипотезу выдвинул в 30-х гг. XX в. американский кристаллограф В. Х. Захариасен [15]. По его мнению, в стекле существует ближний порядок, образованный такого же типа полиэдрами, какие существуют в кристаллах того же состава (структурные единицы, см. выше). Однако он не подчёркивал наличия какой-либо упорядоченности за пределами структурного полиэдра, поэтому его гипотезу называли гипотезой беспорядочной сетки. Естественно, полное отрицание упорядоченности, как и утверждение о полном отсутствии порядка в стекле, было бы неправильным. Система представлений Захариасена была в те же годы существенно дополнена шведским ученым Г. Хэггом [16]. По Захариасену и Хэггу [17] образование стекла возможно, когда структурные полиэдры соединяются вершинами, но не гранями или рёбрами. Так возникает возможность постепенного исчезновения дальнего порядка,

поскольку это позволяют искаженные валентные углы Si–O–Si. Исходя из элементарных пространственных представлений очевидно, что для образования таких сетчатых структур координационное число центрального атома структурного полиэдра не может быть больше четырех. В противном случае полиэдры будут сочленяться общими гранями и (или) рёбрами и мостиковые связи не образуются, структура является чрезвычайно жесткой.

Для понимания строения стекла и природы его свойств необходимо знать, *какие структурные единицы* в нём могут существовать. Виды структурных единиц могут быть весьма разными. Ими могут быть структурные группы, в которых центральный атом находится в центре треугольника или локализован чуть выше плоскости треугольника. Например, структурные единицы  $\text{BO}_{3/2}$  в борном ангидриде  $\text{B}_2\text{O}_3$  или единицы  $\text{AsS}_{3/2}$  в стеклообразном трисульфиде мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_3$ . В органических полимерах структурные единицы (типа  $-\text{CH}_2-$ ) соединяются в цепочки. Аналогичные цепочки существуют в неорганических стеклах – в селене и сере. Если вещество имеет молекулярную структуру, то вопрос о мостиковых связях исчезает, потому что беспорядок в стекле обусловлен неправильной ориентацией молекул, соединенных ван-дер-ваальсовым или дисперсионным взаимодействием.

Критерии структурного характера, рассмотренные выше, весьма приближенны. В дальнейшем мы увидим случаи, когда полиэдры в структуре стекла неизбежно должны соединяться по ребрам или граням. Объяснения этому пока не ясны. Однако сама идея Захариасена и Хэгга оказалась весьма продуктивной в XX в. для развития как теории стеклообразного состояния, так и для разработки новых составов стёкол. Вопрос о структуре стекла всегда принципиально важен, потому что все его свойства определены конкретной структурой, которая всегда меняется при изменении состава.

## 2.5. Современные методы изучения строения стекла

Всё, что мы знаем о строении стекла, является результатом изучения структуры разными методами. Если в кристаллах исследования структуры легко осуществимы благодаря наличию кристаллической решётки, то в стеклах, которые являются разновидностью жидкостей, всё обстоит по-другому. При изучении стёкол используют очень широкий арсенал методов, каждый из которых специфичен по возможностям, трудоемкости и требованию к квалификации исследователя. Здесь уже уместно перечислить основные методы, с помощью которых были получены принципиально важные сведения о строении стёкол. Не существует метода, который позволил бы сразу ответить на все вопросы о структуре.

- *Дифракционные методы (рентгеновское и нейтронное рассеяние). Малые и большие углы.* Рассеяние под большими углами (более  $\sim 10^\circ$ ) позволяет определить структуру ближнего и среднего порядков, рассеяние под малыми углами (менее  $\sim 5^\circ$ ) используется для установления неоднородного строения с размером неоднородностей более  $\sim 10 \text{ \AA}$ ). Результаты «малоуглового» рассеяния обычно стремятся связать с данными *электронной микроскопии*.

Эти методы называются «прямыми» и в квалифицированном исполнении дают самую надёжную информацию о структуре.

- *Рентгеноэмиссионная спектроскопия (разные виды)*. Эти методы используют то обстоятельство, что спектры рентгеновского излучения, испускаемого образцом в результате высокоэнергетических воздействий, зависят от структурного состояния атома (иона), который является эмиттером излучения, и от характера его химических связей. Характер связей существенно определяет положение уровней энергии, задействованных в актах рентгеновского излучения.
- *ИК-спектроскопия (колебательная)*. Колебательные движения атомов системы зависят от того, каковы силовые постоянные, характеризующие взаимные смещения атомов относительно их соседей, и как расположены эти соседи. Колебательный спектр соответственно определён структурой. Однако этот метод обычно требует калибровки. Расшифровка спектра стекла или расплава требует знания спектров кристаллических химических соединений, образующихся в данной системе. Сведений об упорядоченности ИК-спектроскопия в простом варианте дать не может.
- *Рассеяние света (мандельштам-бриллюэновское (МБ), рэлеевское и рамановское)*. Эта область спектроскопии использует взаимодействие излучения с колебаниями решётки (МБ, рамановское) и с неоднородностями структуры (рэлеевское) и позволяет судить о структуре вещества, упругих постоянных и структуре его колебательного спектра.
- *ЯМР и его виды*. Ядерный магнитный резонанс использует взаимодействие ядерного магнитного момента ядра элемента, входящего в состав стекла или расплава, с магнитным полем переменной частоты, в котором находится образец. Условия резонанса определяются структурным состоянием элемента (его координационным числом), характером химических связей, определяющих эту координацию. Разновидности метода позволяют изучать не только твёрдые стекла, но и их расплавы. Это один из самых эффективных методов изучения структуры неупорядоченных систем, который иногда также относят к разряду «прямых» структурных методов.
- *Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)* изучает взаимодействие парамагнитных центров в стекле (они могут принадлежать атомам структуры, дефектам структуры, которые производят высокая температура, ионизирующее излучение и другие воздействия) с переменным магнитным полем. Таким образом, удаётся идентифицировать вид дефекта (или валентное состояние атома), концентрацию и прочие детали структуры.
- *Диэлектрическая и механическая спектроскопии*. Эти методы используют условие резонанса между процессами, происходящими в теле (которые связаны с появлением или со смещением диполей или подвижных частиц), с переменным полем, в котором находится образец (переменное электрическое или механическое воздействие). Поглощение энергии поля соответ-

вует резонансу (точнее – антирезонансу<sup>4</sup>), из его характеристик (частоте при максимуме поглощения, смещения частоты по температуре) можно судить о кинетике этих процессов и их природе.

- *Моделирование.* Методы молекулярно-динамического моделирования в принципе позволяют проверить адекватность структурных и других представлений о стеклах и о стеклообразующих расплавах. Это расчётные компьютерные методы, в модель которых закладывается достаточно большое число частиц (не менее  $\sim 10^3$ ), их масса, температура, скорость её изменения и конкретный вид межатомного потенциала. Эти методы сейчас очень распространены, но следует помнить, что доказательная и информационная ценность таких расчётов предопределена тем, что постулировано в самой исходной модели. Если условия рациональны, вероятность результата наибольшая, но и он всегда требует сопоставления с прямым экспериментом. Чаще всего приходится уточнять значения коэффициентов теории на основании эксперимента, что иногда приводит к простой подгонке результатов.

Этот перечень далеко не исчерпывает все возможности экспериментальных исследований. Чаще всего необходимо сопоставление различных результатов, чтобы появилась убежденность в правильности научных выводов, причём совершенно необходимо опираться на хорошую физическую теорию. В любом случае использование каждого метода требует от исполнителя высочайшей квалификации и самокритики.

---

<sup>4</sup> Этот термин сейчас практически не используется.

## ГЛАВА 3. ТЕОРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ

Стекло, как следует из данного выше определения, является особым случаем *жидкого* состояния. Теория стеклования – это теория, объясняющая процесс образования стекла из обычной жидкости. Поскольку состояние стекла – неравновесное состояние, описание его появления (описание явления стеклования) требует специального рассмотрения, которое сочетает анализ природы структуры жидкостей и природы процессов, происходящих в них с изменением температуры (или давления). Для этого необходимо сначала кратко охарактеризовать природу химического взаимодействия в конденсированных средах (кристаллах и жидкостях).

### 3.1. Природа взаимодействия в конденсированных системах

#### 3.1.1. Ионное взаимодействие

Энергия взаимодействующих заряженных частиц (ионов) определена для условия равновесия структуры равенством между силами притяжения и силами отталкивания (рис. 3.1). При сближении разноименно заряженных ионов, находящихся первоначально на бесконечно большом расстоянии друг от друга, энергия  $U$  системы снижается из-за электростатического притяжения в соответствии с законом Кулона. Однако при некотором сближении начинают преобладать силы отталкивания электронных оболочек, энергия системы начинает возрастать обратно пропорционально расстоянию между центрами ионов  $r$  в степени  $n$ :

$$U = -AZ_1Z_2e^2/r + B/r^n.$$

Равновесие сил достигается при некотором расстоянии  $r_0$ , которое рассматривают как сумму радиусов катиона и аниона. Энергия системы при этом минимальна. Разница энергии первоначального состояния системы и состояния с минимальной энергией рассматривается как энергия ионной кристаллической решётки  $U_0$  (см. рис. 3.1).

Если  $Z_1$  и  $Z_2$  – заряды ионов,  $e$  – заряд электрона, то для условия равновесия получаем выражение для  $U_0$ , которое для  $Z_1$  и  $Z_2 = 1$  имеет вид

$$U_0 = -\frac{N_A Ae^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

При более точном рассмотрении в выражении для энергии появляются дополнительные слагаемые, обусловленные более дальним, чем в пределах ближайшего окружения, взаимодействием, в эти слагаемые входит так называемая постоянная Маделунга. Для кристаллических структур соответствующие постоянные рассчитываются исходя из геометрических соображений, для стёкол они также известны как теоретически ожидаемые. Величины  $n$  находят из упругих свойств (сжимаемости), они обычно для разных веществ изменяются от 5 до 12. Теория ионных кристаллов была разработана около 100 лет назад и общепризнана, поскольку описывает всю совокупность механических, термических и оптических свойств ионных солей [18].

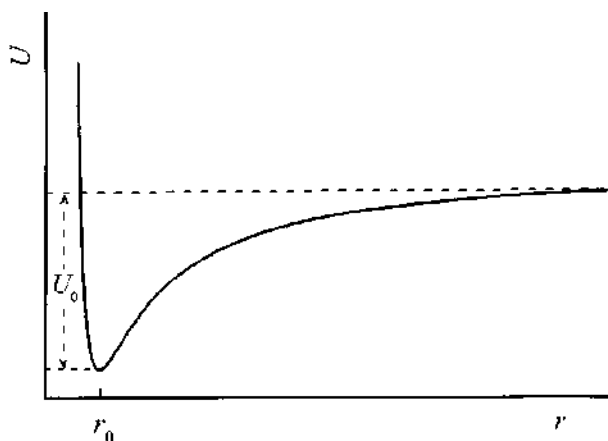


Рис. 3.1. Зависимость энергии взаимодействия частиц от расстояния  $r$  между ними.  $r_0$  соответствует равновесию сил притяжения и отталкивания

В ионных структурах координационные числа (КЧ) чаще всего бывают равными 6 или 8, они могут быть для разноименно заряженных атомов разными.

### 3.1.2. Взаимодействие в металлах

Эти структуры обладают минимумом энергии, соответствующим распределению свободно движущихся валентных электронов по зонам Бриллюэна, форма которых в координатах вектора обратной решётки зависит от типа кристаллической структуры. Теоретические расчёты в рамках этой теории весьма трудны.

Энергия взаимодействия может быть рассчитана в различных приближениях межатомного потенциала. Наиболее простым является потенциал Ми – Грюнайзена [18]:

$$U = -A/r^m + B/r^n.$$

Здесь потенциал притяжения (в отличие от кулоновского) меняется как  $1/r^m$ , а потенциал отталкивания – как  $1/r^n$ . Значения  $m$  обычно около 3,  $n$  изменяется в пределах от 6 до 12.

Координационные числа в структурах простых металлов 8 или, чаще, 12.

В последние десятилетия интенсивно исследуются стекла, образованные металлами и их сплавами. Они чрезвычайно важны для функционирования информационных систем и точных механических устройств.

### 3.1.3. Ковалентное взаимодействие

Этот тип взаимодействия лишь отчасти связан с возникновением положительных или отрицательных эффективных зарядов на атомах [19]. Основное взаимодействие осуществляется за счёт перекрытия атомных волновых функций. Бывают связи р-типа, гибридные связи  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ -типов и промежуточные между ними. Координационные числа атомов невелики и определяются типом

перекрывания орбиталей. Таким образом возникают цепочечные структуры (КЧ = 2,  $sp$ -гибридизация), структуры с КЧ = 3 ( $sp^2$ -гибридные связи), структуры типа алмаза (тетраэдрическое окружение, как в структурных единицах  $SiO_2$ , КЧ = 4,  $sp^3$ -гибридизация).

Уравнения для потенциалов взаимодействия разнообразны. Наиболее широко применяем в настоящее время потенциал Леннарда – Джонса (так называемый тип «6–12»):

$$U = 4\varepsilon \left[ - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 + \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right],$$

где  $\varepsilon$  – максимальное значение энергии притяжения или глубина потенциальной ямы;  $\sigma$  – то значение межатомного расстояния, при котором  $U = 0$ . Известны многие другие виды потенциалов, которые мы здесь не рассматриваем.

Для ковалентного типа взаимодействия при энергиях связей, близких к энергиям в ионных кристаллах, характерно очень сильное увеличение энергии при изменении межатомных расстояний.

Химическая связь в большинстве веществ, образующих стекла, является ковалентной, или ионно-ковалентной.

#### 3.1.4. Водородные связи

Эти связи образуются за счёт перекрывания волновых функций валентных электронов, осуществляющих основное взаимодействие с другими атомами за счёт перекрытия тех же волновых функций, но в противоположных направлениях [20]. Схему такого взаимодействия иллюстрирует рисунок 3.2 (вода). Водородные связи показаны штриховыми линиями ( $O \cdots H$ ). Их длина больше, чем длина основных прочных связей  $O-H$ . В пространстве каждый атом кислорода находится в центре сильно искаженного тетраэдра. Поэтому структуры многочисленных кристаллических модификаций льда соответствуют структурам кристаллических форм кремнезёма  $SiO_2$ .

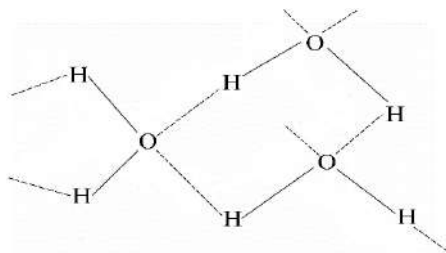


Рис. 3.2. Схема водородных связей в воде. Атом кислорода находится в центре искаженного тетраэдра

Водородные связи, кроме воды, существуют в спиртах, тиолах, в полимерах и во многих других классах соединений, которые образуют стёкла. Некоторые из них важны для оптики.

### 3.1.5. Взаимодействия Ван-дер-Ваальса

Этот тип взаимодействий (куда мы условно относим и дисперсионные взаимодействия) многообразен по своей природе [21]. Он осуществляется не за счёт перекрывания собственных функций или кулоновских сил, действующих между ионами.

*i. ориентационное дипольное взаимодействие*

$$U \sim - \frac{2p^4}{3k_B T r^6},$$

здесь  $p$  – дипольный момент молекулы (рис. 3.3), который определён как векторное произведение заряда полюса на расстояние  $\Delta$  между полюсами;  $r$  – расстояние между соседними молекулами, в которых есть такие диполи;  $k_B$  – постоянная Больцмана. С ростом температуры  $T$  взаимодействие ослабевает.



Рис. 3.3. Схема диполя при описании ориентационного дипольного взаимодействия

*j. индукционное взаимодействие*

Здесь, помимо дипольного момента, играет роль поляризуемость молекулы:

$$U \sim - \frac{2p^2 \alpha}{r^6}.$$

Здесь  $\alpha$  – поляризуемость, каждый диполь индуцирует возникновение диполя в соседней молекуле.

*k. дисперсионное взаимодействие*

$$U \sim - \frac{3\alpha^2 I}{4r^6}.$$

Здесь  $I$  – ионизационный потенциал. Это взаимодействие между изначально неполярными молекулами. В некоторый момент времени электроны молекулы  $a$  образуют такое распределение, результатом которого является *мгновенный* дипольный момент. Он *индуцирует* диполь в соседней молекуле  $b$ . Оба диполя взаимодействуют безотносительно к ориентации мгновенного диполя.

Стёкла, структура которых образована молекулами, используются в спектроскопических исследованиях свободных радикалов как среды, сохраняющие такие радикалы.

Обычные стёкла представляют большую группу атомно-валентных веществ [22]. Здесь типы химических связей отличаются друг от друга своей *направленностью* в пространстве. Наиболее локализованы в пространстве ковалентные связи. Однако в чистом виде они встречаются не столь часто (это



прежде всего связи между одинаковыми атомами, например между атомами углерода). При различии атомов по своему положению в Периодической системе в характере их связей проявляются различные факторы. Например, при разной склонности атомов к обладанию электронной парой электронов (связующей парой) происходит поляризация ковалентных связей, проявляющаяся в частичном смещении электронной плотности к одному из атомов. Так возникают эффективные заряды атомов. При увеличении номера периода проявляется склонность к «размазыванию» волновых функций (металлизация связей). Все эти особенности проявляются на структуре и определяют специфические особенности расплавов и стёкол (оптические, механические, реологические, термические и др.). О них мы будем говорить конкретно во второй части этой книги.

### 3.2. Энергия химических связей

Энергия химического взаимодействия соответствует энергии, необходимой для разделения данного тела на частицы (атомы, ионы или молекулы), находящиеся на бесконечно большом расстоянии друг от друга. Эта величина энергии, отнесенная к числу связей в формуле вещества, соответствует энергии связи. Все виды взаимодействия, кроме кулоновского и дисперсионного, небезразличны к взаимной ориентации молекул или атомов. Следовательно, они могут оказывать влияние на *сохранение ближнего порядка* или на его *изменение* при изменении внешних параметров системы (температуры, давления). Это обстоятельство в молекулярной физике играет первостепенную роль, поскольку любое изменение в расположении атомов или молекул оказывается сопряженным с перемещением частиц в определенном потенциале.

Наиболее слабо *взаимодействие Ван-дер-Ваальса*. Его энергия составляет 0,4–6 кДж на моль взаимодействующих частиц.

Энергия *водородных связей* составляет около 40 кДж на один моль связей.

Энергия *ковалентных связей* меняется в широких пределах – от ~ 170 до ~ 420 кДж на моль связей.

Энергия *ионных связей* близка к этим значениям, если величину энергии отнести к одному направлению «катион – анион».

Основное различие между ионными и ковалентными связями состоит в различии упругих постоянных связей. Ионный потенциал характерен меньшими значениям упругих сил, возникающих при удлинении связи, чем потенциал для ковалентного взаимодействия. Для одного и того же смещения в первом случае требуется затрата меньшей энергии, чем во втором. Поэтому часто говорят, что ионное взаимодействие – дальнodelствующее, а ковалентное – близкodelствующее. Это обстоятельство оказывается чрезвычайно важным при рассмотрении транспортных процессов в стеклах (ионного переноса, диффузии, вязкости и др.).

### **3.3. Основные особенности строения жидкостей**

Жидкости и кристаллические вещества имеют множество отличий, из которых сейчас мы обсудим лишь некоторые.

#### **3.3.1. Непостоянство молекулярных координат во времени**

Если пронумеровать молекулы, расположенные хаотично, то вокруг каждой молекулы в каждый момент времени можно найти некоторое число соседей, соответствующих ближайшему окружению. В следующей по порядку координационной сфере также можно найти определенное количество соседей. Если обратить внимание на номера молекул, то через некоторое время номера в ближайшем окружении изменятся. В ближайшее окружение попадут молекулы из второй координационной сферы и наоборот. Молекулы «справа» окажутся «слева» и т.д. В кристаллах положения атомов статичны.

#### **3.3.2. Наличие пустот структуры (дырок)**

Поскольку удельный объём жидкости при температуре плавления практически всегда больше объема кристалла, необходимо предположить, что даже при сохранении среднего координационного числа в жидкости таким же, как в кристалле, часть молекулярных положений окажется незанятой. В жидкостях существует незанятое молекулами пространство, называемое «свободным» объёмом, незанятые места называют дырками.

Дырки необходимы для перемещения молекул из одного положения в другое. Каждая перескакивающая в соседнее положение молекула освобождает пространство, а дырка перемещается в противоположном направлении. Дырочные модели чрезвычайно распространены в физике жидкостей. Такие модели объясняют феномен броуновского движения, процессы диффузии, вязкого течения.

#### **3.3.3. Непостоянство взаимной ориентации молекул**

Если молекула по форме отличается от шара, всегда существует возможность различить одну ориентацию молекулы относительно соседней от другой. Такое изменение ориентации в молекулярных жидкостях всегда происходит за конечные промежутки времени. С этим процессом связывают понятие «вращательной диффузии», которое отличается по смыслу от диффузии при броуновском движении.

#### **3.3.4. Структурные параметры жидкости**

Из предыдущего ясно, что в каждый момент времени структура жидкости характеризуется набором молекулярных координат и векторов, задающих положение каждой молекулы относительно её соседей. Эти наборы представляют совокупность структурных параметров и обозначаются как  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$  и т.д. Может быть один структурный параметр, если все параметры структуры взаимосвязаны и каждый может быть выражен через другой (или другие). Однако реально число независимых структурных параметров более одного, поскольку один набор характеристик структуры не охватывает другого набора и они могут меняться независимо. В общем случае можно ввести обобщенный параметр  $\xi$ .

Он является функцией давления  $p$ , температуры  $T$  и времени  $t$ , т.е.  $\xi = \xi(p, T, t)$ . Формализм, основанный на понятии структурных параметров, чрезвычайно важен при термодинамическом описании жидкости, когда меняются  $p$ ,  $T$  и  $t$ , в частности при описании явления стеклования.

### 3.3.5. Активационная природа структурных изменений в жидкостях

Все изменения в структуре жидкости происходят при наличии межатомных взаимодействий. Последние приводят к тому, что перемещение частицы в соседнее положение (возможно, энергетически более выгодное) потребует совершения определенной *работы* для преодоления барьера потенциальной энергии  $\Delta g^\ddagger$ . Этот барьер появляется посередине между равновесными положениями  $r_1$  и  $r_2$  (рис. 3.4). Энергия частицы при этом возрастает, чтобы она могла разрушить существующие связи с соседями до того, как установятся новые связи с новыми соседями (рис. 3.4). Эти новые связи восстанавливают энергию системы. *Энергия активации обеспечивается локальным флуктуационным приращением энергии системы.*

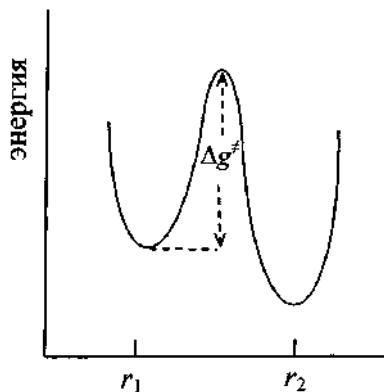


Рис. 3.4. Энергетический барьер  $\Delta g^\ddagger$ , разделяющий два соседних положения атома (молекулы) в структуре

Допустим, что каким-либо внешним воздействием система *выведена* из равновесного состояния. Процесс стремления к равновесному состоянию характеризуется *временем релаксации*, показывающим, какое время требуется для уменьшения наведенного возмущения в  $e$  раз ( $e$  – основание натуральных логарифмов)<sup>5</sup>. При этом атомы перемещаются в пространстве, преодолевая потенциальные барьеры активации. Применение методов статистической физики к таким процессам позволяет получить зависимость обратного времени релаксации  $\tau$  от температуры:

<sup>5</sup> По существу время релаксации характеризует *скорость* восстановления какого-либо параметра системы.

$$1/\tau = (1/\tau_0) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g^\ddagger}{k_B T}\right), \quad (3.1)$$

где  $1/\tau$  – это наблюдаемая скорость процесса.

В записи предэкспоненциального множителя  $(1/\tau_0)$   $\tau_0$  соответствует некоторому времени, которое характеризует частоту ( $\nu_0 = 1/\tau_0$ ) попыток атома (молекулы) преодолеть потенциальный барьер в течение одной секунды.  $\tau_0$  может быть временем одного полного термического колебания, если  $\nu_0$  – частота термических колебаний в секунду (порядка  $10^{12}$ – $10^{13}$  с<sup>-1</sup>). Появление экспоненты связано с тем, что доля частиц, имеющих энергию, равную или большую, чем величина барьера, с хорошей точностью<sup>6</sup> выражается как

$$\exp\left(-\frac{\Delta g^\ddagger}{k_B T}\right).$$

При отнесении всех энергетических величин (средней термической энергии колебаний, энергии активации и пр.) на 1 моль ( $6.02 \cdot 10^{23}$  частиц, обозначается далее как  $N_A$  – число Авогадро) величина потенциального барьера (свободная энергия активации) записывается как  $N_A \cdot \Delta g^\ddagger = \Delta G^\ddagger$ , тогда  $k_B N_A = R$ , где  $R$  – газовая постоянная. В нижнем индексе у  $\Delta G^\ddagger$  или  $\Delta g^\ddagger$  записывают обозначение процесса, к которому относится энергия активации. Например, запись  $\Delta G_c^\ddagger$  обозначает, что рассматривается свободная энергия активации процесса изменения структуры. Для описания процесса активации при вязком течении в нижнем индексе используется знак  $\eta$  и т.д.

Основные начала теории активации были разработаны Аррениусом, Вант Гоффом, Эйрингом и другими в связи с проблемами кинетики химических реакций. Разработке элементарных начал кинетической теории жидкостей мы обязаны советскому физiku Я. И. Френкелю.

### 3.3.6. Зависимость энергии активации от вида химического взаимодействия

Очевидно, что величина потенциального барьера  $\Delta g^\ddagger$  тем больше, чем круче изменяется потенциальная энергия при изменении межатомных расстояний и чем больше энергия межатомного взаимодействия. Это действительно так. Слабые *ван-дер-ваальсовы* взаимодействия или слабые *водородные* связи легко перестраиваются. Для смещений даже на половину равновесных межатомных расстояний для этого не требуется большой затраты энергии,  $\Delta g^\ddagger$  здесь невелики. Поэтому такие процессы идут с заметной скоростью уже при низких температурах.

Наибольшие энергии активации в структурах с направленными *ковалентными* связями, поскольку упругие постоянные связей здесь наибольшие («крутая» форма потенциала). При той же величине энергии самой связи *ионное*

<sup>6</sup> Строго говоря, доля частиц, имеющих энергию, равную энергии активации  $\Delta g^\ddagger$  или превышающую её, в классической статистической физике выражается соотношением  $\exp(-\Delta g^\ddagger/k_B T)/[1 - \exp(-\Delta g^\ddagger/k_B T)]$ . Но поскольку чаще всего  $\Delta g^\ddagger \gg k_B T$ , справедливо считать долю таких частиц равной  $\exp(-\Delta g^\ddagger/k_B T)$ . Приведенное выражение весьма упрощенно передаёт сущность и справедливо далеко не для всех процессов.

взаимодействие приводит к меньшим энергиям активации (см. рис. 3.5), так как при ионном взаимодействии энергия изменяется не столь резко при изменении межатомных расстояний.

Это различие впоследствии окажется очень существенным при рассмотрении различия поведения щелочных ионов и атомов, образующих сетку стекла. Стёкла, содержащие щелочные оксиды, проводят электрический ток; величина ионной проводимости невелика, но измерима даже при комнатной температуре. Это – процесс электролиза. Вязкость связана с преодолением потенциальных барьеров, обусловленных ковалентным взаимодействием. При тех же условиях вязкость измерить невозможно.

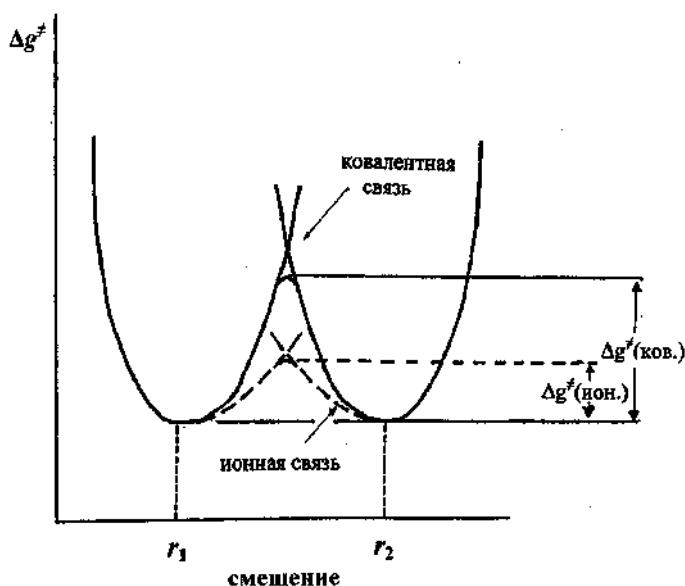


Рис. 3.5. Величины потенциальных барьеров при ковалентном и ионном взаимодействиях

### 3.4. Проявление стеклования на свойствах жидкости

В процессе охлаждения жидкости параметры, описывающие её состояние (например, объём  $V$ , теплосодержание  $H$ ), изменяются непрерывно и плавно, поскольку структура жидкости *успевает* подстроиться под изменение температуры и для каждого её значения свойство равновесно.

Однако в силу того, что изменение структуры само зависит от температуры и скорость этого процесса непрерывно уменьшается при охлаждении, в некоторый момент процесса охлаждения наступает такая температура, когда структура *не успевает* перейти в равновесное состояние, изменение структуры замедляется и затем прекращается.

Поскольку все свойства системы всегда определены структурой, закон изменения свойства от температуры после этого станет другим. Линии температурных значений свойств будут характеризоваться меньшим температурным

коэффициентом, который характерен для постоянства структуры стекла и обусловлен только характером колебаний частиц.

При более медленном охлаждении температура стеклования  $T_g$  всегда становится ниже (рис. 3.6). Температурный коэффициент свойств стекла при снижении скорости охлаждения изменяется, так как замороженная структура, получаемая при разных скоростях охлаждения, оказывается разной. Состояние жидкости с замороженной структурой было названо состоянием стекла.

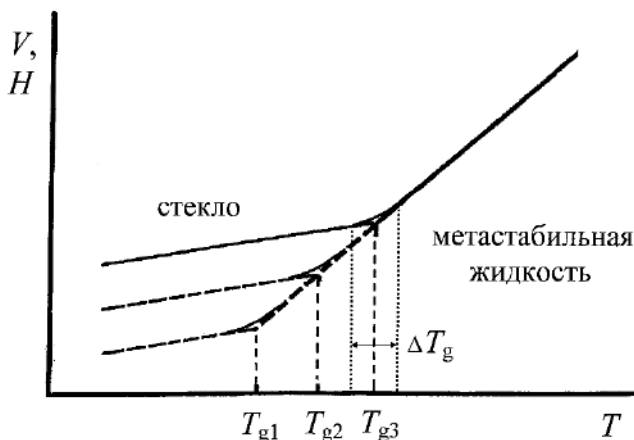


Рис. 3.6. Изменение удельного объема жидкости или теплосодержания при стекловании в процессе охлаждения. Последовательность температур стеклования  $T_{g1} < T_{g2} < T_{g3}$  соответствует последовательности увеличения скоростей охлаждения стеклообразующего расплава.  $\Delta T_g$  — ширина области стеклования

*Температура стеклования  $T_g$  — это температура, соответствующая пересечению кривых свойств метастабильной (переохлажденной) жидкости и свойств состояния с замороженной структурой (стекла).*

Области температур, откуда делается экстраполяция, не включают область стеклования  $\Delta T_g$ . Это определение принято в практике.

Стеклование проявляется в виде скачков в изменении тех свойств, которые определены производными от перечисленных выше. Так, коэффициент объемного термического расширения  $\alpha = (1/V) \cdot (\partial V / \partial T)_p$ , теплоемкость  $C_p = \partial H / \partial T$ , сжимаемость  $\kappa_T = -(1/V) \cdot (\partial V / \partial p)_T$  при переходе через  $T_g$  изменяются скачком, изменяя значения на  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta C_p$  и  $\Delta\kappa$  соответственно (рис. 3.7).

Все приведенные зависимости весьма идеализируют физическую сущность стеклования. Перечисленные признаки  $T_g$  (изломы или скачки) всегда размыты. При нагревании образовавшегося стекла немного ниже  $T_g$  наблюдают немного заниженные значения термодинамических коэффициентов, а чуть выше  $T_g$  — максимум. Это связано с релаксационными процессами при повторном прохождении области стеклования. Все эти эффекты весьма важны для практики и будут пояснены ниже на основании кинетической теории стеклования.

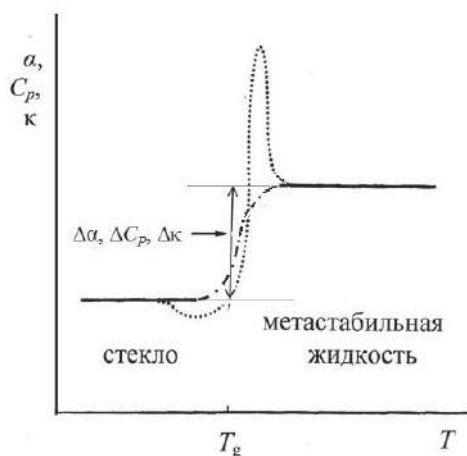


Рис. 3.7. Изменение коэффициента теплового расширения ( $\alpha$ ), теплоемкости ( $C_p$ ) и сжимаемости ( $\kappa$ ) при переходе через область температур стеклования. Штрихпунктиром показан действительный характер кривых в процессе охлаждения; пунктиром показан действительный характер кривых в процессе нагрева

В технике за стандартное значение  $T_g$  в середине прошлого века было принято то, которое получается при скорости охлаждения  $\sim 3$  К/мин. Ему соотносили вязкость *примерно* равную  $10^{13}$  пуаз (П), или  $10^{12}$  Па·с. На самом деле, в зависимости от назначения стекла (оптическое, посудное, термометрическое и др.), от его состава скорость охлаждения и вязкость при стекловании могут изменяться в широких пределах.

### 3.5. Соотношение температур стеклования и плавления (правило «2/3» Кауцмана)

В. Кауцман (США) в 1948 г. эмпирически показал, что между  $T_g$  и значением нормальной температуры плавления  $T_{пл.}$  существует приближенное соотношение:  $T_g/T_{пл.} \approx 2/3$ . Это правило чрезвычайно полезно для практики. В таблице 3.1 приведены примеры величин отношения  $T_g/T_{пл.}$ .

За значение  $T_g$  принято значение температуры, соответствующей вязкости  $10^{12}$  Па·с. Среднее значение  $T_g/T_{пл.}$  здесь составляет 0.65. Строгого теоретического обоснования этого правила пока не существует.

Таблица 3.1. Правило «2/3» Кауцмана на примере простых соединений<sup>7</sup>

Соединение	$T_{пл.}$ , К	$\eta$ , Па·с, при $T_{пл.}$	$T_g$ , К	$T_g/T_{пл.}$
SiO <sub>2</sub>	1998	$\sim 10^6$	1500	0.75
GeO <sub>2</sub>	1390	$7 \cdot 10^4$	853	0.61
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	723	$1 \cdot 10^4$	550	0.76
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	853	$5 \cdot 10^5$	573	0.63
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	585	$1 \cdot 10^5$	420	0.72

<sup>7</sup> Температура стеклования принята соответствующей вязкости  $10^{12}$  Па·с.

Соединение	$T_{пл.}, K$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с, при } T_{пл.}$	$T_g, K$	$T_g/T_{пл.}$
$\text{BeF}_2$	823	$>10^5$	523	0.64
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1015	$10^{0.70}$	720	0.71
Глицерин	291	$10^{0.20}$	183	0.63
Селен	494	$10^{0.3}$	300	0.61
<i>o</i> -терфенил	329	0.0296	244	0.74
Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	159	0.134	90	0.57
Вода $\text{H}_2\text{O}$	273	$\sim 0.001$	$\sim 135$	0.5

### 3.6. Время релаксации структуры и его зависимость от температуры

Время релаксации структуры изменяется с температурой весьма сложным образом. Однако для всех стеклообразующих жидкостей сам характер этих зависимостей один и тот же, различие лишь в наклонах отдельных участков типичной кривой. Её вид показан на рисунке 3.8. Шкала температур дана здесь в виде обратной абсолютной температуры ( $1/T$ ), поскольку в уравнение (3.1) температура входит в показатель экспоненты именно в таком виде.

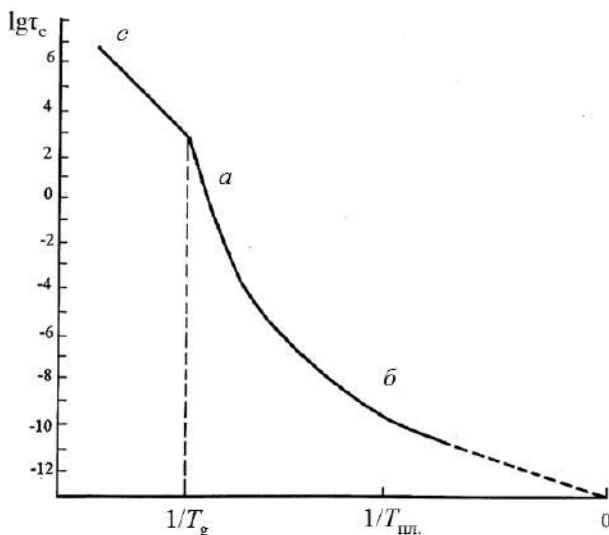


Рис. 3.8. Зависимость логарифма времени структурной релаксации (в секундах) от обратной абсолютной температуры; *c* — область стеклообразного состояния, *a* — область размягчения (выше температуры стеклования), *б* — область температуры плавления и выше неё

Участки *a*, *б* и *c* соответствуют состояниям переохлажденной метастабильной жидкости выше  $T_g$ , стабильной жидкости выше  $T_{пл.}$  и стекла ниже  $T_g$ . В области от  $T_{пл.}$  и выше зависимость часто экспоненциальная и  $\tau_0$  примерно близко к  $10^{-13}$  с — времени, близкому к частоте термических колебаний. С понижением температуры относительно  $T_{пл.}$  отклонение от этой экспоненты всё более возрастает. Говорят о возрастании свободной энергии активации  $G_c^\ddagger$  с понижением температуры. Причина этого в том, что с понижением температуры ниже  $T_{пл.}$  (при сильном переохлаждении) происходит существенное



упорядочение структуры жидкости (изменение структуры среднего порядка, не кристаллизация!). Это проявляется в быстром возрастании потенциальных барьеров, которые зависят от структуры. Конечно, в области  $T_{пл.}$  структура также зависит от температуры, но это изменение имеет другую природу и  $\partial(\Delta G_c^*)/\partial T \approx 0$ .

Изменение потенциальных барьеров характеризуется коэффициентом  $\Delta S^\ddagger = -\partial(\Delta G_c^*)/\partial T$ , который называется энтропией активации. Вблизи  $T_g$  положительное значение  $\Delta S^\ddagger$  достигает максимальных значений. Ниже  $T_g$   $\Delta S^\ddagger$  близко к 0, то есть новый экспоненциальный закон в области с соответствует  $\tau_0$  в уравнении (3.1), опять близкому к  $10^{-13}$  с. Это связано с тем, что структура (геометрическое расположение атомов) заморожена и при изменении температуры она не меняется. Происходит только обычное термическое изменение объема без изменения взаимных расположений атомов. При температуре стеклования время релаксации  $\tau_c$  примерно равно  $10^2$ – $10^3$  с ( $\sim 17$  минутам), если охлаждение производится со скоростью, по порядку близкой к стандартной ( $\sim 3$  К/мин или  $0.05$  К/с).

### 3.7. Модель Максвелла и соотношение Максвелла

В 1868 г. Максвелл в самом общем виде рассмотрел развитие деформации  $\gamma$  локального объема жидкости, вызываемой приложением сдвигающего напряжения  $\sigma$ , во временном масштабе [23]. Он предположил, что деформация  $\gamma$  складывается из упругой  $\gamma_H$  (гúковской) и вязкой  $\gamma_N$  (ньютоновского течения):  $\gamma = \gamma_H + \gamma_N$ . Если первоначально создаётся только упругая деформация, то со временем она рассасывается со скоростью  $\dot{\gamma}_H$ , одновременно накапливается вязкая деформация со скоростью  $\dot{\gamma}_N$ . Этот процесс необратим. Общая скорость деформации определена суммой  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_N + \dot{\gamma}_H$ . При обозначении коэффициента вязкого течения как  $\eta$  и модуля сдвига как  $F$  из соотношений, соответствующих определению ньютоновской вязкости  $\eta$  и гúковской упругой деформации:  $\dot{\gamma}_N = \sigma/\eta$  и  $\dot{\gamma}_H = \dot{\sigma}/F$ , получаем для переменного значения механического напряжения  $\sigma$  выражение:  $\sigma = \eta \dot{\gamma} - \frac{\eta}{F} \dot{\sigma}$ . Если начальное напряжение в момент времени  $t = 0$  обозначить как  $\sigma_0$ , то при  $t \rightarrow \infty$  упругое напряжение исчезает и  $\sigma \rightarrow 0$ . Решение предыдущего уравнения приводит к экспоненциальному закону его уменьшения

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right), \quad (3.2)$$

где

$$\tau_M = \frac{\eta}{F_\infty}, \quad (3.3)$$

$\tau_M$  называется максвелловским временем релаксации; оно соответствует промежутку времени, в течение которого первоначальное напряжение уменьшается в  $e$  раз ( $e$  – основание натуральных логарифмов). Это соотношение имеет принципиальное значение в физике жидкого состояния и будет неоднократно использоваться в последующих главах нашего курса.

Соотношение Максвелла (3.3) иллюстрируется простой механической моделью (рис. 3.9), которая состоит из двух последовательно соединенных элементов: упругого элемента  $F$  (символизирующего модуль сдвига) и вязкого элемента  $\eta$  (символизирующего ньютоновскую вязкость).

При мгновенном действии силы (в направлении стрелки) вязкая жидкость не успеет протечь между стенками цилиндра и поршнем, и вязкий вид деформации не будет реализован, но пружинка растянется. Тело проявит только свои *упругие* свойства. Модуль сдвига, характеризующий величину мгновенной упругой деформации, обозначается как  $F_\infty$  и называется мгновенным модулем. При медленном (или статическом) действии при растянутой пружине проявится только *вязкая* деформация, а упругая окажется при этом уже исчерпанной. При заданном первоначальном напряжении  $\sigma_0$  его релаксация будет описываться приведенным выше уравнением экспоненты.

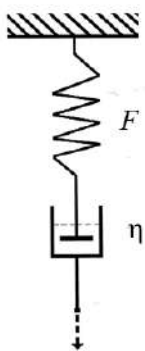


Рис. 3.9. Модель Максвелла

Можно предложить не параллельное, а последовательное соединение упругого и вязкого элементов, тогда мы имеем упруговязкий элемент Фойгта. Элементы Максвелла и Фойгта в комбинации друг с другом (последовательное и (или) параллельное соединение) используются как модели вязкоупругих свойств полимеров и других тел, проявляющих сложные виды вязкоупругости. Однако чистая вязкая деформация описывается только уравнением Максвелла. Очевидно, что значения ньютоновской вязкости  $\eta$  и мгновенного модуля сдвига  $F_\infty$  являются фундаментальными характеристиками жидкости. Они могут быть определены в разных экспериментах, которые отличаются продолжительностью воздействия на жидкость.

### 3.8. Упруговязкое поведение жидкости при периодическом воздействии

Периодическое синусоидальное воздействие на жидкость, вызываемое, например, синусоидальными звуковыми колебаниями с частотой  $\omega$ , позволяет получить более удобное аналитическое соотношение между напряжением  $\sigma$  и деформацией  $\gamma$  [24]:

$$\sigma + i\omega\tau_M\sigma = i\omega\eta\gamma.$$

Математический аппарат позволяет разделить действительные и мнимые составляющие модуля сдвига, а также вязкости. Их соотношение изменяется в зависимости от соотношения частоты периодического воздействия  $\omega$  и максвелловского времени релаксации (рис. 3.10).

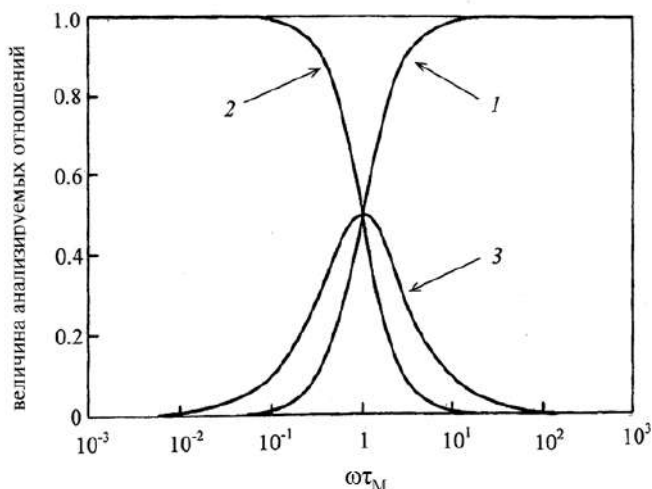


Рис. 3.10. Характеристика ширины спектра времен релаксации в общей схеме изменения соотношений действительных и мнимых составляющих модуля сдвига и сдвиговой вязкости для элемента Максвелла. 1 —  $F'(\omega)/F_\infty$ , отношение действительной части модуля сдвига к величине модуля при  $\omega \rightarrow \infty$ ; 2 —  $\eta'(\omega)/\eta$ , отношение действительной части сдвиговой вязкости к её значению, при  $\omega = 0$ ; 3 —  $F''(\omega)/F_\infty$ , отношение мнимой части модуля сдвига к его мгновенному значению

При больших частотах воздействия  $\omega$  и (или) при больших временах релаксации жидкость проявляет упругие свойства, типичные для твёрдого тела, определяемые мгновенным модулем сдвига  $F_\infty$ . При очень малых временах релаксации или при статическом воздействии жидкость течет и характеризуется динамической вязкостью  $\eta$ . Максимальное поглощение соответствует максимуму отношения мнимой части модуля сдвига к его мгновенному значению. Ширина максимума на половине его высоты пропорциональна ширине спектра поглощения механических колебаний.

Таким образом, рубеж между областями преимущественного проявления вязких и упругих свойств жидкости соответствует условию

$$\omega \cdot \tau_M = 1. \quad (3.4)$$

Было бы большой ошибкой полагать, что вязкие и упругие элементы существуют одновременно, представляя различные структурные образования. Одна и та же область структуры жидкости может проявлять то упругие, то вязкие свойства (выступать как упругий или вязкий элемент) в зависимости от характера временного воздействия на систему. Подробнее причина этого будет пояснена позже при анализе механизма вязкого течения и его связи с упругими характеристиками системы.

### 3.9. Основы кинетической теории стеклования

Кинетическая теория стеклования описывает процесс перехода от метастабильной жидкости к стеклу при охлаждении и процесс перехода от стекла к метастабильной жидкости при нагревании. В её создании принимали участие различные ученые на протяжении всего XX в. Анализ развития важнейших представлений в этой области был опубликован Немиловым [25].

#### 3.9.1. Стеклование при линейном охлаждении или нагревании (теория Волькенштейна и Птицына)

В 1951 г. Г. М. Бартеневым на основании экспериментального изучения зависимости температуры стеклования от абсолютного значения скорости охлаждения (или нагревания)<sup>8</sup> расплавов  $q = |dT/dt|$  (рис. 3.11) было получено важное соотношение, связывающее эту скорость со временем релаксации структуры  $\tau_{\text{стр.}}$ :

$$q \cdot \tau_{\text{стр.}} = C. \quad (3.5)$$

Значение постоянной  $C$  для неорганических стёкол составило  $\sim 20$ , для органических –  $\sim 10$  К. Величина  $C$ , согласно теории [25], характеризует протяженность интервала температур, в котором время релаксации изменяется на порядок величины. Этот интервал, согласно определению Бартенева [26], должен был бы находиться в области стеклообразного состояния, а не метастабильной жидкости (см. [25], рис. 3.8).

В работах немецкого и британского физика Саймона ещё в 1920–1930-х гг. интерпретация явления стеклования рассматривалась как замораживание структуры жидкости, регулируемое параметром порядка структуры [27]. Сущность этого мы уже кратко охарактеризовали выше.

В 1956 г. советские физики М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын предложили детальную молекулярную теорию стеклования [28], которая позднее стимулировала разработку многочисленными авторами алгоритмов практически важных расчётов значений свойств в зависимости от температурно-временного режима термообработки.

---

<sup>8</sup> Далее под  $q$  подразумевается именно абсолютное значение скоростей.

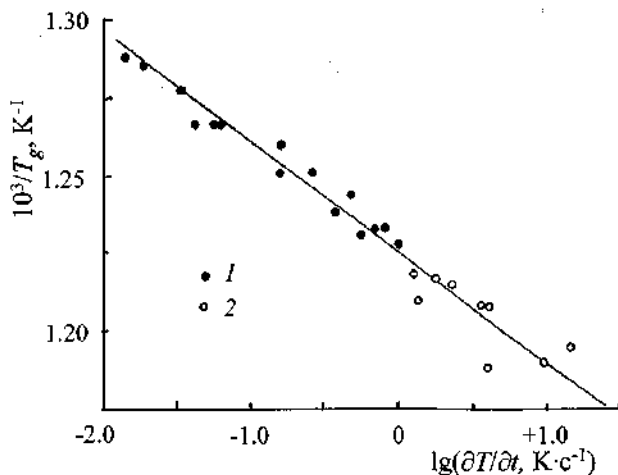


Рис. 3.11. Зависимость обратной абсолютной температуры стеклования щелочно-силикатного стекла от логарифма абсолютного значения скорости нагревания (1) и охлаждения (2), [26]

Описание перехода от состояния метастабильной жидкости к состоянию стекла при охлаждении (переход «жидкость – стекло») достигается в этой теории относительно просто, так как происходит плавное снижение числа частиц, способных к перемещениям с изменением структуры. Увеличивающийся с охлаждением избыток свободной энергии неравновесной структуры способен стимулировать обратный процесс перехода к метастабильной жидкости. Однако постоянно меняющиеся кинетические условия (главным образом рост времени релаксации) в конце концов делают это невозможным и система замерзает.

Уравнение, связывающее абсолютное значение скорости охлаждения и время структурной релаксации  $\tau_{\text{стр.}}$ , в этой теории имеет вид, совпадающий с уравнением (3.5):

$$q \cdot \tau_{\text{стр.}} = \frac{1}{\psi(T_g)}. \quad (3.6)$$

Значение  $\frac{1}{\psi(T_g)}$  согласно теории пропорционально величине интервала температур, в котором время релаксации (или вязкости) уменьшается на порядок величины:

$$\delta T_g \propto -(\partial T / \partial \ln \tau) = -(\partial T / \partial \ln \eta).$$

Наилучшее совпадение с экспериментом, как мы увидим позже, получается, если положить

$$\delta T_g = -(\partial T / \partial \lg \tau) = -(\partial T / \partial \lg \eta),$$

то есть принять коэффициент пропорциональности равным  $\ln 10$ . Необходимость такого уточнения состоит в том, что теоретическая модель, предполагающая единственное время структурной релаксации, излишне упрощена. Основанием для такой замены послужил анализ экспериментальных данных по кинетике стеклования с использованием уравнения Максвелла (3.3) (см. п. 3.10).

В теории величина  $\frac{1}{\psi(T_g)}$  характеризует масштаб области температур, в которой скорость релаксации затухает максимально быстро (имеет экстремум при  $T_g$ )<sup>9</sup>.

Определение физического смысла температуры стеклования  $T_g$  у Волькенштейна и Птицына немного отличается от распространенного в практике (рис. 3.6), когда  $T_g$  относят только к точке пересечения температурных зависимостей свойств стекла и метастабильной жидкости. Однако для режима охлаждения значения  $T_g$  в обеих формулировках различаются незначительно; величины температур  $T_g$  по Волькенштейну и Птицыну лишь немного ниже тех, которые соответствуют классическому определению  $T_g$ .

Описание процесса перехода от стекла к метастабильной жидкости при повышении температуры (переход «стекло – жидкость») существенно сложнее. В веществе до этого уже был создан избыток свободной энергии (движущая сила перехода к равновесному состоянию), а температура системы возрастает с некоторой конечной скоростью. Последняя, согласно выбранному тепловому режиму, может по модулю как совпадать, так и отличаться от скорости охлаждения, при которой было получено исходное состояние стекла. При этом возможно немонотонное изменение числа подвижных частиц. При тех температурах, при которых в режиме охлаждения их уже не было, в режиме нагревания они могут появляться, и тогда начнётся релаксационный процесс. Поэтому при нагревании эффекты релаксации, соответствующие началу перехода от состояния стекла к состоянию жидкости, начинаются при температурах ниже тех, при которых начинался процесс замораживания структуры в режиме охлаждения (появляется гистерезис).

Температура стеклования  $T_g$  в теории Волькенштейна и Птицына определяется по положению *экстремума* скорости изменения структурного параметра. В процессе охлаждения и в процессе нагревания такие значения  $T_g$  получаются *разными* (рис. 3.12). Эти различия (гистерезис) не были замечены ранее, но последующее исследование процесса стеклования полностью подтвердило теоретические результаты работы этих авторов.

Для режима измерений в процессе нагревания положение  $T_g$  сильно зависит не только от скорости нагревания, но и от скорости предшествующего охлаждения, когда получали стекло для таких измерений (рис. 3.12). Однако при сближении обеих скоростей гистерезис уменьшается, хотя и не исчезает. Следует помнить, что при сравнении температур стеклования, измеренных в разных режимах охлаждения и нагревания, целесообразно выбирать скорости охлаждения большими или равными скоростям нагревания. В противном случае возникают значительные расхождения, затрудняющие интерпретацию результатов (см. обзор [29]).

---

<sup>9</sup> Интервал  $\delta T_g$  в предыдущих уравнениях не является шириной интервала стеклования  $\Delta T_g$ , показанного на рисунке 3.6.

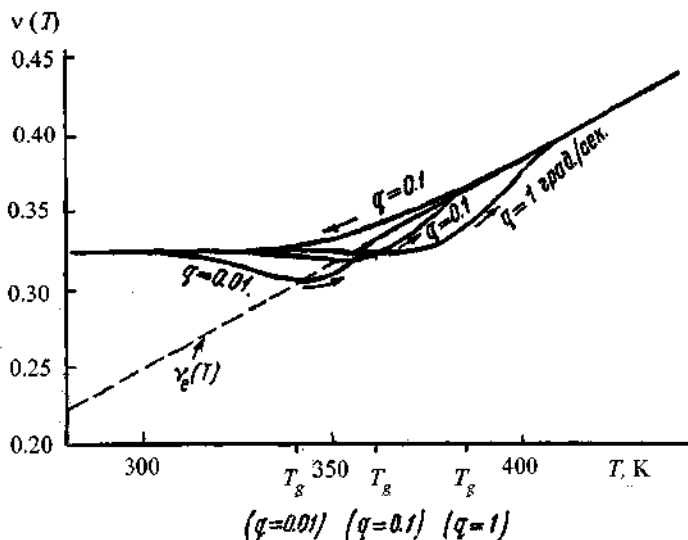


Рис. 3.12. Теоретическая температурная зависимость величины структурного параметра  $v(T)$ , способного к релаксации, от скорости нагревания ( $q = 1; 0.1$  и  $0.01$  К/с). Скорость охлаждения при предшествующем стекловании  $0.1$  К/с;  $v_e(T)$  – равновесное значение параметра в метастабильной жидкости (по обзору [28])

Очень важным в практическом отношении было введение в науку о стеклообразном состоянии американским ученым Тулом (1926) весьма полезного понятия «структурная температура». Этот термин был введен как условное обозначение той температуры, при которой в процессе охлаждения структура метастабильной жидкости перестала изменяться («последняя температура» существования внутренне равновесной метастабильной жидкости). По своему положению она очень близка к величине  $T_g$ , обсуждавшейся выше, однако, строго говоря, не тождественна ей по смыслу. Мы вернёмся к этому вопросу позже в п. 9.5.

### 3.9.2. Экспериментальное определение $T_g$

В практике температуры стеклования, получаемые в режиме охлаждения и нагревания, обычно обозначают как  $T_g^-$  и  $T_g^+$ . При этом пользуются как температурными зависимостями интегральных величин (объёма или теплосодержания), так и дифференциальных величин (коэффициента теплового расширения или теплоемкости). Оба способа могут давать несколько отличающиеся результаты как для  $T_g^-$ , так и для  $T_g^+$ . Причина таких различий не только в упомянутом гистерезисе, но и в неполном соответствии способа определения  $T_g$ , принятого в экспериментах и расчётах для  $T_g^+$ , именно тому определению, которое было приведено в п. 3.6 и использовалось многими авторами различных научных школ (см. обзор [29]).

Определение  $T_g^-$  в режиме охлаждения понятно из кривых на рисунках 3.6 и 3.13, когда  $T_g^-$  определяется как координата пересечения кривой свойства стекла и метастабильной жидкости. Это классическое определение положения  $T_g$ .

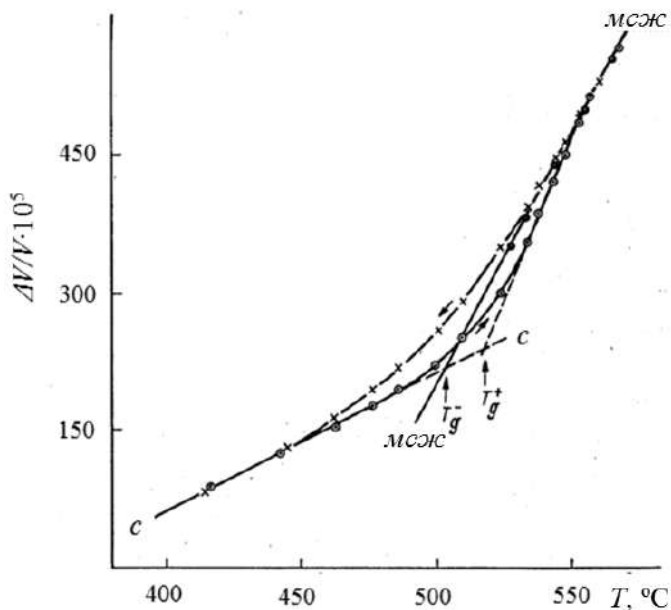


Рис. 3.13. Экспериментальное определение  $T_g$  по результатам измерения относительного изменения объема при охлаждении и нагревании (стрелки). Силикатное стекло, по данным [30]. Скорости прямого и обратного изменений температуры одинаковы; линии  $c-c$  – изменение объема стекла,  $мсж-мсж$  – изменение объема метастабильной жидкости

В режиме нагревания, когда обычно гистерезис стремятся свести к минимуму, температурное изменение свойства самого стекла может быть очень незначительно. В процессе нагревания в интервале стеклования, однако, происходит переход к состоянию метастабильной жидкости с очень высоким температурным коэффициентом (рис. 3.14). Эту часть кривой, по-видимому, не всегда обоснованно уподобляют линии, соответствующей метастабильной жидкости [30]. Пересечение этой линии с линией свойств стекла ( $c-c$ ) относят к характеристике температуры стеклования в режиме нагревания и обозначают как  $T_g^+$ .

Если  $T_g$  определяют на основании изучения дифференциального свойства (теплоемкости или коэффициента термического расширения), то соответственно только что описанному способу нахождения  $T_g^-$  и  $T_g^+$  производят графическое построение, показанное на рисунке 3.14.



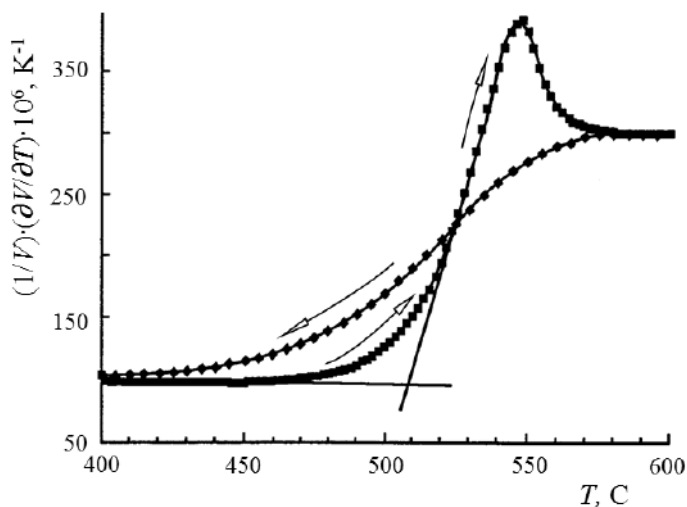


Рис. 3.14. Определение температуры стеклования  $T_g^+$  по термическому расширению.

Силикатное стекло, скорости охлаждения и нагревания, так же как и  $T_g^+$  и  $T_g^-$ , совпадают (по обзору [29])

Обычно уменьшение скорости охлаждения равноценно изотермическому отжигу стекла при температурах ниже  $T_g$ . Чем более глубоким был отжиг стекла (или чем медленнее охлаждался расплав при стекловании), тем более высокий наблюдается всплеск теплоемкости или коэффициента расширения выше  $T_g$  и тем больше этот всплеск и  $T_g$  смещаются в сторону высоких температур (скорость нагревания одна и та же).

### 3.9.3. Стеклование при периодическом воздействии (теория Леонтовича и Мандельштама)

Динамическая теория жидкостей предполагает появление твердоподобного состояния при увеличении частоты  $\omega$  воздействия на жидкость или при увеличении времени релаксации, что достигается снижением температуры. В динамической теории жидкостей переход к состоянию стекла происходит в области температур, когда  $\omega\tau_{\text{стр.}} = 1$ . Физическое описание этого перехода оказывается, однако, эквивалентным как в теории динамических свойств жидкостей, так и в теории, предполагающей замораживание структурных параметров в процессе охлаждения с определенной скоростью [25].

Термодинамика неравновесных систем (не обязательно стеклообразующих) возникла в науке задолго до создания теорий стеклования, которые мы рассмотрели (см. [31]). Более подробно к этим вопросам мы вернемся позднее. Выше упоминалась роль структурных параметров в теории жидкого состояния. Первую теорию, которая ввела структурные параметры именно в динамическую теорию жидкостей на термодинамическом уровне<sup>10</sup>, предложили совет-

<sup>10</sup> Это было признано в мировой литературе уже в середине XX века [33].

ские физики Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович [32]<sup>11</sup>. В этой теории используются те же идеи, что и в общей термодинамике неравновесных систем, но применительно к явлению стеклования, что позволило в рамках единой теории описать и термодинамику стёкол, и явление стеклования [34].

В динамической теории жидкостей оправдано полагать равными время структурной релаксации  $\tau_{\text{стр.}}$  и время релаксации Максвелла  $\tau_{\text{м.}}$ . Поэтому выводы теории упруговязкой релаксации отчасти справедливы и для описания структурных изменений в жидкости.

В обобщенном виде теория показывает [32; 34–36], что при возникновении твердоподобного (стеклообразного) состояния термодинамические коэффициенты (свойства вещества) меняются скачкообразно при переходе от состояния стекла к состоянию жидкости. Причина в том, что время релаксации с понижением температуры возрастает экспоненциально (или реально – более резко), поэтому интервал температур, в котором описание системы переходит от соотношения  $\omega\tau_{\text{стр.}} \gg 1$  к соотношению  $\omega\tau_{\text{стр.}} \ll 1$ , оказывается узким. Здесь понижение температуры, сводящееся к увеличению  $\tau_{\text{стр.}}$ , оказывается эквивалентным увеличению частоты. Если  $P_{i\infty}$  – значение свойства, соответствующее стеклообразному состоянию (частота  $\omega$  бесконечно велика), а  $P_{i\infty} \pm \Delta P_i$  – значение свойства выше температуры стеклования, то измеряемое значение свойства  $P_i$  определено соотношением

$$P_i = P_{i\infty} \pm \frac{\Delta P_i}{1 + \tau_{\text{стр.}}\omega}. \quad (3.7)$$

Величина  $\Delta P_i$  называется релаксационным вкладом в величину свойства  $i$ .

При  $\omega\tau_{\text{стр.}} \gg 1$  величина  $\Delta P_i$  не будет давать вклад в измеряемое значение и измеренная величина свойства  $P_i$  всегда будет характеризовать стеклообразное состояние ( $P_i = P_{i\infty}$ ). Если  $\omega\tau_{\text{стр.}} \ll 1$ , то величина  $\Delta P_i$  уже «работает» и измеряется свойство равновесного (метастабильного) состояния. Теплоемкость, сжимаемость и температурный коэффициент объемного расширения жидкости будут иметь более высокие значения, чем были у стекла (знак «плюс» перед отношением в (3.7)). Если рассматривается изменение всестороннего модуля сжатия, то, поскольку этот модуль – обратная величина сжимаемости, в соотношении (3.7) появляется знак «минус», модуль у жидкости меньше, чем у стекла. Таким образом, эта теория описывает ступенчатые изменения свойств, показанные на рисунке 3.7. Абсолютные значения «ступенек» в температурных изменениях свойств ( $\Delta\alpha$ ,  $\Delta C_p$ ,  $\Delta\kappa$ ) на рисунке 3.7 соответствуют значениям  $\Delta P_i$  в уравнении (3.7).

Однако остаётся пока необъясненным, почему теория, предполагающая линейное изменение температуры системы, и теория, предполагающая периодическое (синусоидальное) воздействие, могут оказаться эквивалентными в отношении описания температуры стеклования.

<sup>11</sup> До сих пор эта работа цитируется и за рубежом, особенно в области физиологии клеточных тканей.

### 3.9.4. Взаимное соответствие обоих вариантов кинетической теории стеклования

В теории Мандельштама и Леонтовича при прохождении звуковой волны происходят сложные локальные изменения: изменяются температура, скорости распространения колебаний, увеличивается их поглощение, различные компоненты локальной деформации (сдвиговые, продольные, объемные) изменяются в своём соотношении. В результате вклады в изменение каждого свойства  $i$  на величину  $\Delta P_i$  могут быть разными. Однако неоспоримым является периодический характер изменения локальной температуры. Тогда периодическое изменение температуры в соответствии с синусоидальным законом имеет вид

$$T = \Delta T_0 \cdot \sin(\omega t), \quad (3.8)$$

(см. рис. 3.15).

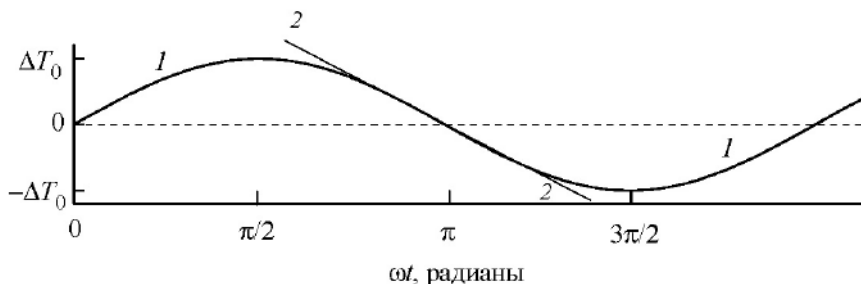


Рис. 3.15. К объяснению взаимосвязи между периодическим изменением температуры и его приближением в виде линейной функции на определенных отрезках. 1 – синусоида, уравнение (3.8); 2 – линейные части кривой как соответствующие приближению  $dT/dt = \Delta T_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t)$ , см. текст

Часть синусоиды на весьма широком отрезке  $t$ , соответствующем  $\frac{3}{4}\pi \leq \omega t \leq \frac{5}{4}\pi$  (и на аналогичных ему), с погрешностью не более  $\pm 2\%$  может рассматриваться как линейная зависимость  $T$  от времени. На этом отрезке изменение температуры составляет примерно  $\Delta T_0$ .

Скорость изменения температуры выражается элементарно просто после дифференцирования соотношения (3.8) при  $\omega = \text{const}$  как

$$dT/dt = \Delta T_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t).$$

Тогда для  $\omega t$ , кратных  $\pi$  (внутри указанных пределов изменений  $\omega t$ ), имеем  $|\cos(\omega t)| = 1$  и

$$\omega = (\Delta T_0)^{-1} \cdot |dT/dt|. \quad (3.9)$$

Если обозначить  $|dT/dt| = q$ , то в рамках сделанного приближения

$$q = \omega \cdot \Delta T_0. \quad (3.10)$$

Выражение для связи скорости охлаждения расплава  $q$  и величины времени релаксации структуры  $\tau_{\text{стр.}}$  при температуре стеклования  $T_g$  при подстановке в уравнение  $\omega \tau_{\text{стр.}} = 1$  выражения для  $\omega$  из уравнения (3.10) выглядит как

$$|q| \cdot \tau_{\text{стр.}} = \Delta T_0. \quad (3.11)$$

Это соотношение совпадает с уравнением теории Волькенштейна и Птицына (уравнение (3.6)). Здесь  $\Delta T_0$  есть *масштабный фактор*, который позволяет приближенно рассматривать линейное снижение температуры в полосе  $\Delta T_0$  как часть растянутого периодического процесса с частотой  $\omega$ .

Поскольку за пределами интервала стеклования  $\Delta T_g$  внешнее воздействие на систему с частотой  $\omega$  никаких изменений в системе не оказывает,  $\Delta T_0$  имеет смысл ширины *полосы* температур, в которой реально происходит стеклование. Действительно, при высоких температурах системы, когда периодические изменения  $\Delta T_0$  не попадают в условие (3.11), жидкость находится в метастабильном состоянии и все локальные изменения температуры никак не проявляются на её свойствах, так как замораживания состояния не происходит, все области системы возвращаются к равновесному состоянию (условие  $\tau_{стр} \cdot \omega \ll 1$ ). При низких температурах выполняется условие  $\tau_{стр} \cdot \omega \gg 1$  и периодические изменения  $\Delta T_0$  не возвращают систему в состояние метастабильной жидкости. В промежуточном интервале температур, когда термодинамическая температура системы снижается и соответствует приближению условию  $\tau_{стр} \cdot \omega = 1$ , система захватывается в частично замороженное состояние, которое с понижением термодинамической температуры не возвращается в состояние метастабильной жидкости<sup>12</sup>. Эти изменения качественно поясняет рисунок 3.16. Очевидно, что полностью замороженное состояние появляется при температурах чуть ниже соответствующих условию  $\omega \tau_{стр} = 1$ , это согласуется с теорией Волькенштейна – Птицына.

Согласно Леонтовичу и Мандельштаму, природа возникновения твердоподобного состояния должна описываться в системе нескольких переменных, термодинамических – температуры и давления, и структурных, последних также может быть несколько. В заключение необходимо сказать, что ширина температурного интервала стеклования  $\Delta T_g$ , которую получают в процессе охлаждения (рис. 3.6), всегда немного превосходит ширину температурных интервалов как в теории Волькенштейна – Птицына ( $\frac{1}{\psi(T_g)}$ ), так и в теории Мандельштама – Леонтовича ( $\Delta T_0$ ). Причина в том, что дисперсионный закон (3.7) математически требует достаточной ширины этого интервала для выявления изменения свойства  $\Delta P_i$ , а само время релаксации Максвелла является средней величиной, имеет собственную ширину распределения и не характеризуется единственным значением [24].

---

<sup>12</sup> Примерное равенство произведения  $\omega \tau_{стр}$  единице для стеклования органических полимеров отметил Бартенев [37], который использовал литературные экспериментальные данные.

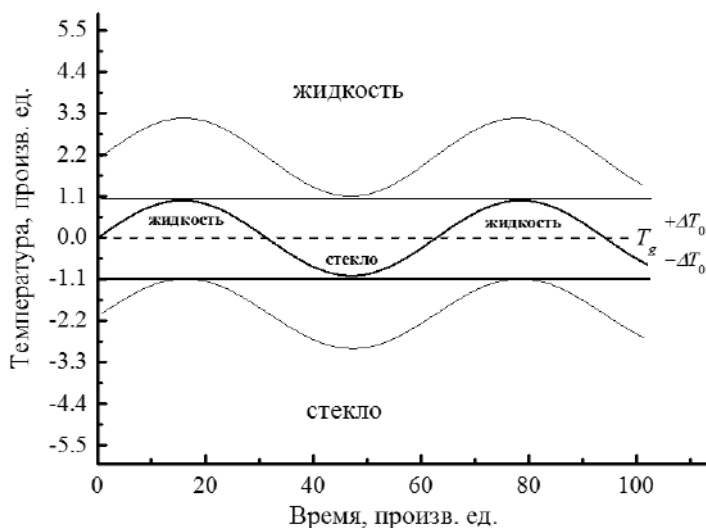


Рис. 3.16. Иллюстрация возникновения и исчезновения стеклообразного состояния при периодическом изменении температуры жидкости. Условия:  $\omega\tau_{\text{стр.}} \ll 1$  (наверху, высокая температура, состояние жидкости не меняется);  $\omega\tau_{\text{стр.}} = 1$  (в середине рисунка, температура соответствует  $T_g$ ; метастабильная жидкость переходит в состояние стекла, но затем возвращается в исходное);  $\omega\tau_{\text{стр.}} \gg 1$  (внизу, состояние стекла не меняется). Во всех случаях частота  $\omega$  не изменяется, с понижением температуры возрастает только  $\tau_{\text{стр.}}$ .

### 3.10. Вязкость при температуре стеклования, рассчитанная на основании уравнения Максвелла и кинетической теории

Мы убедились, что различные варианты теории стеклования дают практически одно и то же уравнение, связывающее *время структурной релаксации* и скорость охлаждения:

$$q\tau_{\text{стр.}} = \delta T_g, \quad (3.12)$$

где  $\delta T_g$  примерно равно *интервалу* температур, в котором вязкость стеклообразующей жидкости изменяется на порядок в области предполагаемой температуры стеклования. Это находится в соответствии с теоремой Лагранжа, поскольку температурная функция  $\lg \eta$  – непрерывная и гладкая. Обычно величина  $\delta T_g$  для оксидных стёкол составляет 10–20 К.

Возникает вопрос, как соотносится *скорость охлаждения* с величиной *вязкости*, при которой находится температура стеклования? Возможность замены  $\tau_{\text{стр.}}$  временем релаксации Максвелла, которая допускается в теории [38], позволяет воспользоваться уравнением Максвелла (3.3) и подставить в уравнение (3.12) время релаксации по Максвеллу. Тогда получается связь между модулем сдвига стекла и вязкостью при температуре стеклования:

$$\eta = F_{\infty} \cdot \delta T_g \cdot q^{-1}, \quad (3.13)$$

что после логарифмирования соответствует  $\lg \eta = \lg F_{\infty} + \lg \delta T_g - \lg q$ .

Соотношение между вязкостью и скоростью охлаждения было известно как эмпирическое [36]; оно имеет вид

$$\lg \eta = a - \lg q,$$

где  $a$  для каждого стекла – постоянная величина, находящаяся только из эксперимента. Очевидно, что  $a = \lg F_{\infty} + \lg \delta T_g$ .

Выводу и проверке уравнения (3.13) посвящена работа автора [25]. Проверка этого соотношения облегчается тем, что мгновенный модуль сдвига, по крайней мере для силикатных стёкол при температурах стеклования, меньше измеренного при комнатной температуре, не более чем на 3–5% (см. [25]). В литературе опубликованы результаты изучения стеклования в режиме охлаждения при постоянной скорости охлаждения, равной 3 К/мин (0.05 К/с), силикатных, боросиликатных, боратных и других стёкол; на тех же образцах была измерена вязкость<sup>13</sup>. Модули сдвига этих стёкол также известны. Рисунок 3.17 показывает практически полное совпадение рассчитанных и измеренных значений вязкости.

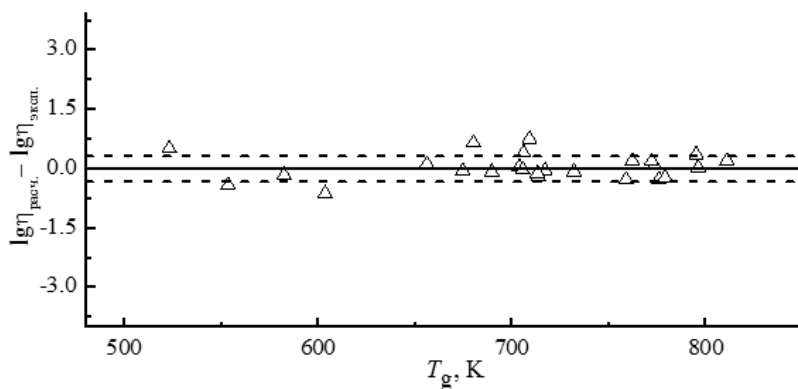


Рис. 3.17. Разница рассчитанных по уравнению (3.13) и экспериментальных значений вязкости при стекловании для оксидных стёкол как функция экспериментальных значений  $T_g$ . Скорость охлаждения равна 3 К/мин (0.05 К/с), [25]

Величины  $\delta T_g$  в расчётах соответствовали интервалу температур, в котором вязкость изменяется от  $10^{13}$  до  $10^{12}$  Па·с. Наблюдается практически полное совпадение расчёта и эксперимента, так как в среднем  $\lg \eta_{\text{расч.}} - \lg \eta_{\text{эксп.}} = +0.04 \pm 0.30$ .

Среднее значение вязкости при стекловании для всех стёкол соответствовало значению  $10^{12.8 \pm 0.3}$  Па·с. Эта величина больше той, которая до сих пор использовалась в практике ( $10^{12}$  Па·с). Расчёт показал, что для получения вязкости при стекловании, близкой к  $10^{12}$  Па·с, необходимо увеличить скорость охлаждения до 20 К/мин. Интересно отметить, что международный стандарт определения температуры стеклования пластиков методом ДСК регламентирует именно такую скорость охлаждения и приводит величину вязкости при стекловании равной  $10^{12}$  Па·с. Эта же скорость охлаждения близка к рекомендованной Мазуриным для способа определения температуры стеклования с вязкостью  $10^{12}$  Па·с методами ДСК и ДТА оксидных стёкол (см. [25]).

<sup>13</sup> Исследования лаборатории ИХС РАН, проводившиеся под руководством О. В. Мазурина.

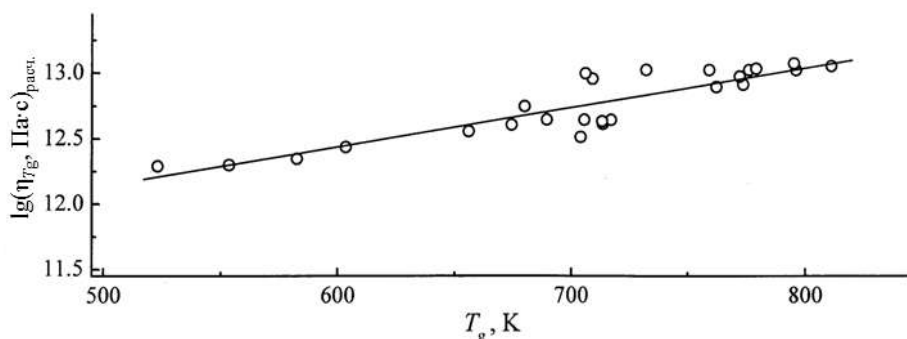


Рис. 3.18. Зависимость рассчитанных значений вязкости при стекловании по уравнению (3.13) для скорости охлаждения 3 К/мин (0.05 К/с) от экспериментальных значений  $T_g$  [25]

Для оксидных стёкол, рассмотренных в работе [25], рассчитанная величина вязкости при стекловании для скорости охлаждения 3 К/мин пропорциональна экспериментальным значениям  $T_g$ ,  $\lg \eta_{\text{расч.}} \approx 10.58 + 0.003 T_g$  (рис. 3.18). Это понятно, так как росту  $T_g$  соответствует увеличение модуля сдвига<sup>14</sup>. Существенная зависимость вязкости при стекловании от величины модуля сдвига позволяет полагать, что вещества с низким значением модуля (особенно органические полимеры) при стекловании имеют вязкость намного меньшую, чем оксидные стёкла.

<sup>14</sup> Позднее мы рассмотрим физическую природу этой корреляции.

## ГЛАВА 4. ВЯЗКОСТЬ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ И СТЁКОЛ

### 4.1. Вводные замечания

Знание природы вязкого течения стёкол принципиально важно для понимания всех последующих разделов нашего курса. Поскольку структура стекла формируется в результате замораживания структурной релаксации в жидкости, для понимания природы стеклообразного состояния необходимо знать, в каком соотношении находятся структура расплава и потенциальные барьеры процессов структурной релаксации при стекловании. В итоге именно структура стекла определяет все его свойства, в том числе в значительной степени и оптические.

Времена структурной и сдвиговой релаксации лимитируют реальные скорости процессов отжига, процессов, происходящих при варке стекла (например, скорость выхода пузырей из стекломассы на поверхность) и др. Однако нахождение характеристических времен этих процессов (обратных скоростям релаксации) чрезвычайно сложно из-за экспериментальных и теоретических трудностей. Поскольку время релаксации, определяющее скорость протекания различных процессов, связано с вязкостью через мгновенный модуль сдвига, можно с достаточной надёжностью для практических целей судить об изменении скоростей технологических процессов по температурной зависимости вязкости. Поэтому вся технология варки стекла, выработки и его отжига строится на температурной зависимости вязкости, измерить которую сравнительно несложно.

При рассмотрении конкретных химических групп стёкол, применяющихся в оптических приложениях, именно эти обстоятельства заставляют прежде всего обращать внимание на связь вязкости расплавов, их химического состава и структуры, о чём пойдёт речь в этой главе.

### 4.2. Определение коэффициента вязкого течения

Коэффициент сдвиговой (динамической) вязкости  $\eta$  определён законом Ньютона:

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{\Delta y}{\Delta \dot{x}}.$$

Здесь  $F/S$  – величина сдвигающей (скалывающей) силы, действующей на единицу площади (площадь равна  $S$ ), для того, чтобы создать на расстоянии  $\Delta y$  между слоями жидкости перепад скорости их относительного смещения, равный  $\Delta \dot{x}$ . Расположение слоёв поясняет рисунок 4.1.

Известно, что течение реки имеет максимальную скорость посередине. Здесь градиент скорости соответствует направлению «от берега к середине», это направление есть ось  $Y$ . Направление течения соответствует оси  $X$ . Силу  $F$  создаёт масса воды, стекающая под уклон.

Размерность  $\eta$  есть  $L^{-1}MT^{-1}$  ( $L$ ,  $M$ , и  $T$  – длина, масса, время). В системе CGSE, где сила измеряется в динах, вязкость измеряется в пузах (П).



В системе СИ, где сила измеряется в ньютонах, длина – в метрах, масса – в килограммах, время – в секундах, единица вязкости выражается как Па·с (Паскаль·секунда);  $10 \text{ П} \equiv 1 \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

Если сдвиговое напряжение  $F/S$  обозначить как  $\sigma$ , а градиент скорости  $\Delta \dot{x} / \Delta y$  как  $\dot{\epsilon}$ , то закон Ньютона записывается как  $\eta = \sigma / \dot{\epsilon}$ ; такая форма записи принята в научной литературе.

В современной литературе допускается выражение вязкости в пуазах, однако эта единица в нашем курсе будет использоваться редко.

#### 4.3. Основные сведения о вязкости газов

Согласно кинетической теории газов, вязкость прямо пропорциональна средней арифметической скорости движения молекул  $\bar{u}$ , длине свободного пробега молекул между столкновениями  $\lambda$  и плотности  $\rho$ :

$$\eta = \frac{\bar{u} \lambda \rho}{3}.$$

Поскольку  $\lambda \approx 1/\rho$ , вязкость возрастает с ростом температуры так же, как растёт  $\bar{u}$ . Вязкость газов очень мало зависит от давления при постоянной температуре (пример –  $\text{CO}_2$  при  $15^\circ\text{C}$ , табл. 4.1).

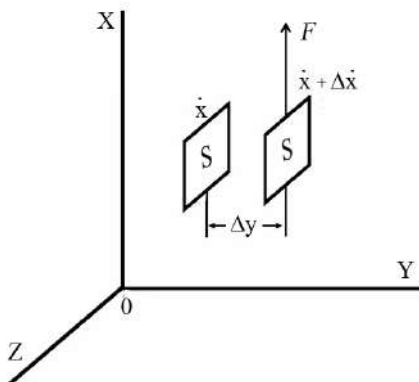


Рис. 4.1. Пояснение уравнения Ньютона для коэффициента сдвиговой вязкости

Таблица 4.1. «Газокинетическая» вязкость углекислого газа при  $15^\circ\text{C}$

$p$ , мм Hg	$\eta \cdot 10^3$ , Па·с
760	0.0143
380	0.0149
20	0.0148
2	0.0147
0.6	0.0138

При вязком трении всегда происходит *передача импульса* от одного слоя молекул к другому. В газах при уменьшении давления уменьшается число час-

тиц в единице объема, переносящих импульс, и случаи переноса импульса становятся реже. Одновременно увеличивается длина пробега молекул между столкновениями, и оба фактора компенсируют друг друга. Сама величина переносимого импульса, однако, возрастает, так как растет скорость движения.

В жидкостях существуют силы взаимодействия между молекулами и представления о *свободном* движении нереальны. Для своего перемещения частица (молекула, атом) должна преодолеть потенциальный барьер, возникающий из-за ближнего взаимодействия с окружающими частицами. Такие случаи подчиняются другим вероятностным законам, поэтому в жидкостях с ростом температуры вязкость всегда падает. Сопоставление температурных зависимостей вязкости многих жидкостей и газов предложил П. П. Кобеко [12], его обобщает рисунок 4.2.

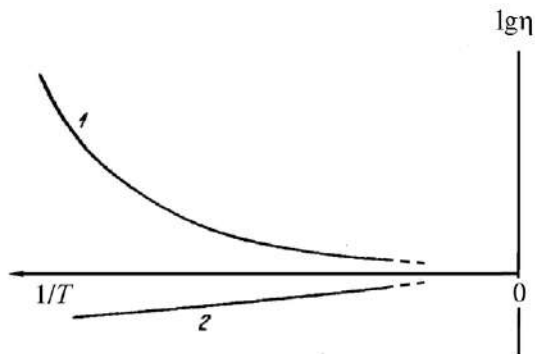


Рис. 4.2. Общая кривая  $\lg \eta = f(1/T)$  для жидкостей (1) и газов (2)

Здесь мы кратко охарактеризуем принципы измерения вязкости стёкол и их расплав, отсылая читателя к специальной литературе по частным вопросам.

#### 4.4. Вязкость расплавов стёкол: диапазоны изменений и методы измерений

##### 4.4.1. Общий характер температурной зависимости

Вязкость стекла ниже температуры стеклования — это вязкость жидкости с замороженной структурой. Температурный ход вязкости соответствует тому, что величина потенциального барьера остаётся практически постоянной, его непостоянство не может превышать значений порядка  $RT$ . Измерения вязкости должны производиться быстро, чтобы за время измерений структура не изменилась. В противном случае из-за того, что структура меняется, приближаясь к равновесной, вязкость будет меняться. Если принять вязкость при температуре стеклования равной, к примеру,  $10^{12}$  Па·с, то вязкость стекла с постоянной структурой ниже  $T_g$  должна возрастать соответственно экспоненциальной зависимости при постоянной величине потенциального барьера (свободной энергии активации) (рис. 4.3). Впервые эксперименты такого рода в области температур намного ниже  $T_g$  были выполнены в лаборатории О. В. Мазурина [39].

Вязкость метастабильной жидкости выше  $T_g$  меньше значения, соответствовавшего  $T_g$ , и при подходе к температуре плавления уменьшается до значе-

ний, которые не могут быть охарактеризованы какими-либо типичными значениями (см. табл. 3.1, правило «2/3»). Соответственно пределы *измеряемых* значений вязкости расплавов стёкол находятся между  $\sim 10^{14-15}$  Па·с и  $10^{-1}$  Па·с (рис. 4.3), хотя при нормальной температуре плавления кристаллической формы вязкость может быть и ниже показанного на рисунке значения.

В областях *с* и *б* обычно выполняется экспоненциальный закон температурной зависимости (закон Аррениуса):

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T}. \quad (4.1)$$

Значение *A* для обеих областей чаще всего примерно соответствует  $-4,6 \pm 0,5$  (при исчислении вязкости в Па·с), однако значение *B* для области *с* (оно характеризует наклон линии) намного больше его значения в области *б* (последняя – область температуры плавления или несколько выше неё).

Температурная зависимость вязкости может быть аппроксимирована с различной точностью различными уравнениями, справедливость которых зависит от области значений, которые предполагается описать, и от цели такого описания.

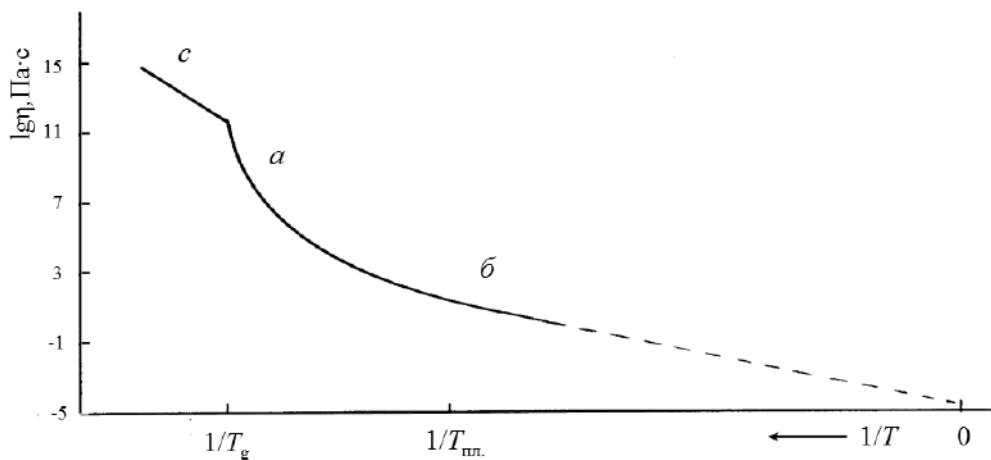


Рис. 4.3. Зависимость логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры; *с* – область стеклообразного состояния, *а* – область размягчения (выше температуры стеклования), *б* – область температуры плавления и выше неё

При аппроксимации области значений от  $\sim 10^8$  до  $10^{13}$  Па·с для неорганических расплавов чаще всего оказывается справедливым уравнение Аррениуса, но такая аппроксимация может оказаться не совсем точной даже если состав стекла изменяется всего на несколько процентов. В таком случае используют уравнение Фогеля – Фульчера – Таммана (ФФТ) [40]:

$$\lg \eta = A' + \frac{B'}{T - T_0}. \quad (4.2)$$

В этом соотношении температура  $T_0$  ниже  $T_g$  и при стремлении температуры, при которой рассматривается вязкость, к  $T_0$  это соотношение применять нельзя, так как вязкость не может становиться бесконечно большой. Значения постоянных  $A$ ,  $B$  и  $T_0$  очень существенно зависят от выбора области значений вязкости, которые используются как основа эмпирического приближения. Очень часто для технологических целей требуется аппроксимировать вязкость на всём интервале температур, соответствующем областям  $a$  и  $b$ . В этом случае на границах областей (при низких и высоких температурах) вязкость в результате аппроксимации окажется немного и несистематически завышенной (примерно на 0.2–0.3 единицы  $\lg \eta$ ), а в средней области настолько же заниженной. Эмпирических соотношений для аппроксимации температурной зависимости вязкости существует очень много, но теоретическая основа для таких предложений почти всегда не ясна. Уравнение ФФТ не следует ставить в основу теоретических моделей, поскольку само уравнение до сих пор не имеет строгого теоретического обоснования.

#### 4.4.2. Общая характеристика методов измерения вязкости

Методы измерений вязкости в принципе разделяются на две группы. К *первой* группе относятся методы, позволяющие измерять вязкость от значений  $\sim 10^7$  Па·с до области примерно  $10^{15}$  Па·с. Ко *второй* группе относятся методы измерения вязкости менее  $10^7$  Па·с, вплоть до самых низких значений.

Принцип измерений методов *первой* группы основан на механической деформации образцов, имеющих определенные *форму* и *размеры*. При наложении на образец нагрузки возникает деформация, скорость которой определяется по ходу эксперимента. Величина вязкости чаще всего рассчитывается по значениям стационарной скорости деформации. Принцип получения уравнения для расчёта вязкости весьма прост. Для каждого случая постановки опыта существует известная из теории упругости конкретная математическая связь между величиной упругой деформации  $Y$ , размерами образца ( $x, y, z$ ), модулем упругости  $M$  и механической нагрузкой  $P = mg$ , где  $m$  – масса приложенного груза,  $g$  – ускорение свободного падения:  $Y = f(x, y, z, P, M)$ . Эти взаимосвязи можно найти в справочниках. Затем производят замену в каждом конкретном уравнении величины деформации  $Y$  на скорость деформации  $\dot{Y}$ , модуля упругости  $M$  на модуль сдвига  $F$ , а затем модуля сдвига на сдвиговую вязкость  $\eta$ . Физическим основанием таких замен служит работа Гудьера [41], в которой фактически объединены теория упругости и соотношение Максвелла.

Математические соотношения, позволяющие рассчитать вязкость на основании величины конкретного вида упругой деформации  $Y = f(x, y, z, P, M)$ , в каждом случае индивидуальны и здесь не обсуждаются, поскольку вариантов постановки таких опытов множество. Общим в этих соотношениях является то, что они всегда содержат величину модуля упругости  $M$ , каковым (в зависимости от вида деформации) может быть модуль Юнга  $E$ , модуль сдвига  $F$  или модуль всестороннего сжатия  $K$ . Соотношения между всеми модулями определены теорией упругости:  $E = 2(1 + \mu)F$ ;  $E = 9KF/(3K + F)$ . Коэффициент Пуассона

$\mu$  при этом всегда принимается равным  $\frac{1}{2}$  (жидкость при течении не меняет объема). Необходимо подчеркнуть, что все измерения должны производиться при строгом постоянстве температуры (непостоянство её не должно превышать долей градуса). Реальные погрешности этих методов обычно не хуже  $\pm 0.03$  единиц логарифма вязкости. Более подробно описание методов измерения высоких значений вязкости следует искать в оригинальных статьях, здесь мы ограничимся только упоминанием некоторых из них.

Скорость деформации определяется из эксперимента. В каждом случае, в зависимости от постановки опыта, это определенная, «своя» величина. Например, если производится измерение вязкости по методу удлинения нити, то в уравнение расчёта вязкости входит скорость увеличения *длины* нити<sup>15</sup>, если вязкость измеряют по методу центрального прогиба бруска (рис. 4.4), то вязкость характеризуется скоростью развития *стрелы прогиба* бруска.

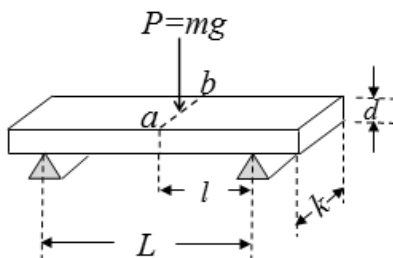


Рис. 4.4. Линейные соотношения в схеме измерения вязкости по методу прогиба бруска (см. текст)

База  $L$  на рисунке соответствует расстоянию между линиями опоры бруска на жесткие основания;  $d$  – толщина образца,  $k$  – его ширина,  $l$  – наикратчайшее расстояние между линией нагружения ( $ab$ ) и одной из опор. Кроме того, известными являются  $\rho$  – плотность стекла ( $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ ),  $g$  – ускорение свободного падения ( $\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$ ),  $P$  – вес нагрузки ( $mg$ ) в г,  $v$  – скорость развития прогиба ( $\text{см}/\text{с}$ ). Если все линейные размеры выражены в см, то величина вязкости  $\eta$  (в Па с) рассчитывается по соотношению

$$\eta = \frac{1.54 \cdot l [L^2 - l^2]^{3/2}}{d^3 L k v} \left[ P + \rho \frac{d k L g}{1.6} \right].$$

Физический смысл второго слагаемого в квадратных скобках – учёт влияния веса образца, находящегося между линиями опоры, на скорость прогиба. Погрешность вычисления логарифма вязкости обусловлена погрешностью измерения  $d$ ,  $k$ ,  $L$ ,  $l$  и  $v$  и составляет обычно  $\pm 0,004$  единиц логарифма вязкости.

Если производится закручивание стержня, то скоростью деформации является скорость развития угла закручивания. Можно производить сдавливание

<sup>15</sup> Например, в методе удлинения для нити длиной  $l$  и радиуса  $r$  величина упругого удлинения при статической нагрузке  $mg$  равна  $\Delta l = mg l / E \pi r^2$ . Окончательное выражение для расчёта вязкости имеет вид:  $\eta = mg l / 3 \pi r^2 (\partial l / \partial t)$ .

пластины, тогда вязкость характеризуется скоростью уменьшения толщины образца, и т.д.

Если производится *вдавливание* индентора, имеющего форму конуса или шара в плоскую поверхность образца, то вязкость рассчитывается по развитию геометрических размеров отпечатка, а не по постоянной скорости вдавливания. Здесь возникают трудности, связанные с тем, что по мере погружения индентора в стекло площадь контакта увеличивается, поэтому истинную величину скорости погружения, обусловленную именно вязким течением, определить сложно.

Скорость вдавливания индентора проще всего характеризует вязкость только в случае плоской формы его основания (индентор – цилиндр, параллелепипед, призма и т.п.). Метод позволяет измерять вязкость в интервале от  $10^{11,7}$  до  $10^{4,3}$  Па·с. За последние 60 лет появилось множество работ по описанию таких методов, поскольку измерения не требуют ни точных размеров образца, ни тонкой обработки сторон, здесь важно только наличие плоской поверхности образца (см. [42]).

Методы измерений *второй* группы, в области жидкого состояния, основаны на измерении силы вязкого сопротивления, возникающей при вращении какого-либо тела правильной, осесимметричной формы (шара, цилиндра, конуса и т.п.) в емкости, ограниченной стенками тоже осесимметричной формы (в цилиндре (тигле) или в другом сосуде). В этих вариантах существует зазор между стенками и поверхностью вращающегося тела. В зависимости от специфики конструкции прибора такие способы позволяют охватить диапазон значений от  $\sim 10^{4,5}$  до  $\sim 10^{-1}$  Па·с. В работах 30-х гг. XX в. методом коаксиальных цилиндров измеряли вязкости до  $10^{10,7}$  Па·с, что требовало много времени из-за малых скоростей перемещений. Расчёт вязкости в методах *второй* группы осуществляется либо по соотношениям, следующим из решения соответствующей гидродинамической задачи, либо на основании определения постоянной прибора, когда применяют калибровочные жидкости (стандарты).

Очевидно, что с использованием по меньшей мере двух приборов всегда удаётся определить вязкость в диапазоне значений от  $10^{15}$  до 0.1 Па·с. Распространённые методы измерения малых значений вязкости (истечение жидкости через капилляр, перемещение сферической частицы под действием силы тяжести в широком цилиндре и др.) для измерения вязкости расплавов стёкол не используются ввиду трудности проведения экспериментов при высоких температурах.

#### **4.5. Понятие о реологии и неньютоновских типах течения**

Очень существенно знать, каковы условия соблюдения закона Ньютона и не нарушается ли он в практике измерений вязкости или при проведении технологических процессов. Развитие деформации во времени с момента приложения нагрузки имеет сложный характер (см. рис. 4.5). В начальный момент времени развивается мгновенная деформация, обусловленная наличием мгновенного модуля упругости (участок 0–1). Затем скорость деформации непостоянна и постепенно замедляется (участок 1–2). Это область замедленной упруго-

сти или вязкоупругости. У обычных стёкол она невелика, у полимеров удлинение на этой стадии одноосного растяжения за счёт высокой эластичности может достигать сотен процентов. Именно поэтому вязкость полимеров методами деформации измерить чрезвычайно трудно ( $T_g$  у них измеряют либо по измерениям теплоемкости, либо по изменениям коэффициента теплового расширения). Лишь на участке 3 устанавливается стационарная скорость деформации, определяющая вязкость. При снятии нагрузки сразу релаксирует мгновенная упругая деформация ( $\epsilon_{\text{мгнов.}}$ ), а затем и замедленно-упругая деформация. Только вязкая деформация, развивавшаяся с самого начала до момента снятия нагрузки, не релаксирует: вязкая деформация ( $\epsilon_{\text{вязк.}}$ ) *всегда необратима*.

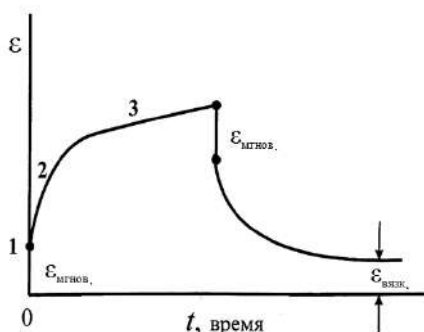


Рис. 4.5. Развитие составляющих деформации во времени при механической нагрузке образца; пояснения в тексте

Наука, изучающая взаимоотношения напряжений (величины нагрузки), скорости деформации (и её видов) во времени называется *реологией*<sup>16</sup>.

Различные разделы реологии специфичны для разных видов материалов. Существуют два основных типа реологических зависимостей (рис. 4.6). Если наблюдается прямолинейность скорости деформации от приложенного напряжения  $\sigma$ , то вязкое течение — *ньютоновское* (прямая линия 1). Величина тангенса угла  $\alpha$  обратно пропорциональна ньютоновской вязкости.

Неньютоновские типы течения классифицируются по отклонению от этой зависимости. Если постоянная скорость деформации наблюдается после достижения некоторого значения напряжения сдвига  $\sigma_0$  (называемого предельным напряжением сдвига), то такое течение называется *бингамовским* — линия 2. При напряжениях, меньших чем  $\sigma_0$ , тело не течёт вообще. Ньютоновское течение развивается при существенно больших напряжениях сдвига.

<sup>16</sup> Здесь мы не рассматриваем упруговязкую деформацию тел при *переменном во времени* механическом воздействии. Этот специальный вопрос выходит за рамки настоящего курса.

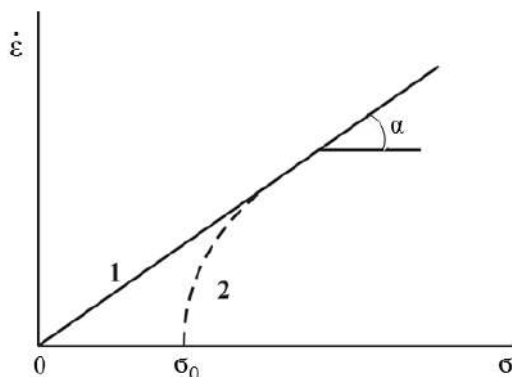


Рис. 4.6. Два основных вида течения: ньютоновское (1) и бингамово (2); пояснения в тексте

Предельное напряжение сдвига  $\sigma_0$  связывают с необходимостью разрушения определенной структуры в жидкости, например при течении суспензий или красок это напряжение ликвидирует структурные взаимодействия между микрочастицами жидкости.

Другой тип неньютоновского течения – *дилатантный*. Он наблюдается у ряда суспензий, например у шликерного литья; вероятно, в «зыбучих песках» развивается этот же вид деформации. Здесь при малых напряжениях наблюдается большая скорость течения, а при больших напряжениях тело практически не деформируется.

В стеклообразующих расплавах при *малых напряжениях* течение обычно *ньютоновское*, а его нарушения с ростом  $\sigma$  зависят во многом от вида деформации и от структуры расплава. Смена типов течения детально изучена в силикатном стекле в области стеклования для широкого диапазона скоростей деформации и напряжений [43]. Многочисленными работами школы О. В. Мазурина показано, однако, что при реально практикуемых небольших напряжениях сдвига вязкость не зависит от величины  $\sigma$  (при изменении  $\sigma$  на 1–1.5 порядка) и поэтому течение можно считать ньютоновским. При напряжениях порядка  $10^{10}$  дин/см<sup>2</sup> достигаются предельные напряжения (*напряжения разрыва*), разрушающие тело.

Реология – чрезвычайно важная область науки, поскольку без знания реологии не может обходиться ни строительство (перемешивание и застывание бетонов и цементов, осадка фундаментов и др.), ни медицина (реология крови и лимфы), ни пищевая промышленность, ни биофизика земли. Тектонические смещения плит земной коры по разным литературным источникам определены неньютоновской вязкостью порядка  $10^{19-21}$  Па·с, зависящей от глубины слоя в земной коре [44], а в некоторых экваториальных частях земного шара – существенно меньшей, около  $10^{11}$  Па·с.

Полезно привести простые примеры оценки величин вязкости, важных для ориентации читателя в этом вопросе. При 37°C аморфный сахар (леденец) имеет вязкость примерно  $10^{10}$ – $10^{11}$  Па·с, вар на солнце (~ 35°C) течёт под действием собственного веса, так как его вязкость ~  $10^4$  Па·с. Безводный глицерин



при 20° имеет вязкость  $\approx 3$  Па·с, а вода при этой же температуре – всего  $\approx 0.001$  Па·с.

Анализ полезных эмпирических соотношений, связывающих вязкость, температуру и химический состав стёкол, можно найти в обзоре [45].

## 4.6. Механизм вязкого течения и структура стёкол и расплавов

### 4.6.1. Общее уравнение температурной зависимости вязкости

Механические и реологические свойства стёкол имеют общую структурную основу [46] и связаны с природой стеклообразного состояния. Ввиду этого обстоятельства и особого значения вязкости при всех операциях, проводимых со стеклом при повышенных температурах, необходимо кратко остановиться на *молекулярном* механизме процесса течения. Различные молекулярные модели, имеющие целью расчёт коэффициента вязкого течения, в наиболее общем виде могут быть сведены к изложению этого вопроса, данному в работе Эвела и Эйринга [47].

Предполагается, что в жидкости существуют незанятые молекулярные положения – дырки (рис. 4.7, позиции *a* и *b*). Под действием приложенного к молекуле сдвигового напряжения  $f$  потенциальный барьер  $\Delta g^\ddagger$ , который могла бы преодолеть молекула при перескоке в соседнее незанятое положение, уменьшается на некоторую величину  $\Delta$  в направлении действующей силы и возрастает настолько же в противоположном направлении. Выделим в жидкости в направлении градиента возникающей скорости смещений молекул определенные слои, расстояния между центрами молекул в соседних слоях равны  $\delta_3$ . Мы можем для простоты положить размеры молекулы равными этим расстояниям:  $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta$  (молекула уподобляется шару, вписанному в куб). Тогда, при перескоке молекулы слева направо этому будет соответствовать преодоление барьера величиной  $\Delta g^\ddagger - \Delta$ , а процессу перескока справа налево будет соответствовать барьер  $\Delta g^\ddagger + \Delta$ .

Если нижний слой не движется, то слой, в котором происходит перескок, будет двигаться со скоростью

$$\vec{V} = \delta v \left[ \exp\left(-\frac{\Delta g^\ddagger - \Delta}{k T_B}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta g^\ddagger + \Delta}{k T_B}\right) \right].$$

Здесь произведение единичного смещения  $\delta$  и частоты термических колебаний  $v$  даёт скорость, осуществляемую при каждом перескоке, а квадратные скобки – вероятность «успешного» перескока, так как перескоки слева направо происходят чаще, чем справа налево. Приведенное выражение для  $\vec{V}$  соответствует приросту скорости, происходящему на расстоянии  $\delta$ , это и есть градиент скорости.

Значение  $\Delta$  рассчитывается исходя из того, что сдвигающая сила  $F$ , действующая на  $N_s$  молекул, находящихся на единице площади  $S$  (сила  $f$ ), на пути

$\frac{\delta}{2}$  совершает работу

$$\Delta = \frac{1}{2} \delta \frac{F}{N_s}.$$

Последний сомножитель ( $F/N_s$ ) есть сила, действующая на площадь, занимаемую одной молекулой, так как  $S = \delta^2 N_s$ .

Используя закон Ньютона, полагая  $\alpha = \frac{\Delta}{k_B T}$  и помня математическое при-

ближение для малых  $\alpha$ :  $e^\alpha = 1 + \alpha$ , получаем после сокращений

$$\eta = \frac{k_B T}{\nu \delta^3} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right). \quad (4.3)$$

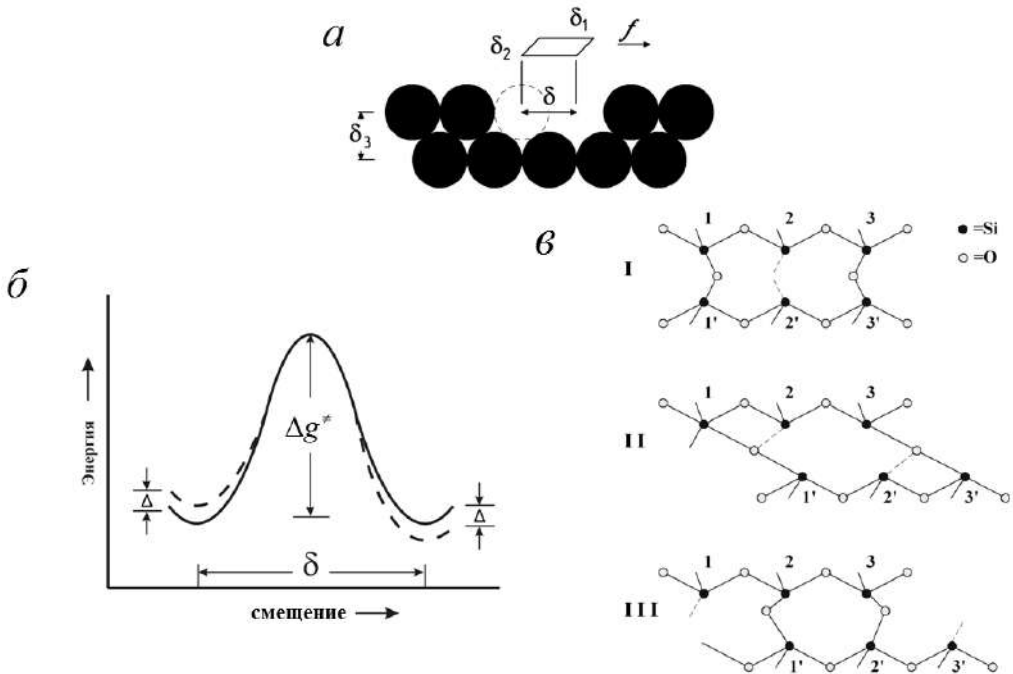


Рис. 4.7. Механизм вязкого течения молекулярных жидкостей и стеклообразующих силикатных расплавов. Пояснения в тексте [34]

В теории полагается, что средняя частота термических колебаний  $\nu$  в направлении перемещения есть  $\nu = \frac{k_B T}{h}$ , где  $h$  – постоянная Планка. Переходя к молярным величинам, имеем

$$\eta = \frac{N_A h}{V_{\text{акт.}}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^\ddagger}{RT}\right), \quad (4.4)$$

где  $V_{\text{акт.}} = N_A \delta^3$  – это молярный объем частиц, преодолевающих барьер.

Таким образом, величина предэкспоненциального сомножителя рассчитывается весьма просто, она является величиной, обратно пропорциональной объему частиц, непосредственно участвующих в актах вязкого течения. Легко убедиться, что при размере  $\delta = 3\text{ \AA}$ , который соответствует расстоянию между двумя соседними положениями атомов кислорода в силикатном стекле, получается значение  $\lg \eta_0 \approx -4.5$  (вязкость в Па·с).

Отношению  $h/\delta^3$  иногда придают следующий смысл. Согласно соотношению неопределенностей  $\Delta p \cdot \Delta q = h$ , величина изменения импульса  $\Delta p = \frac{h}{\Delta q}$  сопряжена с размером области  $\Delta q$ , в которой измеряется импульс. Если этот размер соответствует размеру молекулы  $\delta$ , то отношение  $h/\delta^3$  можно рассматривать как величину импульса, переносимого через площадь, занимаемую молекулой ( $\delta^2$ ).

Анализ большого количества экспериментальных данных в области жидкого состояния для солей, расплавов стёкол, металлов и молекулярных органических соединений показывает, что экспериментальные значения  $\lg \eta_0$  находятся в пределах  $-4.5 \pm 1$ , что согласуется с теорией [34].

Неорганические и полимерные стёкла отличаются от молекулярных тем, что в них существует пространственная сетка направленных ковалентных или ионно-ковалентных связей мостикового типа. Механизм вязкого течения расплавов таких стёкол, согласно гипотезе Р. Л. Мюллера [48], состоит в *переключении мостиковых связей*, которые обмениваются местами и происходит локальный сдвиг после преодоления потенциального барьера. На рисунке 4.7 (позиция в) показано, как локальное упругое напряжение деформирует направленные химические связи (переход от I к II) и тем самым задаёт направление атомных перескоков. Последние в результате термических колебаний, перестраиваются в новом порядке, и мостиковые атомы кислорода меняют своих «хозяев», происходит сдвиг (положение III). Для этого признаётся также необходимым существование вакантного мостикового атома, аналогичного дырке в случае молекулярной структуры жидкости. Было показано [49], что теоретическое значение предэкспоненты в такой схеме ( $\lg \eta_0$ ) получатся таким же, как в теории Эвела и Эйринга.

#### 4.6.2. Активационные параметры вязкого течения

*Свободная энергия активации.* Обычно полагают, что при вязком течении расстояние единичного смещения  $\delta$  сохраняется примерно постоянным, а с изменением температуры меняется только величина потенциального барьера  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ . Поэтому после логарифмирования уравнения (4.4) получаем

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = 2.303 \cdot RT [\lg \eta - \lg (N_A h / V_{\text{акт}})]. \quad (4.5)$$

Температура  $T$  соответствует температуре, к которой относится значение вязкости  $\eta$  (в Па·с). Значение  $\lg (N_A h / V_{\text{акт}})$  можно принять равным примерно  $-4.5$ , так как размеры  $\delta$  (в уравнении  $N_A \delta^3 = V_{\text{акт.}}$ ) при изменении состава меняются незначительно.

Поэтому величина  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  соответствует угловому коэффициенту хорды, соединяющей точку **B** [координаты  $1/T = 0$  и  $\lg \eta_{0T}$  – теоретическое значение логарифма предэкспоненты], с точкой **A** [ $1/T_{\lg \eta} - \lg \eta$ ] (рис. 4.8).

Очевидно, что по мере охлаждения, при прогрессирующем отклонении температурной зависимости вязкости от «высокотемпературной экспоненты», происходит возрастание свободной энергии активации. Последняя является постоянной (или почти постоянной) только при  $T \leq T_g$  и при высоких температурах в расплаве.

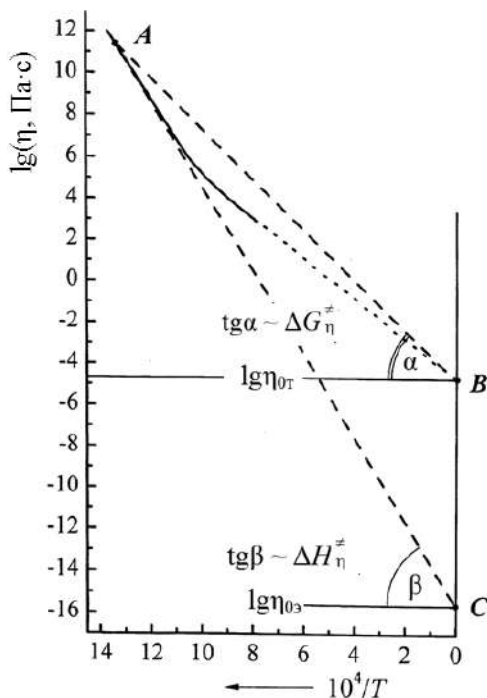


Рис. 4.8. Графическое пояснение смысла энергетических активационных величин на примере расплава свинцово-силикатного оптического стекла Ф2; см. текст

*Теплота активации и энтропия активации.* Экспериментальные значения вязкости в высокотемпературной области позволяют с достаточной точностью определить предельное значение логарифма вязкости при  $T \rightarrow \infty$  (на рис. 4.8 при  $1/T \rightarrow 0$  этой величине соответствует точка **B**). Для расплавленного состояния, когда выполняется закон Аррениуса (уравнение (4.1)), такое определение сделать легко. Чаще всего эта величина очень близка к теоретическому значению  $-4.5$  (вязкость в Па·с). Однако при понижении температуры, когда вязкость всё более отклоняется от высокотемпературной зависимости, это сделать труднее, величину  $A$  в уравнении (4.1) тогда следует характеризовать угловым коэффициентом касательной к кривой. Величина  $A$  в уравнении (4.1) в этом случае становится всё более отрицательной. Экспериментальное значение

предэкспоненциального сомножителя уравнения Аррениуса, найденное по наклону касательной как  $\partial \lg \eta / \partial (1/T)$ , для любой температуры этой области (точка *A* рис. 4.8) даёт *экспериментальное* значение логарифма предэкспоненциального сомножителя ( $\lg \eta_{03}$ ), соответствующее точке *C*, существенно более отрицательное, чем теоретически ожидаемая величина  $\lg \eta_{0T} \approx -4.5$ .

Величина углового коэффициента в этом случае соответствует другой энергетической величине, которую называют *теплотой* (или энтальпией) активации<sup>17</sup>  $\Delta H_{\eta}^{\#}$ :

$$\Delta H_{\eta}^{\#} = 2.303 \cdot R \cdot (\partial \lg \eta / \partial (1/T)). \quad (4.6)$$

Во многих случаях величина  $\Delta H_{\eta}^{\#}$  оказывается постоянной для значений вязкости, превышающих  $10^8$  Па·с, что соответствует соблюдению закона Аррениуса.

Эквивалентный способ нахождения  $\Delta H_{\eta}^{\#}$  при температуре *T*, согласно рисунку 4.8, соответствует уравнению

$$\Delta H_{\eta}^{\#} = 2.303 \cdot RT (\lg \eta - \lg \eta_{03}). \quad (4.7)$$

Теплота активации превышает свободную энергию активации на величину

$$\Delta H_{\eta}^{\#} - \Delta G_{\eta}^{\#} = 2.303 \cdot RT (\lg \eta_{0T} - \lg \eta_{03}). \quad (4.8)$$

Согласно термодинамике, производная изменения *свободной энергии* по температуре есть изменение *энтропии* со знаком «минус». Это определение применяется и в химической кинетике для активационных величин, поэтому имеем

$$\partial \Delta G_{\eta}^{\#} / \partial T = -\Delta S_{\eta}^{\#}. \quad (4.9)$$

С другой стороны, также согласно термодинамике, где  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ , должно быть аналогично справедливым соотношение  $\Delta H_{\eta}^{\#} = \Delta G_{\eta}^{\#} + T\Delta S_{\eta}^{\#}$ . Поэтому *энтропия активации*  $\Delta S_{\eta}^{\#}$  – единственная причина расхождения экспериментальных и теоретических значений предэкспоненциальных сомножителей:

$$\Delta S_{\eta}^{\#} = 2.303 \cdot R (\lg \eta_{0T} - \lg \eta_{03}). \quad (4.10)$$

В несколько другой, но эквивалентной форме рассмотренные соотношения между  $\Delta H_{\eta}^{\#}$ ,  $\Delta G_{\eta}^{\#}$  и  $\Delta S_{\eta}^{\#}$  выражают уравнения (4.11) и (4.12):

$$\eta = (N_A h / V_{\text{акт.}}) \cdot \exp(-\Delta S_{\eta}^{\#} / R) \cdot \exp(\Delta H_{\eta}^{\#} / RT); \quad (4.11)$$

$$\eta_{03} = (N_A h / V_{\text{акт.}}) \cdot \exp(-\Delta S_{\eta}^{\#} / R). \quad (4.12)$$

Изменение кривизны температурной зависимости времени релаксации (рис. 3.8) и вязкости (рис. 4.3) в теории интерпретируют как следствие изменения структуры расплава, поэтому энтропия активации должна быть в каком-то соответствии со структурой стеклообразующего расплава. Это обстоятельство будет пояснено позднее. Использованию термодинамических представлений в

<sup>17</sup> Часто эту энергетическую величину называют кажущейся энергией активации.

теории вязкого течения жидкостей мы обязаны трудам Эйринга [50], Я.И.Френкеля [51], Р.Л.Мюллера и других ученых (см. библиографию в [52]).

#### 4.6.3. Природа атомов, преодолевающих потенциальный барьер

Соотношение (4.4) и уравнение Максвелла (3.3) позволяют связать экспериментальные значения модуля сдвига и вязкости при некоторой температуре  $T$  через величину объема  $V_{\text{акт.}}$ , если известен закон температурной зависимости времени структурной релаксации. В первой попытке теоретического моделирования [51] предполагалось, что время структурной релаксации в жидкости определяется исключительной частотой термических колебаний<sup>18</sup>. Она привела к неправдоподобному результату, так как оказалось, что модуль сдвига примерно равен отношению  $k_B T$  к  $\delta^3$  (или  $RT/V_{\text{акт.}}$ ), то есть близок к газокинетическому давлению. Такое решение явно неудовлетворительно, эти величины реально отличаются в тысячи раз.

Однако в физике конденсированного состояния существует другое уравнение для константы скорости  $k$  мономолекулярных процессов, протекающих в трёхмерной среде:

$$k = (\Delta G^\ddagger / N_A h) \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger / RT). \quad (4.13)$$

Оно было известно ещё с 20-х гг. XX в. как эмпирическое уравнение Дашмена, но затем получило строгое физическое обоснование [53–56]. Общим для всех способов обоснования уравнения является то, что флуктуации, необходимые для атомных смещений, возникают в трехмерной среде при *суперпозиции* высокочастотных *колебаний*. В результате два осциллятора, первоначально слабо взаимодействующих друг с другом, благодаря большой амплитуде колебаний обмениваются местами. Существенно, что энергия активации распределяется между двумя участниками этого события. Это обстоятельство вообще типично для мономолекулярных процессов, к каковым относят и процессы структурной релаксации.

Немилов в 1968 г. [49, 57] использовал соотношение (4.13) и получил на основании уравнений (3.3) и (4.4) связь между модулем сдвига, свободной энергией активации и объемом кинетических единиц, преодолевающих барьер:

$$\Delta G^\ddagger_\eta = F_\infty \cdot V_{\text{акт.}}. \quad (4.14)$$

Значительно позднее тот же автор получил соотношения (4.14) и (4.15) совершенно другим путём, а именно воспользовавшись приближением упругого континуума [58]. Было сделано предположение, что атом, переходящий через вершину потенциального барьера, подобен шару, перемещающемуся в упругой среде. Расстояние до вершины барьера равно половине расстояния между двумя равновесными структурными положениями ( $\delta/2$ ) (см. рис. 4.7, б). Достигнув вершины барьера, атом «сваливается» в новое структурное положение под влиянием «сдвигающего» механического напряжения. Свободная энергия активации – это работа, необходимая для такого перемещения против упругого

<sup>18</sup>  $1/\tau_M = (k_B T/h) \exp(-\Delta g^\ddagger/k_B T)$ .

противодействия *всей среды*, окружающей этот атом<sup>19</sup>. В этой модели не играет никакой роли конкретное структурное состояние атомов, преодолевающих барьер. Они могут быть мостиковыми атомами, а могут и не быть ими. Здесь только важно, что атом преодолевает барьер, испытывая упругое сопротивление всего окружения.

**Таблица 4.2.** Сопоставление рассчитанных радиусов атомов, преодолевающих барьер активации при вязком течении, с результатами прямых структурных исследований [59]

Стёкла	Величины $T_g$ , К	Мостиковый атом	$r_0$ , Å, по уравнению (4.15)	$r_{\text{мост. ат.}}$ , Å, из структурных исследований соединений
SiO <sub>2</sub>	1271	<i>кислород</i>	1.43	1.32
Na <sub>2</sub> O·3SiO <sub>2</sub>	714		1.32	1.32±0.02
Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	707		1.27	1.32±0.02
PbO·SiO <sub>2</sub>	667		1.30	1.32±0.02
CaO·SiO <sub>2</sub>	1032		1.28	1.31±0.05
GeO <sub>2</sub>	817		1.44	1.42
40 марок оптических силикатных стёкол	от 580 до 866		1.28±0.06	
Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
BeF <sub>2</sub>	579	<i>фтор</i>	1.28	1.27
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	446	<i>сера</i>	1.75	1.76±0.10
Se; As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ; AsSe	294–438	<i>селен</i>	1.77±0.10	1.83±0.10

Расчёт значений  $V_{\text{акт.}}$  производится на основании значений вязкости, соответствующих вязкости при стекловании<sup>20</sup>, по измеренным модулям сдвига. Модули, соответствующие комнатной температуре, вполне характеризуют мгновенные модули сдвига при температуре стеклования (см. главу 3). По формуле (4.14), по-прежнему считая атом вписанным в куб, используя соотношение  $N_A \delta^3 = V_{\text{акт.}}$ , для расчёта радиуса атома получаем соотношение

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = 8r_0^3 F_{\infty} N_A. \quad (4.15)$$

Это соотношение легко проверить, если произвести сопоставление  $r_0$ , рассчитанных из  $\Delta G^{\ddagger}$  по данным температурной зависимости вязкости для  $T_g$  и полученных на основании прямых структурных исследований [58]. Эти результаты приведены в таблице 4.2 [59]. Несомненное соответствие радиусов, найденных обоими способами, позволяет полагать, что основная идея

<sup>19</sup> По этой причине локальная роль дефекта структуры (дырки, см. рис. 4.7) на результат не влияет.

<sup>20</sup> Они могут различаться в зависимости от технологии, определяемой назначением стекла.

Р.Л.Мюллера о решающей роли мостиковых атомов в процессе вязкого течения полностью оправдана.

Полученный результат убеждает в целесообразности поиска новых, пока ещё эмпирических, корреляций между характеристиками вязкого течения, термодинамическими, механическими свойствами системы и её структурой.

Связь мгновенного модуля сдвига и свободной энергии активации вязкого течения иллюстрирует возможную двойственность поведения одного и того же атома, упомянутую выше при рассмотрении модели Максвелла. Один и тот же атом может входить в систему, проявляющую упругость (быть упругим элементом при его небольших смещениях), так и быть единицей вязкого течения – при его больших смещениях, когда он выходит на вершину потенциального барьера.

#### 4.6.4. Свободная энергия активации и прочность химических связей

Р.Л.Мюллер подчёркивал [48], что процесс вязкого течения не может определяться образованием дырок, поскольку для этого требуется энергия, существенно превышающая энергию разрыва единичной валентной связи.

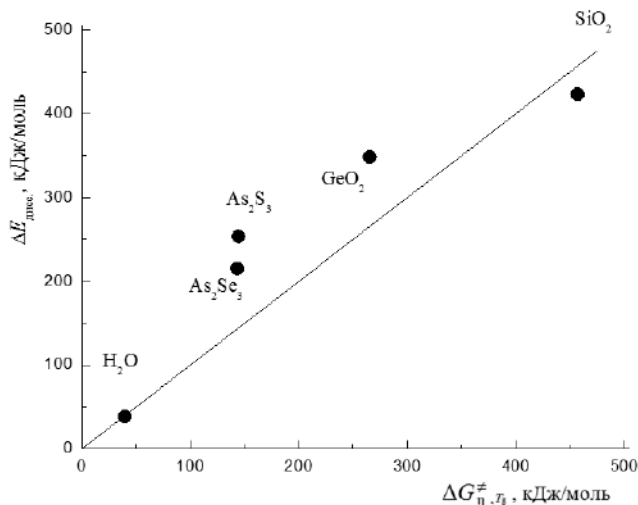


Рис. 4.9. Эмпирическая корреляция между свободной энергией активации вязкого течения при  $T_g$  и энергией единичных связей. Линия соответствует их равенству

Вакансии структуры в конденсированных средах (в том числе и дырки) существуют всегда, поскольку существование минимума свободной энергии всей системы требует установления равновесной концентрации вакансий [60].

Таблица 4.3. Энергии химических связей в стеклах [34]

Соединение $A_mX_n$	Координационное число атомов А	Связь	Энергия связи, кДж/моль
SiO <sub>2</sub>	4	Si–O	462
GeO <sub>2</sub>	4	Ge–O	352
	6	Ge–O	235



Соединение $A_mX_n$	Координационное число атомов А	Связь	Энергия связи, кДж/моль
$B_2O_3$	3	B–O	520
	4	B–O	390
$P_2O_5$	4	P–O	354
		P=O	620
$Al_2O_3$	4	Al–O	383
	6	Al–O	255
$TiO_2$	6	Ti–O	319
$ZrO_2$	6	Zr–O	366
	8	Zr–O	274
$La_2O_3$	6	La–O	284
$PbO$	4	Pb–O	166
	6	Pb–O	110
	8	Pb–O	83
$BeF_2$	4	Be–F	377
$ZrF_4$	6	Zr–F	225
	8	Zr–F	168
$ZnCl_2$	4	Zn–Cl	197
$S$	2	S–S	272
$As_2S_3$	3	As–S	255
$Se$	2	Se–Se	205
$As_2Se_3$	3	As–Se	218
$GeS_2$	4	Ge–S	284
$GeSe_2$	4	Ge–Se	226

Кроме того, теплота активации  $\Delta H_\eta^\ddagger$  не может характеризовать величину потенциального барьера, поскольку она содержит энтропийную составляющую  $T\Delta S_\eta^\ddagger$ , а величина барьера определена только свободной энергией активации  $\Delta G_\eta^\ddagger$ . Действительно, у веществ с низкими температурами стеклования и со слабыми межмолекулярными связями (селен и др.) значения  $\Delta H_\eta^\ddagger$  составляют несколько сотен кДж/моль, в то время как энергия межмолекулярных связей ( $\Delta E_{\text{дисс.}}$ ) исчисляется только десятками. Как правило, энергии разрыва связей превышают величины свободной энергии активации при  $T_g$ . Однако общая корреляция между этими энергетическими параметрами свидетельствует о росте свободной энергии активации при увеличении прочности химической связи (рис. 4.9) [61]. Эта корреляция не имеет строгого теоретического обоснования. Смысл её понятен, поскольку и преодоление потенциальных барьеров атомами, и механическая деформация решётки всегда связаны с энергетическими затратами, регулируемые одним и тем же межатомным потенциалом. Анализ соотношений между модулем сдвига, атомным объемом и энергией решётки  $U$  кристаллических веществ, основанный на уравнении, аналогичном (4.15), показывает весьма точное соблюдение такого типа зависимости ( $U$  отождествлялось с  $\Delta G_\eta^\ddagger$ , потенциал Ми – Грюнайзена) [57, 46].

Подобные соотношения, однако, могут быть весьма полезными для практики, поскольку температуры стеклования хорошо коррелируют с энергией химических связей для практических силикатных стёкол, в которых набор компонентов изменяется не очень существенно [62]. В таблице 4.3 приведены энергии химических связей в наиболее важных для нас веществах.

#### 4.6.5. Связь модуля сдвига и температуры стеклования

Уравнение (4.14) соответствует пропорциональности модуля сдвига и температуры стеклования, если последняя соответствовала примерно близким значениям вязкости:

$$F_{\infty} = \text{const} \frac{T_g}{V_{\text{акт}}}. \quad (4.16)$$

Рисунок 4.10 иллюстрирует такую зависимость для трёх групп стёкол – оксидных, фторобериллатных и халькогенидных, в структуре которых мостиковыми атомами являются атомы кислорода, фтора или халькогена (табл. 4.2).

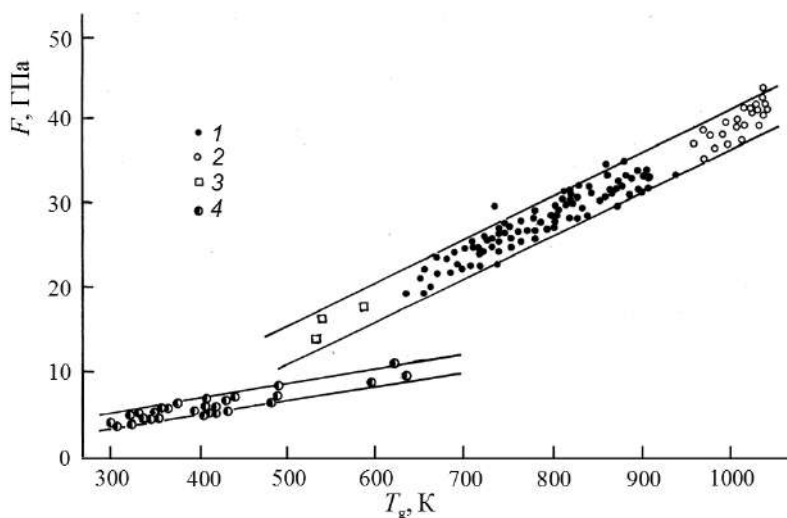


Рис. 4.10. Зависимость модуля сдвига стёкол при комнатной температуре от температуры стеклования (соответствующей  $\lg(\eta, \text{Па} \cdot \text{с}) = 12$ ). 1 – оптические силикатные стёкла, 2 – несиликатные стёкла с оксидами германия, галлия, лантана, иттрия и др.; 3 – фторобериллатные стёкла; 4 – халькогенидные стёкла, [34; 63]

Поскольку объёмы атомов фтора и кислорода очень близки, эти стёкла образуют единую зависимость. Атомы халькогена почти вдвое больше этих атомов, поэтому наклон зависимости для группы халькогенидных стёкол вдвое меньше. Точное значение наклона этих корреляций немного отличается от теоретического значения, потому что само значение объёма мостиковых атомов немного изменяется в зависимости от характера связей в структуре и их прочности; с ростом  $T_g$  значения  $V_{\text{акт}}$  могут немного уменьшаться.

Приведенные зависимости практически полезны, поскольку механические свойства стёкол (прочность, твёрдость и пр.) всегда коррелируют с моду-

лями упругости. Зная состав стекла и ориентируясь на температуру стеклования, всегда можно ориентировочно предсказать его механические свойства.

Кроме того, зная прочности химических связей (справочные данные), можно оценить характер изменения температуры стеклования при изменении химического состава стекла [46; 62].

#### 4.6.6. Связь энтропии активации вязкого течения со структурой стёкол<sup>21</sup>

Энтропия активации вязкого течения  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  характеризует кривизну линии температурной зависимости вязкости. Её значение максимально в области температуры стеклования. Ниже  $T_g$  энтропия активации мала и практически не изменяется, а выше  $T_g$  она плавно уменьшается с ростом  $T$  (рис. 4.11).

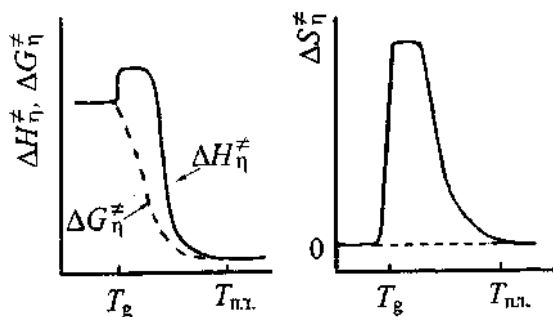


Рис. 4.11. Характер температурных зависимостей теплоты, свободной энергии и энтропии активации вязкости

Выше было показано, что в элементарных актах вязкого течения принимают участие мостиковые атомы. Поэтому логичен вопрос – какой структурной единице принадлежат эти мостиковые атомы, какова конфигурация этих структурных единиц? Ответ на него дал анализ экспериментальных значений энтропий активации в области температур стеклования, впервые осуществленный в работах [64–66] (табл. 4.4).

Совершенно очевидно, что наименьшие энтропии активации у стёкол, структура которых образована тетраэдрами, соединенными через вершины *четырьмя мостиковыми связями* (как в  $\text{SiO}_2$  со структурной единицей  $\text{SiO}_{4/2}$ ).

У стёкол, в структуре которых центральный атом структурного полиэдра соединен с соседними полиэдрами через *три* такие связи, энтропии активации существенно выше. Например, в структуре дисиликатов типа  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  существуют тетраэдры, но в каждом тетраэдре только три связи мостиковые, а одна связь – немостиковая и около неё локализован щелочной катион:  $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-\text{Na}^+$ . В структуре борного ангидрида  $\text{B}_2\text{O}_3$  единицами являются треугольники  $\text{BO}_{3/2}$  и т.д.

<sup>21</sup> В этом пункте используются результаты структурных исследований, о которых более подробно будет сказано во второй части книги, при рассмотрении стеклообразующих систем.

**Таблица 4.4.** Энтропии активации вязкого течения различных стёкол в области стеклования [66]

Среднее число мостиковых связей, структура	Вещество	$T_g$ , K	Энтропии активации, Дж/моль·K	Область типичных значений
4	SiO <sub>2</sub>	1450	80±60	40–170
	GeO <sub>2</sub>	853	30±8	
	BeF <sub>2</sub>	592	60±20	
3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	515	290±40	280–500
	Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	720	335±40	
	K <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	483	460±40	
	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	463	445±20	
	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	440	530±20	
Вещества с молекулярной, цепочечной структурой и полимеры	Se	300	1900±800	> 800
	NaPO <sub>3</sub>	550	1700±400	
	Глицерин	181	960±250	
	Глюкоза	298	1500±400	
Вещества с ненаправленным взаимодействием частиц	2PbO·SiO <sub>2</sub>	619	860	
	2PbO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	570	1050–1300	
	Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	744	1050±250	
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	940	1255±100	

У стёкол, в структуре которых существуют молекулы (глицерин, глюкоза), цепочки атомов (селен, метафосфат натрия) или группы атомов с очень слабыми связями (PbO<sub>3</sub>, PbO<sub>4</sub>), энтропии активации наибольшие. В таких структурах истинно направленные связи могут быть локализованы внутри молекул или цепей, а связь всего каркаса преимущественно обязана межмолекулярным слабым связям или переплетению цепей. В стекле отсутствует пространственный каркас направленных связей, *температура стеклования* таких веществ *низкая*.

Наибольшие энтропии активации характерны также для стёкол, в структуре которых центральный атом имеет координационное окружение, превышающее нормальную валентность. К ним относятся многие стёкла с борным ангидридом, с диоксидом германия, содержащие щелочные или щелочноземельные оксиды. В них образуется значительная концентрация групп типа  $[\text{BO}_{4/2}]^{-1}$ ,  $[\text{GeO}_{6/2}]^{-2}$ , где центральный атом является акцептором кислорода от другого компонента (оксида), и поэтому вся группа обладает отрицательным зарядом. Такие стёкла имеют *высокие температуры стеклования* из-за увеличения пространственной связанности сетки связей. Увеличение *ионности взаимодействия* соответствует уменьшению направленного характера связей. Очень высокие энтропии активации сочетаются с высокими  $T_g$  у стёкол с оксидами лантана, гафния, тантала и др. Координационные числа центральных атомов структурных полиэдров в этих стёклах также высокие, и, по-видимому,

часть полиэдров сочленяются друг с другом через рёбра или грани, что противоречит правилам Захариасена.

По этой причине вся группа стёкол с высокими энтропиями активации была отнесена Немилковым к стёклам с пониженной направленностью взаимодействия в структурной сетке стекла [66].

Природа энтропии активации весьма сложна. В физическом смысле эта величина связана с изменением упорядоченности вокруг места переключения связи при преодолении мостиковым атомом потенциального барьера  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ . К этому вопросу мы вернёмся позднее.

Примечательно, что величина  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  не зависит от температуры стеклования, а определяет только «быстроту» уменьшения вязкости с ростом температуры. Последнее свойство чрезвычайно важно для технологии.

В Германии в конце XIX в., а затем и во всём мире получил широкое распространение термин «длина стекла». Стёкла, у которых велик интервал температур, приходящийся на одинаковое по величине изменение вязкости стеклообразующей жидкости, называются «длинными», в отличие от «коротких» стёкол, где этот интервал значительно уже. Речь может идти и как о вязкости при высоких температурах, так и о вязкости в интервале стеклования. Смысл термина в том, что проведение одного и того же технологического процесса в некотором интервале вязкостей (например, *охлаждение* стекломассы перед отливкой или *охлаждение при отжиге*) для «длинных» стёкол требует больше времени, чем для «коротких» стёкол. Очевидно, что энтропия активации является мерой «длины стекла». Зная, как энтропия активации связана с составом, можно регулировать «длину» стекла в соответствии с конкретными технологическими задачами.

#### **4.6.7. Другие подходы к характеристике температурной зависимости вязкости**

В последние годы (начиная с работы Анжела 1976 г., США (см. в [67])) в англоязычной литературе широко используется термин «прочные» (strong) и «хрупкие» (или «фрагильные», fragile) стёкла для характеристики свойства, которое до этого называли «длиной» стекла.

Величина этого свойства, степень фрагильности  $m$ , алгебраически определяется как производная  $m = \partial \lg \eta / \partial (T_g/T)$ , которая берётся при  $T_g$ . Для этого необходимо построить график зависимости вязкости от приведенной обратной температуры,  $T_g/T$  (рис. 4.12). Кривые для всех стёкол собираются в «пучок» при температуре стеклования. Эту шкалу для сравнения вязкости стёкол впервые предложил в Германии в 1957 г. Ольдекоп [68].

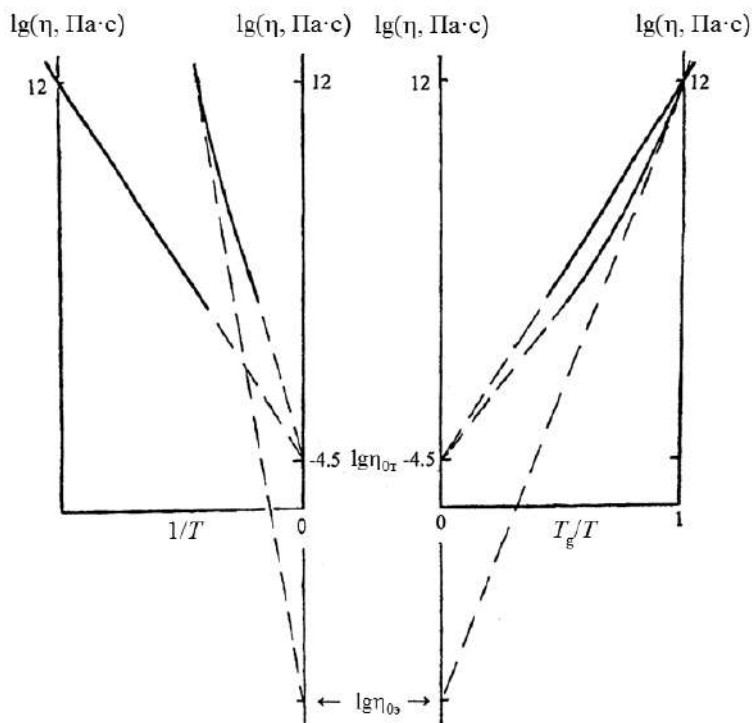


Рис. 4.12. Сопоставление двух способов определения «длины» стекла при  $T_g$ . Длинные стёкла соответствуют экспериментальным значениям предэкспоненты, не сильно отклоняющимся от теоретического значения. Из работы [46]

Очевидно, что величины энтропии активации  $\Delta S_{\eta}^{\#}$  и хрупкость  $m$  при  $T_g$  пропорциональны друг другу и при выражении энтропии в Дж/моль·К эта связь имеет вид  $\Delta S_{\eta}^{\#} = 19.4m - 315.9$ . Физический смысл терминов при использовании термина «хрупкость», по-видимому, заключается в том, что структура прочных стёкол предполагается более устойчивой к росту температуры, а структура хрупких – менее устойчивой. Такое представление экспериментальных данных не даёт ничего нового в физическом смысле по сравнению с классификацией на основании энтропии активации, предложенной в России [64–66], так как одна величина приводится к другой посредством алгебраического преобразования. Тем не менее её использование часто показывает весьма наглядно близость «длины» стёкол, имеющих сходную структуру (рис. 4.13).

Видна близость расположения групп кривых для стёкол, образованных тетраэдрически сочлененными единицами ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{BeF}_2$ ), тригонально сочлененными ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), цепочно сочлененными единицами ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Se}_2$ ), молекулярных стёкол (глицерин, глюкоза), для веществ с ненаправленным взаимодействием частиц ( $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  и др. (см. табл. 4.3)).

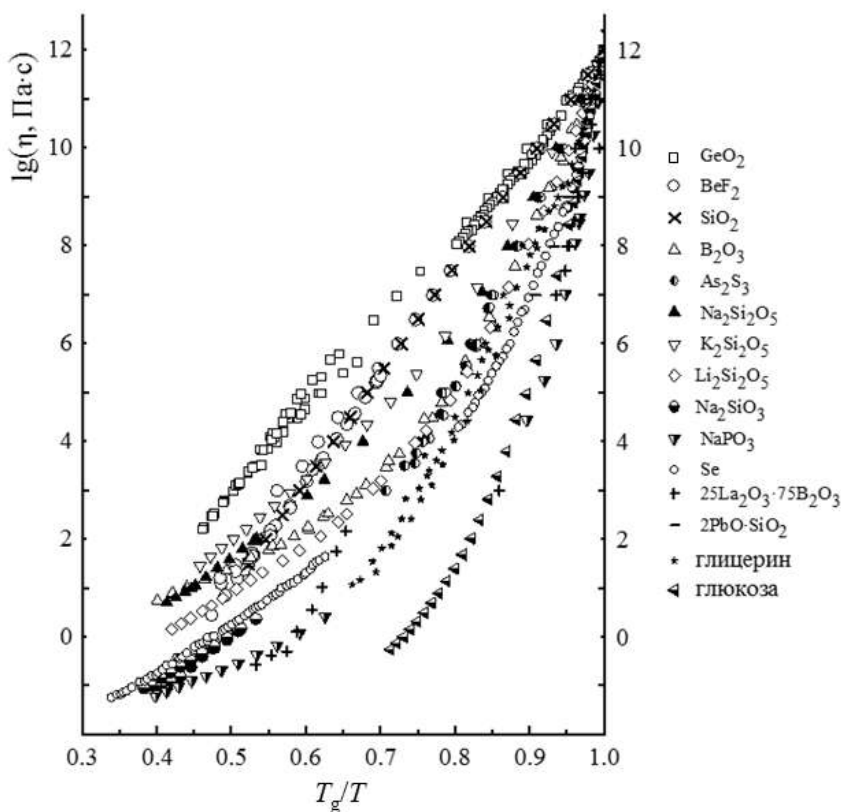


Рис. 4.13. Использование приведенной шкалы температур для сопоставления температурной зависимости вязкости групп стёкол, объединенных по близости энтропии активации при  $T_g$  (см. табл. 4.3). При построении графика использована база данных [69]

В современном материаловедении чрезвычайно часто отмечается взаимосвязь между «фрагильностью» («длиной») и физическими свойствами стёкол и их расплавов. Это понятно, так как каждое свойство неизбежно предопределено конкретным типом структуры [46].

#### 4.6.8. Природа температурной зависимости вязкости

Здесь нецелесообразно анализировать всё разнообразие идей по этому вопросу; таких исследований множество. Лишь в немногих работах вязкость стёкол рассматривается со структурных позиций. Детальный анализ их физического смысла и сопоставление с экспериментом можно найти в книге автора [34]. Мы ограничимся предельно кратким анализом смысла лишь тех теорий, которые наиболее распространены или могут иметь отношение к отмеченным в этом разделе закономерностям.

То, что между свободной энергией активации, атомным объемом и модулем сдвига существует взаимосвязь, не означает, что тем самым создана теория вязкого течения. Это обобщение может служить только исходным мо-

ментом. Близость размеров кинетических единиц к размеру мостикового атома в структуре стекла задаёт только *масштабные* ориентиры при моделировании процесса течения, природа температурной зависимости в целом остаётся пока за пределами конкретного описания.

Уместно вспомнить слова Дж. Бернала [70]: «Низкая координация, протекающая из существования связей, должна влиять на термические свойства и на вязкость жидкостей. Изменение координации поэтому должно быть связано с большой энергией, в результате оказывается бóльшая конфигурационная теплоемкость, соответственно бóльшая вязкость... и бóльшая тенденция образовывать стекла». Позже мы увидим, что предполагаемые соотношения оказываются на самом деле несколько иными, однако сама постановка проблемы была сформулирована Берналом весьма прозорливо.

Описание столь сложных процессов по необходимости требует использования в теории некоторых «блоков» информации о структуре системы, которые содержат в неявном виде такие величины, как конфигурационная энтропия, свободный объём и т.д. Любая теория такого рода всегда приближена. Достоинство каждой определено строгостью сделанных упрощений, степенью соответствия эксперименту и числом произвольно подбираемых постоянных и их универсальностью.

В термодинамической теории стеклования (как и в термодинамике стеклообразного состояния), чрезвычайно большое значение имеет скачкообразное изменение в области  $T_g$  термодинамических коэффициентов (теплоемкости, коэффициента термического расширения, сжимаемости) (см. рис. 3.7). Природа этих скачков определяется тем, что в процессе охлаждения при температуре стеклования  $T_g$  происходит замораживание структурных изменений, а выше  $T_g$ , т.е. при нагревании стекла, структурные процессы размораживаются и в метастабильной жидкости становятся возможными любые, допустимые условием равновесности, структурные состояния.

Распространены два основных теоретических подхода, соотносящих эти изменения структуры с температурным ходом вязкости.

*Теория свободного объёма.* Эта теория исходит из работы Дулитла [71], который показал, что вязкость жидких углеводородов может быть удовлетворительно описана уравнением

$$\eta = A_0 \exp[\gamma V_0 / V_f], \quad (4.17)$$

где  $V_0$  – молярный объём при 0 К,  $V_f = V - V_0$  ( $V_f$  – свободный объём,  $V$  – объём при температуре  $T$ , коэффициент  $\gamma$  около 1). Доля свободного объёма определена как  $f = (V - V_0) / V$ . Было показано для большого числа стеклообразующих веществ [72], что время релаксации в переходной области температур стеклования и выше удовлетворяет эксперименту, если свободный объём определён соотношением  $V_f = V_g \cdot [0.025 + \Delta\alpha \cdot (T - T_g)]$ . Здесь 0.025 – эмпирическая постоянная, определяющая долю свободного объёма при  $T_g$ ,  $\Delta\alpha$  – величина скачка коэффициента теплового расширения (рис. 3.7). Коэн, Тенбл, Грист [73–76] предложили варианты статистического обоснования зависимости (4.17), пояснив соотношение между объемом дырок и объёмом частиц, перескакивающих в эти



дырки при течении, когда свободный объём, приходящийся на молекулу, должен превосходить критическое значение  $v_f^*$ .

Таким образом, температурная зависимость вязкости соответствует выражению

$$\eta = A_0 \exp[N_A \cdot v_f^* / V_f]. \quad (4.18)$$

Очевидно, что в сопоставлении с классическим выражением для вязкости (4.4) смысл среднестатистического значения свободного объема  $V_f$  должен соответствовать средней термической энергии  $RT$ , а  $N_A \cdot v_f^*$  – величине потенциального барьера  $\Delta G_\eta^\ddagger$ . В книге Д. С. Сандитова и Г. М. Бартенева [77] рассмотрены другие аспекты теории и введены уточнения.

Муни [78] полагал, что при флуктуациях термических колебаний, приводящих к флуктуациям свободного объёма, возникают напряженные области, включающие большое число молекул. При преодолении потенциального барьера исчезает локальная упругость и происходит вязкий сдвиг. Подобное направление теории, связывающее упругие модули вещества с механизмом вязкого течения, развивалось позже автором (см. выше), а затем Сандитовым и сотр. [79] и многими другими (см. [80]). Сандитовым обсуждались корреляции между теорией свободного объёма и активационными параметрами теорий Мюллера и Немилова, затронутых в этом разделе. Однако причина появления «коротких» и «длинных» стёкол в этих работах в молекулярном аспекте так и не была объяснена.

*Теория конфигурационной энтропии Адама и Гиббса.* Первой теорией, в которой температурный ход вязкости был поставлен в соответствие с приростом конфигурационной энтропии в области выше температуры стеклования, была теория Адама и Гиббса [81], которые вывели уравнение для вязкости

$$\eta = \eta_0 \exp(\Delta\mu \cdot s_c^* / k_B T S_c). \quad (4.19)$$

Структурная релаксация, связанная с преодолением потенциального барьера  $\Delta\mu$ , возможна только в пределах малой области кооперативной перегруппировки структурных звеньев. Если величина конфигурационной энтропии системы из  $N_A$  частиц соответствует  $S_c$ , то минимальное изменение конфигурационной энтропии в малой области при релаксации равно  $s_c^*$ . Минимальный размер такой области  $z^* = N_A \cdot s_c^* / S_c$ . В простейшем случае  $s_c^* = k_B \ln 2$  и число состояний при изменении конфигурации равно 2. При бесконечном возрастании температуры  $S_c / N_A \rightarrow s_c^*$  и  $z^* \rightarrow 1$ . Таким образом, в теории температурная зависимость вязкости предопределена размером области конфигурационной перестройки. Теория не поясняет, каким образом изменение конфигурации преобразуется в вязкий сдвиг. В ней имеются подбираемые коэффициенты (как минимум их три:  $\eta_0$ ,  $z^*$ ,  $\Delta\mu$ ). Анализ вопроса показывает [34], что значения  $s_c^*$

могут быть разными, а  $\Delta\mu$  не всегда коррелирует с энергией связей в системе. Тем не менее простота расчёта  $S_c$  как интеграла

$$S_c = \int_{T_g}^T \Delta C_p d \ln T \quad (4.20)$$

весьма привлекательна. Такие расчёты оправданы в отношении оксидных и других стёкол [34; 82], так как хорошо коррелируют с экспериментом.

*Валентно-конфигурационная теория.* Немиловым была предложена теория, которая также сводит температурную зависимость вязкости к температурной зависимости конфигурационной энтропии [34; 83]. Основные идеи молекулярной модели соответствовали изложенным выше моментам относительно природы свободной энергии активации, величины предэкспоненциального множителя и активационного объема; теория исходит из модели переключения связей Мюллера (см. выше). Однако существенным и новым моментом является то, что процесс преодоления барьера рассматривается как кооперативный. Классический смысл термина «кооперативность» – это согласованное поведение в некотором конечном объеме *многих* частиц, делающее возможным элементарное преодоление потенциального барьера [34]. Именно такой подход к явлениям, происходящим в области стеклования, сейчас наиболее распространен. Исторический аспект этого вопроса можно найти в [34] и в работе Ванга [84].

Было принято предположение, что преодоление потенциального барьера  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ , которое требует значительного локального упругого искажения окружения при постоянстве структуры, значительно облегчается, если окружение податливо и состояние системы допускает существование устойчивых флуктуаций структурных параметров. Это соответствует тому, что все допустимые микросостояния системы реализуемы, жидкость находится в области метастабильного состояния (система эргодична). Если звенья структуры, окружающие место переключения (числом  $Z^*$ ), могут осуществить конфигурационную перестройку, эта перестройка снижает величину упругой деформации вокруг места переключения. Из-за этой податливости окружения потенциальный барьер (свободная энергия активации) снижается до уровня  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger 0}$ . Величина этого снижения барьера соответствует конфигурационной части свободной энергии активации  $\Delta G_{\eta, \text{конф.}}^{\ddagger}(T)$ :

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \Delta G_{\eta}^{\ddagger 0} + \Delta G_{\eta, \text{конф.}}^{\ddagger}(T). \quad (4.21)$$

При высоких температурах в области  $T_{\text{пл.}}$  уровень конфигурационной энтропии системы достаточен для того, чтобы при переключении связей не требовалось бы совершения работы по дополнительному изменению конфигурации ( $\Delta G_{\eta, \text{конф.}}^{\ddagger}(T) = 0$ ). Вязкое течение тогда характеризуется постоянной (или практически постоянной) энергией активации  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger 0}$ . При снижении температуры различие энтропии, отличающее состояния при  $T$  и  $T \approx T_{\text{пл.}}$ , возрастает в соответствии с уравнением (4.20), так как система становится более упорядоченной.

Если структура вещества известна и в формульной единице содержится  $P$  звеньев структуры (например, мостиковых связей), способных к переключению при вязком течении, то расчёт приращения энтропии на одно звено структуры, которое *минимально* необходимо для снижения потенциального барьера при переключении, очень прост:

$$\Delta S^* = \left[ \int_T^{T_{пл.}} \Delta C_p d \ln T \right] / P N_A, \quad (4.22)$$

где  $\Delta C_p$  – разница теплоемкости метастабильной жидкости и стекла (кристалла) при температуре  $T$ . Энтропия активации при температуре  $T$  тогда должна рассчитываться как

$$\Delta S_{\eta \text{ теор.}}^* = N_A \cdot Z^* \cdot \Delta S^*. \quad (4.23)$$

Величина  $Z^*$  оказывается универсальной для большого числа неорганических и органических стёкол и равной примерно 95 [83]. Это следует из наклона зависимости экспериментальных значений энтропии активации при  $T_g$  ( $\Delta S_{\eta}^*|_{T_g}$ ) от приращений конфигурационной энтропии в интервале от  $T_g$  до  $T_{пл.}$ , приходящихся, однако, *только на моль единичных звеньев*,  $\Delta S_{T_g}^* \cdot N_A$  (уравнение (4.22), где интегрирование производится в интервале от  $T_g$  до  $T_{пл.}$  (рис. 4.14)).

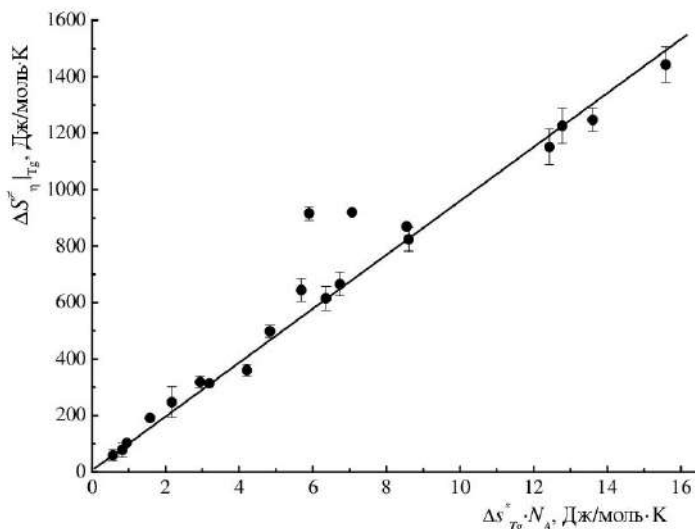


Рис. 4.14. Зависимость экспериментальных значений энтропии активации при  $T_g$  от приращений конфигурационной энтропии в интервале от  $T_g$  до  $T_{пл.}$ , приходящихся на одно структурное звено (неорганические и органические стекла);  
линия соответствует  $Z^* = 95$  [34, 85]

Из теории стеклования следует, что структура стекла формируется при понижении температуры. Соответственно величины потенциальных барьеров, соответствующих изменению структуры, также должны формироваться при понижении температуры. Величины потенциальных барьеров, ответственных за

вязкое течение и структурную релаксацию, увеличиваются с понижением температуры. Если принять, как было сделано выше, что при  $T_{пл.}$  значение  $\Delta S_{\eta}^{\neq}$  равное нулю, то величина свободной энергии активации ниже  $T_{пл.}$  может быть рассчитана как сумма свободной энергии активации вязкого течения при  $T_{пл.}$  и того её прироста, который получается интегрированием  $\Delta S_{\eta теор.}^{\neq}$  в интервале от  $T_{пл.}$  до  $T$ , где  $\Delta s^*$  определено соотношением (4.22). Короче говоря, из эксперимента по вязкости в таких расчётах берётся только температурная зависимость вязкости в окрестности  $T_{пл.}$  (это даёт значение  $\Delta G_{\eta}^{\neq 0}$ ), а сама величина вязкости ниже  $T_{пл.}$  находится по данным конфигурационной составляющей теплоемкости и по сведениям о структуре (значение  $P$ ) с использованием соотношений (4.4) и (4.21).

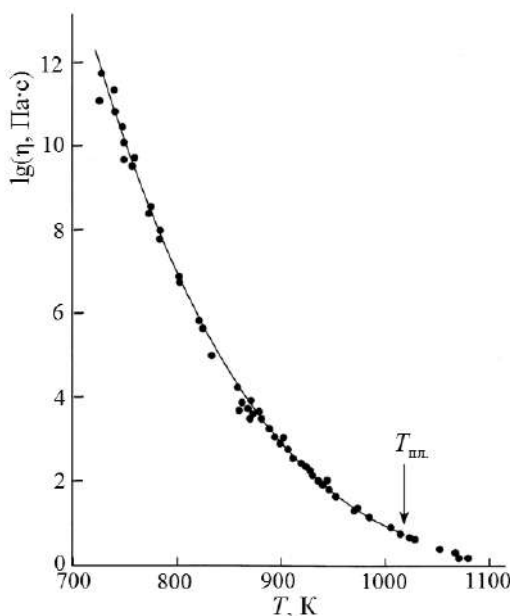


Рис. 4.15. Вязкость  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , рассчитанная по валентно-конфигурационной теории (сплошная линия), в сопоставлении с экспериментальными данными различных авторов [34, 83]

Было показано [83], что таким образом можно весьма точно описать изменение вязкости в процессе охлаждения ниже  $T_{пл.}$  вплоть до  $T_g$ . Пример такого расчёта дан на рисунке 4.15. При этом для всех веществ<sup>22</sup> значение  $Z^*$  для разных стёкол оказалось практически одним и тем же ( $\sim 95$ ), то есть число звеньев структуры, содержащихся в области кооперативной перегруппировки, оказалось весьма универсальной величиной. Очень важно, что валентно-

<sup>22</sup> Это  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , дибораты щелочных и щелочноземельных металлов, селен, несколько органических молекулярных веществ.

конфигурационная теория использует только одну привязку вязкости к эксперименту (при  $T_{пл.}$ ). Вся информация о природе конфигурационных изменений в широком интервале температур содержится в величинах теплоемкости. Достоинство теории не только в том, что она хорошо воспроизводит экспериментальные значения вязкости, но и в том, что она даёт также близкие к эксперименту значения производной вязкости по температуре ( $\partial \lg \eta / \partial T$ ). Эта величина, как мы видели, очень важна в кинетической теории стеклования.

К сожалению, до сих пор нет теории, способной предложить строгий расчёт теплоемкости жидкости, поэтому установленная автором связь вязкости со структурой пока остаётся на эмпирическом уровне. Впрочем, теория Адама и Гиббса [81] имеет такой же недостаток. Интересно, что обе теории дают для стандартного силикатного стекла США (NBS 710) практически неразличимые численные значения вязкости в области стеклования и ниже неё [34]. Валентно-конфигурационная теория с успехом использовалась для объяснения изменений вязкости под действием фотонов (фотовязкостной эффект) в области температуры стеклования и выше неё [86], чего пока другие теории сделать не могут.

#### 4.7. Роль вязкости в производстве стекла

Все современные технологии (и лабораторные и производственные) ориентируются на значения температур и продолжительность операций, которые соответствуют определенным величинам вязкости. Поэтому знание вязкости исключительно важно для правильного выбора технологических режимов, обеспечивающих воспроизводимость свойств. В таблице 4.5 даны ориентировочные значения вязкости при наиболее важных операциях, эти значения могут несколько меняться в зависимости от выбранной технологии, состава стекла, его кристаллизационной способности и прочих обстоятельств.

**Таблица 4.5.** Значения вязкости при проведении различных технологических процессов

Технологический процесс	Характерные значения вязкости (в Па·с)
Варка и осветление стекла	$10^1 - 10^{-1}$
Отливка из тигля	$10^2 - 10^3$
Прессовка	$10^4 - 10^3$
Вытяжка нитей (световодов)	$10^6 - 10^7$ (иногда, при повторной перетяжке $10^8$ )
Отжиг, верхняя граница	$10^{12}$ (иногда $10^{11.5}$ )
Отжиг, нижняя граница	$10^{15}$
Нижняя граница тонкого отжига (практикуется редко)	$10^{20}$

Нужно заметить, что получение качественного бесшвильного стекла при варке в тигле всегда требует отлива стекломассы одной большой «каплей», что возможно при наибольшем из возможных значений вязкости. Меньшие вязкости приведут к образованию свилей.

Значения вязкости чрезвычайно важны в технологиях получения материалов с фазовыми включениями микро- или наноскопических размеров (ситаллов, фотохромных стёкол, магнитооптических материалов и пр.).

## ГЛАВА 5. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ

### 5.1. Термодинамические особенности метастабильной жидкости

Появление стеклообразного состояния мы рассматривали до сих пор как процесс приобретения жидкостью свойств твёрдого тела. Однако при охлаждении жидкости ниже температуры начала возможной кристаллизации (в области переохлаждения) возможно появление кристаллов, из-за чего вопрос о получении качественного стекла из такой жидкости теряет смысл. Знание основных стадий кристаллизации переохлажденных расплавов чрезвычайно важно для всех, кто работает со стёклами как с материалами для оптических целей. С одной стороны, кристаллизации следует избегать, но, с другой стороны, особые типы кристаллизации могут приводить к образованию чрезвычайно ценных для практики материалов (ситаллов), свойствами которых можно управлять. По этой причине здесь мы рассмотрим основные стороны теории кристаллизации расплавов, которые минимально необходимы материаловеду.

В главе 2 мы уже ввели определение переохлажденной метастабильной жидкости как неустойчивого состояния, которое выглядит как стабильное. Оно может сохраняться без изменений сколь угодно долго, если процесс кристаллизации не инициировать извне, например внести в жидкость кристаллик (затравку кристаллизации)<sup>23</sup>. В термодинамике устойчивость системы определяет свободная энергия Гиббса  $G$ .

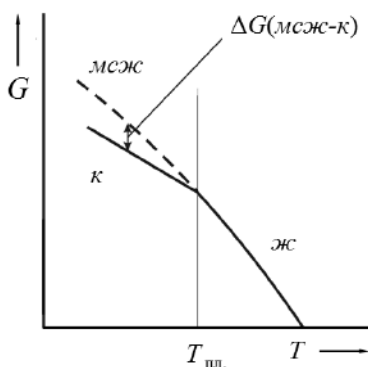


Рис. 5.1. Возникновение избытка свободной энергии переохлажденной метастабильной жидкости (мсжс) относительно состояния кристалла (к)

При переохлаждении (при переходе через температуру равновесной кристаллизации или плавления) свободная энергия жидкости в зависимости от температуры изменяется плавно (см. рис. 5.1); стабильная жидкость (жс) сменяется метастабильной жидкостью (мсжс). Напротив, при кристаллизации темпе-

<sup>23</sup> Метастабильная жидкость может быть получена и перегревом без кипения. Это состояние мы не рассматриваем.

температурный коэффициент свободной энергии претерпевает излом (он связан с энтропией плавления  $\Delta S_{\text{пл.}}$ , так как  $\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S$ ). В результате свободная энергия

кристалла ниже температуры плавления (кристаллизации) становится ниже таковой метастабильной переохлажденной жидкости на величину  $G(\text{мсж}) - G(\kappa) = \Delta G(\text{мсж} - \kappa)$ . По этой причине кристаллизация как переход в устойчивое состояние становится возможной. С ростом переохлаждения (с увеличением разницы  $T_{\text{пл.}} - T$ ) величина  $\Delta G(\text{мсж} - \kappa)$  увеличивается. Её значение приближенно может быть рассчитано по соотношению

$$\Delta G(\text{мсж} - \kappa) = \Delta S_{\text{пл.}} \cdot (T_{\text{пл.}} - T),$$

где  $\Delta S_{\text{пл.}}$  – энтропия плавления, находящаяся как  $\Delta H_{\text{пл.}}/T_{\text{пл.}}$ . Подчеркнем, что в точке плавления свободные энергии кристалла и жидкости равны.

## 5.2. Работа образования зародыша кристаллизации<sup>24</sup>

Пусть жидкость переохлаждена и температура её постоянна. В структуре жидкости при случайных флуктуациях структуры может происходить кристаллоподобное упорядочение, т.е. могут возникать и рассасываться малые области, внутри которых атомы (молекулы) расположены так же, как в кристалле (справа на рис. 5.2).

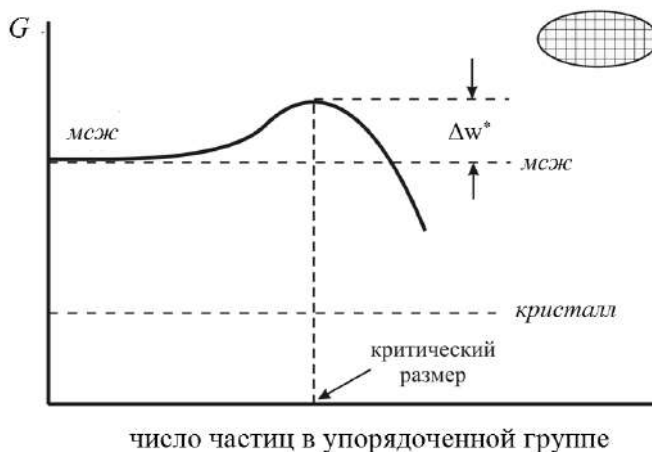


Рис. 5.2. Изменение свободной энергии системы при образовании и росте зародыша кристаллизации; пояснения в тексте

Вокруг этой области – жидкость и, поскольку структура жидкости и кристалла несовместима, на границе между «зародышем» и жидкостью существует поверхностное натяжение. Работа по созданию этой поверхности растет по мере увеличения размера зародыша. При малых размерах она ничтожно мала и

<sup>24</sup> Здесь излагаются принципиальные положения теории зародышеобразования Тернбла и Коэна [87].

уровень энергии такой системы *очень мало* отличается от величины свободной энергии жидкости, не содержащей зародыша (см. рис. 5.2). Однако развитие поверхности приводит к увеличению свободной энергии (растёт *затрата работы* на создание поверхности). Одновременно внутри зародыша из-за упорядоченного расположения, которое выгоднее энергетически, наблюдается *выигрыш* свободной энергии. Это компенсирует затраты энергии на образование поверхности раздела. При дальнейшем росте числа частиц в зародыше свободная энергия начинает снижаться, этот процесс прогрессирует. Далее зародыш спонтанно растёт и превращается в равновесный кристалл. Максимальная работа  $\Delta w^*$ , соответствующая достижению зародышем критического размера (см. рис. 5.2), называется термодинамическим барьером образования зародыша (барьером нуклеации). Теория позволяет приближённо рассчитать величину  $\Delta w^*$  по формуле

$$\Delta w^* = \frac{K\sigma^3 V^2}{(\Delta G)^2}.$$

Здесь  $K$  – фактор формы зародыша, в случае сферической формы  $K = \frac{16\pi}{3}$ ;  $V$  – объём г-атома (моля) кристалла;  $\Delta G = \Delta G(\text{мсж} - \kappa)$  тоже относится к молю частиц;  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения (граница «кристалл – жидкость»).

Зарождение кристаллов на поверхности расплава описывается подобным образом. В случае идеальной поверхности (который никогда не реализуется) зарождение на поверхности является однородным, так как вероятность образования критического кристалла одинакова для любой точки поверхности. Отличие этого типа нуклеации от гомогенной объёмной, рассмотренной выше, заключается в том, что работа по образованию зародыша критического размера зависит от угла смачивания. Кроме того, реальная поверхность содержит дефекты, которые могут служить активными центрами для зарождения. Например, при взаимодействии поверхности с влагой воздуха на ней образуются легко кристаллизующиеся соединения, которые могут служить затравкой кристаллизации. В этом случае мы имеем дело с обыкновенной гетерогенной нуклеацией. Более подробно эти вопросы здесь не рассматриваются, читатель может обратиться к обзорной работе [88].

### 5.3. Кривые Таммана

#### 5.3.1. Скорость зарождения и кривая зарождения

Скорость зарождения  $I$  – это число зародышей кристаллизации, способных к росту, возникающих в единице объёма за единицу времени. Эта величина определена произведением числа частиц в единице объёма  $n$  и частоты термических колебаний  $\nu$ : чем более плотно расположены частицы в расплаве, тем более вероятно их «слипание» в некотором сочетании друг с другом, само «слипание» происходит в моменты сближения частиц при их естественных (термических) движениях. Но эти случаи только вероятны. «Слипание» приве-



дѣт к образованию зародыша *критических* размеров, если в расчѣт ввести вероятность именно такого события,  $[\exp(-N_A \Delta w^*/RT)]$ . Частицы могут подойти друг к другу, если учесть вероятность их пространственного перемещения. Смещение частиц лимитируется вязким течением, поэтому появляется вероят-

ность  $[\exp(-\frac{\Delta G_\eta^*}{RT})]$ . В окончательном виде формула для расчѣта  $I$  содержит много сомножителей и две экспоненты:

$$I = n \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{N_A K \sigma^3 V^2 T_{\text{пл.}}^2}{RT \Delta H_{\text{пл.}}^2 (\Delta T)^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_\eta^*}{RT}\right).$$

Сложное влияние каждого сомножителя приводит к возрастанию  $I$  с переохлаждением. В области  $T_g$  скорость зародышеобразования достигает максимума и затем падает. При  $T \geq T_{\text{пл.}}$  зародыши не образуются.

Экспериментально скорость образования зародышей исследуют методом «проявления». Образец выдерживают некоторое время при заданной температуре, затем быстро переводят к более высокой температуре, когда все образовавшиеся зародыши начинают быстро расти (проявление). Образец закаляют и под микроскопом на шлифе подсчитывают число кристаллов. Потом производят пересчѣт их числа на единицу объѣма, полагая, что число кристалликов соответствует числу образовавшихся за время низкотемпературной экспозиции зародышей.

### 5.3.2. Скорость роста и кривая роста

Частица переходит из жидкой фазы на поверхность кристалла, преодолев потенциальный барьер  $\Delta G_\eta^*$ , ответственный за вязкое течение. Число таких случаев определено частотой термических колебаний  $v$ :

$$v_{\text{ж} \rightarrow \text{кр}} = v \cdot \exp(-\Delta G_\eta^*/RT).$$

Число обратных перескоков будет меньше, поскольку частице нужно преодолеть барьер, бѳльший на величину разности свободной энергии жидкости и кристалла (рис. 5.3):

$$v_{\text{кр.} \rightarrow \text{ж.}} = v \cdot \exp[-(\Delta G_\eta^* + \Delta G(\text{мсж} - \kappa))/RT].$$

Частота «удачных» перескоков, когда частица остаѣтся на кристалле, равняется разности двух приведѣнных выше частот событий. Скорость увеличения размера кристалла  $u$  определена произведением этой разности частот и расстояния, примерно равного размеру «прилипающего» атома  $a_0$ :

$$u = a_0 \cdot (v_{\text{ж.} \rightarrow \text{кр.}} - v_{\text{кр.} \rightarrow \text{ж.}}) = a_0 \cdot v \cdot \exp(-\Delta G_\eta^*/RT) \cdot [1 - \exp(-\Delta G(\text{мсж} - \kappa)/RT)],$$

или, в несколько ином виде:

$$u = \frac{fRT}{N_A a_0^2 \eta} [1 - \exp(-\Delta G(\text{мсж} - \kappa)/RT)].$$

Здесь  $f$  – стерический фактор, который может меняться от температуры, вида кристаллов и типа кристаллизации (вида диаграммы состояния),  $\eta$  – вязкость. Очевидно, что при  $T = T_{\text{пл.}}$  кристаллы не растут. Из-за противопо-

ложного влияния вязкости и переохлаждения кривая  $u$  проходит через максимум в интервале от  $T_g$  до  $T_{пл.}$ .

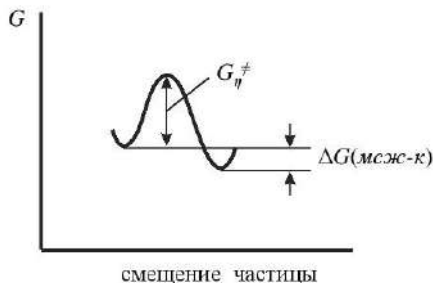


Рис. 5.3. Возникновение выигрыша свободной энергии при переходе частиц из жидкой фазы на поверхность кристалла

Обе кривые (для  $I$  и  $u$ ), полученные экспериментально, называются кривыми Таммана (рис. 5.4).

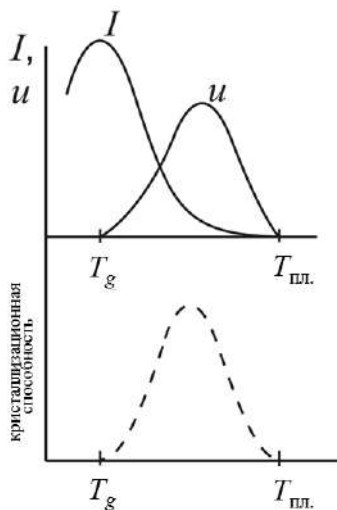


Рис. 5.4. Кривые Таммана (наверху) и суммарная характеристика кристаллизационной способности (внизу); пояснения в тексте

Положение максимума кривой  $I$  до конца 70-х гг. XX в. оставалось неопределенным. Иногда полагали, что он расположен намного выше  $T_g$ . Однако благодаря работам российских ученых было доказано, что максимум кривой  $I$  близок к  $T_g$  или практически с ней совпадает (щёлочно-силикатные стёкла). В работе [89] В. Н. Филипович и А. М. Калинина экспериментально доказали общность этого обстоятельства, а позднее пояснили молекулярные особенности механизма процесса [90]. По их мнению, форма кривой максимума  $I$  ниже  $T_g$  связана с возникновением упругих напряжений вокруг зародыша, который

стремится увеличиться в размере. Ниже  $T_g$  нерелаксирующее стеклообразное окружение создаёт аномально большое упругое сопротивление росту его объёма, а это намного увеличивает энергию активации. Упругие напряжения существенны также при формировании граней растущего кристалла, поскольку ориентация структурных групп на них требует определенной ориентации структурных групп в расплаве, при их несовпадении возникают напряжения и такого рода.

Очевидно, что кристаллизационная способность расплава должна быть определена не просто наложением кривых для  $I$  и  $u$ , а произведением вероятностей одновременных процессов зарождения и роста (рис. 5.4). Таким образом, рассмотренный способ характеристики кристаллизационной способности определяет возможность получения стекла без кристаллических включений при выбранной скорости охлаждения расплава.

Изложенная теория роста кристаллических зародышей справедлива для небольших переохлаждений. Строгая теория, развитая недавно для больших переохлаждений [91], рассматривает стадии равновесного и неравновесного роста; рассмотренный выше случай является в ней частным.

При исследовании кристаллизации следует принимать во внимание важный момент. Определение кристаллизационной способности может происходить как сразу после отливки стекломассы (без охлаждения расплава до низких температур), так и после того, как стекло было охлаждено. В первом случае зарождения кристаллов, интенсивного при низких температурах, не происходит, и кристаллизационная способность будет ниже, чем в случае промежуточного охлаждения (в последнем случае кристаллы успеют зародиться в большем количестве).

## **5.4. Методы изучения кристаллизационной способности и её характеристики**

### **5.4.1. Дифференциальный термический анализ<sup>25</sup>**

Этот метод в современном материаловедении широко используют в варианте дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Порошок стекла помещают в ампулу и в режиме нагревания со строго определенной скоростью изучают термические эффекты (поглощение и выделение тепла). Эти измерения производят с помощью термопар, позволяющих измерять разность температур в исследуемом веществе и в эталоне сравнения, который расположен рядом с испытуемым образцом и нагревается в том же режиме. Эталонное вещество не должно иметь никаких термических эффектов в области измерений, обычно это кристаллический  $Al_2O_3$ . Термопары соединены навстречу друг другу, так что

---

<sup>25</sup> Дифференциальный термический анализ (ДТА) использовался с начала XX в. при построении диаграмм состояния металлических, солевых и других систем (работы школ Г. Таммана в Германии, Н. С. Курнакова в СССР). В этом методе определяют температуру, связанную с выделением кристаллических фаз из жидкости, и температуры их превращений.

автоматически регистрируется разность температур вещества и эталона. Выделение и поглощение тепла и резкие изменения теплоёмкости регистрируются как отклонения от монотонной зависимости суммарной ЭДС двух термопар. Таким способом регистрируют положение  $T_g$  как кажущийся *эндотермический* эффект и *экзотермические* эффекты выше  $T_g$ , связанные, в частности, с развитием кристаллизации.

При более высоких температурах могут регистрироваться эндотермические эффекты плавления кристаллов. С помощью этого метода обычно изучают кристаллизацию интенсивно кристаллизующихся стёкол. Пример кривой ДСК приведён на рисунке 5.5.



Рис. 5.5. Типичная экспериментальная кривая ДСК (поглощенная образцом теплота в процессе нагревания). Фотохромное стекло. Показаны начало, середина и конец области стеклования, положение релаксационного пика; тепловыделение при кристаллизации. Изменение  $C_p$  находится после дифференцирования кривой теплосодержания до начала области стеклования и после её окончания. Тепловой эффект кристаллизации определён размером заштрихованной площади. График представлен А. И. Игнатьевым.

Прибор NETZSCHSTA 449F 1

Метод не совсем объективен, поскольку использование порошка предопределяет развитую поверхность и преобладание поверхностной кристаллизации. Результаты существенно зависят от скорости нагревания, предыстории образцов, точности регистрации эффектов. Некоторые эффекты в области стеклования, например связанные с понижением теплоёмкости чуть ниже  $T_g$  (рис. 3.7), могут быть пропущены. С использованием специальных программ в ряде случаев удастся проследить кинетику процесса кристаллизации, определить его важные параметры. Применению методов ДСК посвящены многочисленные труды Я. Шестака (см., например, [92]); современные проблемы этих методов обсуждаются в статьях сборника [93].

### 5.4.2. Политермический метод и диаграммы кристаллизационной способности

Для характеристики кристаллизационной способности оптических стекол используются *диаграммы кристаллизационной способности*, получаемые *политермическим* методом. Для их построения изучают кристаллизацию стекла в печах с градиентом температуры. В таких печах в жаровом пространстве (труба из огнеупора) создаётся стационарный градиент температуры. Диапазон очень широк и охватывает область от температур ниже  $T_g$  до температур намного выше ожидаемой температуры кристаллизации.

В жаровое пространство помещают лодочку (изготовленную из платиновой жести или из подходящего огнеупора), в которой находится стекло. Через определенные промежутки времени (например, 1, 6, 12, 24 ч) лодочку вынимают из печи и изучают изменения образца. Могут наблюдаться отдельные плавающие кристаллы на поверхности, кристаллы в объёме, кристаллическая плёнка разной толщины, слой кристаллов может развиваться и с нижней поверхности, граничащей с огнеупором (платиной). С помощью условных обозначений (табл. 5.1) для каждой марки стекла и для каждой экспозиции строят диаграмму кристаллизационной способности. Последняя показывает, при какой температуре происходит кристаллизация и каков ее тип. Температура, при которой исчезают любые признаки кристаллизации со стороны высоких температур, обозначается как  $T_{вгк}$  (температура верхней границы кристаллизации). Температура выше неё для технологии не опасна.

**Таблица 5.1.** Условные обозначения характера кристаллизации [94]

Характер кристаллизации	Толщина кристаллического слоя, мм	Условное изображение
На поверхности нет кристаллов	0	—
Первые признаки отдельных кристаллов	0	----
Кристаллическая плёнка	< 0.1	~~~~~
Кристаллический слой	0.1–1.0	
Кристаллический слой	> 1.0	

*Примечание.* Отдельные кристаллы в объёме стекла обозначаются точками, плотность точек соответствует их количеству.

На рисунке 5.6 представлен пример обработки таких результатов. Толщина кристаллического слоя пропорциональна высоте знака условного изображения.

В главе 3 было показано, что для простых веществ соотношение температуры стеклования и температуры плавления соответствует «правилу 2/3» (табл. 3.1). Оказывается, что и для многокомпонентных оптических стекол это правило справедливо, если вместо  $T_{пл}$  рассматривать  $T_{вгк}$  [95].



Рис. 5.6. Диаграмма кристаллизационной способности опытного стекла, выдержка в градиентной печи 24 ч, по [94]

#### 5.4.3. Фазовый состав кристаллов

При любом методе изучения кристаллизационной способности необходимо знать состав выделившихся кристаллов. Поскольку признаки кристаллических форм каждого вещества достаточно хорошо изучены и сведения о них можно найти в таблицах, для идентификации кристаллов используют любые свойства кристаллов, которые позволяют условия лаборатории.

С помощью минералогического микроскопа с применением иммерсионных жидкостей определяют форму (морфологию) кристаллов (иглы, призмы, сферолиты, таблички и пр.), показатели преломления по различным кристаллографическим направлениям, другие кристаллооптические характеристики<sup>26</sup>. Они служат основой идентификации фаз.

Для идентификации кристаллов используют также рентгенофазовый анализ, поскольку каждая структура имеет свою симметрию, свой набор межплоскостных расстояний, свои параметры ячейки. База таких данных обычно имеется в любой лаборатории, где используется рентгенофазовый анализ.

Широко применяется также электронная микроскопия.

#### 5.4.4. Типы кристаллизации

По характеру возникновения кристаллов и их развития выделяют три типа кристаллизации: *объёмная*, *поверхностная* и *глубинная*.

При *объёмной* кристаллизации зарождение и рост кристаллов происходят в объёме. Объёмная кристаллизация происходит у «длинных» стекол, если кристаллизация с поверхности предотвращена (например, если образец помещен в вакуум и адсорбция водяных паров, стимулирующая поверхностный процесс, исключена). Реально эти случаи редки.

*Поверхностная* кристаллизация наблюдается у более «коротких» стекол, потому что вязкость при температуре плавления здесь оказывается меньшей. Здесь зарождение и рост происходят на поверхности.

При *глубинной* кристаллизации *зарождение* происходит *на поверхности*, но по мере увеличения размеров кристаллов они тонут, и их *рост* продолжается *в объёме* расплава, если это позволяет величина вязкости, условия смачивания и соотношение плотностей фаз.

Различие этих типов очень важно для технологии и при разработке новых составов стекол для практических применений.

<sup>26</sup> Такие описания с приложением прекрасных цветных гравюр мы находим в самых ранних статьях по технологии стекла, публиковавшихся в европейских научных журналах уже с начала XIX века.

Механизмы зарождения кристаллов и их роста теснейшим образом связаны с величиной вязкости. Очевидно, что чем ниже вязкость при температуре равновесной кристаллизации (или  $T_{пл.}$ , что одно и то же), тем более интенсивно будут протекать эти процессы в области переохлаждения, когда скорости зарождения и роста максимальны. Энтропия активации в области  $T_g$  характеризует «быстроту» падения вязкости при росте температуры, так как при этом свободная энергия активации уменьшается пропорционально величине  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ . Анализ соотношения между величинами  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  в области  $T_g$  и вязкостью при  $T_{вгк}$  для более чем 100 оптических стекол показывает, что поверхностная кристаллизация происходит практически всегда при больших вязкостях, а глубинная – при меньших (рис. 5.7). Это понятно, так как при глубинной кристаллы тонут в объеме расплава, а при поверхностной они тонуть не успевают. Редкие случаи объемной кристаллизации здесь не показаны. Им соответствуют ещё большие значения вязкости [95].

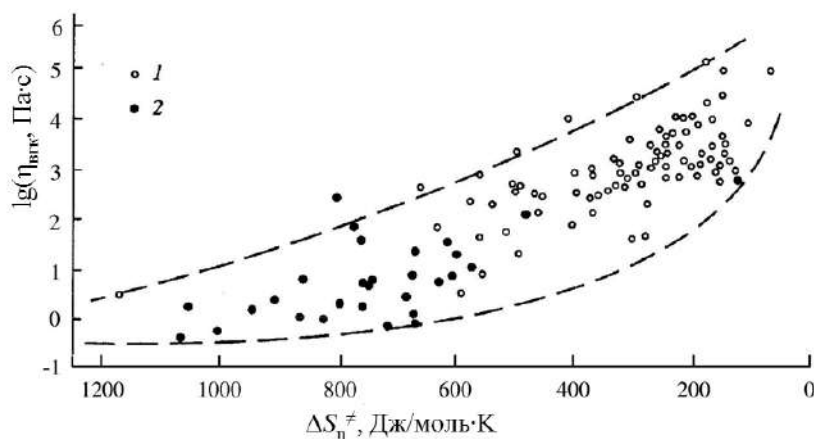


Рис. 5.7. Зависимость между вязкостью при температуре верхней границы кристаллизации и энтропией активации вблизи  $T_g$ .  
1 – поверхностная кристаллизация, 2 – глубинная [95, 96]

Проблема связи типа кристаллизации (гомогенная или гетерогенная), температурного положения максимума скорости зарождения кристаллов и «длины» стеклообразующего расплава ещё далека от разрешения и в настоящее время интенсивно разрабатывается [97].

#### 5.4.5. Скорость кристаллизации

Экспериментально скорость роста наблюдают либо по непосредственному изменению размеров кристаллов во времени (высокотемпературная микроскопия), либо по измерениям прироста толщины кристаллического слоя, растущего от поверхности, после закалки образцов через определенные промежутки времени. Здесь существует много вариантов.

Прецизионные исследования скорости роста кристаллов в расплавах простых систем ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  и др.) позволили получить убедительные свидетельства связи кристаллизационной способности с видом диаграммы состояния (об этом будет сказано позже).

Метод ДСК служит для определения брутто-кристаллизации, линейной скорости роста он дать не может.

#### 5.4.6. Ситаллы, их значение в технике

При сближении кривых Таммана и при их сдвиге в сторону низких температур (ниже  $T_g$ ) все возникшие зародыши одновременно начинают расти. Из-за их большого числа и медленного процесса их выделения они не могут достичь больших размеров, и происходит практически полное заполнение объёма очень маленькими кристалликами. Полнота кристаллизации может составлять 90% и более, а материал может оставаться прозрачным (или быть слегка опалесцирующим), хотя размер кристалликов может достигать нескольких десятков нанометров. При больших размерах кристаллических фаз материалы непрозрачны.

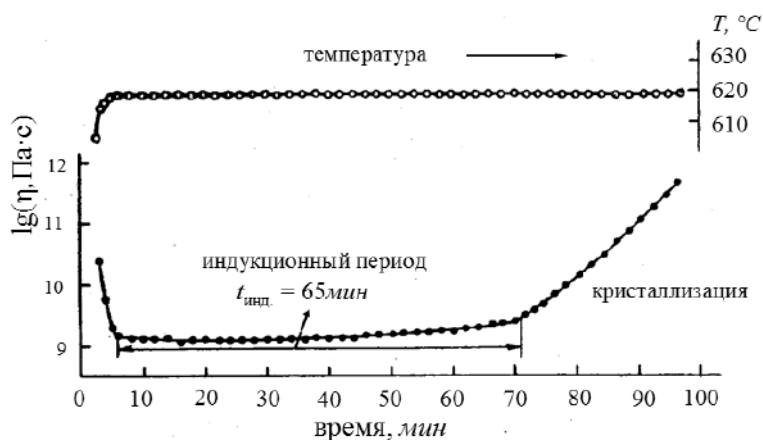


Рис. 5.8. Пример изменения эффективной вязкости в процессе получения ситалла. Здесь — это материал для электрооптики с высоким значением коэффициента Керра<sup>27</sup> [98]

Процесс кристаллизации чрезвычайно сложен и здесь не рассматривается. Однако всегда в этом процессе существует скрытая (индукционная) стадия подготовки структуры расплава стекла к выделению кристаллов<sup>28</sup>, по завершении которой происходит собственно интенсивное выделение кристаллов. Наглядное представление об этих стадиях дают измерения эффективной вязкости при изотермической обработке исходного стекла [96] (рис. 5.8). Вязкость в самом начале индукционного периода даёт значение вязкости стекла, не содержащего кристаллов. Продолжительность индукционного периода  $t_{\text{инд}}$ , так же как и вяз-

<sup>27</sup> Состав стекла (мол. %):  $37\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;  $19\text{Na}_2\text{O}$ ;  $11\text{K}_2\text{O}$ ;  $29\text{SiO}_2$ ;  $2\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $2\text{CdO}$ .

<sup>28</sup> Процессы зарождения кристаллов (нуклеации) всегда характерны наличием индукционных периодов.



кость, в этой области экспоненциально зависит от температуры; эти зависимости могут быть полезными для нахождения режима термической обработки в реальном технологическом процессе при низких температурах.

В основе составов большинства ситаллов находятся системы, образованные оксидами  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др. Обязательным для такого типа кристаллизации является наличие в составе оксидов титана или ниобия ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и др.)<sup>29</sup>. Именно эти оксиды являются «инициаторами» процесса нуклеации и сверхтонкой кристаллизации. Она развивается в местах зарождения фаз, в состав которых входят эти оксиды или их бинарные соединения с оксидом алюминия или с другими компонентами. После этого происходит кристаллизация алюмосиликатов или других соединений, свойства которых и определяют свойства получающегося мелкокристаллического продукта. Многие фундаментальные вопросы механизма ситаллизации изложены в книге [99].

Свойства ситаллов приближаются к свойствам выделяющихся кристаллов. Оставаясь прозрачными как стекла, они имеют важные свойства кристаллов: низкий или нулевой коэффициент термического расширения (от отрицательных значений до  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ), высокую термостойкость (выдерживают перепады температур до 800 К), высокую прочность, низкие диэлектрические потери, специфические оптико-акустические свойства и др.

Ситаллы применяются как в современных оптических технологиях (в случае прозрачности), так и в других областях, где прозрачность несущественна – в строительстве, машиностроении (теплообменники), в медицине (в частности, в зубоорточном деле), для изготовления посуды и др. Из ситаллов изготавливают зеркала для крупногабаритных телескопов, окрашенные ситаллы могут использоваться для оснащения фонарей в самолетостроении, в качестве заменителей драгоценных камней и пр.

## 5.5. Роль кристаллизации в технологии стекловарения

Знание температурно-временных особенностей кристаллизации незаметно для технологического процесса выработки стекломассы. Особенно это важно для маловязких расплавов, когда способ отливки (через край или через дно) зачастую решает вопрос о возможности получения данного конкретного стекла со специфическими свойствами и в нужном объеме.

Эти знания чрезвычайно важны при повторных операциях со стеклом – при его моллировании (повторный нагрев куска стекла в форме, приводящий к его растеканию), при прессовке, в процессах ионного обмена при получении графанов, при вытяжке световодов и др. Кристаллизация расплава стекла (как и его вязкость) должна учитываться при всех операциях, связанных с изготовлением деталей современных оптических технологий.

---

<sup>29</sup> Кривые типа показанных на рисунке 5.8 были получены ранее автором при образовании ситаллов, относящихся к литиево-алюмосиликатным системам с  $\text{TiO}_2$  (включая широко известный ситалл для астрономической оптики CO 115 М), к боро-алюмофосфатной системе и др.

## ГЛАВА 6. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ<sup>30</sup>

В предыдущих частях этого курса приходилось неоднократно использовать термины «энергия», «свободная энергия», «энтропия», «теплота» и др., пояснению смысла которых не уделялось достаточно внимания. Студенты, прошедшая подготовка которых предполагала усвоение принципов термодинамики, не должны были встретить трудностей в усвоении этих разделов. Если же такая подготовка отсутствовала, необходимо предварительное усвоение материала этой главы. Термодинамика – это система научного подхода к описанию природы, совершенно необходимая для научного работника, специализирующегося на создании или использовании материалов современной техники. В отношении стеклообразного состояния термодинамический подход содержит ряд существенных особенностей, понять которые невозможно, не усвоив главные принципы термодинамического описания. Усвоение принципов термодинамики требует значительной работы и времени; эти принципы чрезвычайно глубоки по содержанию, хотя и выглядят простыми<sup>31</sup>.

### 6.1. Предмет термодинамики

Термодинамика – раздел теоретической физики, который рассматривает законы природы в рамках энергии и связанных с энергией понятий.

Термодинамика – научная дисциплина, которая изучает:

- переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой;
- энергетические эффекты, сопровождающие различные физические или химические процессы, зависимость их от условий протекания;
- возможность, направление и пределы самопроизвольного (т.е. без затраты работы извне) течения процессов.

Термодинамика – наука, основанная на математическом описании. Законы термодинамики столь же строги, как принципы в математике. Во многих случаях они имеют гораздо более широкий смысл, чем те элементарные пояснения, которые им можно дать в рамках существующего формализма.

Здесь мы только напомним некоторые положения, которые будут необходимы для понимания последующего материала.

### 6.2. Термодинамическая система, виды систем

*Система* – это тело или группа тел, находящихся во взаимосвязи, и мысленно (или реально) обособляемая от окружающей среды.

---

<sup>30</sup> Общие положения термодинамики изложены во всех учебниках по физической химии, см., например, [100].

<sup>31</sup> Элементарные («на пальцах») пояснения вводимых ниже понятий читатель найдёт во многих учебных руководствах, включая упомянутые в начале книги.

*Виды систем в отношении их однородности*

**Гомогенная система** – система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих части системы, различающиеся по свойствам.

**Гетерогенная система** – система, внутри которой существуют поверхности, разделяющие части системы, различающиеся по свойствам (поверхности раздела).

**Фаза** – однородная (гомогенная) часть гетерогенной системы, обладающая во всех своих точках одинаковым химическим составом и одинаковыми термодинамическими свойствами и отделенная от других фаз поверхностью раздела.

При определении одинаковости свойств во всех точках исключается поверхность, которая может обладать свойствами, отличными от объёмных свойств.

*Виды систем по отношению к окружению*

**Изолированные системы** – те, которые не имеют возможности обмениваться веществом и энергией с окружением и имеют постоянный объём.

**Закрытые системы** – те, которые не обмениваются веществом с окружением, но могут обмениваться с ним энергией и у которых может меняться объём (над этими системами или ими самими может совершаться работа).

Это самый распространенный во всех отношениях случай, поскольку чаще всего гораздо легче не допустить обмена веществом, чем изолировать систему в отношении обмена энергией. Дальше мы будем иметь дело в основном только с такими системами.

**Открытые системы** – те, в отношении которых отсутствуют перечисленные выше запреты.

Все живые системы, которые обмениваются и веществом, и энергией, и совершают работу, относятся к открытым системам. Этот раздел термодинамики ещё далёк от совершенной разработки.

### 6.3. Параметры состояния, параметры процессов

**Термодинамический параметр состояния** – любая из величин, служащая для характеристики *состояния* термодинамической системы (объём, внутренняя энергия, концентрация, давление и т.д.).

**Термодинамический параметр процесса** – любая величина, служащая для характеристики процесса по её *изменению* (изменения энтропии, энергии, состава и пр.).

### 6.4. Функции и функционалы состояния

Термодинамические параметры состояния являются *функциями* состояния, если они *не зависят от пути перехода в это состояние* (они должны обладать свойствами полного дифференциала).

Состояния, термодинамические функции которых являются функциями состояния, – это состояния большинства кристаллов, жидкостей и газов в области их устойчивости. Эти состояния способны *обратимо* переходить одно в

другое при изменении температуры, давления и других параметров состояния (см. ниже понятие обратимых процессов).

Если свободная энергия и другие термодинамические величины *зависят от пути (способа) получения этого состояния*, то они называются *функционалами*.

Последнее обстоятельство чрезвычайно важно. Как мы увидим, это позволяет понять, почему энтропия равновесного состояния является функцией состояния, а энтропия стекла – нет, хотя расчёт её производится по схожим формулам. Энтропия стекла является *функционалом* состояния, так как зависит от способа получения стеклообразного состояния. Стекло может быть получено при различающихся скоростях охлаждения жидкости, конденсации пара на охлаждаемую подложку, в процессах электролиза и др.

### 6.5. Виды процессов

*Изобарные* процессы – процессы, происходящие при постоянстве давления ( $p = \text{const}$ ).

*Изохорные* процессы – процессы, происходящие при постоянном объёме ( $V = \text{const}$ ).

*Изотермические* процессы – те, которые происходят при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ).

*Адиабатические* процессы происходят без обмена теплом с окружением ( $\Delta Q = 0$ ).

**Обратимые** процессы – те, которые происходят так, что имеется возможность возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения (например, трение в таких процессах всегда отсутствует). «Термодинамика – это теория систем, лишенных трения» (П.Дюгем [101]).

**Необратимые** процессы – те, после протекания которых в окружающей среде остаются изменения. Например, наличие трения приводит к теплоте, рассеиваемой в окружение.

Последовательность обратимых процессов соответствует термину «**равновесный процесс**».

**Стационарные** процессы – те, развитие, протекание которых происходит в результате неизменности причин, вызывающих этот процесс (стационарный – это устоявшийся). Скорость процесса при этом может меняться со временем.

### 6.6. Внутренняя энергия, теплота и работа

*Внутренняя энергия*  $U$  соответствует полному запасу энергии системы, без различий потенциальной и кинетической видов энергии.  $U$  есть функция состояния.

*Работа*  $A$  соответствует величине энергии, передаваемой системой (системе) посредством изменения её внешних параметров. Например, если система характеризуется изменяемым параметром – объёмом  $V$ , то совершенная работа равна произведению изменения объёма на давление:

$$\Delta A = p \cdot \Delta V. \quad (6.1)$$

Вообще говоря, работа всегда равна произведению фактора интенсивности (силы, давления, электрического напряжения и пр.) на фактор ёмкости (путь, объём, сила тока, время и пр.).

*Количество теплоты  $\Delta Q$*  соответствует количеству энергии, передаваемой системе (или получаемой ею) *без изменения внешних параметров* этой системы (без совершения работы). Если в результате процесса тепло выделяется,  $\Delta Q$  имеет отрицательный знак, если поглощается – положительный. Если работа производится системой, то совершенная работа над окружением  $\Delta A$  считается отрицательной величиной, если окружение совершает работу над системой, то положительной.

*Работа и теплота не являются функциями состояния, они зависят от пути процесса.*

Работа и теплота сами по себе не являются видами энергии, они представляют собой два различных *способа* передачи энергии, характеризуют процесс энергообмена между системами и имеют размерность энергии [102].

### 6.7. Максимальная работа при различных процессах

Понятие максимально полезной работы определяет работу  $A_m$ , при совершении которой диссипативные процессы (например, потери энергии на трение) отсутствуют.

Например, если для моля идеального газа справедливо уравнение состояния  $pV = RT$ , то

а) при *изобарном* процессе ( $p = \text{const}$ )

$$A_m = p(V_2 - V_1) \quad (6.2)$$

или

$$A_m = R(T_2 - T_1); \quad (6.3)$$

б) при *изотермическом* процессе ( $T = \text{const}$ )

$$A_m = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = RT \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right), \quad (6.4)$$

где подстрочные индексы 1 и 2 соответствуют начальным и конечным величинам объёма, температуры или давления;

в) при *адиабатическом* процессе тепло не подводится и не отнимается, работа совершается только за счёт изменения внутренней энергии:

$$A_m = C_V(T_1 - T_2). \quad (6.5)$$

Здесь в выражение входит *теплоёмкость при постоянном объёме*, и газ при свободном расширении (увеличение объёма) обычно *охлаждается*, внутренняя энергия его уменьшается;

г) при *изохорном* процессе работа не совершается (внешний параметр системы не изменяется),

$$A_m = 0. \quad (6.6)$$

## 6.8. Законы (начала) термодинамики и термодинамические функции

### 6.8.1. I закон термодинамики

I закон – это закон сохранения энергии:

*Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных отношениях,*

или

*В любой изолированной системе общий запас энергии остаётся постоянным*<sup>32</sup>.

В терминах внутренней энергии, теплоты и работы эти утверждения выглядят так:

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (6.7)$$

что соответствует  $U = Q - A$ .

Изменение внутренней энергии есть полный дифференциал, так как  $U$  – функция состояния.  $dU$  складывается из сообщенной системе теплоты  $\delta Q$  и работы  $\delta A$ , совершенной системой над окружением.  $dU$  есть полный дифференциал, а  $\delta Q$  и  $\delta A$  – вообще говоря, только изменения.

В термодинамике вводится **функция состояния**, называемая энтальпией (теплосодержанием), которая определена соотношением

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V, \quad (6.8)$$

(что соответствует  $H = U + pV$ ). Величина  $\Delta H$  соответствует обратимому восприятию или отдаче тепла системой ( $\Delta H = \Delta Q$ ). По I закону

$$\Delta U = \Delta H - \Delta A. \quad (6.9)$$

Для обратимых процессов (когда сил трения нет) максимально полезная работа определена как

$$A_m = \Delta A = p\Delta V. \quad (6.10)$$

В термодинамике вводится теплоёмкость при постоянном давлении как  $C_p = dH/dT$ , которая должна измеряться в условиях, соответствующих обратимому восприятию телом тепла ( $dH = dQ$ ). Аналогично при постоянном объёме  $C_v = dU/dT$ .

### 6.8.2. II закон термодинамики; энтропия как функция состояния

Этот закон определяет *направление* самопроизвольных процессов, он оказывается наиболее важным для целей нашего курса.

Тело падает в соответствии с законом тяготения, жидкость при охлаждении кристаллизуется, при перегреве выше точки кипения она вскипает, электрический источник тока при разрядке производит определенную работу и т.д. Представляется вероятным, что направление процессов предопределено уменьшением потенциальной энергии системы.

---

<sup>32</sup> Закон сохранения энергии своим открытием обязан работам Р. Мейера, Дж. Джоуля и Г. Гельмгольца середины XIX в. Этот закон является частным случаем закона сохранения и его формулировки в современной физике могут обладать разной степенью общности.

Возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процесса зависят от величин и изменений *факторов интенсивности*, когда *неравновесное* состояние переходит в *равновесное*.

Формулировка II закона может быть дана в различных редакциях. Например:

***Теплота не может переходить сама собой от холодного тела к тёп-  
лому,***  
или

***Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение тепла в работу,*** и т.д.

Появлением этого закона наука прежде всего обязана Карно, который в 1828 г. заложил основы теории тепловых машин, из которых позже выросла термодинамика. Коэффициент полезного действия определён отношением разности количества тепла, сообщенного тепловой машине ( $Q_1$ ) и отданного ею в окружение ( $Q_2$ ), к сообщенному количеству тепла

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (6.11)$$

Если в системе отсутствует трение, всё потребленное тепло должно превратиться в работу  $A$ . Оказалось, что в этих условиях  $\eta$  не может быть равным 1, поскольку теоретически

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (6.12)$$

где индексы 1 и 2 относятся к температуре газа, вводимого в систему для совершения работы (1), и к температуре окружающей среды (2). Последняя всегда больше нуля, что и приводит к необходимости  $\eta < 1$ .

Из этого соотношения возникла идея ввести новую функцию состояния, энтропию ( $S$ ), которая обладает свойствами полного дифференциала и при отсутствии потерь тепла при прямых и обратных изменениях состояния тела однозначно соответствует исходному рассматриваемому состоянию (здесь это исходное состояние газа, который совершает работу):

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{dQ}{T} = 0; \quad (6.13)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \Delta S. \quad (6.14)$$

Клаузиус (1868) [103] ввёл понятие энтропии и указал, что изменение состояния системы, вообще говоря, может соответствовать сумме обратимого изменения энтропии  $\Delta S_{\text{обр.}}$  (о котором только что упоминалось) и того, которое «потерялось» из-за рассеяния тепла в окружение  $\Delta S_{\text{необр.}}$  (оно необратимо):

$$\Delta S > \frac{\delta Q}{T}, \quad \Delta S = \Delta S_{\text{обр.}} + \Delta S_{\text{необр.}}. \quad (6.15)$$

В *адиабатических* процессах энтропия не изменяется (процессы *изоэнтропийны*), так как  $\delta Q = 0$ .

Системы с *постоянной внутренней энергией* и *постоянным объёмом* стремятся к устойчивому состоянию с *максимумом* энтропии ( $dS = 0, d^2S < 0$ ).

Теплоёмкость при постоянном давлении, соответствующая температуре  $T$ , определена как

$$C_p = \frac{dQ}{dT}, \quad (6.16)$$

где  $dQ$  – обратимо воспринимаемое тепло, которое можно приравнять к  $\delta Q$  в соотношении (6.14), если рассматривать бесконечно малое приращение энтропии  $dS$ .

### 6.8.3. Термодинамические функции, важные для материаловедения

В химической термодинамике используются термодинамические функции, которые соответствуют объединению I и II начал.

*Свободная энергия Гиббса*  $G$  определяет набор функций, описывающих обратимые изменения состояния при  $p = \text{const}$ :

$$G = H - TS. \quad (6.17)$$

Здесь  $H$  энтальпия (теплосодержание), её смысл был пояснен выше соотношением (6.8),  $S$  – энтропия,  $T$  – температура.

Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  есть мера *максимально полезной работы*, которая может совершиться при изотермическом процессе. Соответственно соотношение

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.18)$$

показывает, что изменение теплосодержания  $\Delta H$  системы не может быть полностью превращено в полезную работу. Произведение  $T\Delta S$  называют изменением *связанной энергии*, поскольку она ни при каких условиях не переходит в работу.

Несложными преобразованиями на основании введенных соотношений (см. [55]) доказывается, что *при постоянном давлении*

$$dG/dT = -S. \quad (6.19)$$

Аналогичным образом *свободная энергия Гельмгольца*  $F$  определяет набор функций, описывающих обратимые изменения состояния при  $V = \text{const}$ :

$$F = U - TS. \quad (6.20)$$

Здесь  $U$  – внутренняя энергия,  $S$  – энтропия,  $T$  – температура. Соответственно

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (6.21)$$

Аналогично уравнению (6.18) *при постоянном объёме* имеем

$$dF/dT = -S. \quad (6.22)$$

Условие постоянства объёма для нас представляет незначительный интерес, поскольку практически всегда постоянно давление, но не объём.

### 6.8.4. Соотношения, важные для практических расчётов

Дальше мы будем рассматривать только термодинамические функции и функционалы при постоянном давлении. Для этого необходимо привести вид



расчётных формул. Исходной величиной всегда будет служить теплоёмкость  $C_p$ , характеризующая это свойство при определенной температуре. Величины  $C_p$  и функция температурной зависимости теплоёмкости  $C_p(T)$  находятся из калориметрических экспериментов. Из них же находятся и теплоты обратимых фазовых переходов  $\Delta Q_{\text{ф.п.}}$  при соответствующих температурах  $T_{\text{ф.п.}}$ .

Используя соотношения (6.14) и (6.16), получаем для величины энтропии тела при температуре  $T$ :

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT + \sum_i \Delta S_{i \text{ ф.п.}}, \quad (6.23)$$

в котором сумма соответствует сумме энтропий всех фазовых переходов, находящихся по температуре между 0 и  $T$ , включая  $T$ . Энтропии переходов находятся как отношения теплоты каждого перехода к его температуре.

Постоянная интегрирования  $S_0$  есть энтропия тела при абсолютном нуле.

На основании соотношения (6.23) и уравнения (6.19) имеем уравнение для расчёта свободной энергии тела при температуре  $T$  (давление постоянно)

$$G_T = - \int_0^T S_T dT = G_0 - S_0 T - \int_0^T dT \int_0^{T'} \frac{C_p(T'')}{T''} dT'' - \sum_i \Delta S_i \Delta T_i, \quad (6.24)$$

где  $\Delta S_i$  – энтропия  $i$ -го фазового перехода, рассчитываемая как отношение теплоты каждого перехода к температуре перехода, а  $\Delta T_i$  – интервал температур, разделяющий температуру  $T$ , для которой производится расчёт, и температуру  $i$ -го фазового перехода (т.е.  $T - T_i$ ). Функция  $C_p(T)$  соответствует кривой теплоёмкости на всех интервалах от 0 до  $T$ , где могут существовать фазы, связанные фазовыми переходами.  $G_0$  – свободная энергия тела при  $T=0$ , или постоянная интегрирования.

Математически уравнение (6.24) определяет непрерывное интегрирование функции энтропии соответственно её текущему значению, интегрирование определяется текущим значением возрастающей теплоёмкости, но никак не как обычный двойной интеграл. Увеличение энтропии при фазовом переходе «тянет» за собой изменение  $G$  (вплоть до температуры расчёта  $T$ ) на величину  $-(T - T_{\text{ф.п.}}) \cdot \Delta S_{\text{ф.п.}}$ .

Именно такие расчёты стали осуществлять в конце XIX – начале XX в.. Это было связано с необходимостью нахождения изменения свободной энергии Гиббса при химических реакциях; последняя величина определяла значения констант химического равновесия, без знания которых было невозможно осуществлять технологические процессы в химических производствах. Совершенно ясно, что даже при известных величинах, определяемых из калориметрических экспериментов, остаётся неясной величина постоянной интегрирования  $S_0$ . Эта проблема породила формулировки III закона термодинамики.

### 6.8.5. III закон термодинамики (тепловая теорема Нернста)

Постоянную интегрирования Нернст положил равной нулю,  $S_0 = 0$  (тепловая теорема Нернста, 1906). Этот вопрос позднее был существенно разработан в работах Планка и многих других исследователей. Было показано, что оп-

ределение нулевой энтропии имеет фундаментальный характер, и ему стали придавать значение III закона термодинамики. Сегодня есть несколько формулировок этого закона. Вот одна из них:

**«По мере приближения температуры к 0 К энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе ( $T = 0$ ) принимает одну и ту же для всех систем постоянную величину, которую можно принять равной нулю»** [102].

Для нас этот закон важен, потому что *стекло не является равновесной системой*, поскольку его структура *заморожена* и соответствует структуре жидкости при температуре стеклования. Стеклование – не равновесный переход, а переход, в котором нарушаются условия обратимости процесса. Поэтому при условиях действия III закона ( $T \rightarrow 0$ ) энтропия стекла *стремится не к нулю, а к конечному положительному значению*. Это соответствует тому, что в структуре стекла (при его определенной энергии) существует суперпозиция *различающихся* структурных состояний, и состояние стекла не является внутренне равновесным.

Однако не всякая система, сохраняющая структуру, соответствующую высокой температуре, является неравновесной в упомянутом смысле. Метастабильное состояние кристалла, избежавшего превращения в стабильное состояние, должно иметь нулевую энтропию, равную нулю. Метастабильное состояние, в отличие от стеклообразного состояния, *внутренне равновесно*, и его энтропия должна следовать III закону. Действительно, энтропия метастабильного белого олова, которое ниже 13.2°C должно было бы превратиться в серое, устойчивое при низких температурах, при  $T \rightarrow 0$  также стремится к нулю. Дело в том, что структура и серого, и белого олова при  $T \rightarrow 0$  является *единственной*, другие структуры здесь не присутствуют.

В термодинамике рассматривают также одно из *следствий* II начала, а именно *принцип недостижимости абсолютного нуля* («абсолютный нуль недостижим») как эквивалент III закона. По-видимому, это верное определение, но его обсуждение выходит за рамки нашего курса. Заметим только, что этот принцип предложил Саймон [27], который много сделал для термодинамики стеклообразного состояния (см. главу 3).

#### **6.8.6. Статистический смысл отличной от нуля энтропии при абсолютном нуле**

Раздел теоретической физики, занимающийся моделированием термодинамических функций веществ на основе статистической физики, называется статистической термодинамикой.

Статистическая природа второго закона была показана Больцманом (1896). Она основывается на понятии *термодинамической вероятности*. Термодинамическая вероятность  $W$  отличается от математической [50]. Термодинамическая вероятность не может быть меньше единицы и определяется следующим образом. Если система образована частицами, общее число которых есть  $N$ , то общее число перестановок в системе равно  $N!$ . Однако сами частицы

могут подразделяться по определенным признакам в группы. В каждую группу может входить некоторое число частиц  $N_i$ .

Внутри каждой группы также возможны перестановки, их число в каждой группе есть  $N_i!$ . Термодинамическая вероятность определена как

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}.$$

С другой стороны, энтропия системы  $S$  есть сумма энтропий составляющих её частей:  $S = \sum S_i$ . Поэтому единственный вид функциональной зависимости энтропии  $S$  от  $W$  должен иметь вид  $S = k \ln W$ . Отдельно доказывается, что  $k$  есть постоянная Больцмана  $k_B$ .

Существуют три теоретических подхода статистической физики. Классическая статистическая физика рассматривает состояния, для которых вид квантового состояния составляющих её частей несуществен. Два других варианта (статистика Бозе – Эйнштейна и статистика Ферми – Дирака) предполагают различия квантовых состояний. Первый вид статистики оперирует системами атомного (молекулярного) характера, вторая – электронами, для которых могут быть различающиеся спиновые состояния. Ландау и Лифшиц [104] рассмотрели вопрос о возможностях статистической физики в отношении III закона термодинамики. Классическая статистическая физика не в состоянии решить эту проблему, такова её аксиоматика. Только квантовые статистики (здесь – именно статистика Бозе – Эйнштейна) могут объяснить *отличную от нуля энтропию* при  $T \rightarrow 0$ . Но для этого совершенно необходимо, чтобы *все микрообласти* системы имели *различающуюся энергию*, а это возможно лишь при различной структуре этих микрообластей. Таким образом, если энтропия системы оказывается больше нуля, это значит, что при данной полной энергии системы различные её части имеют различающиеся *структуры*, существующие одновременно, но необязательно переходящие друг в друга за время наблюдения. Энтропия, равная нулю, соответствует полной одинаковости структуры различных областей системы и энергии, связанной с этими областями. Такое возможно только для абсолютно правильных кристаллов или для квантовой жидкости (сверхтекучий гелий II), где все частицы находятся в единственном квантовом состоянии.

## 6.9. Производные термодинамических потенциалов и фазовые переходы

### 6.9.1. Первые производные термодинамических потенциалов, их физический смысл

Из приведённых выше соотношений следует [55], что:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S & \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V & \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -p \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T & \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T. \end{aligned}$$

Эти производные могут рассматриваться как *независимые* определения параметров состояния: энтропии, объёма, температуры и давления. Соотношения являются основными для ряда расчётов, связанных с нахождением приращений свободной энергии в определенном интервале температур по теплоёмкости (см. выше), приращений объёма и др. Они не зависят ни от агрегатного состояния, ни от равновесности системы, важно лишь, чтобы измерения указанных производных производились в условиях обратимости.

### 6.9.2. Вторые производные термодинамических потенциалов (соотношения Максвелла), их физический смысл

Здесь без вывода приводятся уравнения для некоторых вторых производных, имеющих большое практическое значение.

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T};$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\kappa_T \cdot V,$$

где  $\kappa_T$  – изотермическая сжимаемость;

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha \cdot V,$$

где  $\alpha$  – коэффициент объёмного термического расширения. Последнее соотношение известно как одно из соотношений Максвелла. Вторые производные других термодинамических потенциалов пока для нас практического интереса не представляют.

В отличие от первых производных, вторые производные определяют реальные *свойства*, измеряемые в *независимых* экспериментах (их называют термодинамическими *коэффициентами*). Теплоёмкость измеряется в калориметрах различной конструкции, сжимаемость рассчитывается из упругих постоянных, находимых, к примеру, по измерениям скоростей звука и плотности, а коэффициент термического расширения находится дилатометрически. Естественно, что они чрезвычайно важны для материаловедения.

### 6.9.3. Фазовые переходы I и II рода

Фазовые переходы (ф.п.) **I рода** соответствуют *фазовым равновесиям*, при которых одна фаза переходит в другую при скачкообразном изменении и объёма и энтропии – первых производных свободной энергии, а также – тепло-содержания. Условие равновесия соответствует тому, что обе фазы при заданных параметрах равновесия (например, давлении и температуре) могут сосуществовать одновременно сколь угодно долго. Например, кристалл сосуществует с жидкостью при температуре плавления, но плотность кристалла другая, чем плотность жидкости. Свободные энергии сосуществующих фаз равны, однако кривые, определяющие ход свободных энергий, *пересекаются* в точке перехода.

Обе фазы имеют структуры, которые *не могут постепенно* переходить одна в другую. При ф.п. I рода непременно претерпевают скачкообразные изменения именно *первые* производные термодинамического потенциала.

Величины теплот ф.п. I рода обычно невелики. Например, для плавления кристобалита ( $\text{SiO}_2$ ) при 2000 К  $\Delta H_{\text{пл.}}$  всего  $\approx 9$  кДж/моль. Энергия разрыва химических связей в моле  $\text{SiO}_2$  составляет 1800 кДж/моль. Поэтому неправильно объяснять эффект плавления разрывом связей. Теплота идёт на *изменение конфигурации* в расположении атомов (изменяется структура), причем даже это изменение незначительно, так как сама энтропия плавления тоже невелика ( $\Delta S_{\text{пл.}} \approx 9000$  Дж/моль/2000 К  $\approx 4.5$  Дж/моль·К). Возможно, при плавлении и происходит разрыв связей, что определит скорость разрушения кристалла, но эти связи тут же восстанавливаются в новой структурной конфигурации.

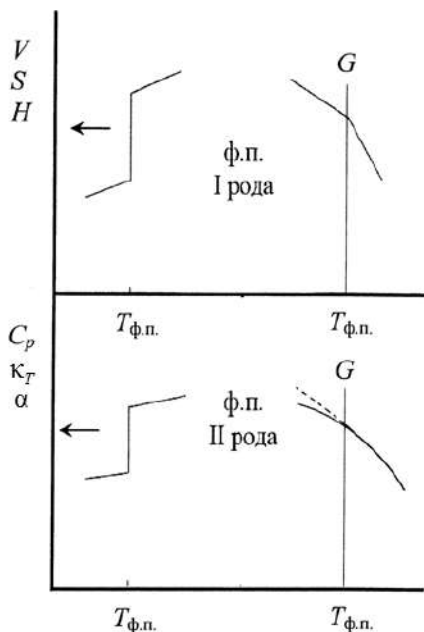


Рис. 6.1. *Наверху*: характер изменения объёма ( $V$ ), энтропии ( $S$ ), теплосодержания ( $H$ ) и свободной энергии Гиббса ( $G$ ) при фазовых переходах I рода.

*Внизу*: характер изменения теплоёмкости ( $C_p$ ), сжимаемости ( $\kappa_T$ ), коэффициента объёмного термического расширения ( $\alpha$ ), свободной энергии Гиббса ( $G$ ) при фазовых переходах II рода

Фазовые переходы **II рода** не могут рассматриваться как соответствующие *равновесию* между фазами, хотя свободные энергии фаз одинаковы. Одна фаза (обычно характеризующаяся более низкой симметрией структуры) при понижении температуры *постепенно* изменяет параметры, характеризующие эту симметрию, в некоторой точке эти параметры становятся соответствующими другой кристаллической структуре. Типы решёток должны соответствовать такой возможности. Области ниже точки фазового перехода и выше неё отличаются *разными* значениями свойств вещества, которым соответствуют разные величины термодинамических коэффициентов (теплоёмкости, сжимаемости и коэффициента термического расширения). Поэтому в точке фазовых переходов II рода непременно происходит *скачкообразное изменение вторых производных*

термодинамических потенциалов, а первые производные (объём, энтропия) изменяются непрерывно. В точке ф.п. II рода кривые свободных энергии обеих фаз *касаются* друг друга (их энтропии одинаковы).

При более низкой температуре устойчива только одна фаза. Термодинамическая теория таких переходов была сформулирована П. Эренфестом в 1933 г. [105]. Сказанное выше иллюстрируют кривые рисунка 6.1.

Стеклование напоминает ф.п. II рода. Однако это сходство чисто внешнее. При стекловании температура стеклования может быть в принципе любой, она зависит от соотношения скорости охлаждения стеклообразующего расплава и времени релаксации структуры (и от температурной зависимости времени релаксации структуры). В стекле замораживается та структура жидкости, которая в процессе охлаждения не успела измениться, вследствие чего тело приобрело признаки твёрдого состояния (например, упругость). При ф.п. II рода температура обратимого перехода фиксирована для данного давления и сами состояния являются абсолютно устойчивыми, каждое в своей области температуры и давления.

## ГЛАВА 7. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ КАК ОСНОВА СИСТЕМНОГО ПОДХОДА К КЛАССАМ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Выше, в связи с описанием кристаллизации стеклообразующих расплавов, мы упоминали термины «фаза», температура кристаллизации (плавления) и др., физический смысл которых не был достаточно пояснен. Эти термины относятся к фундаментальному разделу современных знаний о состоянии веществ, а именно к теории фазовых равновесий. Без его знания невозможно создание ни металлических сплавов, ни полимеров, ни разработка минерального сырья, ни получение нефтепродуктов, и т.д., то есть невозможно техническое обеспечение современной цивилизации. Теория фазовых равновесий рассматривается как в курсах теоретической физики, так и во всех без исключения курсах материаловедения. Для каждой области материаловедения значение фазовых равновесий специфично. Для нашего курса фазовые равновесия необходимы для того, чтобы понять специфику свойств и технологии стеклообразных и стеклокристаллических материалов.

### 7.1. Понятия «фазовые равновесия», «компонент», «диаграмма состояния» и др. Работы Гиббса и Розебома. Значение диаграмм состояния в современном материаловедении

Термин «фаза» был введен в п. 6.2. Это однородная часть гетерогенной системы, обладающая во всех точках одинаковым химическим составом и одинаковыми термодинамическими свойствами и отделенная от других фаз поверхностью раздела. Для теории фазовых равновесий необходимо ввести и другие определения.

**Фазовое равновесие** – явление бесконечно долгого сосуществования нескольких (2 и более) фаз при постоянстве выбранных параметров состояния.

**Диаграмма состояния** – графическое изображение зависимости между параметрами состояния физико-химической системы ( $p$ ,  $T$ ,  $V$  и составом) и областями существования определенных фаз.

**Линия фазовых равновесий** – геометрическое место точек, определяющих условия равновесия (обычно при постоянном давлении это линии «температура – состав»).

**Компоненты** – вещества, наименьшее число которых достаточно для выражения состава всех фаз системы.

Диаграммы состояний (фазовые диаграммы или диаграммы равновесий) наглядно показывают, при какой температуре (давлении и пр.) какие фазы существуют в системе и как меняется состав, номенклатура и количество фаз при изменении и температуры (давления и пр.). Поскольку свойства каждого материала определены его структурой, знание диаграмм состояния обязательно как при разработке новых материалов с нужными свойствами, так и при переработке (использовании) имеющихся материалов для разных целей.

В основе термодинамической теории фазовых равновесий лежат классические работы великого американского физика и математика Дж. В. Гиббса (1839–1903) [106]. Голландский физикохимик Г. Розебом в конце XIX в. «перевёл» математическую форму работ Гиббса на язык геометрических образов диаграмм состояния и дал их систематику.

## 7.2. Понятие химического потенциала. Условия равновесия фаз.

### Правило фаз Гиббса

Химический потенциал компонента  $i$  в фазах I, II и т.д. определён соотношениями

$$\mu_i^I = \left( \frac{\partial G^I}{\partial c_i} \right)_{T,p,c_j}; \mu_i^{II} = \left( \frac{\partial G^{II}}{\partial c_i} \right)_{T,p,c_j} \text{ и т.д.,}$$

где  $c_i$  – концентрация компонента  $i$ , а  $c_j$  – концентрации остальных компонентов. Предполагается, что система большая, и малое изменение концентрации одного из компонентов не меняет концентрации остальных ( $c_j$ ) компонентов<sup>33</sup>. Химические потенциалы были введены Гиббсом только в связи с необходимостью описания фазовых равновесий в системах, содержащих более одного компонента.

Условие равновесия фаз соответствует равенству химических потенциалов *каждого* компонента во *всех* сосуществующих фазах. С физической точки зрения это эквивалентно условию отсутствия работы по перемещению компонента из одной фазы в другую, так как свободная энергия Гиббса характеризует работу, совершаемую в процессе. Если химические потенциалы не равны, компонент будет переходить из одной фазы в другую, пока в результате изменения состава фаз их химические потенциалы не станут равными. Условию равенства химических потенциалов всех компонентов во всех сосуществующих фазах соответствует условие *минимума свободной энергии* всей системы, состоящей из рассматриваемых фаз.

Связь химического потенциала в каждой фазе с её составом выражается уравнением

$$\mu_i = \mu_0 + RT \cdot \ln c_i,$$

где  $\mu_0$  – постоянная. Это соотношение появилось у Гиббса в его самой последней работе по обоснованию термодинамики в рамках статистической физики. При взаимодействии компонента с другими компонентами в данной фазе нарушаются условия идеальности, и концентрации  $c_i$  заменяются на активности  $a_i$ . Последние связаны с концентрациями через коэффициенты активности  $\gamma_i$ :  $a_i = \gamma_i \cdot c_i$ . Пример тому – снижение активности молекул или ионов в растворе за счёт их гидратации, тогда  $\gamma_i < 1$ .

<sup>33</sup> Концентрация компонента  $i$  может быть малой, но изменяться, оставаясь малой, в несколько раз (например, от 0.003 до 0.03). При этом концентрации компонентов  $j$  изменится всего лишь от 0.997 до 0.97, то есть незначительно, практически оставаясь постоянной, близкой к 1.



Теория химических потенциалов важна не только для темы этого раздела, она незаменима для процессов ионного обмена при получении стекол с градиентом показателя преломления.

Правило фаз Гиббса является следствием условия равенства химических потенциалов и выражает математические требования этого равновесия:

**«Число фаз ( $\Phi$ ) плюс число степеней ( $c$ ) свободы равно числу компонентов ( $k$ ) плюс 2»**

или

$$\Phi + c = k + 2.$$

**«Число степеней свободы»** – это число, указывающее, скольким параметрам, характеризующим состояние равновесной системы, можно давать произвольные значения без того, чтобы число фаз в системе изменилось (т.е. чтобы число фаз оставалось постоянным).

Правило фаз является теоретическим результатом, всегда справедливым для любой системы, удовлетворяющей оговоренным условиям её существования.

### 7.3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

На рисунке 7.1 поля I–III соответствуют областям существования жидкости, пара и кристалла, соответственно. Линия ОС соответствует равновесию между жидкостью и кристаллом. Здесь очевидно, что с ростом давления температура плавления увеличивается. Линия ОА соответствует равновесному давлению пара над жидкостью как функции температуры. По этой линии располагаются температуры кипения при соответствующих давлениях. Крайняя точка справа, должна соответствовать критической точке, при больших давлениях и температурах существует только пар. Линия ОВ соответствует равновесному давлению пара над твёрдой кристаллической фазой (процесс сублимации кристалла) без плавления. Продолжение линии АО влево (линия А'О) соответствует неравновесным давлениям пара. Такие состояния оказываются неустойчивыми и происходит конденсация пара на кристалле, вследствие чего давление в системе понижается и система приходит в равновесие.

Очевидно, что области I–III – это области *устойчивого* существования соответственно жидкости, пара и кристалла. Точка О называется *тройной точкой*, в ней возможно одновременное сосуществование в равновесии всех *трёх* фаз. Для воды ей соответствует  $p = 4.58$  мм Hg,  $T = 0.0076^\circ\text{C}$ . Этой точке, как следует из применения правила фаз Гиббса, соответствует число термодинамических степеней свободы, равное нулю (инвариантное равновесие). Невозможно изменить ни один из приведённых параметров состояния без того, чтобы не уменьшить число фаз, находящихся в равновесии. При  $0^\circ\text{C}$  в равновесии могут сосуществовать только две фазы – жидкость и лёд, давление пара здесь неравновесно.

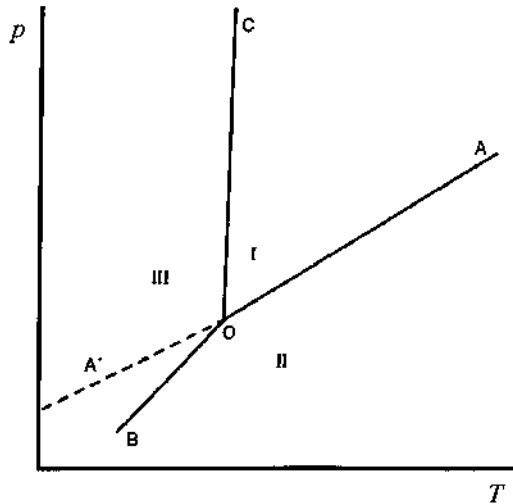


Рис. 7.1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы. Пояснения в тексте

Зависимость температуры фазового перехода I рода от давления определена уравнением Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{dT_{\text{ф.п.}}}{dp} = \frac{T_{\text{ф.п.}} \Delta V_{\text{ф.п.}}}{\Delta H_{\text{ф.п.}}} = \frac{\Delta V_{\text{ф.п.}}}{\Delta S_{\text{ф.п.}}}.$$

Поскольку всегда  $\Delta S_{\text{ф.п.}} > 0$ ,  $T_{\text{ф.п.}}$  будет повышаться или понижаться в зависимости от того, положительно или отрицательно изменение объёма  $\Delta V_{\text{ф.п.}}$ . Подавляющее большинство веществ плавится с расширением, поэтому с повышением давления  $T_{\text{пл.}}$  возрастает. Однако некоторые вещества (например, вода, кремнезём) плавятся с уменьшением объёма. Эффект давления здесь обратный. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона было теоретически обосновано Гиббсом в рамках термодинамического описания фазовых равновесий.

Диаграммы состояния однокомпонентных систем исключительно важны в оптическом материаловедении как для кристаллических веществ (они определяют условия роста монокристаллов), так и для некоторых стеклообразных (технология получения кварцевого стекла, уменьшение кристаллизационной способности опытных и промышленных стекол и др.).

#### 7.4. Эвтектики (двухкомпонентные системы). Линии ликвидуса и солидуса. Значение эвтектик в материаловедении

Диаграмма состояния эвтектического типа приведена на рисунке 7.2. В качестве новой термодинамической переменной появился *состав* системы. Поскольку система двухкомпонентная, её состав выражается положением точки на отрезке, его длина равна суммарному содержанию компонентов.

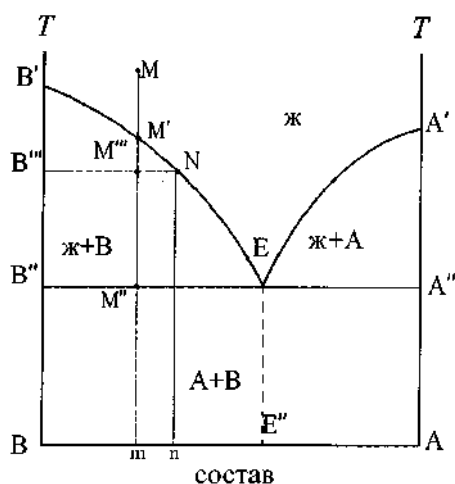


Рис. 7.2. Диаграмма состояния эвтектического типа двойной системы. Пояснения в тексте

$B'$  и  $A'$  – это температуры плавления компонентов  $B$  и  $A$ .

Жидкость в точке  $M$  состава  $m$  при охлаждении не меняет состава и достигает точки  $M'$  на кривой  $B'E$ , ей по-прежнему соответствует состав  $m$ . Линия  $B'E$  называется *линией ликвидуса (ликвидусом)*, потому что выше неё существует только жидкость<sup>34</sup>, а ниже нее – смесь жидкости и кристаллической фазы. Линия *ликвидуса* соответствует *геометрическому месту точек* равновесия между жидкой фазой и кристаллами фазы  $B$ .

При дальнейшем понижении температуры жидкость могла бы попасть при составе  $m$  в точку  $M''$ . Однако состав  $M''$  не может существовать как однородная жидкость. При температуре  $B''$  она сразу распадается на жидкость состава  $n$  (соответствующую точке  $N$  на линии ликвидуса), выбрасывая порцию кристаллов  $B$  (на графике показано сосуществование  $ж+В$ ).

По ходу дальнейшего понижения температуры жидкость выбрасывает из своего состава кристаллы  $B$ , поэтому её состав обогащается компонентом  $A$ . Состав жидкости в результате смещается вправо, температура равновесия «жидкость – кристалл» снижается. Наконец достигается точка  $E$ , которой соответствует температура  $B''$  и состав  $E''$ .

Совершенно аналогичное происходит, если мы возьмем состав жидкости, обогащенной компонентом  $A$ . Здесь линия ликвидуса, соответствующая равновесию меняющейся по составу жидкости с фазой  $A$ , соответствует линии  $A'E$  (на графике ниже неё показано сосуществование  $ж+А$ ).

В конце концов в любом случае после выделения избыточных количеств кристаллов  $B$  или  $A$ , какой бы состав двухкомпонентной жидкости мы ни взяли, состав жидкости придёт к точке  $E$  (состав  $E''$ ). Она называется *эвтектической (или эвтектикой)*. В этой точке кристаллизуются обе кристаллические фа-

<sup>34</sup> Такая терминология используется для всех видов диаграмм состояния.

зы *одновременно*. Ниже этой точки в системе существуют только кристаллические фазы, жидкость исчезла полностью.

При изучении кристаллизации рассматривают непосредственно получаемые в эксперименте кривые «температура – время». На них проявляется как начало выделения фазы, так и её окончание. Например, для начала кристаллизации состава  $m$  на рисунке 7.2 регистрируется *появление* кристаллической фазы в точке  $M'$  (точка  $T_{M'}$  на рис. 7.3). Затем наблюдают *непрерывное уменьшение* температуры при изменении состава жидкой фазы в процессе выделения кристаллической фазы В по линии  $M'NE$  рисунка 7.2 (на рис. 7.3 это также линия  $M'NE$ ). На кривой охлаждения рисунка 7.3 в процессе выделения «избыточной» кристаллической фазы можно чётко отметить *продолжительность кристаллизации эвтектики*  $t_{EE}$  (параллельный оси абсцисс участок  $EE$ ).

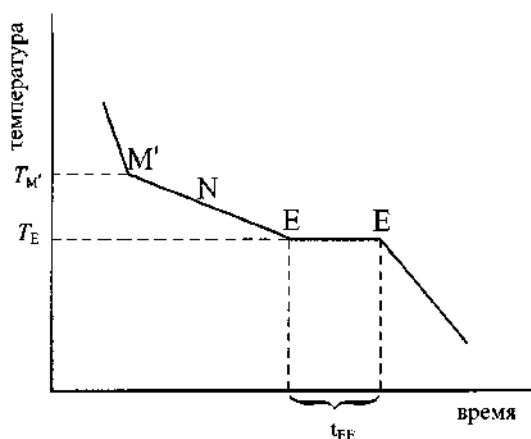


Рис. 7.3. Изменение температуры при кристаллизации системы эвтектического типа.

Пояснения в тексте

Естественно, что чем ближе состав исходной жидкости к составу эвтектики, тем более продолжительной является линия, соответствующая постоянству температуры кристаллизации эвтектики. После завершения кристаллизации эвтектики температура снижается, поскольку все фазовые переходы, связанные с кристаллизацией жидкости, завершены, теперь могут наблюдаться только превращения, связанные с фазовыми переходами в кристаллическом состоянии. Продолжительность кристаллизации эвтектики  $t_{EE}$ , отложенная как функция состава, образует так называемый треугольник Таммана, вершина которого позволяет найти состав эвтектики (рис. 7.4).

Линия  $B''A''$  называется *линией солидуса (солидусом)*, ниже неё в системе существуют только твёрдые, кристаллические фазы.

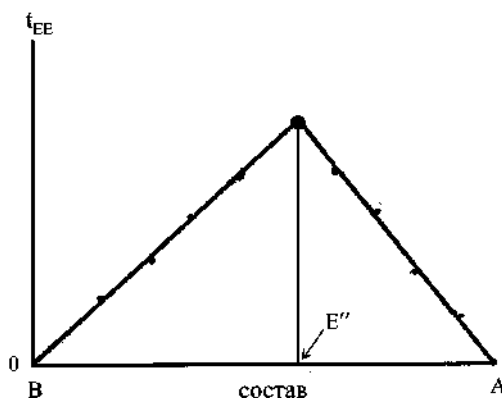


Рис. 7.4. Треугольник Таммана

В областях, обозначенных как «ж+В», «ж+А» и «В+А», могут сосуществовать только жидкость и соответствующие кристаллы В или А или только две кристаллические фазы.

Ниже линии солидуса могут находиться линии, соответствующие полиморфным превращениям кристаллических фаз.

Микроструктура эвтектических систем, наблюдаемая в микроскоп, всегда фазово неоднородна.

Эвтектические системы очень распространены среди всех видов соединений – солей, органических веществ, оксидов – и среди металлов (сплавов). В солевых системах с водой часто образуются эвтектики «со стороны воды», чем объясняется использование поваренной соли для очистки асфальта ото льда ( $T_{пл}$  эвтектики, образованной  $H_2O$  и соединением  $NaCl \cdot 2H_2O$ , составляет  $-20^\circ C$ ). Металлические сплавы эвтектического типа обладают особым сочетанием механических свойств (это было важно, например, для производства литер для типографий, когда текст печатался как оттиск на бумаге).

Для материаловедения стёкол эвтектики важны своей пониженной кристаллизационной способностью. Известно, что при изменении состава вязкость меняется по плавным кривым (если температура постоянна). Появление эвтектики резко увеличивает возможность стеклования, поскольку выделение кристаллов затрудняется очень большими величинами вязкости при низких температурах ликвидуса (низких  $T_{вгк}$ ).

## 7.5. Твёрдые растворы (двухкомпонентные системы).

### Значение твёрдых растворов в материаловедении

Твёрдые растворы – системы, в которых в пределах одной кристаллической структуры состав может изменяться в широких пределах, без образования второй кристаллической фазы. Для образования твёрдых растворов необходима близость структуры веществ – совпадение типов элементарных ячеек Браве компонентов, различие в размерах атомов, молекул или ионов, не превышающее, как правило, 10%. Этот случай соответствует твёрдым растворам *замеще-*

ния (металлические и другие системы), когда атомы или молекулы замещают атомы или молекулы в исходной кристаллической решётке. Если вводимые атомы внедряются в пустоты исходной решётки (это может иметь место в металлических системах), то такие твёрдые растворы называются растворами *внедрения*. Различные виды диаграмм состояния систем с твёрдыми растворами приведены на рисунке 7.5.

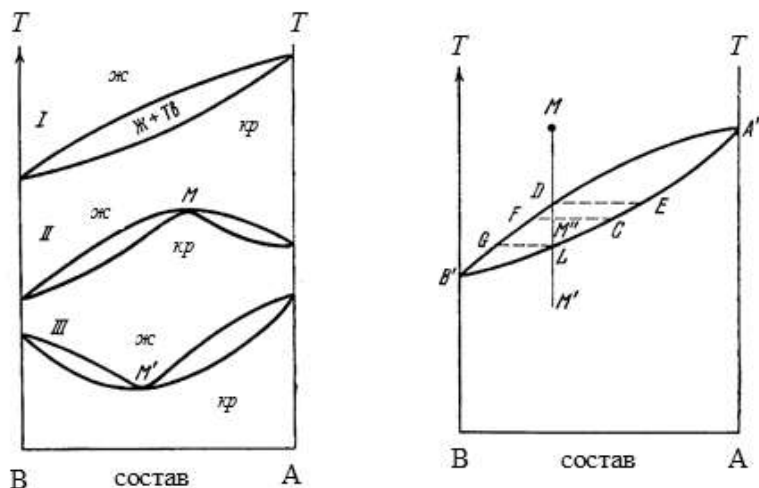


Рис. 7.5. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем, образующих непрерывный ряд твёрдых растворов. Пояснения в тексте

Слева на рисунке показаны три типа твёрдых растворов. Тип *I* характерен тем, что равновесие между жидкостью (жс) и кристаллической фазой (кр) меняется непрерывно и плавно. Типы *II* и *III* характерны точками соприкосновения линии ликвидуса и солидуса (*M* и *M'* соответственно). В этих точках состав жидкости совпадает составом кристалла, но состав точки соприкосновения меняется в зависимости от давления<sup>35</sup>.

На рисунке 7.5 справа рассмотрен подробно процесс выделения фаз при образовании твёрдых растворов типа *I*. Со стороны жидкости имеем линию ликвидуса (*B'GFDA'*), со стороны кристаллической фазы – линию солидуса (*B'LCDA'*). Пусть жидкость из точки *M* охлаждается до точки *D*. При этой температуре становится возможным её сосуществование с твёрдой фазой, которой отвечает точка *E*. Точка *E* по составу отличается от состава исходной жидкости. Однако это однородная кристаллическая фаза, имеющая структуру, присущую компоненту *A* (или *B*), но в которой часть атомов *A* заменена атомами *B*. При дальнейшем понижении температуры состав жидкости меняется в направлении *D*→*G*. Это обеспечивается переходом атомов *B* из жидкости в твёрдую фазу. Состав кристаллической фазы меняется за счёт достаточно *быстрой диффузии*

<sup>35</sup> Аналогичные кривые существуют для температур кипения, когда состав жидкости совпадает с составом пара (азеотропные составы).

в твёрдом состоянии от точки  $E$  к точке  $L$ . Наконец, состав кристаллической фазы оказывается совпадающим с составом исходной жидкости (вертикаль  $MM'$ ). При дальнейшем понижении температуры твёрдый раствор только остывает.

Микроструктура твёрдых растворов всегда фазово однородна. Правило, известное как правило Вегарда, состоит в том, что параметр элементарной ячейки твёрдых растворов при изменении состава изменяется *линейно* или почти линейно.

Твёрдые растворы важны как для материаловедения кристаллических веществ, так и для стёкол. В полупроводниковом материаловедении на использовании твёрдых растворов основана возможность постепенного изменения ширины запрещенной зоны и других характеристик (например, сплавы Ge–Si, твёрдые растворы полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$  и т.д.). В оптическом материаловедении на образовании твёрдых растворов основаны составы элементов, генерирующих лазерное излучение, когда в матрицу оптически однородного кристалла (например, корунда  $Al_2O_3$ ) вводится активатор,  $Cr_2O_3$ . Образование твёрдых растворов в кристаллическом состоянии является гарантией того, что в *стёклах* в этой системе не возникнут неоднородности, связанные с фазовым разделением.

В ювелирном деле с древнейших времен использовались твёрдые растворы Au–Cu, имитирующие золото.

## 7.6. Ограниченные твёрдые растворы

Этот вид диаграмм состояния представляет комбинацию твёрдых растворов и эвтектического типа кристаллизации (рис. 7.6). Оба компонента ( $A$  и  $B$ ) при небольших добавках другого начинают свои ряды твёрдых растворов ( $\alpha$  и  $\beta$ ).

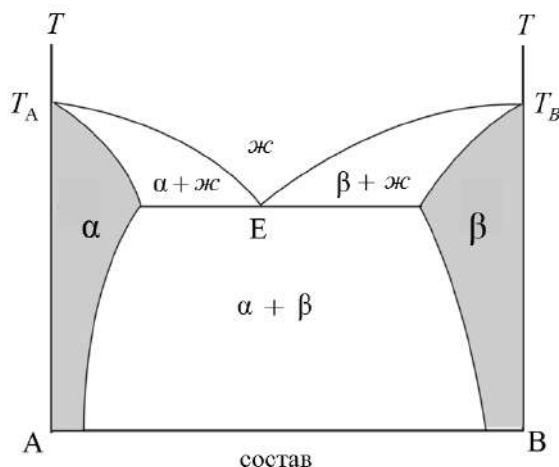


Рис. 7.6. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой образуется ограниченный ряд твёрдых растворов. Пояснения в тексте

Однако при концентрации, превышающей некоторую максимальную (для каждого из них), прогрессирующие искажения в кристаллической структуре приводят к распаду каждого твёрдого раствора. Сосуществовать могут только смеси предельных твёрдых растворов ( $\alpha$  и  $\beta$ ). Происходит кристаллизация *эвтектики* (Е), образованной этими *предельными* по концентрации, насыщенными *твёрдыми растворами*. Дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению растворимости каждого компонента в чужом твёрдом растворе.

Такой вид диаграмм также очень распространен, потому что на самом деле каждая структура в принципе может воспринять искажающие её атомы или ионы, но в ограниченном количестве. Велика ли окажется эта предельная концентрация, зависит от конкретного случая.

### 7.7. Упорядоченные твёрдые растворы

В твёрдом растворе распределение атомов в узлах кристаллической решётки статистически беспорядочно. Однако во многих случаях *при понижении температуры* происходит возникновение упорядоченной структуры и атомы каждого вида распределяются в совершенно определенных узлах и это распределение имеет свою периодичность. Такой случай называется упорядочением твёрдых растворов (рис. 7.7). К этому типу диаграмм относятся некоторые системы «металл – металл»; пример – система Cu–Au, в которой образуются упорядоченные фазы CuAu и Cu<sub>3</sub>Au. Переход из неупорядоченного состояния в упорядоченное происходит по механизму фазового перехода II рода, теория этих переходов была разработана Л.Д.Ландау [104]. Описание упорядочения в кристаллическом состоянии [107] лишь отчасти напоминает описание упорядочения в жидкости при понижении температуры, эти явления – разные [25].

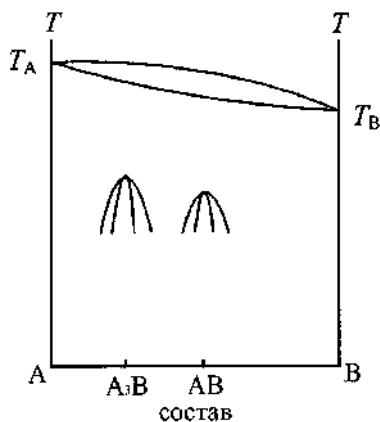


Рис. 7.7. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с твёрдыми растворами, которые при понижении температуры претерпевают упорядочение. Пояснения в тексте



## 7.8. Полная несмешиваемость в жидком и твёрдом состояниях

Этот случай нам известен из попыток смешения в системах типа «масло – вода». Оба вещества не смешиваются ни в жидком, ни в твёрдом состояниях, их кристаллизация происходит независимо друг от друга.

## 7.9. Системы с расслаиванием в жидком состоянии («жидкость – жидкость»). Стабильное и метастабильное расслаивание

Эти системы интересны тем, что при высоких температурах жидкие смеси однородны, но с понижением температуры однородная жидкость распадается на два состава. Обычно они отличаются по плотности и образуют слои (отсюда термин «расслаивание»). Известным из школьного курса примером расслаивающихся жидкостей служит система «фенол – вода».

На рисунке 7.8 показано, что ниже так называемой *критической температуры расслаивания*  $T_{кр.}$  однородная жидкость распадается на две жидкости ( $ж_1$  и  $ж_2$ ), которым отвечают составы *а* и *б*. Эти составы с понижением температуры будут меняться, раздвигаясь, вычерчивая «купол расслаивания»<sup>36</sup>. Линия, соединяющая составы сосуществующих жидких фаз, называется «*конодой*» (здесь это линия *аб*).

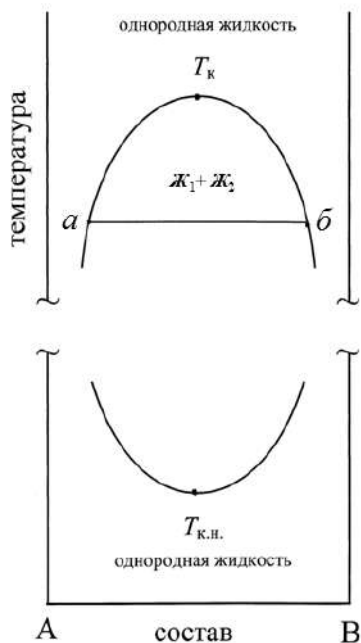


Рис. 7.8. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с расслаиванием в жидком состоянии. Пояснения в тексте

<sup>36</sup> В русскоязычной литературе по стеклу используется равнозначный термин «ликвация» и говорят о «куполе ликвации».

Строгое теоретическое рассмотрение (см., например, [108]) детализирует изложенное выше явление расслаивания. Оказывается, что в критической точке  $T_k$  соприкасаются две кривые, очерчивающие области составов и температур, отличающихся по термодинамической устойчивости (рис. 7.9). Верхняя кривая, называемая *бинодалью* ( $AT_kB$ ), совпадает с кривой «купола расслаивания» на рисунке 7.8. Она определяет принципиальную неустойчивость однофазной системы внутри купола. Однофазная жидкость может перейти в двухфазное состояние по механизму зарождения и роста объёма фаз. Нижняя кривая, называемая *спинодалью* ( $aT_kb$ ), определяет пределы области, в пределах которой однофазное состояние в принципе не может существовать, это область *лабильных* состояний. Область, располагающаяся между бинодалью и спинодалью, соответствует состояниям, которые могут существовать некоторое время, но переходят в двухфазное состояние по механизму нуклеации и роста в результате развития флуктуаций в неустойчивой системе (это метастабильные состояния). Более подробно здесь этот вопрос мы не рассматриваем.

С понижением температуры меняются характеристики межмолекулярного взаимодействия, и жидкость снова может становиться однородной (нижняя часть рис. 7.8, нижняя критическая температура  $T_{к.н.}$ ).

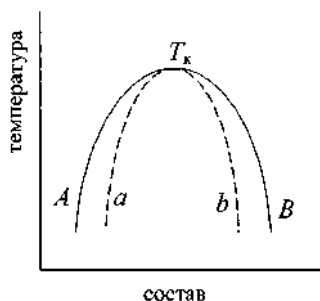


Рис. 7.9. Расположение бинодали и спинодали при разделении жидкости на две фазы

Расслаивающиеся системы очень широко распространены в материаловедении стекла. Если критическая температура находится *выше* линии ликвидуса, стеклующаяся жидкость изначально двухфазна. Такие составы образуют *молочные* стёкла.

Если  $T_{кр.}$  находится *ниже* температуры ликвидуса, то такой случай называется *метастабильным фазовым разделением* «жидкость – жидкость» или метастабильной ликвацией. Этот случай чрезвычайно важен, поскольку составы очень многих практически важных стёкол находятся либо в области, близкой к области метастабильной ликвации, либо попадают в неё. Явление ликвации используется в современных специальных технологиях (получение «кварц-идов»). Возможность ликвационных процессов чрезвычайно важно учитывать при отжиге стёкол.

### 7.10. Системы с образованием химического соединения (двухкомпонентные системы, конгруэнтное плавление)

Диаграмма такого типа представлена на рисунке 7.10. Состав  $S$  отвечает составу некоторого соединения, имеющего определенную *стехиометрию* (целочисленное соотношение компонентов  $A$  и  $B$ , например 1:2; 1:1; 2:1).

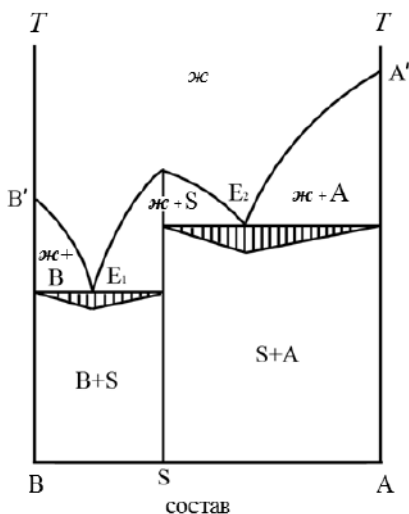


Рис. 7.10. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием конгруэнтно плавящегося соединения. Пояснения в тексте

Состав жидкости, отвечающей этому соединению при его плавлении, точно соответствует составу кристаллизующейся фазы – условие *конгруэнтности*. Левее и правее соединения система разбивается на две простые эвтектические, в которых кристаллизуются справа  $B$  и  $S$ , слева  $S$  и  $A$ . Степень остроты (закругленности) максимума ликвидуса в области соединения определяется его большей или меньшей склонностью к диссоциации (разложению) в жидком состоянии при повышении температуры. Но даже в этом случае брутто-состав жидкости соответствует составу соединения. На рисунке заштрихованы перевернутые треугольники Таммана, соответствующие кристаллизации эвтектик  $E_1$  и  $E_2$ .

### 7.11. Системы с образованием химического соединения (двухкомпонентные системы, инконгруэнтное плавление)

Диаграмма такого типа приведена на рисунке 7.11. Соединение  $AB_2$  при нагревании разлагается без плавления на жидкость, обогащенную компонентом  $A$  (состав точки  $p_1$ ), и твердую фазу  $B$ .

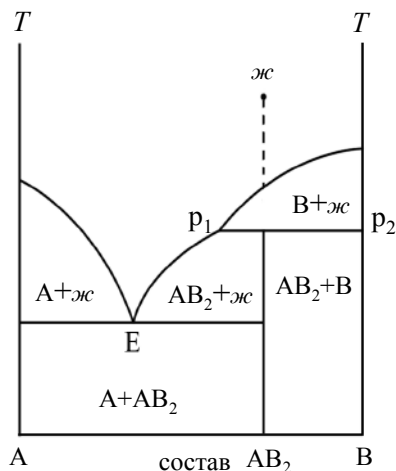


Рис. 7.11. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения. Пояснения в тексте

При охлаждении жидкости такого же стехиометрического состава (от точки *жс*) при достижении линии ликвидуса начинают выделяться кристаллы компонента В. По мере понижения температуры состав жидкости смещается по линии ликвидуса до точки излома  $r_1$  (как при первых стадиях эвтектической кристаллизации). При этой температуре, которая называется температурой *перитектики*, происходит *перитектическая* реакция между жидкостью и уже выделившимися кристаллами В, то есть идёт взаимодействие между составами  $r_1$  расплава и  $r_2$  (последний соответствует кристаллической фазе В). В результате этого взаимодействия образуются твёрдые кристаллы соединения  $AB_2$ . С правой стороны от этого состава ниже температуры перитектики кристаллизуются эвтектические смеси В и  $AB_2$ , слева – смеси  $AB_2$  и А.

## 7.12. Трёхкомпонентные системы (принципы изображения, концентрационный треугольник Гиббса)

Для изображения составов трёхкомпонентных систем используется равносторонний треугольник, рассеченный сеткой линий, параллельных каждой из трёх сторон (треугольник Гиббса). На рисунке 7.12 составы компонентов А, В, С соответствуют вершинам треугольника. Каждая сторона треугольника – это составы двухкомпонентных систем А–В, В–С, А–С.

Линии, идущие по *биссектрисам* треугольника, соответствуют составам с *равным соотношением* компонентов А и В, В и С, А и С.

Все составы, идущие по линии, *параллельной* противоположной к вершине *стороне*, содержат *постоянную концентрацию* того компонента, который стоит в вершине. Математическая причина этого в том, что для каждой точки в плоскости равностороннего треугольника сумма расстояний от этой точки до сторон треугольника – величина постоянная.

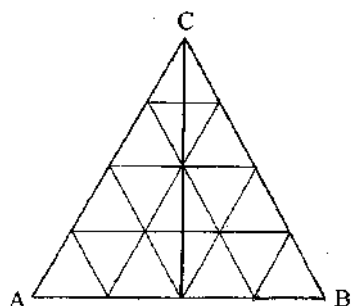


Рис. 7.12. Концентрационный треугольник Гиббса

Например, на рисунке линии проведены так, что шаг в изменении состава равен 25%. Спускаясь от вершины С вниз, мы получаем первое пересечение с сеткой при составе, содержащем 75% С, 12.5% В и 12.5% А. Следующее пересечение соответствует составу с 50% С, 25% В и 25% А и т.д. Обычно такие треугольники имеют более подробную сетку (через 5 или 1%).

Естественно, что для трёхкомпонентных систем откладывать величину свойства (например, температуру фазового равновесия) на плоскости уже невозможно. На рисунке 7.13 показан случай трёхкомпонентной эвтектики (из книги [109]). В трехмерном пространстве получается поверхность, напоминающая географический рельеф. В левой части рисунка показан пространственный вид диаграммы состояния. В правой части даны проекции линий эвтектической кристаллизации на плоскость треугольника. Это ложбины (или стоки) в пространственной картине. Они начинаются от составов двойных эвтектик  $e_1$ ,  $e_2$ ,  $e_3$  и сходятся в точку кристаллизации тройной эвтектики Е.

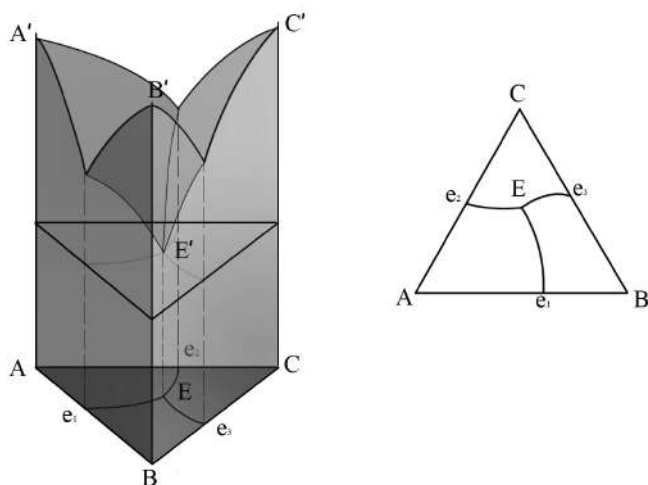


Рис. 7.13. Пространственная диаграмма состояния тройной системы с простой эвтектикой (см. текст)

Для представления о характере поверхности строят проекции линий изотермических сечений поверхностей на площадь концентрационного треугольника. На рисунке 7.14 показаны такие проекции для поверхностей ликвидуса системы Zn–Sn–Cd по литературным данным из книги [109]. Они соответствуют секущим плоскостям с шагом температуры, равным 20°.

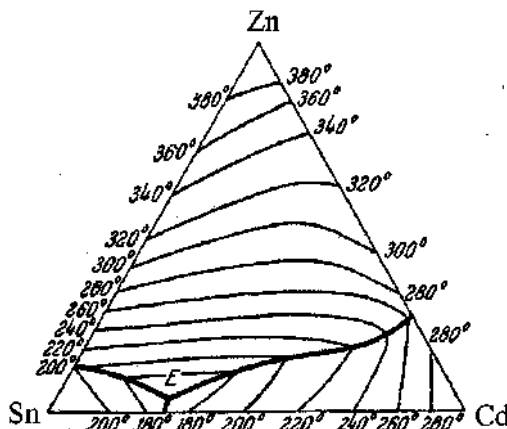


Рис. 7.14. Проекция на плоскость концентрационного треугольника линий пересечения поверхности ликвидуса с плоскостями, соответствующими постоянным температурам в °С (система Zn–Sn–Cd). *E* – тройная эвтектика

В практике материаловедения мы столкнемся не только с диаграммами состояния, представляемыми таким образом, но и с диаграммами *состав–свойство* тройных систем. Например, при определении *областей стеклообразования* (областей составов, которые при охлаждении их расплавов образуют стёкла) строят *концентрационные треугольники* и очерчивают области этих составов. С использованием такого же приема изображают поверхности температур стеклования и т.п. По внешнему виду такие графики также напоминают географическую карту, на которой горы представлены линиями изовысот.

Состав *четырёхкомпонентной* системы выражается координатами точки в объёме тетраэдра. Свойства такой системы изображаются так же, как свойства тройной системы, но в основании диаграммы находятся выбранные *сечения* тетраэдра концентраций.

### 7.13. Комбинации элементов диаграмм состояния.

#### Физико-химический анализ. Роль диаграмм состояния в исследовании стеклообразных систем

Мы рассмотрели лишь некоторые из простейших диаграмм состояния. Эти и другие диаграммы могут комбинироваться друг с другом, как, например, мы видели, это происходит при образовании ограниченных твёрдых растворов. Все эти случаи встречаются в бесконечном множестве металлических, солевых, силикатных, органических и других систем. Диаграммы кипения также исклю-

чительно важны для практики, особенно для процессов нефтехимического производства. В ряде случаев комбинации разных элементов диаграмм состояния весьма своеобразны, как это имеет место, например, для сплавов типа латуни, сталей и т.п.

Свойства продуктов затвердевания сложных систем определены их фазовым составом и видом диаграммы состояния. Физико-химический анализ – раздел физической химии – занимается связью между видом диаграммы состояния и характером изменения *свойств* материала. Физико-химический анализ возник в начале XX в. и успешно развивался в России благодаря работам академика Н. С. Курнакова и его научной школы. Физико-химический анализ оксидных и других стеклообразующих систем получил развитие в России начиная с 30-х гг. XX в. (академик И. В. Гребенщиков и его школы в ГОИ им. С. И. Вавилова и в ИХС им. И. В. Гребенщикова РАН).

## ГЛАВА 8. ТЕРМОДИНАМИКА СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

### 8.1. Термодинамические переменные, используемые при математическом описании стеклования

В термодинамике *устойчивое* состояние обычной химической системы характеризуется критериями устойчивости:

$$(dT/dS) > 0; (dp/dV) < 0; (d\mu_i/dm_i) > 0.$$

В дополнение к предыдущим обозначениям здесь  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента,  $dm_i$  – его масса. Это состояние может соответствовать как состоянию стабильного, так и метастабильного равновесия. Более того, если при изменении температуры и давления за время наблюдения структура вещества остаётся постоянной (она заморожена, как в стекле), то справедливы те же неравенства.

Смысл приведённых неравенств весьма прост. Энтропия при увеличении температуры может только возрастать, в противном случае наступило бы противоречие со II началом термодинамики, так как пришлось бы рассматривать отрицательное значение теплоёмкости. Объём тела при увеличении давления может только уменьшаться (если было не так, работа по расширению стала бы отрицательной). Химический потенциал компонента с ростом массы этого компонента в составе фазы может только увеличиваться.

*Лабильное, абсолютно неустойчивое состояние* соответствует общим критериям

$$(\Delta S)_{U,V,m_i} > 0, (\Delta U)_{S,V,m_i} < 0, \quad (8.1)$$

согласно которым *энтропия* системы при выходе из этого состояния всегда возрастает (при постоянстве внутренней энергии, объёма и масс  $i$ -го числа компонентов)<sup>37</sup>, а *внутренняя энергия* всегда убывает (при постоянстве энтропии, объёма и масс компонентов).

В отношении стеклообразного состояния это определение справедливо. Однако его справедливость может быть выявлена только при больших продолжительностях наблюдения. Физическое старение стекла при комнатной температуре, проявляющееся, например, в очень небольшом увеличении показателя преломления, становится наблюдаемым только за месяцы или годы. В классической термодинамике отсутствует фактор времени, а способ, благодаря которому возникает возможность неустойчивого состояния, не раскрывается. Неравновесная термодинамика вводит в описание фактор времени и восполняет этот недостаток.

Ради простоты рассмотрим случай гомогенной системы, то есть последний критерий условия устойчивости, связанный с изменением состава (химического потенциала), не рассматривается.

---

<sup>37</sup> Энтропия в равновесном состоянии достигает максимума. Внутренняя энергия остаётся постоянной, число частиц в системе не изменяется (см. главу 1).



Предлагаемое изложение материала по термодинамике стеклообразного состояния исходит из существующих подходов к явлению стеклования предшествующих авторов. В основу всех теорий такого рода ставится термодинамический метод Де Донде (см. [110]). Этот метод впервые был использован Л. И. Мандельштамом и М. А. Леонтовичем при описании возникновения неравновесных состояний при взаимодействии звуковой волны с жидкостью<sup>38</sup> (см. главу 3). Для соблюдения общности термодинамического рассмотрения этот раздел изложен здесь в терминах теории детерминантов. Этот же принцип анализа условий устойчивости систем использовался ещё Гиббсом; им уже давно пользуются для описания стеклования (см. библиографию, например [111]).

*1) Основные определения и допущения модели термодинамического плана*

*Параметры состояния.* Наряду с внешними, задаваемыми параметрами системы существует внутренний структурный параметр или несколько таких параметров. Пока мы ограничимся единственным структурным параметром. Обозначим его, как и выше, через  $\xi$ , значение  $\xi$  может изменяться от 0 до 1. Смысл этого параметра для структуры жидкости нами уже пояснялся.

*Стеклообразное состояние* соответствует частному случаю, когда  $\xi = \text{const}$ . Тогда при совокупности задаваемых переменных  $(T, p)$  точку стеклования для заданного  $\xi$  определим как  $(T_g, p_g)$ . Далее мы ограничимся только этими переменными. В окрестности некоторой точки существует равновесное состояние ( $\xi$  равновесно). Может существовать и неравновесное состояние ( $\xi = \text{const}$ ). Под понятием «окрестности» точки понимаем малые изменения температуры  $\delta T = T - T_r$ ,  $\delta p = p - p_r$ ,  $\delta \xi = \xi - \xi_r$ , где индекс  $r$  реперной точки в частном случае совпадает с индексом  $g$ . Под термином «**неравновесное состояние**» понимается состояние, имеющее **более высокий термодинамический потенциал**, чем равновесное состояние. Нас пока не интересует дальнейшая судьба этого неравновесного состояния (сохраняется ли оно или постепенно исчезает). Важно найти условия, при которых оно возникает.

*Возможность полного описания рассматриваемых состояний.* Оба состояния в рамках продолжительности наблюдения  $t$  (и описания, соответствующего этому условию) способны обратимо воспринимать и отдавать тепло, то есть к ним применимы условия обратимости. Если  $\tau$  – время релаксации процесса установления равновесия, то для наблюдения равновесных систем необходимо  $\tau \ll t$ , а неравновесных  $t \ll \tau$ .

Свободная энергия Гиббса  $G$  для **равновесного** состояния всегда является однозначной функцией температуры и давления:

$$G = G(T, p), \quad (8.2)$$

поскольку параметр структуры  $\xi$  однозначно следует за изменениями этих переменных.

<sup>38</sup> Наиболее полное изложение этого подхода дал В. А. Соловьёв [35; 36]. Работы В. А. Соловьёва придают самый чёткий физический смысл теории, привязанный к наиболее простой математике.

Для **неравновесного состояния** свободная энергия Гиббса всегда зависит и от структуры (параметр  $\xi$ ), которая не следует однозначно за изменениями  $T$  и  $p$ :

$$G = G(T, p, \xi). \quad (8.3)$$

Таким образом, в окрестности точки стеклования возникает замороженное состояние структуры и  $\xi$  далее не изменяется.

Обозначения свойств термодинамических функций рассматриваемых состояний. Введём следующие обозначения:

$$G_T = (\partial G / \partial T)_{p, \xi}, \quad G_{TT} = (\partial^2 G / \partial T^2)_{p, \xi}, \quad (8.4)$$

и т.д., в том числе

$$G_\xi = -A, \quad (8.5)$$

$A$  – сродство процесса структурного изменения, которое показывает изменение свободной энергии при изменении структурного параметра  $\xi$  от 1 до 0.

Очевидно, что

$$G_T = -S, \quad (8.6)$$

$$G_p = V, \quad (8.7)$$

Вторые производные имеют следующий смысл.

$$G_{\xi\xi} = (\partial^2 G / \partial \xi^2)_{p, T} \quad (8.8)$$

– это изменение сродства за полное структурное превращение.

Аналогично предыдущему определяются  $G_{\xi p}$  как изменение объёма системы  $\Delta V$  за полное структурное превращение:

$$G_{\xi p} = -\Delta V = (\partial V / \partial \xi), \quad (8.9)$$

и  $G_{\xi T}$  как теплота превращения  $\Delta Q$ , рассчитанная на полное превращение:

$$-T \cdot G_{\xi T} = T(\partial S / \partial \xi) = \Delta Q. \quad (8.10)$$

Производные  $G_{\xi p}$  и  $G_{\xi T}$  определены свойствами жидкости, так как время релаксации в эти соотношения не входит.

Производные (8.11)–(8.13) не рассматривают изменение параметра порядка и аналогичны по смыслу производным, рассмотренным в главе 1.

$$-T \cdot G_{TT} = T(\partial S / \partial T) = C_p, \quad (8.11)$$

где  $C_p$  изобарная теплоёмкость системы.

$$-G_{pp} / V = -(\partial V / \partial p) / V = \kappa_T, \quad (8.12)$$

где  $\kappa_T$  – изотермическая сжимаемость системы.

$$G_{Tp} / V = (\partial V / \partial T) / V = \alpha \quad (8.13)$$

– коэффициент объёмного термического расширения системы.

## 2) Допущения кинетического плана

Стремление системы к равновесию при изменении  $\xi$  до равновесного состояния происходит при соблюдении следующих условий (вводимые допущения):

*единственной причиной изменения  $\xi$  является наличие сродства  $G_\xi$  (избыток свободной энергии есть движущая сила процесса), которое должно убывать в процессе релаксации;*

*закон релаксации линеен по времени, то есть*

$$d\xi / dt = \gamma \cdot G_\xi, \quad (8.14)$$

где  $\gamma$  – некоторый кинетический коэффициент (вроде текучести), обратный вязкости;

*скорость релаксации определена релаксационным законом простой экспоненты (закон Дебая), который в дифференциальной форме можно записать как*

$$d\xi/dt = \delta\xi/\tau, \quad (8.15)$$

где  $1/\tau$  – константа скорости процесса, а  $\tau$  – время релаксации. Здесь  $\delta\xi = \xi - \xi^e$  – величина структурного параметра, которая *ещё не отрелаксировала, и параметр  $\xi$  поэтому не достиг своего равновесного значения  $\xi^e$* . С такой формой приближения мы позже встретимся при изложении теории релаксации свойств.

Кроме того, если разница  $\xi - \xi^e = \delta\xi$  мала, то есть мы недалеко отошли от состояния равновесия, то и  $G_\xi = \delta G_\xi$  мало, поэтому

$$G_{\xi\xi} = \partial G_\xi / \partial \xi = \delta G_\xi / \delta \xi. \quad (8.16)$$

Соотношение (8.16) соответствует известной теореме Лагранжа о конечных приращениях.

Из (8.14)–(8.16) получаем, что

$$\tau = (\gamma \cdot G_{\xi\xi})^{-1}. \quad (8.17)$$

Последнее соотношение весьма примечательно. Поскольку систем, лишенных вязкости ( $\gamma$  конечно), не существует (за исключением «квантовой жидкости – жидкого гелия»), время релаксации всегда отлично от бесконечности и от нуля. При бесконечном времени релаксации мы никогда не увидели бы, что система релаксирует, при нулевом времени релаксации мы никогда не смогли бы получить стёкла как состояния с замороженной структурой. Но для этого необходимо, чтобы  $G_{\xi\xi}$  всегда было положительно. Это условие мы получим в следующем разделе как необходимое.

## 8.2. Математическое описание избыточной свободной энергии лабильной системы<sup>39</sup>

### 8.2.1. Поверхности свободной энергии стекла и метастабильной жидкости

Свободная энергия *любой* системы в окрестности точки  $(T, p)$ , в которой свободная энергия есть  $G^0$ , записывается при использовании разложения в ряд Тейлора при ограничении только квадратичными членами следующим образом:

$$G = G^0 + G_p \delta p + G_T \delta T + G_\xi \delta \xi + \frac{1}{2}(G_{pp} \delta p^2 + 2G_{Tp} \delta p \delta T + G_{TT} \delta T^2 + G_{\xi\xi} \delta \xi^2 + 2G_{\xi p} \delta \xi \delta p + 2G_{\xi T} \delta \xi \delta T). \quad (8.18)$$

Все изменения  $\delta$  могут быть сколь угодно малыми.

Из принятых определений следует, что во всех точках этой области, кроме точки  $(T_g, p_g)$ :

$$\Delta G = G_{d\xi=0} - G_{A=0} > 0. \quad (8.19)$$

<sup>39</sup> При изложении этих разделов опущены некоторые математические выкладки. Детальное описание математических процедур см. в книге Немилова [34] и в его статьях.

Это соответствует тому, что поверхность свободной энергии, соответствующая состоянию с постоянной структурой (т.е. стеклу,  $d\xi = 0$ ), касается *по крайней мере в одной точке* поверхности свободной энергии равновесного состояния, то есть поверхности метастабильной жидкости ( $A = 0$ ). Поверхность стекла находится выше поверхности равновесного состояния. Этот случай показан на рисунке 8.1.

При температуре стеклования, рассматриваемой как точка, энтропия, свободная энергия и энтальпия обоих состояний совпадают. Только в окрестности этой точки, в которой возникает состояние стекла, они могут различаться. *Причиной* этого различия (причина возникновения «зазора, показанного на рис. 8.1) становится *различие вторых производных* термодинамического потенциала для стекла и жидкости. Именно вторые производные будут направлять поверхности свободных энергий стекла и метастабильной жидкости ниже или выше  $T_g$  и приводить к возникновению зазора  $\Delta G$  между поверхностями. Первые производные  $G_p$ ,  $G_T$  и  $G_\xi$  в силу непрерывности изменений объёма, энтропии и сродства при переходе от жидкости к стеклу вклада в величину зазора не дают.

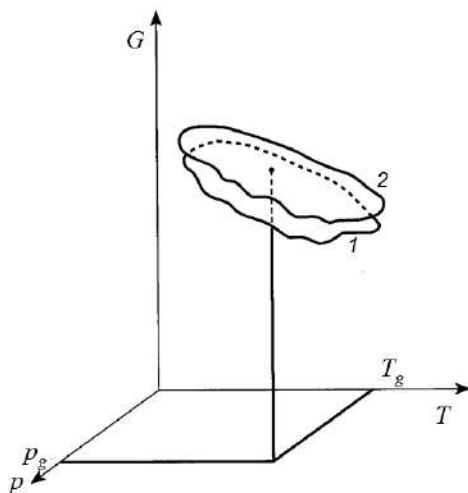


Рис. 8.1. Соприкосновение поверхностей свободной энергии стеклообразующей жидкости (1) и стекла (2) в точке стеклования, [34]

Таким образом, величина зазора между этими поверхностями (избыток свободной энергии стекла по сравнению с метастабильной жидкостью при той же температуре) функционально определена только слагаемыми в записи свободной энергии, в которые входят *вторые* производные свободной энергии стекла и жидкости.

Выше мы упоминали, что состояние стекла определено условием постоянства структуры ( $d\xi = 0$ ). На рисунке 8.1 зазор между поверхностями стекла и жидкости распространяется во все стороны относительно точки касания. Это пока необходимо делать, поскольку в рамках сосуществования трёх перемен-

ных состояния  $(p, T, \xi)$  мы не произвели ещё полного анализа условий возникновения стекла.

### 8.2.2. Математическое условие, налагаемое на изменения вторых производных термодинамического потенциала в точке стеклования

Опуская математические детали рассмотрения, приведём результат, показывающий, как влияет структура жидкости на температуру стеклования [34]:

$$\frac{\delta T_g}{\delta p_g} = - \frac{G_{\xi p}}{G_{\xi T}}. \quad (8.20)$$

Изменение давления стеклования при изменении температуры стеклования зависит только от свойств *равновесной* жидкости в точке стеклования, поскольку  $G_{\xi p}$  и  $G_{\xi T}$  определены только свойствами стеклообразующей жидкости. Это обозначает, что стеклование не является фазовым переходом ни I, ни II рода, оно может быть только *кинетическим явлением*.

Поверхность свободной энергии, соответствующая стеклу, «рождается» из хотя бы одной точки соприкосновения её с поверхностью свободной энергии жидкости за счёт *различия вторых производных*. Эта точка соприкосновения (касания) принадлежит жидкости, когда параметр порядка есть однозначная функция температуры и давления (сродство  $A = 0$ ). В бесконечно малой области около точки касания находится и состояние стекла (когда параметр структуры  $\xi$  заморожен). Величина избыточного сродства определена тем, насколько изменение  $\xi$  отстало от того значения, которое было бы равновесным<sup>40</sup>. Отсюда в величинах избыточных вторых производных с неизбежностью появляются сомножители  $(\partial \xi / \partial T)_{p, A=0}$  и  $(\partial \xi / \partial p)_{T, A=0}$ .

Необходимость различия вторых производных в точке стеклования – *первый* важный вывод при описании стеклования в рамках неравновесной термодинамики.

*Второй* важный вывод определяет *знаки* изменения термодинамических коэффициентов при стекловании. Поскольку обе поверхности касаются друг друга *по крайней мере* в одной точке  $(T_g, p_g)$ , математическое условие такого случая сформулировано в теории детерминантов. Это условие состоит в обязательной *положительности диагональных членов* определителя (матрицы или якобиана), построенного на вторых производных анализируемой функции в точке стеклования, когда  $A = 0$ .

В нашем случае эта матрица выглядит так:

$$J = \begin{vmatrix} \partial^2(\Delta G) / \partial T^2 & \partial^2(\Delta G) / \partial T \partial p & \partial^2(\Delta G) / \partial T \partial \xi \\ \partial^2(\Delta G) / \partial p \partial T & \partial^2(\Delta G) / \partial p^2 & \partial^2(\Delta G) / \partial p \partial \xi \\ \partial^2(\Delta G) / \partial \xi \partial T & \partial^2(\Delta G) / \partial \xi \partial p & \partial^2(\Delta G) / \partial \xi^2 \end{vmatrix} > 0, \quad (8.21)$$

<sup>40</sup> В точке стеклования (рассматриваемой как математическая точка касания поверхностей на рис. 8.1) объём, свободная энергия, энтальпия и энтропия стекла и метастабильной жидкости неразличимы.

или

$$J = \begin{vmatrix} -G_{\xi T}(\partial\xi/\partial T)_{p,A=0} & -G_{\xi T}(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} & -G_{\xi T} \\ -G_{\xi p}(\partial\xi/\partial T)_{T,A=0} & -G_{\xi p}(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} & -G_{\xi p} \\ -G_{\xi T} & -G_{\xi p} & G_{\xi\xi} \end{vmatrix} > 0. \quad (8.22)$$

Вторые производные  $\Delta G$  в (8.21) и (8.22) дают разницу термодинамических коэффициентов стекла и жидкости. Раскрывая смысл вторых производных, получаем для условия обязательной положительности диагональных членов соотношения

$$-G_{\xi T}(\partial\xi/\partial T)_{p,A=0} = \Delta C_p/T > 0, \quad (8.23)$$

$$-G_{\xi p}(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} = V \cdot \Delta \kappa_T > 0. \quad (8.24)$$

Соответственно сделанному выше пояснению,  $-T \cdot G_{\xi T}(\partial\xi/\partial T)_{p,A=0}$  — это вклад в избыточную теплоёмкость метастабильной жидкости от размораживания (температурного изменения) параметра порядка  $\xi$  (уравнения (8.11), (8.23). Аналогично,  $-V^{-1} \cdot G_{\xi p}(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0}$  есть вклад в изотермическую сжимаемость, даваемый размораживанием выше  $T_g$  параметра порядка.

Знаки определены здесь тем, что состояние стекла, возникающее в результате фиксации  $\xi$  (в примыкающей окрестности точки  $(T_g, p_g)$ ), неустойчиво, лабильно ( $A > 0$ ), а состояние метастабильной жидкости устойчиво.

Знак  $-G_{\xi T}(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} = \Delta \alpha$  может быть любым, поскольку этот коэффициент не является диагональным коэффициентом матрицы. Стеклование возможно как при уменьшении, так и при увеличении коэффициента объёмного термического расширения. Последний случай наблюдается при стекловании кремнезёма  $\text{SiO}_2$  [3, 113]. Положительность коэффициента  $G_{\xi\xi}$  соответствует тому, что *стеклование возможно только в вязких жидкостях* (см. уравнение (8.17)).

### 8.2.3. Соотношение Пригожина – Дефея и его экспериментальная проверка

Рассмотренные определители положительны, если предлагаемая система уравнений описывает условие минимума функции  $\Delta G$  в точке стеклования  $(T_g, p_g)$ . Однако между величинами (значениями) самих вторых производных обязательны математически требуемые соотношения, определяемые тем, существует ли *единственный* параметр порядка  $\xi$  (если их несколько, каждый из них может выражаться через другие) или их *несколько*,  $\xi_k$ . В последнем случае изменения свойств по-разному зависят от каждого из них, каждый параметр порядка непредставим через остальные.

Если все переменные *зависят друг от друга* (объём системы, её теплоёмкость и сжимаемость определяются только структурой, которая может быть представлена *единственным* параметром  $\xi$ ), то уже определитель, построенный на вторых производных, равен нулю:

$$J = \begin{vmatrix} -G_{\xi T}(\partial\xi/\partial T)_{p,A=0} & -G_{\xi T}(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} \\ -G_{\xi p}(\partial\xi/\partial T)_{T,A=0} & -G_{\xi p}(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} \end{vmatrix} = 0, \quad (8.25)$$

а перекрестные произведения элементов определителя равны друг другу:

$$G_{\xi T}(\partial\xi/\partial T)_{p,A=0} \cdot G_{\xi p}(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} = G_{\xi p}(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} \cdot G_{\xi T}(\partial\xi/\partial T)_{T,A=0}. \quad (8.26)$$

Раскрывая обозначения, получаем, что при температуре стеклования  $T_g$  система, имеющая объём  $V_g$ , должна соответствовать соотношению между величинами приращений термодинамических коэффициентов, равному 1:

$$\Pi = \frac{\Delta C_p \Delta \kappa_T}{T_g V_g (\Delta \alpha)^2} = 1. \quad (8.27)$$

Это соотношение впервые было получено Пригожиным и Дефеем [31] и носит название соотношения Пригожина – Дефея<sup>41</sup>. Необходимо подчеркнуть, что приращения термодинамических коэффициентов здесь рассматриваются как их изменения между состоянием жидкости, которая ещё не начала замораживать свою структуру, и состоянием стекла, которое на временном промежутке наблюдения не изменилось.

Если структурные параметры по-разному влияют на изменение объёма и энтропии, то есть имеется несколько ( $k$ ) *независимых* структурных параметров, то  $\Pi > 1$ . Условие независимости этих параметров выражается системой неравенств:

$$(\partial V / \partial \xi_1) / (\partial S / \partial \xi_1) \neq (\partial V / \partial \xi_2) / (\partial S / \partial \xi_2) \neq \dots \neq (\partial V / \partial \xi_k) / (\partial S / \partial \xi_k). \quad (8.28)$$

Условие появления соотношения  $\Pi > 1$  и, следовательно, само соотношение, являются чисто математическим следствием теоремы Коши – Шварца. Впервые строгий анализ этого соотношения в изложенном здесь варианте дал Майкснер (1952) [112], позднее это доказательство было принято в научной литературе (см. обзор в книге<sup>42</sup> [34]).

Соотношение Пригожина – Дефея неоднократно проверялось экспериментально. Практические стёкла (типа оптических, оконное стекло, борный ангидрид, молекулярные вещества, полимеры и др.) всегда характеризуются большими значениями  $\Pi$ , от  $\sim 5$  до 15. Для стеклообразного кремнезёма  $\Pi$  составляет примерно  $10^3$ – $10^4$ , что, несомненно, связано с множественностью структурных параметров.

Немиловым, Богдановым и др. [113] были подробно проанализированы все имевшиеся данные по свойствам и рассчитаны значения  $\Pi$  для щёлочно-силикатных расплавов (рис. 8.2) и кремнезёма. Очевидно, что с ростом содержания щелочного оксида значения  $\Pi$  уменьшаются и приближаются к 1. В этих составах преобладает ионное взаимодействие, которому должен соответствовать практически единственный вид зависимости энергии от межатомного расстояния. Видимо, поэтому здесь  $\Pi$  приближается к 1. Анализ этой проблемы в рамках упрощенных моделей (например, в рамках сдвига химического равновесия из-за изменения концентрации дырок) в принципе не может объяснить значения  $\Pi > 1$ , поскольку структурный параметр здесь единственный по определению. Подробный анализ других попыток объяснения содержится в книге [34].

<sup>41</sup> Илья Пригожин – лауреат Нобелевской премии (1977), присужденной за работы по неравновесной термодинамике, термодинамике необратимых процессов, за теорию диссипативных структур.

<sup>42</sup> В ней можно найти и родственные соотношения, когда стеклование происходит в других потенциальных полях (например, в электромагнитном).

Структурную интерпретацию появления значений  $\Pi > 1$  (моделирование множественности параметров) нельзя, однако, считать однозначной, этот вопрос чрезвычайно интересен.

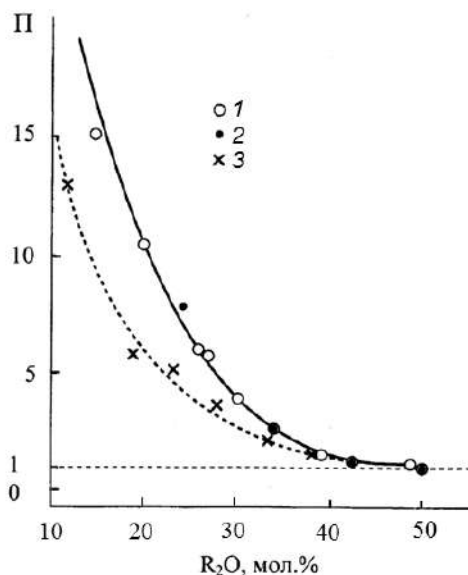


Рис. 8.2. Зависимость отношения Пригожина – Дефея от содержания Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O в щелочносиликатных системах R<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>. 1, 2 – Na<sub>2</sub>O, различные измерения свойств; 3 – K<sub>2</sub>O, [113]

Мойниханом и др. [114; 115] была предложена строгая теория, ставящая в соответствие отношению Пригожина – Дефея отношение *релаксационных функций*, определяющих кинетику релаксации свойств стекла в процессе перехода стекла в состояние метастабильной жидкости.

Оставляя в стороне анализ математической стороны, рассмотрим результат наших исследований ширины спектра структурной релаксации в расплавах систем Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> (при 1173 К) методом акустической спектроскопии [116] (рис. 8.3). Совершенно очевидно, что с ростом содержания щелочного оксида спектр времен релаксации упрощается, становится узким. Это, несомненно, есть результат *упрощения* самой *структуры* и появления возможности описания структурных изменений в рамках единственного (возможно, простейшего – кулоновского) потенциала. Эта интерпретация согласуется с объяснением концентрационных изменений величин отношения Пригожина – Дефея (см. выше).



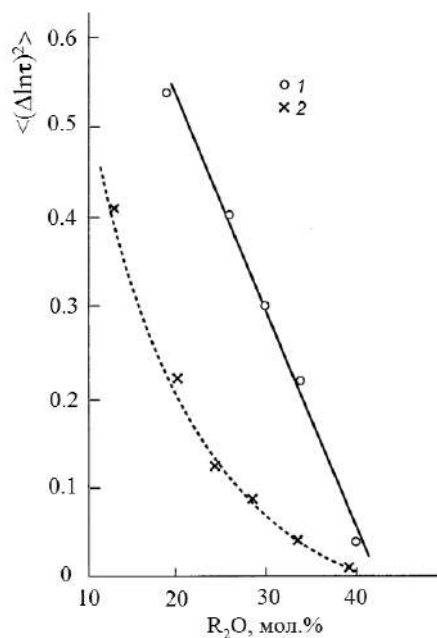


Рис. 8.3. Изменение ширины спектра времен структурной релаксации в бинарных силикатных расплавах систем с  $Na_2O$  (1) и с  $K_2O$  (2) при 1173 К, [116]

#### 8.2.4. Термодинамический инвариант стеклообразного состояния

Состояние стекла предопределено тем путём, которым это стекло было получено. Последнее обстоятельство задаёт значения всех термодинамических функций (функционалов), которые отличают стекло от кристалла, если выбрать определенные условия их сравнения. Если выбрать такими условиями температуру абсолютного нуля и нормальное давление, то этими унифицированными значениями, которые мы будем сравнивать, окажутся разницы энтропии, свободной энергии и энтальпии стекла и кристалла.

Оказывается, между этими значениями при абсолютном нуле (с одной стороны) и приращениями термодинамических функций (функционалов) кристалла и стекла (в области ниже  $T_g$ ), затем приращениями тех же функций для метастабильной жидкости и кристалла (в области выше  $T_g$ ), которые соответствуют пути получения стеклообразного состояния при 0 К, существует *универсальная математическая связь*. Сущность этой связи может быть интерпретирована в рамках статистической физики, а именно теории фазового пространства Гиббса. Ниже будет рассмотрен способ получения этого универсального соотношения и будет показан его физический смысл.

##### 1) Смысл анализируемых величин и их обозначения

Далее будет рассматриваться разность энтропии стекла и кристалла одного и того же химического состава при абсолютном нуле ( $\Delta S_0$ ). Таким образом, мы полагаем определенными значения энтропии любого состояния при 0 К.

Тепловая теорема Нернста применима к фазам, находящимся в состоянии внутреннего равновесия. Для кристаллических фаз (как стабильных, так и метастабильных), для жидкостей (если они могут существовать вблизи 0 К, как  $^4\text{He}$ ) *энтропии* при  $T \rightarrow 0$  совпадают и им может быть соотнесено нулевое значение. Однако *свободные энергии* всех метастабильных фаз при  $T \rightarrow 0$  всегда выше таковых у абсолютно стабильных фаз ( $\Delta G > 0$ ).

Ключом к пониманию последующих рассуждений и расчётов является то, что и избыточная энтропия, и избыточная свободная энергия стекла по отношению к кристаллу того же состава могут быть рассчитаны в принципе предельно просто. Действительно, при любой температуре, выше температуры стеклования все термодинамические функции являются функциями состояния, их значения не зависят от того, каким образом это состояние получено. В частности, состояние жидкости при температуре плавления может быть достигнуто как нагреванием стекла от 0 К, так и нагреванием кристалла от 0 К, только в последнем случае кристалл необходимо расплавить, а стекло должно пройти интервал стеклования.

Энтропия как термодинамическая функция вводится при условии *обратимости* восприятия и отдачи телом тепла. Это существеннейшее обстоятельство позволяет говорить о величинах энтропии только тогда, когда они получены в этих условиях обратимости. В калориметрии это позволяют осуществить адиабатические калориметры.

Выше температуры стеклования  $T_g$  теплоёмкость метастабильной жидкости легко может быть измерена, соответствующие изменения энтропии обратимы. Стёкла представляют собой фазы с *замороженной* структурой. Ниже  $T_g$  теплоёмкость стекла обычно измеряется так, что продолжительность эксперимента гарантирует структуру стекла неизменной, то есть релаксационные процессы структуры должны исключаться выбором достаточной скорости измерений теплоёмкости. Поэтому практически всегда экспериментатор обеспечивает условие *обратимости* восприятия и отдачи тепла измеряемым образцом стекла. Поэтому *приращения* энтропии стекла, свободной энергии и энтальпии реально могут быть рассчитаны для интересующих нас температурных интервалов. Таким образом, во всем интервале от  $T_l$  (наиболее близкой к 0 К) до температуры плавления  $T_{пл.}$  могут быть рассчитаны и приращения энтропии стекла и стеклообразующей жидкости. Уравнения расчёта энтропии и свободной энергии Гиббса здесь обычны (уравнения (6.23) и (6.24)).

Описанная процедура заставляет считать единственную *точку* – температуру стеклования  $T_g$  (до которой мы в расчётах операционно сузили *интервал* температур стеклования) – *изъятой* из рассмотрения (выколотой). В этой точке невозможно *обратимо* превратить стекло в метастабильную жидкость. Именно по отношению к этой точке условие обратимости состояний не реализуется. По этой причине состояние стекла не может иметь нулевую энтропию, совпадающую с энтропией кристалла, поскольку это состояние нельзя рассматривать как тело Нернста. Поскольку точка не имеет размера, ошибка в *количественных* расчётах здесь теоретически исключается.

Пренебрежение в расчётах реальной шириной интервала температур стеклования ( $\delta T_g$ ) даёт погрешность в величинах  $\Delta S_0$  не более 5% от  $\Delta S_0$ . Эта величина находится по соотношению

$$\delta \Delta S_0 = \frac{1}{8} \Delta C_p(T_g) \cdot (\delta T_g / T_g)^2, \quad (8.29)$$

полученному Джекли [117] (рис. 8.4). Здесь  $\Delta C_p(T_g)$  – приращение теплоёмкости в области  $\delta T_g$ .

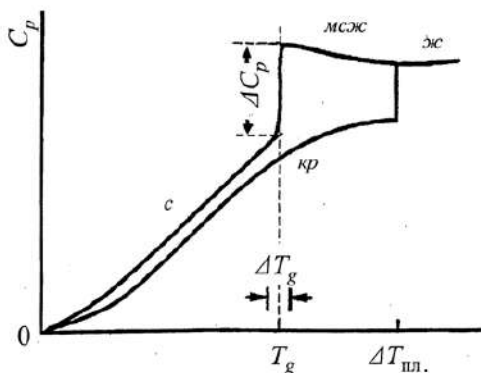


Рис. 8.4. Примерный ход изменения теплоёмкости кристалла, метастабильной жидкости и стекла от  $T_{пл.}$  до абсолютного нуля

Таким образом, предмет нашего обсуждения физически определен.

Обычно в жидкости существует набор структурных параметров и *структурные элементы* в жидкости при  $T_g$  различимы именно по структурному признаку. Это хорошо известно из термодинамических и структурных исследований, особенно для двух- и многокомпонентных систем. Эти элементы (группы) имеют различающиеся статистические веса (доли), и в терминах статистической физики им должны соответствовать разные конфигурационные интегралы. Это неизбежно приводит к значениям  $\Delta S_0 > 0$ , так как структура жидкости, образуя структуру стекла, замораживается.

С другой стороны, в расплавах всегда происходят процессы разложения или образования различных сочетаний структурных группировок, количество которых регулируется обычной термодинамикой. Меняющиеся в зависимости от положения  $T_g$  доли различающихся структурных образований приводят к тому, что другие составляющие теплоёмкости (фононная (колебательная), вращательная и т.п.) окажутся различными, зависящими от пути (способа) получения стекла. Таким образом, нет никаких оснований считать, что теплоёмкость стекла совпадает с теплоёмкостью кристалла. Она может быть близка к ней, но обязательно должна отличаться от неё и зависеть от фиктивной температуры. Как и в какой степени, мы увидим ниже.

Заметим, что мы не делаем никаких предположений о величине энтропии стекла, исходящих из гипотез о структуре фазового пространства в рамках ста-

тистической физики. Подобная теоретическая операция могла бы только постулировать величину энтропии стекла при  $T \rightarrow 0$  и ввести в заблуждение, если пользоваться классическим вариантом статистической физики.

Вычисление  $\Delta S_0$  осуществляется легко на основании того, что нагрев кристалла выше 0 К и его плавление приводят к тому же состоянию жидкости при  $T_{\text{пл.}}$ , которое получается при нагревании стекла до той же температуры<sup>43</sup> (фазовые переходы кристалла должны учитываться, но они здесь ради экономии места не приводятся). Формула для расчёта  $\Delta S_0$  имеет вид

$$\Delta S_0 = \Delta S_{\text{пл.}} - \int_0^{T_g} \Delta C_p(c, \text{мсж} - \text{кр}) d \ln T = \Delta S_{\text{пл.}} - \Delta S_{0-\text{Тпл.}}(c, \text{мсж} - \text{кр}). \quad (8.30)$$

Здесь  $\Delta S_{\text{пл.}}$  – энтропия плавления, обозначения  $c$ ,  $\text{мсж}$  и  $\text{кр}$  ясны из рисунка 8.5.  $\Delta C_p(c, \text{мсж} - \text{кр})$  – это разница теплоёмкостей стекла и кристалла (ниже  $T_g$ ), метастабильной жидкости и кристалла (выше  $T_g$ ). Смысл записи  $(c, \text{мсж} - \text{кр})$  в подынтегральных функциях в том, что ниже температуры стеклования интегрируются функции, измеренные для стекла ( $c$ ); выше температуры стеклования интегрируются функции для метастабильной жидкости ( $\text{мсж}$ ); для кристалла интегрируются функции, измеренные для кристалла ( $\text{кр}$ ). Знак «–» соответствует тому, что из интеграла, рассчитанного по пути «стекло  $\rightarrow$  метастабильная жидкость  $\rightarrow$  равновесная жидкость» *вычитается* интеграл, рассчитанный по пути «кристалл  $\rightarrow$  равновесная жидкость» на всех отрезках интегрирования.

Аналогичным образом вычисляются разницы свободной энергии стекла и кристалла ( $\Delta G_0$ ) и энтальпии стекла и кристалла ( $\Delta H_0$ ) при  $T \rightarrow 0$  ( $\Delta G_0 = \Delta H_0$ ):

$$\begin{aligned} \Delta G_0 &= \int_0^{T_g} dT \int_0^{T'} \Delta C_p(c, \text{мсж} - \text{кр}) d \ln T'' + T_{\text{пл.}} \Delta S_0 = \\ &= -\Delta G_{0-\text{Тпл.}}(c, \text{мсж} - \text{кр}) + T_{\text{пл.}} \Delta S_0, \end{aligned} \quad (8.31)$$

$$\Delta H_0 = \Delta H_{\text{пл.}} - \int_0^{T_g} \Delta C_p(c, \text{мсж} - \text{кр}) dT = \Delta H_{\text{пл.}} - \Delta H_{0-\text{Тпл.}}(c, \text{мсж} - \text{кр}). \quad (8.32)$$

В термодинамике принято считать справедливым для *любого* состояния при  $T \rightarrow 0$  выполнение равенства  $G_0 = H_0$  (поскольку для этих условий всегда  $C_p \rightarrow 0$ ). Поэтому мы и здесь полагаем

$$\Delta G_0(c - \text{кр}) = \Delta H_0(c - \text{кр}) \text{ или } \Delta G_0 = \Delta H_0. \quad (8.33)$$

Соотношения (8.30)–(8.33) для расчётов величин  $\Delta S_0$  и  $\Delta G_0 = \Delta H_0$  соответствуют принятым и единственно используемым для этих целей в мировой литературе по термодинамике. В работах [34, 118, 119] приведен расчёт этих величин для рассмотренных ниже веществ и указана библиография использованных экспериментальных работ. На рисунке 8.5 показаны изменения разницы энтропии, свободной энергии Гиббса и энтальпии жидкости и стекла, с одной стороны, и кристалла – с другой, в зависимости от температуры.

<sup>43</sup> Напомним, что энтропия жидкости является функцией, в то время как энтропия стекла – это функционал.



$$\frac{\Delta G_{0-T_{пл.}}(c, мсж - кр)}{\Delta G_0} = (1 - \zeta) \frac{\Delta H_{0-T_{пл.}}(c, мсж - кр)}{\Delta H_0} - (1 - \zeta) \frac{\Delta S_{0-T_{пл.}}(c, мсж - кр)}{\Delta S_0}. \quad (8.34)$$

Обозначая левую часть как  $-\beta$ , первое слагаемое правой части как  $b$ , получаем

$$\beta + b = \zeta, \quad (8.35)$$

где  $\zeta = 1 - \frac{\Delta S_0}{\Delta S_{пл.}}$ . По физическому смыслу  $\zeta$  характеризует *степень структурной упорядоченности* стекла. Если  $\Delta S_0 = 0$ , в системе существует полный (единообразный) порядок, при беспорядке, соответствующем жидкости при  $T_{пл.}$ ,  $\Delta S_0 = \Delta S_{пл.}$  ( $\zeta = 0$ ). Очевидно, однако, что уравнение (8.34) не имеет смысла при точном равенстве  $\zeta = 1$ , поскольку последнее слагаемое в нём становится неопределённым.

Рисунок 8.6 показывает определяемую уравнением (8.35) зависимость для неорганических, молекулярных (органических и неорганических) веществ и полимеров, построенную по данным изучения более чем 60 веществ.

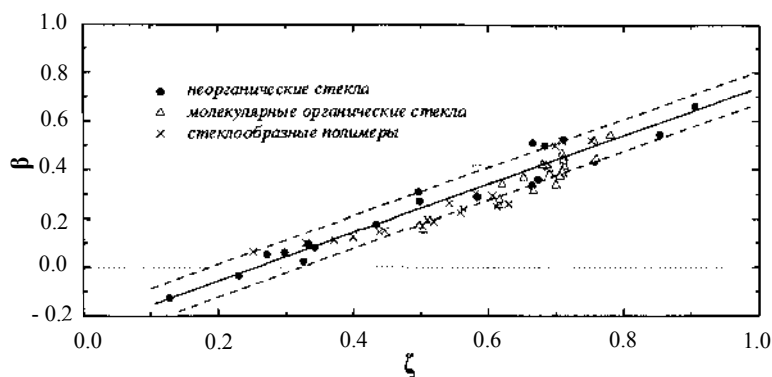


Рис. 8.6. Иллюстрация соотношения (8.35) на основании экспериментальных данных по теплоёмкости и теплотам плавления [118, 34]

Очевидно, что эта зависимость одинакова для стёкол самой разной природы и  $b = 0.27 \pm 0.06$ . Соотношение (8.34) и зависимость рисунка 8.6 были названы автором термодинамическим инвариантом стеклообразного состояния [34, 118], поскольку она даёт самую универсальную связь между термодинамическими функциями при генезисе стекла из жидкости независимо от молекулярного веса и типа стеклообразующей жидкости и не использует структурных моделей. Нужно заметить, что все рассмотренные вещества образовывали стекла при обычно практикуемых скоростях охлаждения (примерно от  $10^{-1}$  до  $10^1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Кроме того, нет никакой связи с последовательностью расположения веществ на этой зависимости,

с одной стороны, и кристаллизационной способностью, длиной (фрагильностью) стеклообразующих расплавов, с другой.

3) Избыточная энергия стекла при 0 K для случая отсутствия избыточной энтропии

Рисунок 8.7 позволяет судить о предельном значении избыточной энтальпии стекла  $\Delta H_0$  (отнесенной к обратимым изменениям энтальпии ( $\Delta H_{0-Тпл.}$ ) при стремлении к нулю  $\Delta S_0$  ( $\zeta \rightarrow 1$ ). Несмотря на значительный разброс точек при малых  $\zeta$ , несомненно, что предельное значение  $\Delta H_0 = \Delta G_0$  весьма близко к нулю.

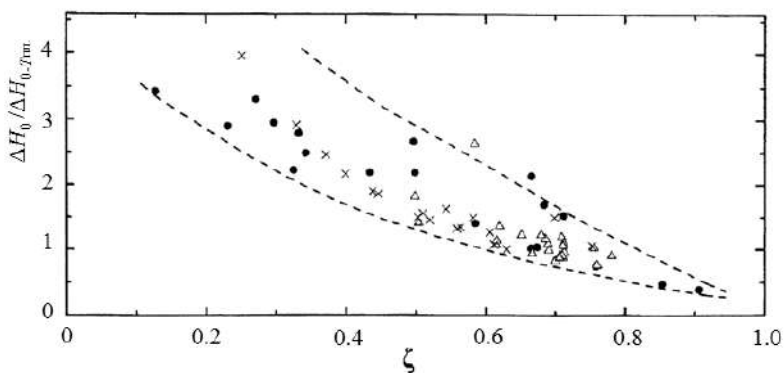


Рис. 8.7. Графическая иллюстрация зависимости отношения  $\Delta H_0(c - \kappa p)$  к  $\Delta H_{0-Тпл.}(c, мсж - \kappa p)$  от величины  $\zeta$ ; обозначения те же [118, 34]

К такому же заключению приходим при анализе значений  $\Delta G_0$ , отнесенных к обратимым изменениям свободной энергии ( $\Delta G_{0-Тпл.}$ ) (см. рис. 8.8). Кривая, соответствующая точкам на рисунке 8.8, описывается экспоненциальным затухающим законом [119]:

$$(-\beta^{-1}) = 1.32869 (\pm 0.3469) + 81.06972 (\pm 11.49548) \cdot \exp[-\zeta/0.16232 (\pm 0.01383)].$$

При  $\zeta \rightarrow 1$  избыточная свободная энергия совершенно определенно стремится к предельному значению:

$$\Delta G_0 = -(3/2) \cdot \Delta G_{0-Тпл.}(c, мсж - \kappa p). \quad (8.36)$$

В силу справедливости соотношения (8.31) и последней взаимосвязи имеем

$$(1/2) \cdot \Delta G_{0-Тпл.}(c, мсж - \kappa p) = -\Delta S_0 T_{пл.} \quad (8.37)$$

Очевидно, что при  $\Delta S_0 \rightarrow 0$  (когда  $\zeta \rightarrow 1$ ) одновременно и  $\Delta G_0 \rightarrow 0$ . Это заключение хорошо согласуется с анализом рисунка 8.7.

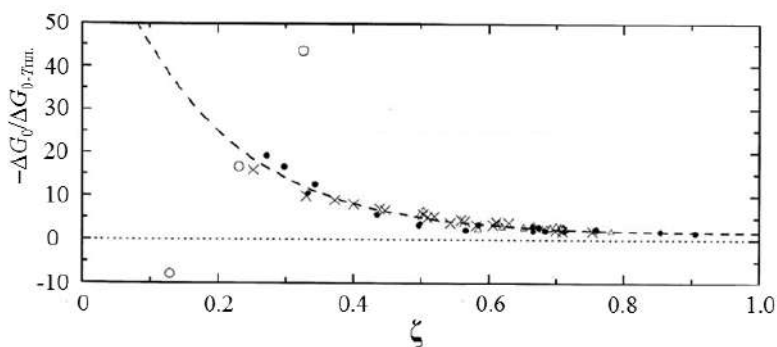


Рис. 8.8. Графическая иллюстрация зависимости отношения избыточной при 0 К свободной энергии стекла к разнице обратимых приращений свободной энергии стекла и кристалла при генезисе стекла от величины  $\zeta$ ; обозначения те же [119]

В рамках статистической физики существование единой корреляции может свидетельствовать в пользу *единообразия структуры фазового пространства Гиббса для всех стеклообразующих веществ*. По-видимому, при упорядочении жидкости с охлаждением и для стекла ниже  $T_g$  изменения термодинамических функций, обусловленные как изменением расположения частиц, так и динамикой их движений (ниже  $T_g$  это так называемый фононный вклад), происходят весьма *единообразно*. Поэтому избытки и энтропии и энергии, связанные с замороженным структурным беспорядком ( $\Delta S_0$ ,  $\Delta G_0 = \Delta H_0$ ), единообразно связаны с их обратимыми изменениями в интервале от 0 до  $T_{пл}$ . (сама точка  $T_g$  не рассматривается!). Возможно, предельным состояниям соответствуют структуры метастабильной жидкости, весьма близкие к структуре равновесного кристалла [118].

Таким образом, анализ совокупности имеющихся экспериментальных данных по теплоёмкости стеклообразующих расплавов, стекол и кристаллов на основании полученного уравнения показывает, что:

*Для замороженных состояний соотношение избыточных энтропии, свободной энергии и энтальпии при абсолютном нуле состоит в универсальной взаимосвязи с обратимыми изменениями этих же функций в области  $0-T_g$  при генезисе этих состояний.*

*Предельное состояние упорядоченности стеклообразующей жидкости по величинам энтропии и энергии, вероятнее всего, близко к состоянию равновесного кристалла.*

### 8.2.5. Сравнение вкладов в полную энергию вещества энергии химических связей и энергии, обусловленной упорядочением или разупорядочением

Полная энергия вещества определяется суммой всех видов энергии, которые соответствуют его состоянию при заданных условиях, – это потенциальная энергия взаимодействия между частицами, энергия, связанная с различными видами внутренних движений в системе, и т.д. При рассмотрении стеклования и свойств стекла рассматривались те состояния системы, которые отличают состояния стекла и кристалла, с одной стороны, и состояния стекла и метаста-



бильной жидкости, с другой. Каковы по величине эти различия в сопоставлении, например, с энергией взаимодействия между частицами (с энергией химических связей)? Каков масштаб изменений энергии и энтропии при сопоставлении этих состояний?

Совершенно очевидно, что разность свободной энергии стекла и кристалла как величина формируется в процессе охлаждения. При температуре плавления ( $T_{\text{пл.}}$ ) разница свободных энергий стекла, жидкости и кристалла равна нулю. При снижении температуры она может быть *в пределе* охарактеризована значением разности свободных энергий при 0 К ( $\Delta G_0(c - \text{кр})$ ), причём *численно* всегда  $\Delta G_0(c - \text{кр}) = \Delta H_0(c - \text{кр})$ . При 0 К максимальное значение может *численно* совпадать с теплотой плавления ( $\Delta H_{\text{пл.}}$ ), если охлаждение от  $T_{\text{пл.}}$  производится с бесконечно *большой скоростью* и релаксация к равновесному состоянию была бы полностью исключена, т.е. не успевала произойти. Если охлаждение произвести с предельно *малой скоростью*, эта величина, в принципе, может быть равной нулю, но не может стать отрицательной, так как энергия стекла не может быть меньше энергии кристалла. Итак, пределами изменений разницы свободной энергии стекла и кристалла, стекла и метастабильной жидкости является весь интервал чисел между 0 и  $\Delta H_{\text{пл.}}$ .

Аналогично, наибольшим значением разности энтропий при 0 К  $\Delta S_0(c - \text{кр})$  является численное значение энтропии плавления ( $\Delta S_{\text{пл.}}$ ), а наименьшим – ноль.

Входящая в полную энергию системы энергия взаимодействия ( $U$ ) рассчитывается с наименьшей точностью [120]. Здесь принципиально важен выбор стандартного состояния, к которому относится определение энергии взаимодействия. Если принять за стандартное состояние системы с полностью разорванными связями состояние атомарного пара (в котором все атомы имеют нулевые заряды), то в этом случае расчёт энергии  $U$  основан на теплоте реакции между простыми веществами, находящимися в стандартном (кристаллическом) состоянии, к которым прибавляются величины энергии атомизации этих твёрдых веществ (компонентов). Эта величина называется энергией атомизации ( $U_{\text{ат.}}$ ). Если за стандартное состояние системы с полностью разорванными связями принять состояние пара, образованного ионами, то в расчёт необходимо дополнительно вводить потенциалы ионизации и сродство к электрону каждого вида атомов, определяющих состав. Но этого делать не следует. Сейчас общепризнано, что соединения, в которых атом проявляет целочисленную валентность, большую 1 (+2, +3, -2, -3 и т.д.), нецелесообразно характеризовать такими расчётами, поскольку такие заряды в теле реально не существуют (см. курс [3]). Расчёт  $U_{\text{ат.}}$  содержит большую погрешность, чем расчёт  $\Delta G_0(c - \text{кр})$  или  $\Delta S_0(c - \text{кр})$ , потому что наибольшие ошибки заключены в определении энергий атомизации. По оценке [120], ошибки в расчёте  $U_{\text{ат.}}$  могут достигать 10–15%. К тому же нужно добавить, что сама величина энергии разрыва химической связи в релаксационных процессах, происходящих в конденсированном состоянии, никогда реально не достигается. Здесь играют роль только *виды межатомных потенциалов*, которые формируют отклик системы на внешние

воздействия, в том числе и механические. Например, модуль упругости предопределён всеми видами потенциала, реально определяющего изменения взаимного расположения частиц тела. Модуль упругости определяет работу, которую совершают внешние механические воздействия на тело при изменении его объёма или формы.

В таблице 8.1 приведены энергии атомизации, приращения энтропии кристалла на интервале от 0 до  $T_{\text{пл}}$ , теплоты плавления, разности значений энергии при 0 К стекла и кристалла, энтропии плавления, разности нулевых значений энтропий стекол по отношению к реальным кристаллам. Эти значения для удобства округлены. Преднамеренно выбраны вещества разной природы и соответственно разной структуры. Численные значения величин  $U_{\text{ат.}}$ , соответствующих экспериментальным данным, взяты из [34; 120].

**Таблица 8.1.** Величины энергетических и энтропийных составляющих стекол и кристаллов

Вещество (структурная единица) и $T_{\text{пл}}$ , К		Энергия атомизации $U_{\text{ат.}}$ при 298 К	$S_{T_{\text{пл}}} - S_0$ кристалл	$\Delta H_{\text{пл.}}$	$\Delta H_0(c - kp) = \Delta G_0(c - kp)$	$\Delta S_{\text{пл.}}$	$\Delta S_0(c - kp)$
		кДж/моль	Дж/моль·К	кДж/моль		Дж/моль·К	
SiO <sub>4/2</sub>	2000	910	167.5±1	9.4±1	7.2±1	4.7±0.5	3.5±0.5
BO <sub>3/2</sub>	723	636	69.3	12.3	6.2	17.0	5.7
Se <sub>2/2</sub>	494	223	100.5	6.1	3.7	12.5	3.6
BeF <sub>4/2</sub>	825	1030	79.8	4.8	3.3	5.8	3.9
NaSiO <sub>5/2</sub>	1147	1235	305.7	22.2	15.1	19.4	9.7

Некоторые соотношения между этими величинами поясняет таблица 8.2.

**Таблица 8.2.** Соотношение между теплотой плавления, энергией атомизации кристалла и приращениями энтропии при плавлении кристалла в интервале температур от 0 до  $T_{\text{пл}}$

Вещество	$\Delta H_{\text{пл.}}/U_{\text{ат.}}$	$\Delta S_{\text{пл.}}/(S_{T_{\text{пл}}} - S_0)$
SiO <sub>4/2</sub>	0.011	0.03
BO <sub>3/2</sub>	0.019	0.24
Se <sub>2/2</sub>	0.027	0.12
BeF <sub>4/2</sub>	0.005	0.07
NaSiO <sub>5/2</sub>	0.018	0.06

Совершенно очевидно, что никакой однозначной связи между  $U_{\text{ат.}}$ ,  $\Delta S_{\text{пл.}}$ ,  $\Delta H_{\text{пл.}}$  и разностью  $S_{T_{\text{пл}}} - S_0$  не существует. Теплота плавления и соответственно разница в энергиях при 0 К ( $\Delta H_0(c - kp) = \Delta G_0(c - kp)$ ) составляет лишь *проценты* или *доли процентов* той энергии  $U_{\text{ат.}}$ , которая заключена в каждом веществе за счёт энергии взаимодействия. Аналогичное заключение можно сделать при рассмотрении приращения теплосодержания кристалла  $H_{T_{\text{пл}}} - H_0$  (за счёт роста теплоёмкости) в интервале от 0 К до  $T_{\text{пл}}$ . (эти цифры здесь опущены ради краткости).

При нагревании кристалла от 0 К до  $T_{\text{пл.}}$  начинают заселяться колебательные и другие виды состояний, обусловленные разными типами внутренних движений. Энтропия плавления, определяющая различие структуры кристалла и жидкости (так же как и величины  $\Delta S_0(c - \kappa p)$ ), составляет *проценты* того изменения энтропии, которое приобретает кристалл при нагревании во всём интервале температур от 0 К до  $T_{\text{пл.}}$ . То есть эти изменения структуры тоже очень невелики.

Таким образом, термодинамические различия между стеклом, метастабильной жидкостью и кристаллом чрезвычайно малы. Однако они существуют всегда и этим диктуются все особенности релаксационных свойств стёкол, которые будут рассмотрены в следующих разделах.

### 8.3. Следствия, вытекающие из соотношений термодинамики стеклообразного состояния<sup>45</sup>

#### 8.3.1. Генетическая предопределенность и самоорганизация динамики внутренних движений в стекле

Понятие структурной температуры, введенное Тулом, чрезвычайно полезно для термодинамики. Из предыдущих соотношений следует, что энтропия стекла при 0 К, предопределенная замороженной структурой, однозначно определяется значением структурной (фиктивной) температуры  $T_f$  (здесь упрощенно  $T_g = T_f$ ). Таким образом, можно положить, что величина нулевой энтропии стекла в процессе охлаждения уже *предопределена* при  $T_g$ . Разность свободных энергий стекла и кристалла при той же температуре также предопределена предысторией:

$$\Delta G_{T_g} = \Delta G_0 + \Delta G_{0-T_g} - T_g \cdot \Delta S_0, \quad (8.38)$$

где

$$\Delta G_{0-T_g} = - \int_0^{T_g} dT' \int_0^{T'} \frac{\Delta C_p(T'') dT''}{T''}. \quad (8.39)$$

Ту же величину можно рассчитать, полагая при  $T_{\text{пл.}}$  свободные энергии кристалла и жидкости равными, но с понижением температуры до  $T_g$  разность этих величин возрастает до значения  $\Delta G_{T_g}$ .

Для расчёта разности свободных энергий стекла и кристалла при любой  $T$  в пределах интервала  $0-T$  справедливо соотношение

$$\Delta G_T = \Delta G_0(c - \kappa p) - \int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{\Delta C_p(T'') dT''}{T''} - T \cdot \Delta S_0. \quad (8.40)$$

В силу этого уравнения и соотношения (8.31) величины  $\Delta G_0$  и  $\Delta G_T$  ниже  $T_g$  *предопределены ходом кривой теплоёмкости стекла в этой области температур*. Было показано, что за счёт существования перегибов и изменения знака температурного коэффициента функции  $\Delta C_p(T)$  в области ниже  $T_g$  возможно получение одних и тех же значений  $\Delta S_0$  при одних и тех же значениях  $\Delta S$  при

<sup>45</sup> Дополнительные ссылки на оригинальные статьи можно найти в работе [119].

$T_g$ , но для разных кривых теплоёмкости стекла в этом интервале температур<sup>46</sup>. Разным видам таких функций  $\Delta C_p(T)$  (1 и 2, рис. 8.9, часть В) должны соответствовать отличающиеся значения  $\Delta G_0$  и  $\Delta G_T$  (рис. 8.9, часть А).

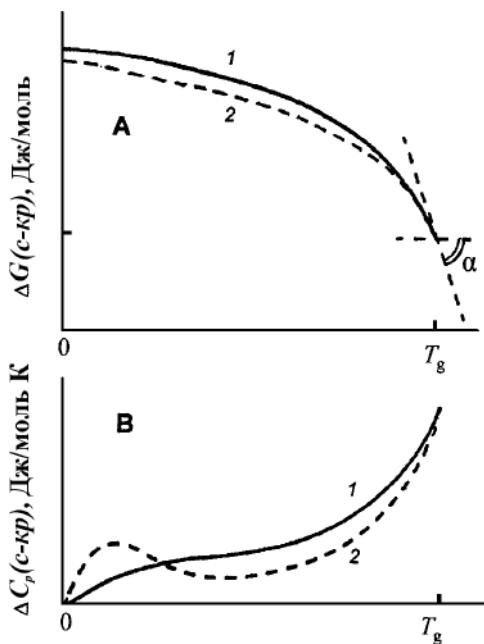


Рис. 8.9. Знакопеременность разницы теплоёмкости ( $\Delta C_p$ ) стекла (В, кривая 2) и кристалла (В, кривая 1) ниже  $T_g$  является причиной уменьшения разницы свободной энергии ( $\Delta G$ ) стекла (А, кривая 2) и кристалла (А, кривая 1) в области ниже  $T_g$ . Разность энтропий состояний при 0 К сохраняется той же, [121]

Причина этого в том, что в интервале от 0 до  $T_g$  интегралы, входящие в уравнение термодинамического инварианта (8.34), всегда удовлетворяют условию

$$\Delta G_{0-T}(c, \text{мсж} - \kappa p) = \Delta H_{0-T}(c, \text{мсж} - \kappa p) - T \cdot \Delta S_{0-T}(c, \text{мсж} - \kappa p).$$

Оно справедливо, поскольку теплоёмкости, как было оговорено, измеряются для всех состояний обратимо. Но так как одним и тем же значениям  $\Delta S_0$  могут соответствовать разные контуры интегрирования теплоёмкости, приводящие к одним и тем же значениям  $\Delta S_{0-T}(c, \text{мсж} - \kappa p)$ , интегралы  $\Delta H_{0-T}(c, \text{мсж} - \kappa p)$  окажутся обязательно разными. Приращения энтропии получают интегрированием теплоёмкости по переменной  $\ln T$ , а приращения энтальпии – по переменной  $T$ .

<sup>46</sup> Это объясняется тем, что приращения энтальпии рассчитываются интегрированием разности теплоёмкости как функции *линейной шкалы* температуры, а приращения энтропии – как функции *логарифма* температуры.

В результате получаем, что изменчивость разницы теплоёмкостей стекла и кристалла ниже температуры стеклования неизбежно может приводить к *минимальным* значениям свободной энергии стекла на всем интервале от 0 до  $T_g$ .

Требуемое классической термодинамикой условие минимума свободной энергии справедливо всегда (система закрытая). Таким образом, проблема минимизации свободной энергии стекла как термодинамической системы сводится к выбору конкретной функциональной зависимости от температуры разницы теплоёмкости стекла и кристалла ( $\Delta C_p (c - kp)$ ) во всей области температур ниже  $T_g$ , которая удовлетворяла бы этому условию. По существу, оказывается, что кривая теплоёмкости стекла должна быть предопределена той структурой, которую имеет это стекло при его генезисе из жидкости [121].

Задача минимизации разности свободных энергий при известных  $\Delta S_0$  и  $\Delta S_{T_g}$  была решена Флегонтовым и Нemiловым количественно [122]. Решение этой вариационной задачи возможно только в рамках методов математической физики. Пример результата такого расчёта был показан для стеклообразных *o*-терфенила и селена<sup>47</sup> (см. рис. 8.10).

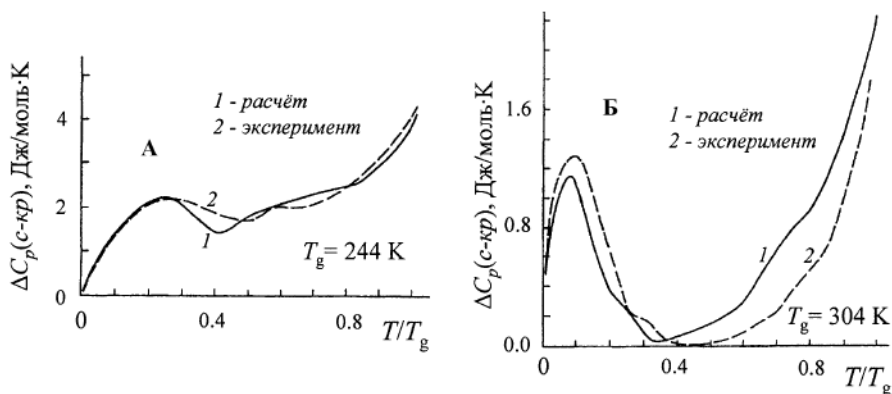


Рис. 8.10. Рассчитанные и экспериментальные избыточные теплоёмкости стекла по сравнению с кристаллом для *o*-терфенила (А) и селена (Б), [122]

Условие минимизации свободной энергии стекла требует совершенно определенной самоорганизации частотного спектра внутренних движений соответственно структуре системы. Этот спектр и должен обеспечить этот минимум энергии при любой температуре в интервале от 0 до  $T_g$ . Возможность однозначной связи колебательного спектра и функции теплоёмкости была показана Лифшицем [123]. Очевидно, что решение частной проблемы самоорганизации внутренних движений в замороженной системе, согласно её внутреннему беспорядку, действительно решается методами математической физики в согласии с экспериментом.

<sup>47</sup> Функция  $\Delta C_p$  в интервале  $0 - T_g$  была найдена как решение изопериметрической вариационной задачи, поставленной для квадратичного функционала, представляющего собой сумму квадратичных норм свободной энергии и энтропии в интервале  $0 - T_g$ .

### 8.3.2. Решение парадокса Кауцмана

Парадокс Кауцмана, сформулированный им в 1948 г. [124], состоит в том, что продолжение кривой теплоёмкости жидкости *ниже*  $T_g$  приводит к ситуации, когда энтропия жидкости могла бы стать меньше энтропии кристалла (рис. 8.11<sup>48</sup>). Экспериментальные значения  $\Delta S/\Delta S_{пл.}$  ниже  $T_g$  не стремятся к нулю, а обнаруживают весьма сложную температурную зависимость, что особенно видно на примере  $SiO_2$  и Se. Причина в том, что различие фононного спектра стекла и кристалла может быть весьма существенным. Очевидно, что энтропия стекла ниже  $T_g$  определена не только нулевой энтропией, но и энтропией, связанной с колебаниями частиц (фононным вкладом).

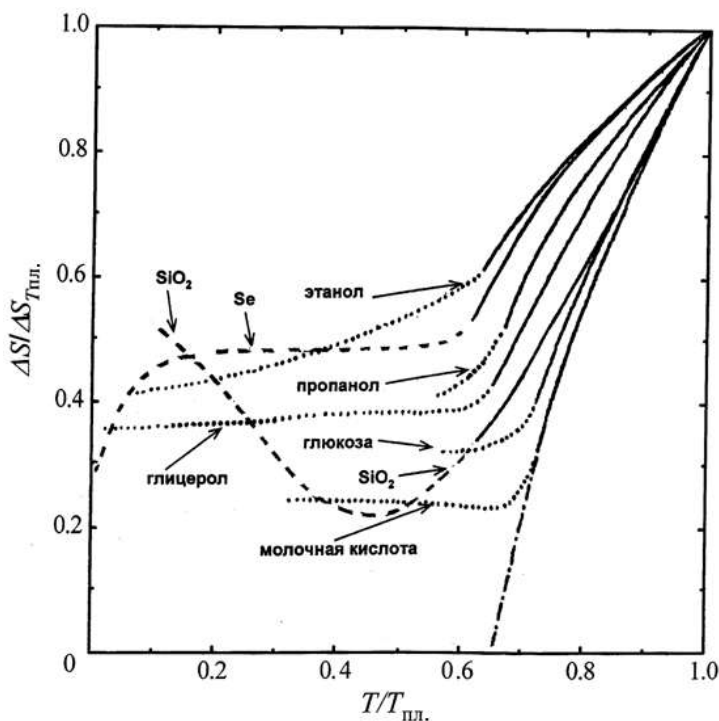


Рис. 8.11. Иллюстрация парадокса Кауцмана; по работе [124], с дополнениями автора для  $SiO_2$  и Se. Кривые ниже  $T_g$  даны пунктиром или штриховой линиями

Реализация парадокса всегда казалась невероятной. Анализ его существа и путей выхода из него посвящено очень большое число публикаций. Наше рассмотрение позволило решить парадокс в рамках классических термодинамических положений [125]. То обстоятельство, что при снижении температуры стеклования при её некотором значении энтропия жидкости стала бы равной

<sup>48</sup> Оригинальный рисунок работы [124] дополнен неорганическими веществами ( $SiO_2$  и Se) по литературным данным теплоёмкости, использовавшимся в работах автора [34; 118]. Кристаллическими состояниями для сравнения были кристобалит и гексагональный Se.

или меньшей, чем энтропия кристалла, не содержит явной парадоксальности. Парадоксальной была бы ситуация, если бы *нулевая энтропия стекла* (и *нулевая энергия*) стали бы меньше таковых для кристалла. Рассмотрение кривых теплоёмкости стекла, которая обеспечила бы реализацию парадокса при температурах выше 0 К, но ниже  $T_{пл.}$ , приводит с неизбежностью к нарушению II закона термодинамики. В этом случае теплоёмкость стекла стала бы отрицательной, а это невозможно. Также невозможно  $\Delta G_T(c - kp) < 0$  для любой температуры  $T$  ниже температуры плавления, потому что тогда кристалл стал бы неустойчивым состоянием и стремился бы перейти в жидкость.

Результат подробного рассмотрения (которое здесь опускаем) приводит к выводу, что *предельно полное состояние стабилизации структуры стекла при сколь угодно низком положении температуры стеклования (или фиктивной температуры) запрещено термодинамикой, и процесс релаксации структуры в этих условиях был бы тупиковым*. Единственным выходом из этого тупика могла бы быть кристаллизация, как это предполагал Кауцман. По-видимому, по этой причине предельным, но недостижимым состоянием упорядочения структуры стекла является состояние жидкости с достаточно близкой к кристаллу энергией и исчезающе малой энтропией. В этом нас убеждает сделанный выше анализ избыточной свободной энергии стекла в рамках термодинамического инварианта стеклообразного состояния. Такие структуры описываются в терминах фрактальной размерности структуры, которая соответствует неэвклидовому пространству.

### **8.3.3. Влияние давления на термодинамические свойства и структуру стёкол**

Математическая иллюстрация этого раздела затруднена громоздкостью формул и здесь также опущена. Полный термодинамический анализ влияния давления на избыточные функции  $\Delta S_0$  и  $\Delta G_0$  привёл к новым достаточно неожиданным результатам [126]. Оказывается, что с ростом давления при генезисе стеклообразного состояния  $\Delta S_0$  должно существенно убывать, если плавление кристалла сопряжено с увеличением объёма, или возрастать, если изменение объёма противоположно.  $\Delta G_0$  всегда изменяется незначительно, при этом  $\Delta G_0$  может как возрастать, так и убывать. Влияние давления на структуру стекла при стекловании из-за сдвига  $T_g$  несоизмеримо меньше, чем его влияние на структуру жидкости, из которой получается стекло. Эти результаты важны при анализе влияния давления на спектральные и акустические свойства стёкол, получаемых при высоком давлении. Влияние давления на термодинамические функции стекла может приводить к появлению парадоксальной ситуации, подобной парадоксу Кауцмана. Результат роста давления для веществ, плавящихся с расширением, действительно аналогичен снижению температуры стеклования в полном соответствии с теорией (рис. 8.12).

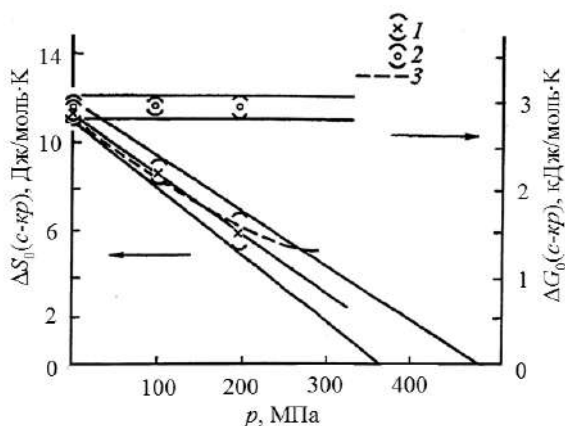


Рис. 8.12. Зависимость от давления избыточной энтропии (1) и избыточной свободной энергии (2) стекла в сравнении с кристаллом (н-пропиловый спирт); (3) – теоретически ожидаемый ход для функционала  $(\Delta S_0(c - kr))$ . Прямые линии ограничивают теоретическую погрешность [126]

#### 8.3.4. Энтропия генетически неупорядоченных систем и другие проблемы естествознания

Весьма ценным в развиваемой термодинамике стеклообразного состояния является основанный на общих аксиоматических принципах подход к описанию неупорядоченных (хаотических) структур. Не вводя никаких модельных представлений, мы получаем некоторую вероятную информацию о связи самоорганизации таких структур с их динамическими свойствами. Возможность использования термодинамики стекла в *астрофизике* рассматривалась Нейвенхитценом [127]. Этот вопрос здесь опущен ввиду специфики астрофизических объектов с точки зрения их термодинамической классификации.

В области *биофизики* для моделирования нейронных систем (функций мозга) используется модель неупорядоченной сетки, образованной связанными осцилляторами, которую предложили японские учёные [128; 129]. Сущность такой модели заключается в том, что в системе могут возникать состояния, отличающиеся по энергии на величину  $\epsilon$ , они соответствуют модели двухъямного потенциала. Эти состояния соответствуют разным состояниям синапса<sup>49</sup> (включено-выключено), передающих информацию в сети нейронов;  $\epsilon$  характеризует пороговую чувствительность синапса.

Естественно, что эти состояния должны быть когерентными, а структура сети должна соответствовать наилучшей функциональной способности всей системы. Система может различать информацию (образы), запоминать их (обучаться) и обладает даже ассоциативной памятью. В этом случае (в случае распознавания образа и его запоминания) свободная энергия становится минимальной. Нейронная система не может быть полностью упорядоченной или

<sup>49</sup> Синапс – это участок в окончании нейрона, отвечающий за передачу нервного импульса другому нейрону.



полностью неупорядоченной, поскольку в обоих случаях она теряет способность функционировать. Ссылки на эти многочисленные работы читатель найдёт в статьях [130–132].

Стекло, безусловно, является системой связанных осцилляторов. Если принять, как это делают многие авторы), что различие теплоёмкости стекла и кристалла при низких температурах обусловлено существованием системы *двухуровневых* состояний, энергия которых отличается на величину  $\epsilon$ , то рассмотренная выше модель самоорганизации динамических свойств стекол позволяет *дополнить* используемую в биофизике модель нейронных сетей [128, 129, 133].

Можно сравнивать отожжённое и неотожжённое стекла, с одной стороны, и генетически более упорядоченную и менее упорядоченную нейронные сети, с другой [130–132]. Эти нейронные сети должны обладать рядом замечательных особенностей, если динамика внутренних движений в системе действительно может рассматриваться как аналог динамики распознавания и запоминания образов.

Особенности, перечисленные ниже, есть следствие проявления влияния внутренней структуры неупорядоченной системы на её теплоёмкость и свободную энергию. Именно этот вопрос был рассмотрен выше как проблема *самоорганизации внутренних движений в стекле*. Особенности нейронных систем с разной степенью упорядоченности могут быть сформулированы следующим образом.

(1) Разница уровней энергии в двухъямной модели потенциала соответствует пороговой величине чувствительности синапса ( $\epsilon$ ). Пороговая величина для отожжённого стекла выше, чем для закалённого. Это проявляется в том, что максимальное значение теплоёмкости стекла находится в области между  $T_g$  и 0 К и по мере отжига становится выше ( $\epsilon$  тоже возрастает). Поэтому *генетически более упорядоченная структура должна более эффективно отличать сигнал от шума и быть более способной к категоризации образа*.

(2) В теории нейронных сетей некоторой выбранной температуре соответствует начало обучения и  $T = 0$  его окончание. В модели стекла система сама возникает при  $T_g$ . Для отожжённого стекла температура стеклования ниже, чем для закалённого, поэтому в такой модели интервал  $0 - T_g$  уже. Время обучения (т.е. продолжительность усвоения информации) меньше, чем для менее упорядоченной системы. Поэтому *скорость обучения выше для генетически более упорядоченной нейронной системы*.

(3) Более устойчивой является память в более упорядоченных системах, потому что свободная энергия системы после обучения ( $T \rightarrow 0$ ) ниже для более упорядоченной системы, и т.д. Поэтому *более устойчива память в генетически более упорядоченных нейронных сетях*.

Естественно, такая механистическая модель «способностей» нейронной сети очень далека от реального механизма биологической системы, в которой существует множество подсистем и уровней регуляции деятельности мозга, включая химические и гормональные. Однако эта модель достаточно любопыт-

на чтобы проследить некоторые аналогии между качеством мышления («способностями», «сообразительностью») и степенью упорядоченности топологической организации мозга. *Структура мозга в природе наследуется генетически.*

Таким образом, термодинамика стеклообразного состояния является областью материаловедения, тесно связанной с информацией.

Следует подчеркнуть, что, как было здесь показано, стёкла, в отличие от кристаллов, имеют очень большую изменчивость внутренней структуры и это определяет большую пластичность (вариабельность) динамики атомных или молекулярных движений. Последнее обстоятельство открывает большие перспективы в использовании этих явлений для модификации функций стекла как материала информационных технологий.

## ГЛАВА 9. СИСТЕМА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОСТЯХ И СТЁКЛАХ; ИХ ВЗАИМНАЯ СВЯЗЬ<sup>50</sup>

В предыдущих главах уравнение Максвелла, описывающее взаимосвязь упругих свойств тела и вязкости, регламентируемую временным режимом эксперимента, уже использовалось при моделировании молекулярного механизма вязкого течения и в теории стеклования. Здесь мы продолжим применение этого уравнения и покажем, что и другое уравнение Максвелла, связывающее проводимость диэлектриков (для неорганических стекол это ионная проводимость) и диэлектрическую постоянную вещества, также оказывается весьма эффективным. Нам удалось показать, что механические потери в стёклах, определяемые поглощением энергии механических колебаний ионами, способными переносить электрический ток, непосредственно соотносятся с проводимостью этих же стекол. Кроме теоретического интереса, который диктуется возможностью описания различных свойств вещества в рамках единой концепции максвелловских уравнений, взаимосвязь различных свойств (здесь – механических и электрических) представляет общий практический интерес.

### 9.1. Внутреннее трение. Основные виды релаксационных процессов в стёклах

Релаксационные процессы могут происходить, когда система «откликается» на внешнее воздействие (механическая, электрическая релаксация), когда сама структура системы становится неравновесной и стремится вернуться в состояние равновесия (структурная релаксация). Об общих чертах таких процессов и их взаимосвязи мы уже упоминали.

Любое воздействие на систему вызывает в большей или меньшей степени выход из состояния равновесия отдельных областей структуры, но если эти области включают в себя структурные элементы, способные реагировать на внешнее воздействие, происходит поглощение этого воздействия. Наиболее информативными экспериментами, дающими представление об этих процессах, являются эксперименты по *внутреннему трению*. Внутреннее трение (потери механической энергии при периодическом воздействии на образец) начиная с конца 50-х гг. XX в. было предметом многочисленных исследований во всех странах, проводящих исследования стеклообразного состояния. Наиболее полно такие релаксационные процессы изучены для оксидных стекол, содержащих среди прочих компонентов оксиды щелочных металлов. Экспериментальные результаты и их интерпретация были обобщены в работе [134].

---

<sup>50</sup> В этой главе отчасти используются структурные представления, рассмотренные во второй части книги. Поскольку было бы нецелесообразно прерывать теоретический уровень изложения материала, читателю желательно предварительно ознакомиться с представлениями о структуре стекла, изложенными во второй части.

На образец (обычно это нить или стержень определенной длины и радиуса с подвешенным грузом)<sup>51</sup> оказывается закручивающее воздействие, приводящее к торсионным колебаниям образца (частота  $f$ , выражаемая в Гц). Последние создают периодические механические напряжения. Из измерительной системы откачан воздух, поэтому сопротивление за счёт трения о воздух исключается. Изучение затухания таких вынужденных колебаний позволяет определить логарифмический декремент затухания и потери механической энергии за счёт процессов, поглощающих упругие возмущения внутри образца. Частота этих процессов должна соответствовать частоте колебаний образца и только при условии соответствия частоты вынужденных колебаний  $\omega = 2\pi f$  частоте внутренних процессов, которая обратно пропорциональна времени релаксации  $\tau$ , т.е. при  $\omega \cdot \tau = 1$  наступает максимальное поглощение энергии. Ему соответствует максимум механических потерь. Условие максимума внутреннего трения регулируется температурным смещением времени релаксации, которое для вещества, находящегося в твёрдом состоянии, подчиняется экспоненциальному закону  $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E_{\text{акт.}}/RT)$ . В таких опытах обычно производят измерения внутреннего трения при постоянной выбранной частоте  $f$ , но при разных температурах (при нагревании). В результате по положению максимума механических потерь при разных частотах получают значения температур, при которых частоты внутренних релаксационных процессов соответствуют каждой выбранной частоте механического воздействия. Из температурной зависимости частот, удовлетворяющих условию  $\omega = 2\pi f$ , рассчитывают энергию активации, характеризующую времена релаксации.

Математически отклик образца на периодическое воздействие описывается величинами, характеризующими внутреннее трение, ими могут быть тангенс угла потерь  $\text{tg}\delta$ , где  $\delta$  – угол механических потерь;  $\lambda$  – логарифмический декремент затухания колебаний, и  $Q^{-1}$ , где  $Q$  – добротность. Они соотносятся как

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \text{tg}\delta = 2.3026 \lambda/\pi. \quad (9.1)$$

Здесь  $\omega$  – угловая частота прилагаемого к образцу усилия ( $\omega = 2\pi f$ ),  $\tau$  – время релаксации процесса, ответственного за поглощение механической энергии внутри образца. Сомножитель  $\Delta$  определён как отношение  $(F_{\infty} - F_0)/F_0$ , где  $F_{\infty}$  – модуль сдвига образца при бесконечно большой частоте (реально – при столь большой частоте, выше которой модуль сдвига уже практически не изменяется),  $F_0$  – равновесный модуль сдвига, то есть модуль, соответствующий частоте, меньше которой механическое воздействие с частотой  $\omega$  поглощается. Отношение  $(F_{\infty} - F_0)/F_0$  называется дефектом модуля. Эта величина наиболее просто находится из измерений модуля упругости по данным скорости распространения акустических колебаний (см. рис. 9.1). Условием максимума поглощения, как уже упоминалось, является равенство  $\omega \cdot \tau = 1$ .

<sup>51</sup> Методика исследования может быть разной, но физическое существо всегда подобно.

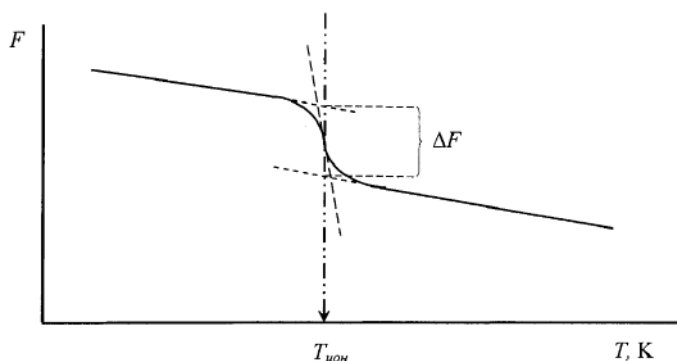


Рис. 9.1. Пояснение сущности возникновения дефекта модуля сдвига и положения максимума внутреннего трения на примере ионной релаксации (из работы [135])

Типичная кривая температурных изменений  $Q^{-1}$  для щёлочно-силикатного стекла при постоянной частоте воздействия  $\omega = 2\pi f$  приведена на рисунке 9.2. Здесь видны три максимума.

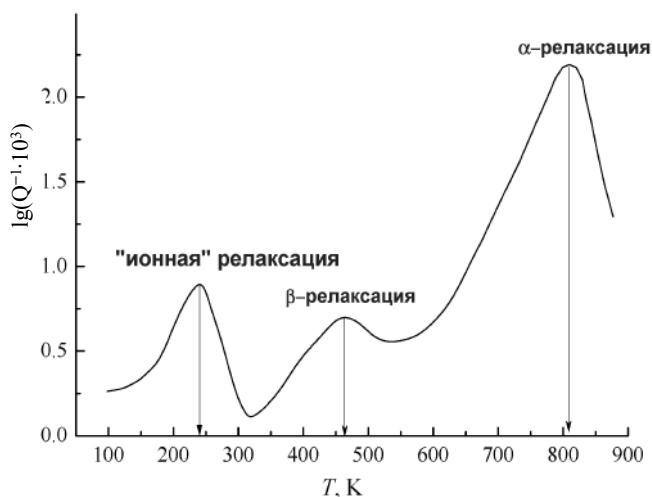


Рис. 9.2. Максимумы внутреннего трения в стекле состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ;  $f = 0.4$  Гц (из обзоров [61, 136])

Максимум при низких температурах («щелочной») относят к поглощению за счёт возникновения *подвижных щелочных ионов* в структуре, сама структура стекла при этом не меняется. При использовании частот  $f$  от 0.5 до 10 Гц этот максимум расположен в области  $\sim 250\text{--}300$  К.

Второй максимум ( $\beta$ -релаксация) относят к *движению немостиковых атомов кислорода* в структурных единицах типа  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ . Такая интерпретация является общепринятой. Как мы увидим позже, этот вид релаксации ответствен за релаксационные процессы в сетке стекла при низких (комнатных) температурах.

Однако в стёклах более сложного состава, содержащих, помимо щелочного оксида, также оксиды щелочноземельных металлов или содержащих одновременно два типа щелочных ионов, атрибуция второго максимума может быть неоднозначной. Второй максимум может искажаться (перекрываться) так называемым «смешанным щелочным» пиком, когда движутся оба разноименных щелочных катиона, или пиком, связанным с сопряженным движением щелочного и щелочноземельного катионов. Интерпретация деталей кривых внутреннего трения именно в этих случаях до сих пор остаётся весьма дискуссионной.

Далее мы будем рассматривать только случаи, интерпретация которых не вызывает сомнений. Оба максимума (ионная и  $\beta$ -релаксация) проявляются в обычных экспериментах описанного типа.

Третий максимум при температурах более высоких, чем положение максимума  $\beta$ -релаксации, соответствует *механической* релаксации, связанной со *стеклованием* и *вязким течением*, этот вид релаксации называют  $\alpha$ -релаксацией. Измерения в этой области требуют специальных образцов, поскольку при частотах (периодах) внешнего воздействия, близких ко времени релаксации Максвелла, упругие деформации не будут возникать, а будет развиваться необратимая вязкая деформация. Для выявления этого максимума используют композитные (составные) образцы, например на пластину из кварцевого стекла или сапфира наносят слой изучаемого стекла. Упругость сапфира меняется плавно при температурах в области  $\alpha$ -максимума, но на основании кривой температурного изменения добротности всего образца (например, при изгибных колебаниях) или по кривой типа приведённой на рисунке 9.1, можно с достоверностью определить положение температуры  $\alpha$ -максимума.

Приведённая интерпретация природы максимумов внутреннего трения сложилась в 70-х гг. XX в. как результат многочисленных исследований во многих странах мира [134].

В органических стёклах при температурах ниже температуры  $\alpha$ -релаксации наблюдается поглощение, называемое вторичной релаксацией (релаксация Иохари – Гольдстейна). Её молекулярная интерпретация здесь не рассматривается, однако она, вероятнее всего, аналогична  $\beta$ -релаксации в оксидных стёклах и заключается в небольших активированных смещениях структурных групп, входящих в состав молекул [138, 139].

## **9.2. Расчёт температур максимума $\alpha$ -релаксации на основании уравнения Максвелла. Соотношения между потенциальными барьерами ионной, $\beta$ - и $\alpha$ -релаксации**

Температура максимума  $\alpha$ -релаксации соответствует проявлению вязкого течения. Поскольку уравнение Максвелла  $F_{\infty} \cdot \tau_M = \eta$  связывает мгновенный модуль сдвига и вязкость, а условие максимума внутреннего трения соответствует соотношению действующего внешнего воздействия частоты  $f$  и времени релаксации процесса, ответственного за вязкое течение ( $\omega \cdot \tau = 1$ ), по значению  $\omega = 2\pi f$  и мгновенному модулю сдвига легко рассчитать *вязкость*, соответствующую

температуре максимума внутреннего трения. Для этого необходимо только знать модуль сдвига и частоту измерений.

Мгновенный модуль сдвига  $F_{\infty}$ , измеряемый обычно при 298 К, может отличаться от модуля сдвига  $F_{\infty}$ , соответствующего  $T_g$ , лишь незначительно (не более чем на 3–5% от величины модуля), поскольку температурный коэффициент модуля ниже температуры стеклования очень мал. Ошибка в расчётах логарифма вязкости при  $T_g$ , если использовать модуль сдвига, известный для комнатной температуры, не должна превышать примерно 0.02–0.05.

С другой стороны, можно воспользоваться измеренными значениями вязкости при разных температурах и найти температуры, которые соответствовали бы температурам максимума внутреннего трения. Оказалось, что температуры, соответствующие максимумам внутреннего трения, и температуры, соответствующие вязкостям, рассчитанным по внутреннему трению и соответственно по кривым вязкости стекол, отличаются незначительно; отношение рассчитанных  $T_{\alpha}$  к измеренным составляет  $1.03 \pm 0.05$  [136]. Это – стеклообразный кремнезём, оконное стекло, натриево- и калиево-силикатные стёкла, для некоторых из них измерения внутреннего трения были выполнены на разных частотах. Рисунок 9.3 иллюстрирует это обстоятельство. Анализ результатов для более широкой группы стекол (включая боратные и халькогенидные) показал [140], что последнее отношение составляет  $1.03 \pm 0.01$  при изменении  $T_{\alpha}$  от 190 до 1550 К. Причина кажущегося незначительного нарушения уравнения Максвелла (примерно на 3%)<sup>52</sup>, как было установлено в этой работе, состоит в том, что при нагревании стекла (структура неравновесна) начинает протекать релаксация структуры ещё до достижения того значения температуры, которое соответствовало её замораживанию в предшествующем охлаждении. Спектр времени релаксации для этого неравновесного (замороженного) состояния существенно более узкий, чем спектр времени релаксации метастабильной жидкости, породившей это неравновесное состояние, и для которой справедливо соотношение Максвелла с высокой точностью [140]. Этот результат согласуется с заключением теории Волькенштейна – Птицына о различном проявлении  $T_g$  в процессе охлаждения расплава и в процессе нагревания стекла (см. п. 3.9.1). Несомненно, однако, что все частоты релаксации, составляющие как «узкий», так и «широкий» спектры, связаны с одним и тем же молекулярным механизмом.

Между температурами, соответствующими  $\beta$ - и  $\alpha$ -релаксации, между температурами максимума ионной релаксации и  $\alpha$ -релаксации существует корреляция. Совершенно очевидно, что *потенциальные барьеры, ответственные за  $\beta$ - и ионную релаксации, составляют определенную часть ( $\sim 2/3$  и  $\sim 1/3$  соответственно) от потенциальных барьеров, определяющих  $\alpha$ -релаксацию (вязкое течение).*

---

<sup>52</sup> Ошибка в логарифме вязкости (порядка 0.02–0.05), допустимая в оценочных расчётах по уравнению Максвелла для равновесных состояний, соответствовала бы неточности в температурах при этой вязкости, равной всего 1–3 К.

При рассмотрении молекулярного процесса вязкого течения (глава 4) мы видели, что упругое противодействие окружающей атом среды предопределяет энергетические затраты, необходимые для смещений мостиковых атомов из равновесных положений на вершины соответствующих потенциальных барьеров. В случаях, представленных на рисунке 9.3, эти барьеры зависят от того, какого типа частица смещается (катион или атом кислорода), то есть от того, какова роль смещающейся частицы в структуре. Упругие возмущения при смещении любых частиц зависят от расстояния, на которое смещается частица, от размера и формы этой частицы. Эта универсальная предопределенность всех потенциальных барьеров упругостью среды, в которой происходят ионные или атомные смещения, является следствием того, что среда (сетка химических связей стекла) представляет упругий континуум и ничто в нём, связанное с изменением координат частиц, не может происходить без возмущений этой среды.

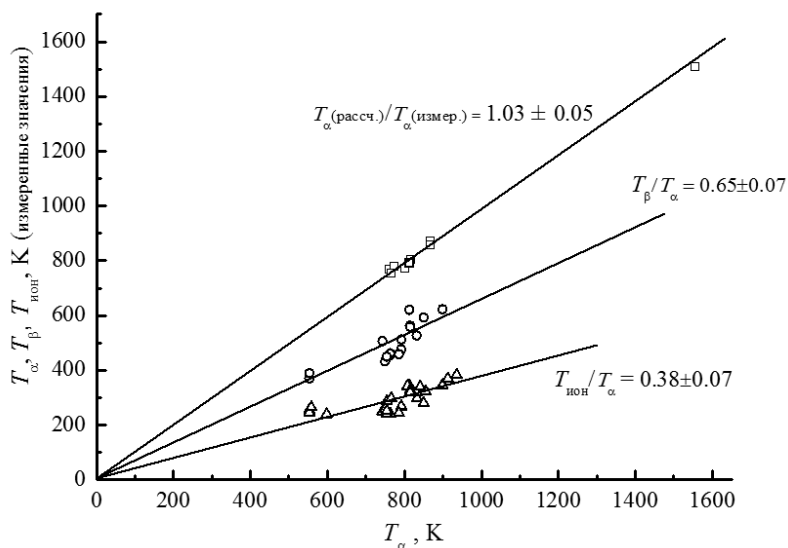


Рис. 9.3. Соотношение между рассчитанными и измеренными температурами максимумов  $\alpha$ -релаксации, между температурами максимумов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и ионной релаксаций [136]

### 9.3. Ионная проводимость и ионная релаксация

Природа ионной проводимости в оксидных стёклах в литературе рассмотрена достаточно подробно [3]. Смещения катионов, стимулируемые как приложением электрического поля (обуславливающие проводимость), так и созданием разности химических потенциалов при контакте стекла с расплавами солей, играют главную роль в осуществлении технологических процессов производства современных оптических элементов [3]. Поэтому здесь мы ставим целью только *пояснение* специфики процессов ионного переноса в *рамках общей концепции* – описания основных релаксационных процессов как активационных процессов, происходящих в упругой среде. Возможность такого общего описания дают уравнения Максвелла.



### 9.3.1. Природа ионной проводимости и диффузии в стёклах

На первый взгляд ионная проводимость при постоянном напряжении не выглядит как релаксационный процесс. Однако мы увидим, что теория проводимости диэлектриков Максвелла рассматривает проводимость именно как релаксационный процесс.

В результате взаимодействия кремнезёма с оксидами щелочных металлов происходит образование структурных единиц, содержащих немостиковые атомы кислорода с отрицательным зарядом и локализованные около них положительно заряженные катионы (рис. 9.4).

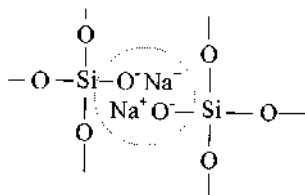


Рис. 9.4. Схема образования квадруполь

Пространственное упорядочение расположения диполей приводит к образованию квадруполь и других ассоциатов диполей, в которых реальное координационное число катионов по кислороду может достигать 6. Таким образом, в структуре наряду с *ионно-ковалентными* связями Si–O возникают *ионные* связи  $\text{Na}^+\text{O}^-$ . Оба типа связей существенно различаются по своим *упругим постоянным*. Это приводит к тому, что даже при одинаковом расстоянии между равновесными положениями атомов (ионов) энергия атома (иона) *при одних и тех же смещениях* в случае ковалентных связей возрастает круче, чем в случае ионных связей. Поэтому энергия активации смещений *ионов* из одних положений в другие (миграция ионов) существенно меньше, чем энергия активации смещений атомов *кислорода* (например, при вязком течении). Таким образом, в стекле при низких температурах ( $\sim 300$  К) существует, с одной стороны, практически *неподвижный* каркас ковалентно увязанных единиц и, с другой стороны, ионы, *способные перемещаться* из одного положения равновесия в другое.

*Ионная проводимость* – процесс переноса ионов под действием электрического напряжения (потенциала). Удельная проводимость  $\sigma$  определена законом Ома:

$$I = \sigma E,$$

где  $I$  – плотность возникающего тока в результате приложения к телу электрического поля  $E$ . В системе СИ удельная электропроводность измеряется в *сименсах* на метр (См/м) или в  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ . В СГСЭ единицей удельной электропроводности является обратная секунда ( $\text{с}^{-1}$ ).

*Ионная диффузия* – процесс переноса ионов под действием разности химических потенциалов. Коэффициент диффузии входит как коэффициент про-

порциональности в уравнения, регулирующие поток диффундирующего вещества и изменение концентрации вещества в некоторой точке объёма во времени.

I закон Фика определяет вообще *линейную связь потока и градиента концентрации*.

Пусть  $Q$  – количество диффундирующего вещества за единицу времени через единицу площади, перпендикулярной градиенту концентрации, а  $\frac{\partial c}{\partial x}$  – градиент концентрации в направлении  $x$ . Тогда

$$Q = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Тем самым определяется коэффициент диффузии  $D$ , который имеет размерность  $[L^2 t^{-1}]$ . Градиент концентрации является «движущей силой» процесса диффузии.

II закон Фика описывает поток, когда концентрация в точке меняется во времени.

Если

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial t},$$

то скорость изменения концентрации связана с коэффициентом диффузии соотношением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Это соотношение описывает процесс *накопления* вещества в объёме, поскольку концентрация определена объёмным содержанием диффузанта.

Для изучения *самодиффузии* (например, диффузии иона натрия в натриевом стекле) производится шлифовка поверхности образца и находится количество диффузанта, снятого при этом (например, при использовании метода «меченых атомов»). Математическая обработка таких измерений стандартизирована<sup>53</sup>.

Коэффициент диффузии  $D$  и удельная проводимость  $\sigma$  при постоянном напряжении связаны соотношением Нернста – Эйнштейна:

$$\frac{D}{\sigma} = \frac{\alpha k_B T}{n(Ze)^2}.$$

Здесь  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $T$  – температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $n$  – число ионов в единице объёма,  $Z$  – валентность диффундирующего иона,  $e$  – заряд электрона,  $t$  – число переноса,  $\alpha$  – коэффициент корреля-

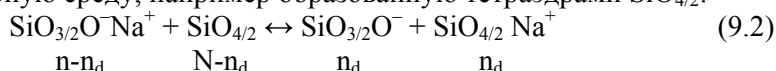
---

<sup>53</sup> Для экспериментального нахождения  $D$  проводят диффузию в плоский образец из расплава соли. Затем делают срез образца и сканируют рентгеновским или электронным микроанализатором его поперечное сечение. Иногда просто измеряют профиль показателя преломления, что позволяет рассчитать концентрацию на основании линейной связи показателя и концентрации. Коэффициент диффузии находят из этих профилей методом Больцмана [137].

ции (коэффициент Хавена). Обычно для стекол  $\alpha = 0.4 \pm 0.2$ <sup>54</sup>. Знание величин коэффициента диффузии совершенно необходимо при проведении процессов ионного обмена в технологии градиентных сред (см. [3]). Поскольку измерения  $D$  весьма трудоемки, для суждения об изменении  $D$  при изменении состава стекла чаще всего достаточно знать проводимость, поскольку энергии активации проводимости и диффузии того иона, который переносит ток, всегда совпадают.

### 1) Основное статистическое уравнение проводимости

Носитель тока (катион, способный перемещаться) появляется в результате диссоциации структурных узлов; при этом появляется вакансия, а сам катион попадает в неполярную среду, например образованную тетраэдрами  $\text{SiO}_{4/2}$ :



Здесь  $N$  – общее число неполярных структурных единиц в  $1 \text{ см}^3$ ,  $n$  – общее число катионов в  $1 \text{ см}^3$  (недиссоциированных и диссоциированных)<sup>55</sup>,  $n_d$  – число диссоциированных катионов в  $1 \text{ см}^3$ . Концентрации  $n$  и  $n_d$  связаны законом химического равновесия:

$$\ln \frac{n_d^2}{(n - n_d)(N - n_d)} = -\frac{\Delta\Phi}{RT}, \quad (9.3)$$

где  $\Delta\Phi$  – свободная энергия, требующаяся для диссоциации. Очевидно, что

$$n_d = \sqrt{nN} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{2RT}\right) \quad (9.4)$$

и при  $n \approx N$  и малом  $n_d$ :

$$n_d = n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{2RT}\right). \quad (9.5)$$

Без наложения электрического поля каждый диссоциированный катион может преодолевать сравнительно небольшие потенциальные барьеры  $E_a$ , называемые энергией активации подвижности, и перемещаться в направлении ближнего междуузельного положения, оставаясь диссоциированным<sup>56</sup> (рис. 9.5).

Перенос тока происходит потому, что приложенное напряжение делает предпочтительными те перескоки катионов, которые происходят в направлении

<sup>54</sup> Этот коэффициент теоретически определён механизмом ионной миграции. В кристаллах для междуузельного механизма  $\alpha = 1$ , для эстафетного – 0.33, для вакансионного – 0.8. Для кристаллов он зависит также от типа кристаллической решётки.

<sup>55</sup> Здесь и далее термин «диссоциированный катион» соответствует тому состоянию иона, когда в результате диссоциации структурного узла ион приобрел способность переносить ток под действием поля.

<sup>56</sup> Существуют дефекты по Френкелю и дефекты по Шоттки [60; 141]. Первые соответствуют междуузельному положению ионов, вторые – вакансионному. Все структуры, даже кристаллические, содержат дефекты. Только тогда свободная энергия системы минимальна. Равновесное образование первого типа дефектов требует значительно меньше энергии, чем дефектов второго типа, поэтому первых больше.

поля. Величина проводимости пропорциональна числу катионов, освободившихся в результате диссоциации и способных проходить по сетке стекла, имея энергию активации подвижности. Опуская математически выкладки, имеем для удельной проводимости стекла соотношение

$$\sigma = \frac{n}{3k_B T} \cdot v e^2 r_0^2 \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2E_a}{2RT}\right). \quad (9.6)$$

Это уравнение (известное как уравнение Френкеля – Йоста) представляет некоторый частный случай, определенный тем, что при выводе мы полагали некоторые приближения, например считали  $n \approx N$  и т.д. Тем не менее более строгое рассмотрение приводит к аналогичному результату с точностью до множителя порядка 1.

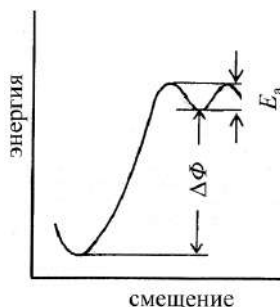


Рис. 9.5. Схема потенциальных барьеров при ионной проводимости

Экспериментальные значения удельной проводимости чаще всего представляют в виде экспоненциальной зависимости от температуры, если измерения производились ниже  $T_g$ :

$$\sigma = \sigma_{0\text{экс.}} \cdot \exp(-\Delta E_\sigma / RT). \quad (9.7)$$

Энергия активации существенно определена величиной диэлектрической постоянной среды, поскольку с её ростом любые смещения, связанные с преодолением кулоновских сил, облегчаются (см. библиографию в [3]).

## 2) Связь электропроводности и внутреннего трения

Ионный максимум (рис. 9.2) уже давно связывали со смещениями ионов, ответственных за ионную проводимость при постоянном напряжении [134]. Основанием всегда было *совпадение энергии активации* проводимости и *энергии активации внутреннего трения*. Энергию активации внутреннего трения рассчитывают на основании обычной аррениусовской зависимости частоты максимума от температуры:

$$f = f_0 \cdot \exp(-\Delta E_{\text{вн. тр.}} / RT). \quad (9.8)$$

Пример такого совпадения с привлечением новых данных приведён на рисунке 9.6. Из сопоставления цифр  $\Delta E_{\text{вн. тр.}}$  и  $\Delta E_\sigma$  очевидно, что эти величины

действительно близки. Однако определение  $\Delta E_{\text{вн.тр.}}$  производится с меньшей точностью<sup>57</sup>.

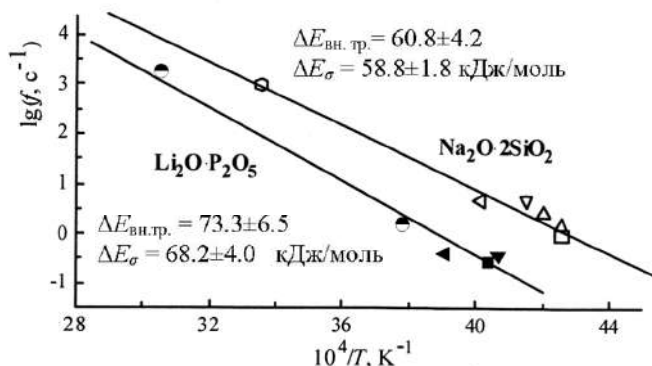


Рис. 9.6. Зависимость частот максимума внутреннего трения от обратной температуры максимума для стекол состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  по данным различных авторов [59]

### 9.3.2. Соотношение Максвелла для проводимости диэлектриков

В 1873 г. вышел в свет знаменитый «Трактат» Дж.К.Максвелла об электричестве и магнетизме [142]<sup>58</sup>. В нём впервые было записано уравнение, связывающее проводимость диэлектрика на постоянном токе, диэлектрическую постоянную вещества и некоторую частоту  $\nu$ . В современных обозначениях для случая постоянства напряжения (проводимость во времени не изменяется) величины проводимости  $\sigma$ , диэлектрической проницаемости вакуума  $\epsilon_0$  и высокочастотной диэлектрической постоянной вещества  $\epsilon_\infty$  (измеряемой при частоте не менее  $10^6$  Гц) связаны соотношением

$$\sigma = \epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty \cdot \nu. \quad (9.9)$$

При использовании практической системы единиц для электропроводности  $\sigma$  ( $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) значение  $\epsilon_0$  (диэлектрической постоянной вакуума) в соответствии с теорией Максвелла необходимо положить равным  $(4\pi c^2)^{-1} \cdot 10^{-7} = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$  ( $c$  – скорость света в пустоте).

Соотношение Максвелла было введено до появления корпускулярных моделей проводимости (например, теории электролитов), однако термин «заряд» уже тогда существовал в значительной степени отдельно от господствующих представлений о среде как о континууме. Тогда уже были известны законы электролиза Фарадея.

Долгое время оставались непонятными величины частоты  $\nu$  в уравнении Максвелла. Значения  $\nu$  для дистиллированной и морской воды, кварца, вычисленные в классических трудах, излагающих теорию Максвелла (из проводимо-

<sup>57</sup> В каждой лаборатории обычно используют только одну область частот, а при измерениях проводимости на постоянном токе значение  $\Delta E_\sigma$  получается сразу из одной серии температурных измерений.

<sup>58</sup> Последующие издания по содержанию этого раздела стереотипны по отношению к первому.

сти и диэлектрических постоянных), составили соответственно  $\sim 10^6$ ;  $5 \cdot 10^9$  и менее  $1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Они вызвали недоумение. Для металлов эти значения оказались ещё более необычными ( $\sim 10^{18} \text{ с}^{-1}$ ), так как превышали частоту световых волн. Что же может релаксировать, если ток постоянен, напряжение постоянно и на первый взгляд ничего не изменяется?

Стекло – это идеальный объект при экспериментальной проверке электродинамического соотношения Максвелла (9.9). Стекло обладает изотропией свойств, и в необходимых случаях состав стекла может гарантировать однородность его структуры. С другой стороны, природа носителей тока в стёклах изучена весьма доказательно. Последнее обстоятельство позволяет с уверенностью использовать данные по электропроводности при интерпретации других релаксационных процессов.

### 9.3.3. Соотношение Максвелла как основа связи внутреннего трения и проводимости<sup>59</sup>

По существу, электропроводность и механические потери – *разные свойства*, в которых проявляется *один и тот же механизм диссипации энергии*. Свободные носители тока и вакансии структуры появляются после диссоциации структурных единиц на ионы. Они смещаются по матрице стекла, чтобы разрядиться на катоде (электропроводность). Энергия системы падает. При механических потерях те же изменения структуры создают возможность поглощения механической энергии, энергия системы также падает.

Совпадение энергий активации  $\Delta E_\sigma$  в выражении для проводимости (9.7) и  $\Delta E_{\text{вн.тр.}}$  (в уравнении (9.8) для внутреннего трения) возможно только тогда, если частота  $\nu$  в уравнении Максвелла (9.9) и  $f$  в экспериментах по внутреннему трению связаны пропорцией  $\nu \propto f$ .

*Температура максимума внутреннего трения может быть рассчитана как ожидаемая по величине проводимости температура, при которой величина частоты  $\nu$  в уравнении Максвелла (9.9) соответствует частоте  $f$ , удовлетворяющей условию максимума внутреннего трения ( $\omega = 2\pi f$ ,  $\omega\tau = 1$  и  $\omega \cdot \nu^{-1} = \omega\tau$ ). Сама величина проводимости может быть найдена из температурной зависимости проводимости стекла (уравнение (9.7)), то есть из величин  $\Delta E_\sigma$  и  $\lg \sigma_{0\text{эксп}}$ , служащих здесь всего лишь коэффициентами расчёта в простой пропорции:*

$$\lg \sigma = \lg \sigma_{0\text{эксп.}} - \Delta E_\sigma / 2.303RT. \quad (9.10)$$

Заметим, что  $\lg \sigma_0$  от температуры практически мало зависит; при использовании уравнения Максвелла (9.9) произведение  $\epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty$  от температуры также практически не зависит.

Итак, *температура*, при которой достигается определенное значение проводимости  $\sigma$ , рассчитывается из соотношения

$$T = \frac{\Delta E_\sigma}{2.303R(\lg \sigma_{0\text{эксп.}} - \lg \sigma)}. \quad (9.11)$$

<sup>59</sup> Этот вопрос был впервые рассмотрен в работах [59, 61, 136].

При справедливости уравнения Максвелла расчёт температуры максимума внутреннего трения производится по уравнению

$$T = \frac{\Delta E_{\sigma}}{2.303R(\lg \sigma_{0\text{эксп.}} - \lg \varepsilon_0 - \lg \varepsilon_{\infty} - \lg \omega)}. \quad (9.12)$$

Здесь  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_{\infty}$  – диэлектрические постоянные, смысл которых пояснен выше, а  $\omega = 2\pi f$ , что справедливо для условия максимума поглощения механических колебаний ( $\omega\tau = \omega(1/\nu)^{-1} = 1$ ).

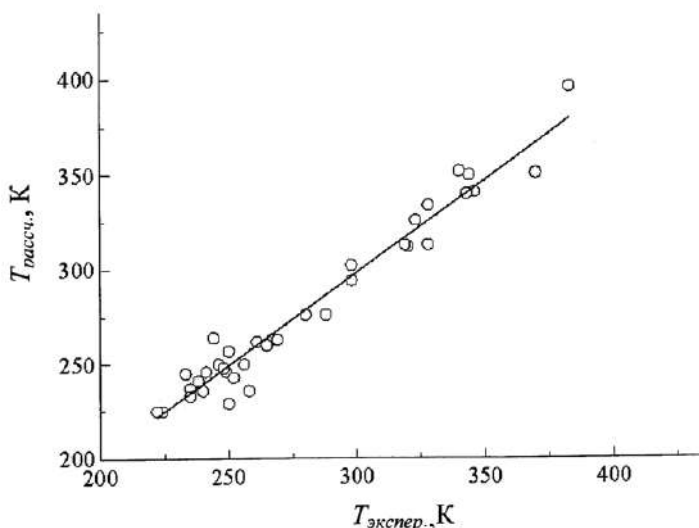


Рис. 9.7. Экспериментальная проверка уравнения (9.12). Соотношение  $T_{\text{расч.}}$  и  $T_{\text{экспер.}}$  для однощелочных стёкол.  $T_{\text{расч.}}/T_{\text{экспер.}} = 0.995 \pm 0.034$

Проверка справедливости уравнения (9.12) была выполнена на основании экспериментальных данных по проводимости, диэлектрическим свойствам и внутреннему трению, которые были опубликованы в мировой литературе для силикатных, боросиликатных, фосфатных, боратных стекол, содержащих оксиды щелочных металлов [135, 136]. На рисунках 9.7 и 9.8 представлены результаты расчётов и графики, демонстрирующие выполнимость уравнения и её независимость от частоты при измерениях внутреннего трения, от энергии активации проводимости, от значения предэкспоненциального множителя. Расчитанные и экспериментальные значения температур максимума внутреннего трения полностью совпадают. Отношение  $T_{\text{расч.}}/T_{\text{эксп.}}$  составляет в среднем  $0.995 \pm 0.034$ . Расхождения не превышают неточностей нахождения  $T_{\text{эксп.}}$ , которые определяются случайными причинами. Таким образом, доказано, что уравнение Максвелла правильно описывает проводимость при постоянном напряжении как релаксационный процесс.

Но в чём же может состоять процесс релаксации?

### 9.3.4. Интерпретация ионной проводимости стекол как релаксационного процесса

В соответствии с законами электролиза Фарадея проводимость в этом процессе обязана разрядке катионов с определенным знаком (рис. 9.9).

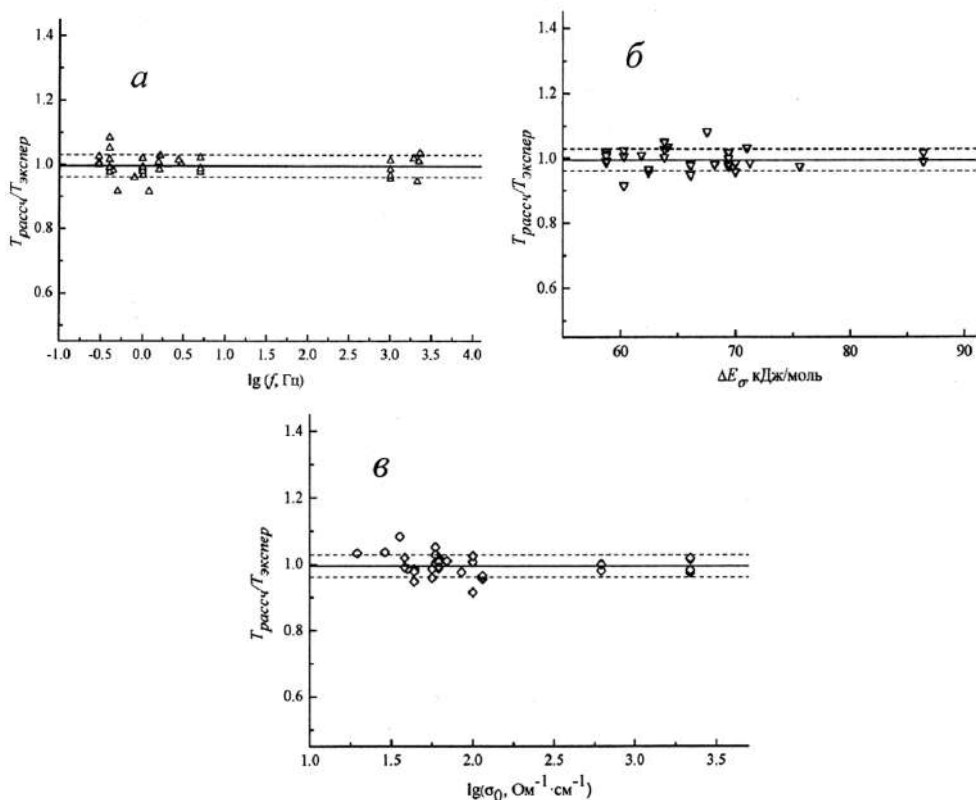


Рис. 9.8. Отношение  $T_{\text{рассч.}}/T_{\text{экспер.}}$  для одношелочных стекол *a* – как функция частоты  $f$ , *б* – как функция энергии активации проводимости  $\Delta E_{\sigma}$ , *в* – как функция предэкспоненты  $\sigma_{0\text{эксп}}$

Исходное состояние (*a*) соответствует моменту приложения напряжения  $E$ , когда все равновесия, рассмотренные выше (уравнения (9.2)–(9.5)), установились. После разрядки катиона (позиция *б* на рис. 9.9) равновесие нарушается, поскольку электролит (подсистема нашей термодинамической системы) изменил состав, потеряв этот катион. С потерей катиона в системе стало не хватать катионов, имеющих энергию активации ( $\Delta\Phi + 2E_a$ ), свободная энергия подсистемы вышла из минимума. Величина напряжения в системе восстанавливается мгновенно, так как это (условие процесса) обеспечивается отсутствием других сопротивлений в электрической цепи. Однако восстановление минимального значения свободной энергии системы требует перехода вещества с анода в электролит и восстановления равновесия, которое обеспечивали уравнения (9.2)–(9.5), позиция *в*. Переход от состояния *б* к состоянию *a* (начальному) и



есть тот релаксационный процесс, которому соответствует частота  $\nu$  в уравнении Максвелла (9.9).

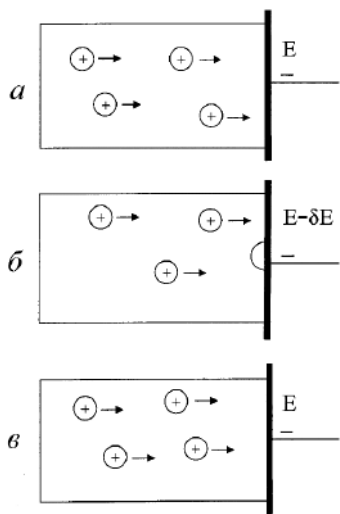


Рис. 9.9. Пояснение смысла релаксационного процесса при ионной проводимости на постоянном напряжении, [135, 136]. Катодное пространство: а – внутреннее равновесие в электролите существует; б – ион разрядился, равновесие нарушено; в – равновесие восстановлено.

#### 9.4. Релаксация структуры в области высоких температур и отжиг стёкол

Проблема отжига в области температур стеклования имеет как теоретический, так и прикладной аспекты. Физическая сущность процесса отжига состоит в том, что при изотермической обработке стекла, охлажденного от высокой температуры, его структура стремится к той, которая соответствовала бы метастабильной жидкости. Этот процесс всегда связывают с механизмом, регулирующим вязкое течение, поскольку перемещения атомов в обоих процессах сопряжены с преодолением одних и тех же потенциальных барьеров.

Отжиг может быть проведен в изотермических условиях и в режиме постепенного (обычно линейного) охлаждения.

Изменение объёма при релаксации при постоянстве температуры  $T_{\text{отж.}}$  соответствует рисунку 9.10.

Релаксационные уравнения описывают не только механическую релаксацию, но и структурную релаксацию, вообще говоря, релаксацию любого свойства  $L$ , связанного со структурой. Для этого вводят релаксационную функцию:

$$\phi = (L_t - L_{t=\infty}) / (L_{t=0} - L_{t=\infty}),$$

где  $L_t$ ,  $L_{t=0}$  и  $L_{t=\infty}$  – текущее, начальное и конечное (предельное) значения свойства.

Если бы в области температур стеклования был бы справедлив закон релаксации с одним постоянным временем релаксации (простая экспонента или закон Дебая):

$$\phi = \exp(-t/\tau_D), \quad (9.13)$$

где  $t$  – время протекания процесса;  $\tau_d$  – характеристическое время релаксации (которое может совпадать с максвелловским для механической релаксации), то никаких проблем в теории релаксации не было бы. Однако это соотношение может рассматриваться только как первое приближение к решению проблемы. О.В.Мазурин с сотр. [143] исследовали изменение вязкости в процессе изотермического отжига силикатного (оконного) стекла. Они показали, что время  $t_M$ , необходимое для достижения равновесного значения свойства, рассчитывается с хорошей точностью на основании значения вязкости, которое соответствует равновесному состоянию и некоторого модуля  $K_s \eta_\infty$ :

$$\lg t_M \geq \lg \eta_\infty - \lg K_s + 0.6.$$

Значение  $K_s$  оказалось совпадающим с модулем сдвига этого стекла, поэтому было сделано предположение [2], что значение  $t_M$ , рассчитанное по последнему уравнению, равно примерно  $4\tau_M$ , где  $\tau_M$  – время релаксации Максвелла. Действительно, при этом условии полнота релаксации составляет примерно 98%, что годится для оценочных расчётов. Смысл величины  $\lg \eta_\infty$  в предыдущем уравнении состоит в том, что по мере развития процесса самой медленной стадией, определяющей длительность практически всего процесса, становится стадия с самой большой, предельной вязкостью. Это соотношение можно рассматривать только как очень грубую оценку минимального времени отжига стекла.

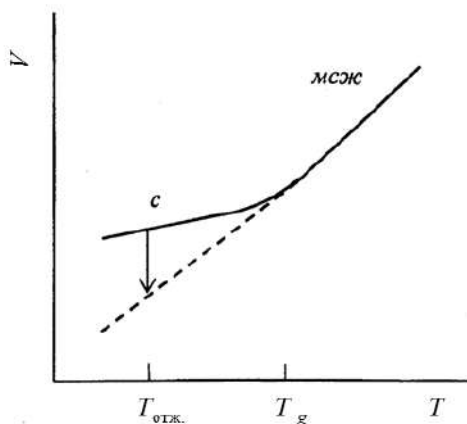


Рис. 9.10. Изменение объема при отжиге стекла

На самом деле экспериментальные данные по релаксации практически всех свойств более точно описываются эмпирическим уравнением Кольрауша [144] для релаксационной функции  $\phi$ :

$$\phi = \exp[-(t/\tau_K)^\beta], \quad (9.14)$$

в котором в сравнении с (9.13) появляются дробный показатель экспоненты, характеризуемый коэффициентом  $0 < \beta \leq 1$ , и другое характеристическое время  $\tau_K$ . При  $\beta = 1$  получается простая экспонента (соотношение Максвелла или Дебая). Характеристическое время Кольрауша  $\tau_K$  существенно отличается от времени релаксации Максвелла не только по величине, но и по смыслу. Время

Кольрауша при  $\beta < 1$  нельзя рассматривать как период, за который отклонение свойства от равновесного значения уменьшается в  $e$  раз. Этот закон носит название закона растянутой экспоненты, поскольку даёт более протяженный масштаб протекания процесса, чем простой экспоненциальный закон.

На рисунке 9.11 сопоставлен ход релаксационной функции  $\phi$ , определенной простой экспонентой (9.13) и уравнением Кольрауша (9.14). Время эксперимента здесь выражено в условных единицах, кратных  $\tau_d$ , для простоты было также положено  $\tau_d = \tau_K$ . Функция Кольрауша показывает более замедленный ход релаксации свойства, за исключением коротких периодов вблизи начала эксперимента (когда  $t$  близко к 0). Значение  $\beta$  зависит от состава стекла и от отношения температуры процесса и температуры стеклования. Обычно для многокомпонентных оксидных стекол  $\beta$  около 0.6–0.5, для стеклообразного  $\text{SiO}_2$  значение  $\beta$  ближе к 1. Для органических соединений при небольших значениях  $T/T_g$   $\beta$  может быть около 0.2.

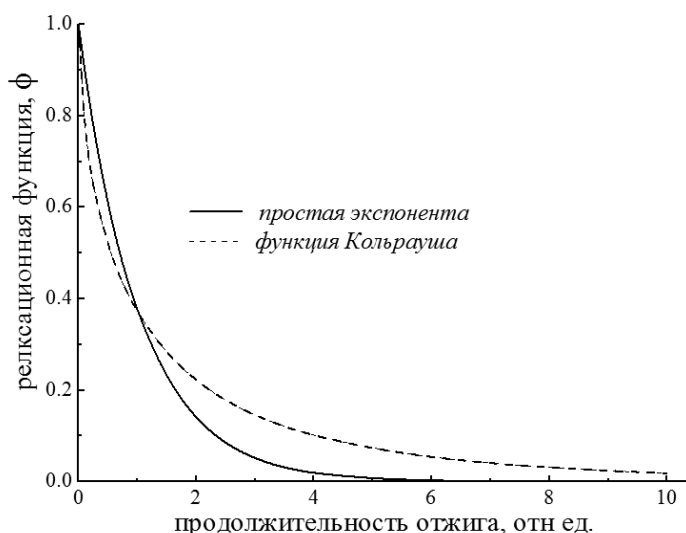


Рис. 9.11. Сравнение простой экспоненциальной релаксационной функции и функции Кольрауша

Причина появления  $\beta < 1$  сегодня до конца не выяснена; существует несколько теорий, но ни одна не позволяет априорно рассчитать этот параметр. Оба параметра ( $\beta$  и  $\tau_K$ ) рассчитываются только на основании эксперимента. Полезный обзор существующих теоретических интерпретаций функции Кольрауша опубликован в России [145]. Несмотря на незавершенность теории, вероятнее всего следует предположить существование негауссовского распределения времен релаксации, характеристики ширины этого распределения меняются с температурой так, что при понижении температуры распределение становится всё более широким. Причина этого пока не ясна. По-видимому, оправдана попытка В.А.Флоринской (1950) объяснить кинетику изменения показателя пре-

ломления при высокотемпературном изотермическом отжиге оптических стекол [146] как суперпозицию нескольких процессов первого порядка, имеющих энергии активации, увеличивающиеся с понижением температуры. Этому в принципе соответствуют и современные модели, предполагающие существенную неоднородность в распределении потенциальных барьеров (см., например, [147]).

Режимы отжига стёкол весьма специфичны и определены конкретной задачей. Наиболее распространенная цель отжига – устранение механических напряжений, которые могут приводить к растрескиванию. При линейном охлаждении формируется задаваемая величина показателя преломления, что важно при использовании стекла в оптике. Верхняя и нижняя температуры отжига соответствуют определенным значениям вязкости (табл. 4.5). Обычно температурно-временной режим такого отжига выбирается чисто эмпирически. Это понятно, поскольку при понижении температуры перестаёт действовать простой экспоненциальный закон релаксации, а коэффициенты уравнения Кольрауша априорным расчётам не поддаются, параметр  $\beta$  зависит от температуры непредсказуемым образом. Практические сведения по вопросам формирования показателя преломления и других оптических характеристик стёкол в зависимости от состава, временных режимов отжига, по другим проблемам технологии производства и эксплуатации оптических стёкол читатель найдёт в многочисленных статьях обзорного характера, опубликованных в книге, написанной при участии и под редакцией Л.И.Дёмкиной [148].

## **9.5. Релаксация структуры при возвратном изменении температуры (кроссовер-эффект)**

Этот эффект весьма наглядно иллюстрирует существование нескольких (по крайней мере двух) механизмов структурной релаксации, которые характеризуются сильно отличающимися скоростями.

В середине XX в. во всех странах очень подробно изучали кинетику отжига стекол по измерениям показателя преломления. В работах Флоринской, Ритланда, Спиннера и Наполитано, Маседо и Литовица, Купера и др. [146–154] была открыта чрезвычайно интересная особенность изменения показателя, если в процессе отжига стекла повысить температуру отжига и далее следить за изменением показателя во время этой новой изотермической обработки. Во многих случаях оказывается, что сначала, после того как установили новую температуру, показатель изменяется в *противоположную* сторону, чем он изменялся до этого, но затем он опять меняет знак своего изменения и приходит к постоянному значению. Интерпретация этого явления была разнообразной, но она сводилась к тому, что в релаксационном процессе участвуют элементы структуры, в которых релаксация протекает с сильно различающейся скоростью. Немиловым была предложена подробная термодинамическая интерпретация этого явления в терминах фиктивной температуры и структурных параметров [155]. Здесь излагается только сущность этой интерпретации.

Напомним, что термин «фиктивная температура» был введен в 1926 г. американским ученым Тулом [156] как условное обозначение ( $T_f$ ) той температуры, при которой в процессе охлаждения структура метастабильной жидкости перестала изменяться («последняя температура» существования внутренне равновесной метастабильной жидкости). На самом деле структура, замороженная в стекле, может отличаться от структуры жидкости при  $T_g$ , так как структурных параметров может быть несколько и степень их фиксации при стекловании может соответствовать разным уровням их равновесности, чего в метастабильной жидкости быть не может<sup>60</sup>. Но это уточнение на результат нашего рассмотрения не влияет.

В верхней части рисунка 9.12 приведена ось, соответствующая значениям фиктивной температуры; фиктивная температура здесь возрастает *справа налево*. Изменение фиктивной температуры можно рассматривать как функцию времени  $t$ .

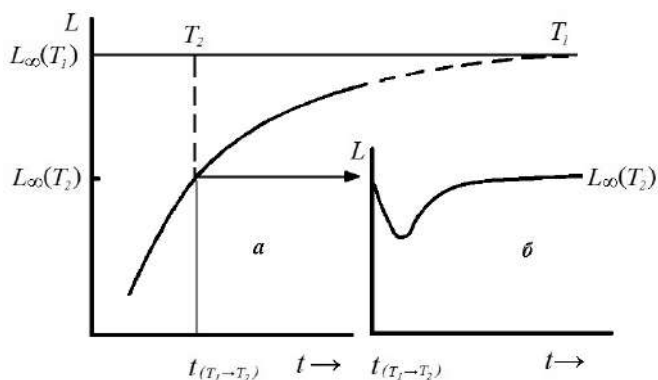


Рис. 9.12. Кроссовер-эффект. Пояснения в тексте

Пусть закалённое стекло имело очень высокую фиктивную температуру (на рисунке она *слева*, не обозначена). Свойство  $L$  в процессе изотермического отжига при температуре  $T_1$  увеличивается (оно может и уменьшаться, это значения не имеет) и *в пределе* стремится к некоторому значению  $L_\infty(T_1)$ , соответствующему  $T_1$ . Если считать, что структура стекла определяется однозначно фиктивной температурой, то кривая изменения свойства однозначно соответствует шкале фиктивных температур. В процессе приближения к равновесному состоянию свойство стекла пробегает последовательность значений, каждому из них соответствует своё значение фиктивной температуры (часть *а* рисунка).

Пусть в некоторый момент  $t_{(T_1 \rightarrow T_2)}$  мы перевели систему к промежуточной температуре  $T_2$ , которая *ниже* первоначальной фиктивной температуры закалённого стекла, но *выше*, чем  $T_1$ , при которой мы производили перед этим отжиг. Свойство в этот момент имеет *совершенно определенное значение*. Мо-

<sup>60</sup> Эту мысль впервые высказали Волькенштейн и Птицын [28].

мент изменения температуры отжига на рисунке обозначен как  $t_{(T_1 \rightarrow T_2)}$ . Хотелось бы ожидать, что свойство после этого останется на том же уровне, который был в момент изменения температуры, если в стекле существует только одно время релаксации структуры, единственный механизм.

Мы продолжаем изотермический отжиг при этой температуре. Изменение свойства при этом показано в части *б* рисунка. Вместо того, чтобы свойство осталось неизменным (если бы существовал единственный параметр структуры), оно продолжает изменяться, но уже в противоположном направлении – уменьшается. Только спустя некоторое время направление процесса начинает соответствовать ожидаемому и в пределе свойство стремится к пределу  $L_\infty(T_2)$ , соответствующему новой температуре  $T_2$ .

В предыдущих разделах мы уже упоминали, что во всех стёклах необходимо предполагать существование не менее двух независимых параметров порядка; такой случай должен неизбежно приводить к различной скорости их релаксационных изменений [155]. Тогда скорость изменения свойства должна записываться через частные производные следующим образом:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial T_{f1}} \cdot \frac{\partial T_{f1}}{\partial t} + \frac{\partial L}{\partial T_{f2}} \cdot \frac{\partial T_{f2}}{\partial t}. \quad (9.15)$$

Здесь каждая фиктивная температура соответствует релаксации отдельного параметра порядка. Из-за того, что параметры релаксируют с разной скоростью, с течением времени расходятся и фиктивные температуры, соответствующие этим параметрам порядка (рис. 9.12). Поэтому в какой-то момент времени разница в фиктивных температурах, соответствующая этим параметрам, становится значительной. В какой-то момент времени один параметр порядка уже отрелаксировал полностью или почти полностью, а второй ещё далек от этого. Из этого следует, что, установив новую температуру  $T_2$  и продолжая измерения в процессе изотермического отжига, мы можем при выборе  $T_2$  заставить уже отрелаксировавший параметр порядка изменяться в обратном направлении. Соответственно и свойство, которое контролируется этим параметром, будет также меняться некоторое время в обратном направлении.

Здесь не рассматриваются все возможные варианты, в которых могут располагаться параметры порядка и фиктивные температуры. Важно, что такие эксперименты свидетельствуют о наличии различающихся механизмов релаксации. Это наблюдается как в стёклах сложного химического состава (щелочно-боросиликатных), так и в стёклах простого состава, например в  $\text{GeO}_2$ . Каким образом можно соотносить различающиеся параметры порядка и особенности структуры стекла, пока обсуждать преждевременно. Пока наиболее «естественным» для объяснения кроссовер-эффекта явилась гипотеза о *множественности* параметров порядка.

## 9.6. Особенности релаксационных явлений при переходе через температуру стеклования

Мы только что убедились, что *термодинамический* вывод о существовании нескольких (двух или более) независимых параметров структуры (глава 8) соответствует некоторым особенностям *кинетики* перехода от неравновесного состояния стекла к состоянию метастабильной жидкости. Здесь будут пояснены также с позиций *термодинамики* некоторые особенности *релаксационных процессов* в области температуры стеклования, упомянутые ранее.

Термодинамическую сущность процессов в области стеклования лучше всего понять на примере измерений теплоёмкости. Рассмотрим коротко результаты измерений теплоёмкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии. При *охлаждении* кривые теплоёмкости ничем не примечательны. Это – более или менее размытые «ступеньки», их «размытость» зависит от скорости охлаждения.

При *нагревании* кривые теплоёмкости, так же как и кривые термического коэффициента объёмного расширения в этой области температур, изменяются сложным образом; их типичный характер показан на рисунке 9.13.

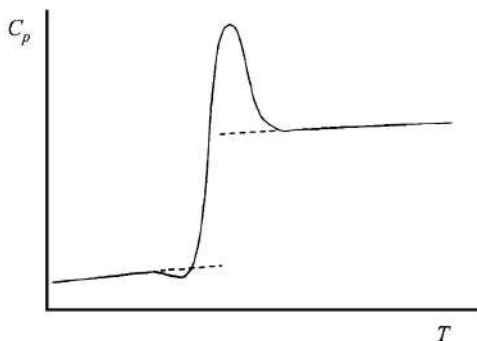


Рис. 9.13. Ход кривой теплоёмкости, измеренной в адиабатическом калориметре в режиме нагревания

Интерпретация причин этого, обоснованная термодинамически [157], дана на рисунке 9.14.

При нагревании стекла от низких температур в области ниже  $T_f$  (область  $T_1 \dots T_2$ ) в стекле начинаются релаксационные процессы, при которых *высвобождается* часть избыточного теплосодержания, которое было заморожено в стекле (рис. 9.14, слева). Это происходит потому, что система уже вторично попадает в эти температуры (сначала это было при охлаждении, теперь – при нагревании). Одновременно снижается и величина избыточной энтропии и при 0 К и в области от 0 до  $T_2$ . По этой причине подвода тепла для повышения температуры в этом достаточно узком интервале температур (примерно  $T_1 \dots T_2$ ) требуется *гораздо меньше*, чем это было бы если бы в стекле релаксационные процессы при нагревании не происходили. Теплоёмкость поэтому становится *ниже* того значения, которое могло бы иметь стекло. Этот эффект является внутренним *экзотермическим* эффектом (см. рис. 9.14).

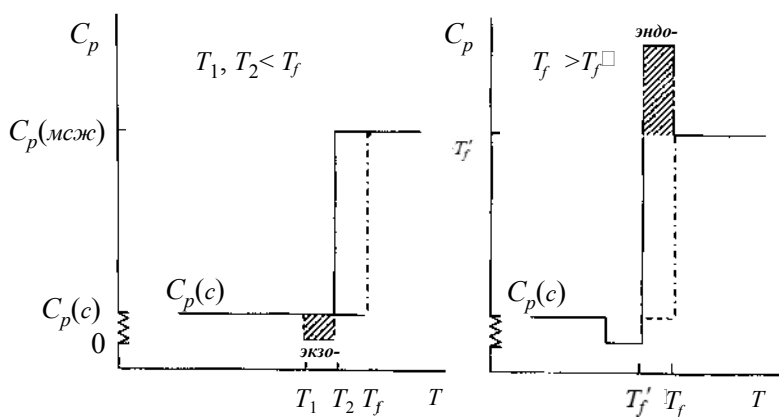


Рис. 9.14. Формирование эффективной теплоёмкости при нагревании стекла [157] (см. текст)

Однако новое состояние системы после этого уже характеризуется новым значением  $T'_f$ , которое *ниже* старого (рис. 9.14, справа). Это уже не метастабильная жидкость и не первоначальное стекло. При увеличении температуры система должна увеличить свой тепловой запас, чтобы все термодинамические функции стали такими, которые были у жидкости ещё до получения из неё стекла с фиктивной температурой  $T_f$ . Поэтому теплоёмкость становится *выше* той, которая была характерна и для метастабильной жидкости и для первоначального стекла. Система поглощает дополнительное тепло, чтобы вернуться в исходное состояние, когда теплосодержание соответствовало метастабильной жидкости. Этот процесс является внутренне *эндотермическим*. Теплота как бы поглощается дважды – чтобы скомпенсировать потерянное тепло и энтропию в процессе предшествующей релаксации (ниже  $T_f$ ) и чтобы нагреть метастабильную жидкость до равновесного состояния. Теплоёмкость имеет максимум, потому что на участке температур  $T_2 \dots T_f$  требуется подвод тепла для возвращения системы в первоначальное состояние. Реальная кривая получается сглаженной суперпозицией экзо- и эндотермических эффектов.

Все эти эффекты сильно зависят как от скорости охлаждения при получении стекла и при его нагреве, так и от соотношения этих скоростей. Строго говоря, *на этом участке температур не существует понятия теплоёмкости*, принятого в термодинамике, так как эти тепловые эффекты не могут изменяться обратимым образом. При использовании метода ДСК для нахождения величины  $T_g$  в режиме нагревания получаемому значению часто сопоставляют вязкость  $10^{12}$  Па·с, что, ввиду изложенного выше и в п. 3.9, не может быть точным. Реально превышение такими  $T_g$  значений, соответствующих вязкости  $10^{12}$  Па·с, увеличивается с ростом скорости нагревания и может достигать 10–30 К.



Заметим, что для интерпретации описанного случая не потребовалось предположений о множественности каналов релаксации или предположений о нескольких структурных параметрах. Однако оба эффекта (описанный здесь и кроссовер-эффект) характеризуют «память» стекла о предшествующей термической истории.

Описанные эффекты не являются единственными, они рассмотрены здесь только как введение в сложный мир необратимых релаксационных процессов в стекле.

## **9.7. Общие принципы расчёта изменения свойств при изменении температуры в области отжига на основании моделей**

В середине XX в. было выполнено много работ, ставивших целью найти оптимальный способ (алгоритм) описания изменений свойств стекол в процессе изменения температуры с определенной скоростью. Это в первую очередь относится к релаксации механических напряжений, показателя преломления, объёма, теплосодержания, а также вязкости и электропроводности. Эти работы тогда имели, пожалуй, более инженерную, чем научную направленность. Наиболее исчерпывающий анализ состояния этого вопроса следует искать в книге О.В.Мазурина [158]<sup>61</sup>. Существует несколько приближений (алгоритмы ИХС, Нарайанасвами, Мойнихана, Ковакса и др.). Алгоритмы таких расчётов весьма сложны. Однако они строятся на ряде общих и правомерных допущений физико-химического характера.

(1) Предполагается, что время структурной релаксации зависит не только от температуры и давления, но и от внутреннего состояния вещества, которое можно описывать в терминах фиктивной температуры  $T_f$ . Изменение свойства связано с изменением  $T_f$ .

Использование понятия фиктивной температуры, по существу, подразумевает использование понятия параметра порядка.

(2) Постулируется, что движущая сила процесса структурной релаксации пропорциональна разности  $T_f$  в заданном и равновесном состояниях.

Это допущение мы уже встречали в термодинамическом описании стеклования.

(3) Используется представление о множественности процессов структурной релаксации<sup>62</sup>.

*Основная задача таких расчётов состоит в том, чтобы записать релаксационную функцию в математической форме так, чтобы учесть все временные изменения её параметров, связанные со структурой. Эти параметры имеют и температурную зависимость, которая также зависит от структуры.*

---

<sup>61</sup> Этот литературный источник послужил основой предлагаемого раздела.

<sup>62</sup> В работах того периода термин «канал релаксации» ещё не использовался.

При моделировании процесса в терминах структурной температуры вводятся допущения. Например, в алгоритме ИХС полагается аддитивность фиктивных температур, формирующих фиктивную температуру  $T_{ft}$  в каждый момент времени:

$$T_{ft} = \sum_{i=1}^n g_{it} T_{fi}, \quad (9.16)$$

где сумма статистических весов  $\sum_{i=1}^n g_{it} = 1$ .

Поскольку практически всегда на протяженных временных интервалах для релаксационной функции  $\phi(t)$  справедлив закон дробной экспоненты Кольрауша<sup>63</sup>, предполагается, что соотношение (9.16) есть результат суперпозиции нескольких релаксационных процессов (числом  $i$ ):

$$\phi(t) = \sum_{i=1}^N g_i \exp(-t/\tau_i), \quad (9.17)$$

где  $g_i$  – статистический вес  $i$ -го процесса, сумма  $g_i$  всегда равна 1. Статистические веса  $g_i$  предполагаются независимыми от температуры. В расчётах часто используется принцип «термореологической простоты». Он предполагает, что в зависимости каждого  $\tau_i$  от температуры:

$$\tau_i = \tau_{0i} \exp(\Delta G_i^{\#}/RT) \quad (9.18)$$

$\tau_{0i}$  и  $\Delta G_i^{\#}$  одни и те же, а вклад каждого процесса определяется только  $g_i$ .

По этой причине функции релаксации для набора  $i$ -го числа каналов (фиктивных температур), построенные в зависимости от  $\lg t$  ( $t$  – продолжительность эксперимента), можно совместить (строится обобщенная кривая, *master curve*). Несомненно, это приближение упрощает расчёты, но его физическая обоснованность остаётся неясной.

В расчётах вводятся временная и температурная зависимости кольраушевской экспоненты  $\exp[-(t/\tau)^{\beta}]$ , обусловленные смещением фиктивной температуры. Здесь также вводятся различные допущения.

Посмотрим, как выглядит эта операция на примере моделирования релаксационного изменения энтальпии  $H$ .

Если рассматривать её изменение во времени, то, несомненно, изменение  $H$  определено релаксацией (дрейфом) фиктивной температуры  $T_f$  (см. [159]):

$$H^{(0)}(T) = H(\text{мсж})(T_f) - \int_T^{T_f} C_p(c) dT'. \quad (9.19)$$

Здесь первое слагаемое – равновесная энтальпия при  $T_f$  (она соответствует метастабильной жидкости). Второе слагаемое учитывает дрейф теплоёмкости по мере изменения фиктивной температуры. Температурная зависимость  $T_f$  определена релаксацией теплоёмкости:

<sup>63</sup> На практике часто встречается формализм Кола – Кола (Cole – Cole), который, однако, сводится к формализму функции Кольрауша.

$$\frac{dT_f}{dT} = \frac{[C_p - C_p(c)]_T}{[C_p(\text{мсж}) - C_p(c)]_{T_f}}. \quad (9.20)$$

Если изменения температуры с её понижением представить небольшими скачками, то зависимость  $T_f$  от времени связана с релаксационной функцией, подобной приведённой выше для нескольких времен релаксации (9.17), но показатель экспоненты в ней представляется как интеграл  $\int_0^t dt' / \tau_i$ , вводящий зависимость  $\beta$  от времени. Соответственно для эволюции фиктивной температуры *при скорости изменения температуры*  $q$  принимается соотношение

$$T_f(T) = T_0 + \int_{T_0}^T dT' \{1 - \exp[-(\int_{T'}^T dT'' / q\tau_0)^\beta]\}. \quad (9.21)$$

Температурная зависимость  $\tau_i$  для узкого интервала температур аппроксимируется аррениусовской зависимостью с переменным показателем [160]:

$$\tau_i = A_i \exp\left[\frac{x \cdot \Delta H^\ddagger}{RT} + (1-x) \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_f}\right], \quad (9.22)$$

где можно в первом приближении  $\Delta H^\ddagger$  считать соответствующим энтальпии активации вязкого течения. По смыслу  $x$  есть отношение энтальпии активации вязкого течения для *стекла*, имеющего фиктивную температуру  $T_f$ , к таковой при той же температуре, но для *равновесной жидкости* ( $x \equiv \Delta H_f^\ddagger / \Delta H^\ddagger$ ). Это соотношение полагает, что все релаксационные процессы  $i$ -го типа имеют теплоты активации, изменяющиеся по мере развития процесса между значением, характерным для закалённого состояния (стекла), и значением, соответствующим метастабильной жидкости. Заметим, что величина  $x$  может быть рассчитана для разных веществ на основании теории вязкого течения, изложенной выше; эти значения (от 0.4 до 0.8) совпадают с экспериментальными [161].

Принимаемый в расчётах вид температурной зависимости равновесной вязкости в большинстве случаев соответствует уравнению Фогеля – Фульчера – Таммана  $\lg \eta = A' + B'/(T - T_0)$ . Использование последнего как эмпирического обобщения позволяет отчасти учесть температурную зависимость энтальпии активации вязкого течения  $\Delta H^\ddagger$  и улучшить качество расчёта.

Все существующие модели требуют специального программирования, так как они отличаются в деталях, частично перечисленных выше. Они могут описать изменения свойств и в процессе охлаждения, и при нагревании, в согласии с экспериментальными данными. Успех таких расчётов во многом предопределён исключительной гибкостью экспоненциальных функций и значительным числом подбираемых постоянных. Такого типа расчёты имеют прежде всего техническое применение. Задача современной науки состоит в физическом обосновании наиболее важных допущений молекулярно-кинетического характера.

Справедливо подчеркнуть, что ещё задолго до появления таких расчётов с программным обеспечением аналогичные результаты были продемонстрированы при создании теории стеклования Волькенштейном и Птицыным (глава 3). Несомненно, во всех случаях исследователи использовали общие и весьма разумные идеи.

Таковы в принципе подходы, положенные в основу количественного описания изменения свойств стекла в процессе отжига или линейного снижения температуры. Основной вклад в эту теорию внесли работы Тула, Нарайанасвами, Мойнихана, Гардона, Мазурина и Рехсона и других авторов. Я не считаю возможным в пределах краткого курса обсуждать модель каждого автора в отдельности. Здесь важно было показать только характер сделанных допущений и их общее соответствие термодинамике стеклообразного состояния и теории релаксационных процессов, которые были представлены в этом курсе.

## **9.8. Релаксационные процессы в стёклах при низких температурах; роль немостиковых атомов**

Промежуточный максимум на кривых механических потерь (рис. 9.2,  $\beta$ -релаксация) объясняется подвижностью немостиковых атомов кислорода [134]. Ниже мы покажем, что проблема «векового» физического старения оксидного стекла, состоящая в изменении структуры при температурах, близких к комнатной, связана с релаксационными процессами этого типа.

### **9.8.1. Физическое старение стекол при комнатной температуре: факты<sup>64</sup>**

Стекло – система в лабильном (абсолютно неустойчивом) состоянии. Поэтому и при комнатной температуре объём стекла также спонтанно релаксирует. Этот случай соответствует *изотермическому* процессу релаксации. Амплитуда изменений свойств (объёма, показателя преломления и др.) в этом процессе составляет доли процента от тех изменений, которые происходят при высокой температуре, при отжиге, осуществляемом недалеко от  $T_g$ .

Первым, кто описал этот процесс, был Джоуль. В течение около 40 лет он записывал положение нуля термометра, в котором шарик (баллон) был сделан из стекла. При усадке стекла размер шарика уменьшается и термометр показывает для температуры таяния льда (всегда 0°C) завышенные значения. Рисунок 9.15 иллюстрирует его наблюдения.

В отличие от релаксации в области высоких температур (где происходит обычный отжиг), при таких условиях процесс всегда описывается *простым экспоненциальным законом*, но времена релаксации, которые реально определяют скорость этого процесса, очень велики (недели, месяцы, годы, десятки лет, поэтому процесс и называется вековым). Данные Джоуля описываются законом простой экспоненты при времени релаксации 13.5 лет.

---

<sup>64</sup> См. работы автора [163–165].

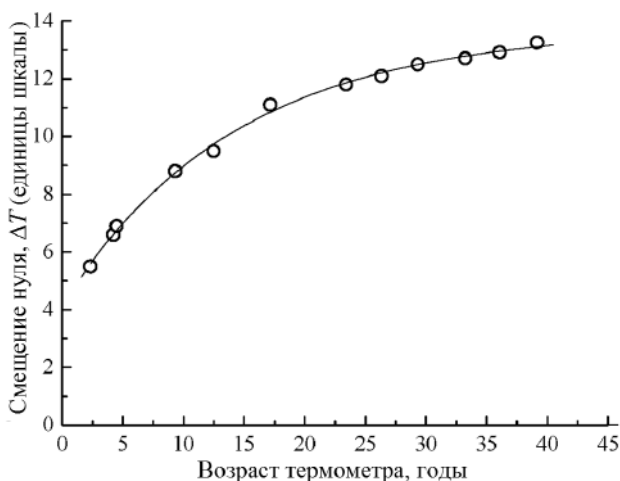


Рис. 9.15. Изменение со временем положения нулевой точки термометра (в градусах Фаренгейта); данные Джоуля [162], рисунок из [163]

В литературе существует совсем немного достоверных данных такого рода — по изучению старения других *термометрических стекол*, стекол, предназначенных для изготовления *шкал* в точном станкостроении, стекол, используемых в радиотехнической промышленности для *линий задержки* акустических сигналов и пр. В большинстве этих случаев действительно выполняется простой экспоненциальный закон, но иногда кинетику можно представить как наложение двух простых релаксационных процессов со временами релаксации, разнесенными примерно на 1.5 порядка величины. Данные по старению шкал дают непосредственную возможность рассчитать изменение объема при релаксации. Оказывается, что относительное изменение объема при старении очень незначительно зависит от состава стекла, а состав главным образом изменяет *время релаксации* и определяет скорость процесса.

### 9.8.2. Обобщенное описание всей совокупности данных по старению оксидных стекол<sup>65</sup>

Предположение, что процесс старения определен процессами  $\alpha$ -релаксации, совершенно нереально, поскольку при экстраполяции к комнатным температурам время релаксации тогда составляло бы  $\sim 10^{22}$  лет, что бессмысленно, так как это время на порядки превышает возраст Вселенной. Немиловым было сделано предположение, что величины потенциальных барьеров, определяющих кинетику старения, составляют определенную *часть* величин барьеров, ответственных за  $\alpha$ -релаксацию, причём таких «каналов» может быть несколько [164; 166]. Величина барьера для каждого канала  $i$  рассчитывается по соотношению

$$\Delta G_i^\ddagger = K_i \cdot \Delta G_\alpha^\ddagger. \quad (9.23)$$

<sup>65</sup> См. работы [164, 167].

Значение  $\Delta G_a^\ddagger$  для каждого стекла рассчитывается по уравнению (4.5) для значения  $\lg(\eta, \text{Па}\cdot\text{с}) = 12.5$  на основании экспериментальных данных вязкости. Оказалось, что вся совокупность экспериментальных данных описывается четырьмя уравнениями, для которых  $K_i$  изменяются в пределах от 0.4 до 0.5. Уравнения, которым соответствуют эти дискретные значения  $\tau_i$ , следующие:

$$\left. \begin{aligned} \lg \tau_1 &= 0.0234 \cdot T_{12.5} - 20.400 \\ \lg \tau_2 &= 0.0260 \cdot T_{12.5} - 20.414 \\ \lg \tau_3 &= 0.0280 \cdot T_{12.5} - 20.400 \\ \lg \tau_4 &= 0.0298 \cdot T_{12.5} - 20.400 \end{aligned} \right\}, \quad (9.24)$$

где  $\tau_i$  измеряются в годах. Свободный член в этих уравнениях соответствует логарифму времени релаксации  $\tau_0$ , являющемуся предэкспоненциальным сомножителем в уравнении  $\tau_i = \tau_0 \exp(\Delta G_i^\ddagger / RT)$ . При выражении времени в секундах он равен  $10^{-12.9}$  с, что прекрасно согласуется с теорией процессов такого рода (величина, обратная частоте термических колебаний,  $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ). Разница между «соседними» каналами составляет 1.5 порядка, что позволило предположить существование и пятого канала, показанного на рисунке 9.16.

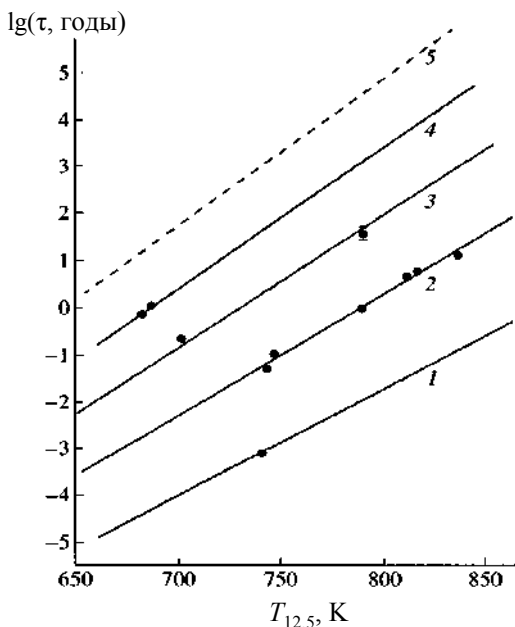


Рис. 9.16. Зависимость времени релаксации процесса старения различных стекол от величины фиктивной температуры ( $\eta=10^{12.5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) для различных каналов старения (1–5); [164, 167]

Погрешность воспроизведения по этим уравнениям экспериментально найденных времён релаксации не превышает 15%. В тех довольно редких слу-

чаях, когда эксперимент наилучшим образом передавался двумя экспонентами, времена релаксации попадали на соседние линии рисунка 9.16.

### 9.8.3. Расчёт изменения показателя преломления стёкол за длительные периоды времени<sup>66</sup>

Поскольку относительное изменение *объёма* стекла при старении несущественно зависит от состава, было предложено соотношение<sup>67</sup>, связывающее прирост показателя преломления стекла, время старения и время релаксации  $\tau_i$ :

$$\Delta n = 6 \cdot 10^{-5} (n_e - 1) \left( 1 - \sum_i e^{-t/\tau_i} \right). \quad (9.25)$$

Здесь  $n_e$  – показатель преломления для длины волны 546.07 нм. За периоды старения от 12 до 50 лет  $\Delta n$ , измеренное *экспериментально*, составляет от 1 до 20 единиц 6-го десятичного знака (измерения эталонных образцов, выполненные с использованием прецизионных методик, стекла разного состава). Рассчитанные значения  $\Delta n$ , имеющие погрешность около 1 единицы 6-го десятичного знака, совпадают с экспериментальными.

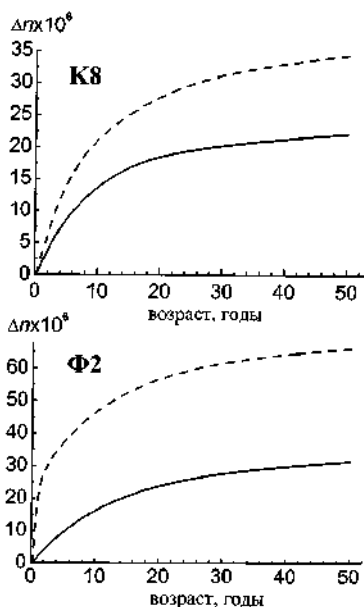


Рис. 9.17. Рассчитанное изменение показателя преломления в процессе старения крона К8 ( $T_{12.5} = 820$  К) и флинта Ф2 ( $T_{12.5} = 719.7$  К). Штриховые линии соответствуют грубо отожжённому, сплошные – тонко отожжённому стеклу

Таким образом, рациональность сделанных предположений о механизме процесса низкотемпературной релаксации представляется разумной. Практическое значение теории, таким образом, состоит в возможности расчёта измене-

<sup>66</sup> См. работы [167, 168].

<sup>67</sup> При выводе использовалось уравнение Гледстона – Дейла для рефракции  $R$ :  $R = (n - 1)V$ , где  $V$  – объём.

ния показателя преломления стёкол различных марок (составов) для разного «возраста» каждого стекла. При этом удаётся учесть и качество отжига стекла перед его появлением в оптической системе в качестве детали (рис. 9.17).

#### 9.8.4. Соответствие релаксационных каналов старения спектрам внутреннего трения

На основании уравнений (9.24) были рассчитаны температуры, которым могут соответствовать частоты в экспериментах по внутреннему трению. Условием этого являлось соответствие частоты  $f$  в этом эксперименте частоте  $\nu_i$  канала  $i$  по соотношению  $\nu_i = 2\pi f$ . В качестве примера на рисунке 9.18 приведено положение этих температур для одного из щёлочно-силикатных стекол. «Спектр» рассчитанных значений хорошо вписывается в «спектр» температур максимума  $\beta$ -релаксации. Поскольку такое соответствие было получено для стекол самого разного состава [166; 167], отнесение процесса старения к подвижности немостиковых атомов кислорода представляется доказанным. По-видимому, смещение немостиковых атомов кислорода в наиболее энергетически выгодные положения при замороженной структуре сетки направленных связей стекла и составляет сущность низкотемпературного релаксационного процесса. Остаётся, однако, непонятной причина дискретности каналов старения.

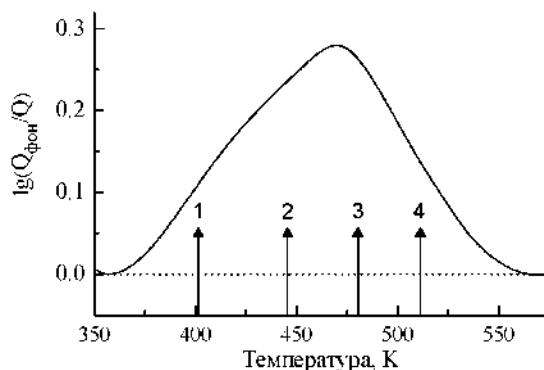


Рис. 9.18. Форма максимума внутреннего трения ( $\beta$ -релаксация) для стекла  $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2$  (высота контура над фоном),  $f = 0.4$  Гц. Стрелки соответствуют температурам, рассчитанным по уравнениям (9.15) для 1–4 каналов, [166, 167]

### 9.9. Взаимная связь ионной проводимости оксидных стекол и вязкости в широком интервале температур

Помимо рассмотренной связи между проводимостью и механическими потерями существует и другая фундаментальная взаимная связь – между величиной ионной проводимости  $\sigma$  и вязкостью оксидных стекол в очень широком интервале температур (от температур стеклования до  $\sim 1200^\circ\text{C}$ , где расплав имеет вязкость порядка  $10$  Па·с):

$$\eta \cdot \sigma^n = \text{const.} \quad (9.26)$$



Она была обнаружена эмпирически Литтлтоном в 1932 г. и носит его имя. Закономерность до недавнего времени ставилась под сомнение и не имела объяснения. Лишь недавно с привлечением большого количества данных была показана её оправданность, и она получила теоретическое обоснование [61, 136], существо которого здесь будет изложено лишь вкратце.

### **9.9.1. Возможность моделирования ионной проводимости в терминах теории упругости**

Элементарное объяснение зависимости (9.26) невозможно, потому что ионная проводимость обусловлена движением ионов (катионов щелочных металлов или протонов), а вязкое течение лимитируется энергоёмкими переключениями мостиковых связей. Это совершенно разные процессы. Смысл взаимной связи этих процессов состоит в том, что существует первопричина, определяющая одновременно величины потенциальных барьеров и при электропереносе и при вязком течении.

В 1954 г. Андерсон и Стюарт [169] предложили рассматривать перемещение ионов в стекле как активационный процесс, происходящий в упругой среде. Энергия активации электропроводности  $\Delta G_{\sigma}^{\#}$  складывается из кулоновского члена  $\Delta G_{кул.}^{\#}$ , определяющего процесс диссоциации структурной ионной группировки, и энергии  $\Delta G_{упр.}^{\#}$ , которая необходима для перемещения иона по каналам структуры:

$$\Delta G_{\sigma}^{\#} = \Delta G_{кул.}^{\#} + \Delta G_{упр.}^{\#}. \quad (9.27)$$

$\Delta G_{кул.}^{\#}$  рассчитывается на основании модели кулоновского взаимодействия как  $\Delta G_{кул.}^{\#} = \frac{\beta Z_1 Z_2 e^2}{\zeta(r_k + r_o)}$ , где  $Z_1$  и  $Z_2$  – числа зарядов взаимодействующих ионов,  $e$  – элементарный заряд,  $r_k$  и  $r_o$  – ионные радиусы катиона и кислорода,  $\beta$  – эмпирический фактор конечного смещения ( $\sim 0.03$ );  $\zeta$  – фактор ковалентности, условно отождествляемый с диэлектрической постоянной  $\epsilon_{\infty}$ .

$$\Delta G_{упр.}^{\#} = 4\pi F_{\infty} r_D (r_k - r_D)^2,$$

где  $r_D$  – радиус просветов в кремнезёмистой сетке, через которую «продирается» катион, следуя направлению поля ( $\sim 0.6 \text{ \AA}$ ),  $F_{\infty}$  – мгновенный модуль сдвига, 4 – коэффициент геометрии модели. Это работа, которую необходимо совершить катиону для расширения просветов (каналов) каркаса стекла для движения по направлению приложенного поля.

Авторы сопоставили рассчитанные значения энергий активации и экспериментальные, согласие с экспериментом оказалось хорошим.

Немилов [170] использовал электростатическое приближение теории упругости по Борну для выражения  $F_{\infty}$ , входящего в расчёт  $\Delta G_{упр.}^{\#}$ . Затем он объединил оба члена в выражении (9.27), выразив энергию активации проводимости как

$$\Delta G_{\sigma}^{\#} = F_{\infty} \cdot V_{\sigma}^* . \quad (9.28)$$

Расчёт  $V_{\sigma}^*$  может быть также осуществлен на основании кристаллохимических радиусов катионов по единому соотношению, справедливому для всех катионов. Это соотношение вытекает из уравнений теории [169]. Рисунок 9.19 показывает зависимость значений  $V_{\sigma}^*$ , рассчитанных из экспериментальных данных проводимости и модуля сдвига, от значений объёмов катионов, найденных из кристаллохимических радиусов по Полингу как  $(4/3)\pi r_{кат.}^3$ . Очевидно, что величина  $V_{\sigma}^*$  соответствует объёму той части структуры, в которой происходит диссоциация и смещение катиона.

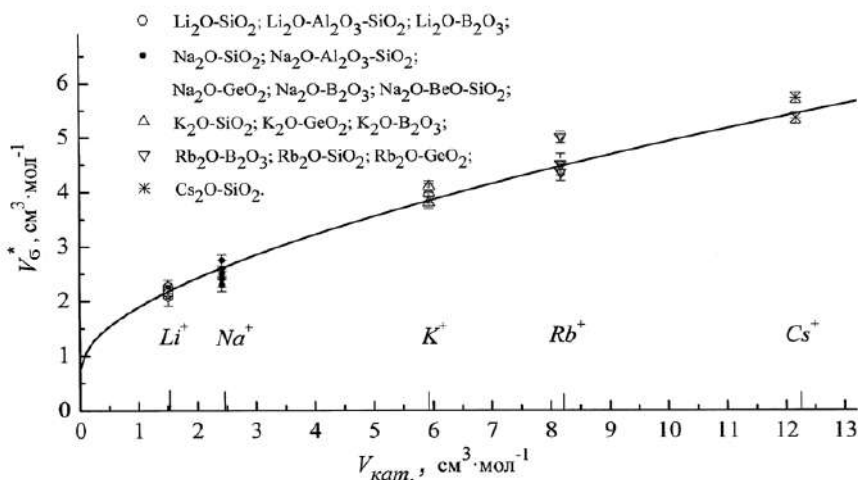


Рис. 9.19. Зависимость объёма активации, рассчитанного по уравнению (9.28), от кристаллохимического объёма катиона ( $V_{кат.}$ ) для координационного числа катиона 6 [170]

### 9.9.2. Условие выполнения соотношения Литтлтона

Простой анализ условия существования закономерности (9.26) показывает, что для этого необходимо в широком интервале температур соблюдение постоянства отношения свободных энергий активации вязкого течения и проводимости [61; 170]. Условие постоянства  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}/\Delta G_{\sigma}^{\ddagger}$  соответствует равенству коэффициентов объёмного расширения всех частей системы – как той, которая образована мостиковыми связями, так и ионогенной составляющей структуры, в которой ион диссоциирует и начинает движение:

$$(\partial \ln V_{\eta}^{\ddagger} / \partial T) = (\partial \ln V_{\sigma}^{\ddagger} / \partial T). \quad (9.29)$$

Модуль сдвига, определяющий и  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  (уравнение (4.14)) и  $\Delta G_{\sigma}^{\ddagger}$  (уравнение (9.28)), на оба процесса должен влиять одинаково.

На рисунке 9.20 приведён пример совместного анализа вязкости и электропроводности. Закономерность Литтлтона оказывается справедливой для силикатных, боросиликатных, фосфатных составов, но она не справедлива для

щелочно-боратных расплавов. По-видимому, причиной тому является процесс изменения координационного числа атомов бора. С ростом температуры группы  $[\text{BO}_4]^{-1}$ , устойчивые при низких температурах, переходят в группы  $[\text{BO}]_3$ . Влияние таких групп на вязкость и электропроводность различно, поэтому  $\eta$  непостоянно, так как пространственная структура стекла существенно изменяется с температурой.

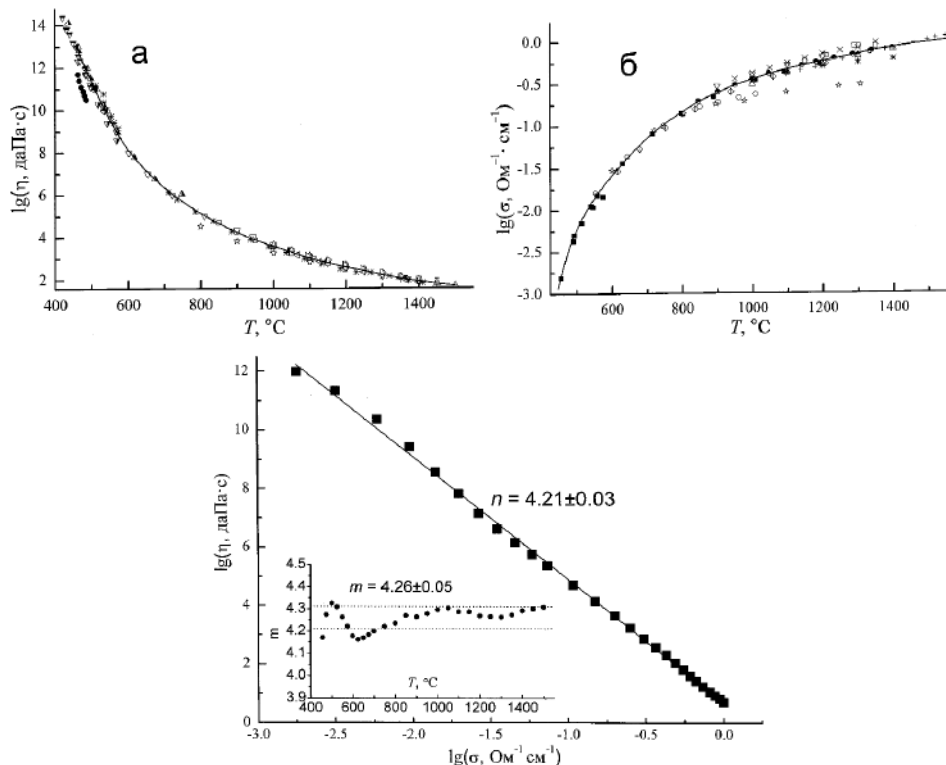


Рис. 9.20. Состав  $25\text{Na}_2\text{O}\cdot 75\text{SiO}_2$ . *Наверху: а и б* – вязкость и проводимость по данным разных авторов. *Внизу:* зависимость вязкости от проводимости;  $n$  – среднее значение  $n$  для интервала  $420\text{--}1400^\circ\text{C}$ ;  $m$  – отношение свободных энергий активации, рассчитанных независимо для той же области, [61, 136]

## 9.10. Физические причины взаимосвязи различных релаксационных процессов в расплавах и стёклах

Главным при обобщении результатов, изложенных в главах 3, 4 и 9, следует считать взаимосвязанность различных по своему существу корпускулярных релаксационных процессов в стёклах и стеклообразующих расплавах.

Само явление стеклования описывается эквивалентно как при линейном изменении температуры, так и при её периодическом изменении (теории Волькенштейна – Птицына и Леонтовича – Мандельштама). Однако в самом общем

виде различные теории стеклования приобретают единый вид, когда вводится такая фундаментальная характеристика вещества, как модуль сдвига.

Ионная электропроводность при постоянном напряжении и механические потери, обусловленные диссоциацией и движением катионов щелочных металлов, описываются в рамках единой теории. Взаимосвязь вязкости и ионной проводимости также становится понятной в рамках единой системы представлений. Основой этих взаимосвязей являются уравнения Максвелла, которые вводят параметры сплошной среды (мгновенный модуль сдвига, коэффициент сдвиговой вязкости, диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_\infty$ ). Эти параметры регламентируют скорости тех или иных процессов.

Сущность взаимных связей различных процессов состоит в том, что любое смещение атомов или ионов в структуре сопряжено с сопротивлением окружения. Это сопротивление по природе упругое на временных масштабах преодоления потенциального барьера. При ионном переносе скорость процесса также определена упругим сопротивлением, но в системе электродинамики он контролируется и диэлектрическими свойствами среды.

Причина связи упругих и вязких свойств состоит в том, что при локальной упругой деформации параметры межатомного потенциала приводят к таким величинам локальных упругих искажений (изменений расстояний, углов и пр.), энергии которых (при больших атомных смещениях) становятся равными величинам потенциальных барьеров, преодолеваемых частицами при перескоках в новые положения (вязкий сдвиг). Так, *упругий* элемент превращается в *вязкий*. Для каждого вещества конкретные характеристики межатомного потенциала свои, но общие условия превращения упругого элемента в вязкий всегда, по-видимому, одни и те же или очень близки.

Эти достоинства уравнений Максвелла до сих пор не были выявлены и потому не были очевидными. Стёкла достаточно изотропны и удовлетворяют основным требованиям применимости максвелловских уравнений. В процессе многолетней работы над предлагаемым курсом была показана удивительная польза уравнений Максвелла для объединения разнообразного экспериментального материала в единую, достаточно простую и логически связанную систему.

## ГЛАВА 10. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ СТЁКОЛ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

### 10.1. Значение процессов химического взаимодействия материала с окружающей средой в материаловедении

Химическое взаимодействие материала с окружающей средой может приводить к различному по характеру видоизменению поверхности. Это взаимодействие может оказаться либо совершенно неприемлемым для последующей эксплуатации материала, либо иметь важные последствия как позволяющее получить материал с измененными свойствами.

В курсе [3] было дано определение свойства, имеющего большое значение в материаловедении стёкол: *«химическая устойчивость оптического стекла – это свойство стекла противостоять разрушающему действию окружающей среды на его поверхность»*. Были предложены методы экспериментального измерения показателей химической устойчивости оптических стекол. Эти показатели позволяют судить о том, испортится ли поверхность стекла при обработке кислотными растворами, водой или под воздействием окружающей атмосферы при эксплуатации прибора. Условия этого воздействия (значения pH, температура, влажность и т.д.) были привязаны именно к практическим целям.

Содержание различных разделов курса «Оптического материаловедения» внесло некоторую ясность в *механизмы* процессов, происходящих на поверхности стекла при таких воздействиях. Это, в частности, процессы *ионного обмена* протонов из раствора и катионов, входящих в структуру стекла (пятнение кислотными растворами, водой, при котором образуются слои гидратов кремневых кислот на поверхности), реакции *химического разрушения* поверхности, приводящие к стравливанию поверхностных слоёв стекла. Последний тип процессов происходит, например, при воздействии плавиковой кислоты (растворов HF) на оксидные стёкла, растворов щелочей или аминов при их воздействии на халькогенидные стёкла, растворов воды на фосфатные стёкла и др.

Процессы ионного обмена оказываются необходимыми для получения образцов с градиентом показателя преломления, а травление халькогенидных стекол аминами может использоваться для создания рельефа поверхности для дифракционных решёток, работающих на отражении.

В ряде последних случаев перед исследователем возникает вопрос: *какова скорость разрушения* поверхности стекла при стравливании поверхности, то есть при очень глубоком разрушении?

Проблема описания процесса глубокого разрушения или видоизменения поверхности твёрдого тела – принципиально важная проблема многих технологических процессов, связанных не только с оптическим материаловедением, но и с полупроводниковой техникой, металловедением и пр. Каждый из этих разделов весьма специфичен, и такой анализ выходит за рамки нашего рассмотрения.

Решение этой проблемы в различных разделах материаловедения, очевидно, имеет как сугубо индивидуальные особенности, определяемые характером химических связей в твёрдом теле, так и, как ни странно, несколько общих моментов [171]. По этой причине ниже мы рассмотрим кратко общие принципы такого подхода.

## 10.2. Моделирование процессов взаимодействия твёрдого тела с окружающей средой

*Поверхность твёрдого тела* – это область, пограничная между объёмом тела и окружающей средой, которая может быть газообразной или жидкой, иметь различный состав, компоненты этого состава могут по-разному взаимодействовать с твёрдым телом.

Поверхность тела всегда имеет структуру, отличающуюся от структуры объёма. Для веществ с молекулярной структурой, ионных солей, металлов, веществ с ковалентным характером связей (полупроводниковых веществ), стекол структура поверхности имеет свои, часто неповторимые особенности. Их сущность, однако, сводится к общему явлению – появлению *искажений структуры объёмных областей тела*. Это реализуется за счёт образования *дефектов*, природа которых задаётся характером химических связей в конкретной системе и её основной (устойчивой) структурой. Наиболее подробный анализ особенностей структуры поверхности различных классов твёрдых тел (ионных солей, металлов, тел с ковалентными связями и др.) можно найти в книге [171]. Дефектные центры в поверхностном слое могут производиться также воздействием облучений с энергиями квантов, близкими к ширине запрещенной зоны материала, как это имеет место, например, для халькогенидных стекол (см. [3] или п. 18.12 этой книги).

Структура поверхности стёкол зависит от природы каждого стекла. К сожалению, достаточно определенные сведения о структуре поверхности имеются лишь для оксидных материалов, в частности для  $\text{SiO}_2$ . Основные сведения о структуре поверхности этого вещества получены для поверхности, получаемой расколом. При расколе кварца в вакууме на поверхности образуются дефектные структурные единицы разных типов:  $\cdot\text{OSiO}_{3/2}$ ;  $\cdot\text{SiO}_{3/2}$ ;  $\cdot\text{O}_2\text{SiO}_{2/2}$ ;  $\cdot\text{SiO}_{2/2}$ . Обозначение « $\cdot$ » соответствует разорванной связи. Такие группы являются радикалами, которые соединяются с группами в объёме через мостиковые связи  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ . Такие радикалы установлены методом ЭПР; они стабильны до  $\sim 400^\circ\text{C}$ . При наличии примесей или растворённых в кварце кислорода или воды они превращаются в группы, близкие к таковым в кремниевых кислотах.

*Среда, контактирующая с поверхностью*, представляет раствор веществ, способных химически взаимодействовать с поверхностью. Даже процесс простого растворения всегда предполагает химическое взаимодействие, при котором молекулы растворителя, соединяясь с элементами твёрдой фазы, образуют устойчивые структуры, что сопровождается выигрышем энергии. Например, растворение ионного вещества в воде сопряжено с образованием гидратной оболочки вокруг каждого иона, это образование устойчиво.

Но это взаимодействие происходит в результате тесного контакта молекул раствора и поверхности, что описывается как процесс *адсорбции* молекул раствора на поверхности с образованием адсорбционного слоя. Его структура может быть весьма разной. Адсорбция определена как природой поверхности, так и природой активных молекул жидкой фазы. Важно то, что вблизи поверхности в жидкой фазе образуется слой, в котором концентрация молекул (или ионов), взаимодействующих с твёрдой фазой, меняется, убывая от поверхности раздела вглубь раствора. В равновесных условиях этот слой стационарен, поскольку динамика его структуры определяется как процессами адсорбции (собираания молекул), так и обратными им процессами десорбции (их уходом в раствор). Естественно, что элементарные процессы образования адсорбционного слоя весьма индивидуальны для каждого случая (молекулярные вещества, ионные соли, ковалентные полупроводниковые вещества, стёкла и т.д.). В каждом случае природа химических связей между частицами накладывает свои особенности как на кинетику процессов сорбции и десорбции, так и на энергетический выигрыш всех взаимодействий.

При протекании реакции между раствором и твёрдой фазой в этом слое происходит убыль концентрации молекул, вступающих в химическое взаимодействие, выделение на поверхности продуктов реакции, которые должны уйти в раствор, чтобы освободить поверхность для дальнейшего протекания реакции. Например, при растворении силикатных стекол в растворе HF процесс разрушения (и растворения) определён химической реакцией типа

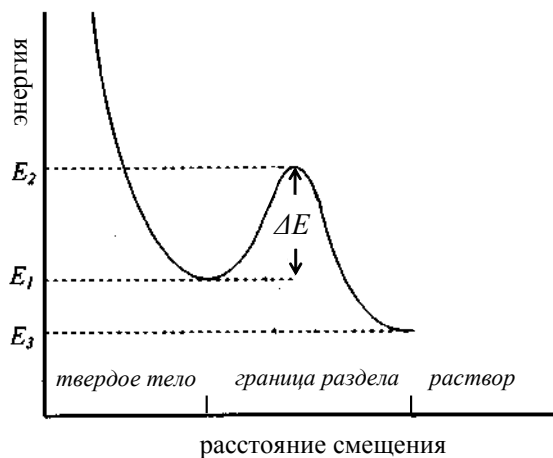
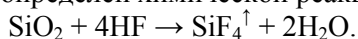


Рис. 10.1. Формирование энергии активации при растворении твёрдого тела в агрессивном растворе (см. текст)

Но для беспрепятственного длительного протекания процесса *поверхность должна всё время обновляться* за счёт ухода газообразного  $\text{SiF}_4$  в виде пузырей во внешнюю среду. С другой стороны, возобновляющий структуру по-

верхностного слоя подход молекул HF из объёма раствора за счёт диффузии должен происходить быстро, без замедления. Для этого раствор должен всё время перемешиваться. Тогда диффузия из раствора к поверхности и от поверхности не будет лимитирующей стадией, процесс будет определяться только самой реакцией на поверхности, как говорят, *кинетической стадией*.

Сущность *кинетической стадии* заключается в следующем. Переход атомов из объёма в состояние устойчивой связи с растворителем (или активным агентом, каковым в приведённом примере является HF) сопряжен с преодолением потенциального барьера  $\Delta E$  (рис. 10.1)<sup>68</sup>.

Этот барьер и является свободной энергией активации, которую можно найти по результатам исследования температурной зависимости скорости растворения. Величина барьера определена приращением энергии атома, находящегося в минимуме на поверхности в состоянии взаимодействия с адсорбционным слоем ( $E_1$ ), до величины энергии, требуемой для разрыва связей этого атома с нижележащими слоями атомов ( $E_2$ ) при переходе в устойчивое состояние атома с энергией  $E_3$  в растворе, когда этот атом уже не принадлежит поверхности и находится как продукт реакции в другой фазе (в растворе или в паре). Очевидно, что энергия активации всегда меньше энергии разрыва химических связей твёрдого тела, поскольку она снижается за счёт энергии взаимодействия атомов с молекулами растворителя.

### 10.3. Принципы сопоставления экспериментальных и теоретических значений скорости растворения тела в жидкости

Скорость растворения экспериментально определяют по убыли веса образца после его нахождения в активной жидкой среде определенное время [171–175]. Эту скорость выражают как число структурных групп (структурных единиц, атомов – выбор способа расчёта зависит от исследователя), которое за это время переходит в раствор с единицы поверхности образца:

$$\omega = \frac{\Delta g \cdot N_A}{S \cdot M \cdot \Delta t},$$

где  $\Delta g$  – убыль массы образца за время  $\Delta t$ ;  $S$  – величина поверхности, с которой происходило стравливание;  $M$  – молекулярная масса структурной группы (или атома) в  $g$ , для которой производится расчёт;  $N_A$  – число Авогадро.

Отношение  $\frac{\Delta g \cdot N_A}{S \cdot M} = n_s$  – это число структурных групп (или атомов),

ушедших с единицы поверхности по экспериментальным данным её стравливания. При выражении времени в  $s$ , единицы поверхности в  $см^2$ , размерность  $n_s$  – это [(число групп, атомов)/ $см^2$ ], а размерность  $\omega$  – [(число групп, атомов)/ $см^2 \cdot c$ ].

<sup>68</sup> Здесь предполагается единая форма барьера. На самом деле, из-за возможности последовательных стадий процесса взаимодействия, он может состоять из последовательности барьеров, огибающая которых соответствует кривой, приведённой на рисунке.



Ожидаемое число групп  $n$ , приходящееся на единицу поверхности, может быть рассчитано другим способом (теоретически) на основании плотности вещества  $d$ , молекулярной массы структурных групп  $M$  как корень степени  $2/3$  из молярного объёма, выраженного в  $\text{см}^3$  на моль. Обозначив его как  $n_t$ , имеем  $n_t = (N_A \cdot M/d)^{2/3}$ .

В моделях растворения стекол или травления твёрдых тел (Ge, Si) по Р.Л.Мюллеру и др. [171–175] кинетика стравливания аппроксимируется кинетическим уравнением:

$$\omega = \omega_{0t} \exp(-\Delta E/RT), \quad (10.1)$$

где  $\omega_{0t}$  теоретическое значение предэкспоненты;  $\Delta E$  – энергия активации;  $RT$  – произведение газовой постоянной на абсолютную температуру.

Значение  $\omega_{0t}$  определено как произведение числа структурных групп (или атомов), приходящихся на единицу поверхности растворяемого образца, умноженное на частоту термических колебаний атомов  $\nu$ , находящихся на поверхности:

$$\omega_{0t} = n_t \cdot \nu = (N_A \cdot M/d)^{2/3} \cdot \nu. \quad (10.2)$$

Величину  $\nu$  оценивают с точностью до порядка величины как  $10^{13} - 10^{12} \text{ с}^{-1}$ .

Физический смысл соотношений (10.1) и (10.2) в том, что *каждая* структурная группа твёрдой фазы на поверхности в принципе может за каждое термическое колебание прореагировать с молекулой из растворителя, находящейся в адсорбционном слое рядом с ней<sup>69</sup>. Однако для этого нужно преодолеть потенциальный барьер активации  $\Delta E$ . В случае с растворением  $\text{SiO}_2$  в плавиковой кислоте эта схема взаимодействия выглядит примерно так, как показано на рисунке 10.2.

Если происходит взаимодействие структурных единиц халькогенидного стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  со щелочным раствором  $\text{NaOH}$ , то протекает реакция типа



Схема взаимодействия при этом принципиально не изменяется, только вместо групп  $\text{SiO}_{4/2}$  в схеме должны стоять группы  $\text{AsSe}_{3/2}$ , а вместо молекул  $\text{HF}$  – анионы  $\text{OH}^-$ .

Во всех случаях при образовании на поверхности нерастворимых продуктов взаимодействия или при их выделении на поверхности из-за того, что они были в структуре стекла, но в химическое взаимодействие с раствором не вступили и поэтому не растворились, процесс будет замедляться из-за блокировки поверхности. Например, растворение состава  $\text{AsS}_{1.25}$  в щелочном растворе замедляется из-за выделения на поверхности нерастворимого в этих условиях соединения  $\text{As}_4\text{S}_4$  (реальгара). В стекле, содержащем избыток Se относительно стехиометрии  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , на поверхности скапливается слой нерастворимого в щелочи селена (работы Р. Л. Мюллера и сотр. [173; 174] и др.). Выделение на по-

<sup>69</sup> Смысл связи частоты термических колебаний и поверхностной концентрации атомов берёт своё начало из элементов теории испарения твёрдых тел Я. И. Френкеля [51]. В ней предполагается та же модель – атомы переходят в паровую фазу при термических колебаниях при отсутствии обратного процесса конденсации пара на поверхности.

верхности нерастворимых слоёв тормозит процесс диффузии растворяющих стекло компонентов из объёма раствора. Поэтому экспериментально необходимо убедиться в том, что процесс растворения действительно протекает в *кинетической*, а не в *диффузионной* области.

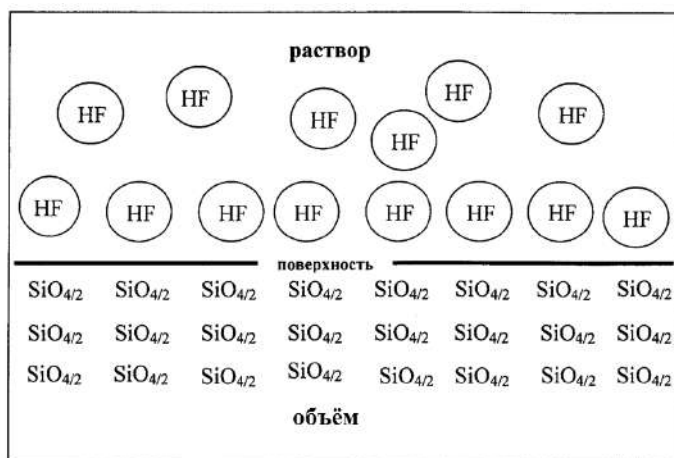


Рис. 10.2. Схематическое представление области вблизи границы между поверхностью стекла  $\text{SiO}_2$  и раствора  $\text{HF}$ , на которой молекулы  $\text{HF}$  взаимодействуют со структурной группами  $\text{SiO}_{4/2}$

Это достигается изучением скорости растворения в зависимости от интенсивности перемешивания растворяющего образец раствора (например, от числа оборотов магнитной мешалки, если перемешивание осуществляется таким образом). Такие зависимости получаются не только при растворении стекол, но и при стравливании поверхностных слоёв полупроводников ( $\text{Ge}$ ,  $\text{Si}$ ) в окислительных средах [175] (рис. 10.3).

Только для случая такой *независимости* имеет смысл обсуждение *экспериментально находимой* зависимости скорости растворения от обратной температуры:

$$\lg \omega = \lg \omega_0 - \Delta E / 2.3RT. \quad (10.3)$$

$\lg \omega_0$  – это экспериментально найденное значение логарифма предэкспоненциального множителя в уравнении для скорости растворения, находимое по соотношению  $n_s \cdot v$ . Здесь  $n_s$ , как описано выше, *экспериментально* определяется по убыли числа структурных групп (или атомов) с единицы поверхности за единицу времени. Его следует сравнить с *теоретически* ожидаемой величиной  $\lg \omega_{0t}$ , определяемой уравнением (10.2).

Оба подхода (теоретический и экспериментальный) могут давать отличающиеся результаты, так как теория допускает некоторые округления. Например, частота термических колебаний может быть меньше принятой в расчёте  $10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Такое действительно возможно, потому что частицы на поверхности всегда находятся в структурно дефектной области, упругие постоянные которой наверняка ниже, чем упругие постоянные в объёме вещества. С другой сто-

роны, на поверхности могут присутствовать дефекты с неустойчивой структурой, способные к растворению при меньших энергиях активации, и т.п.

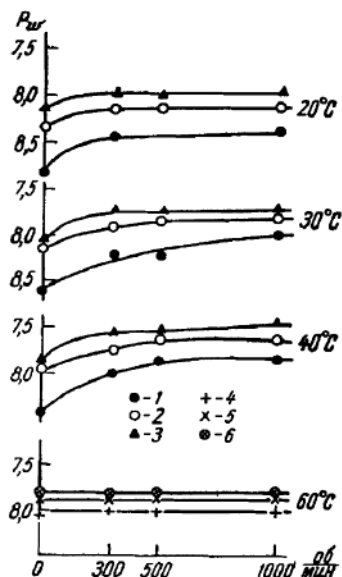


Рис. 10.3. Зависимость логарифма скорости растворения германия ( $P_0$ ) в водных растворах брома и иода от температуры, скорости перемешивания раствора магнитной мешалкой (об/мин) для разных концентраций брома и иода (обозначения 1–6), [175]

Сопоставление с экспериментом как для случаев растворения стекол (оксидных и халькогенидных), так и для случаев травления поверхности полупроводников в водных растворах перекиси водорода показывает, что действительно экспериментальные значения  $\omega_{03}$  могут быть занижены относительно теоретических оценок примерно на 1–1.5 порядка величины, что следует считать очень хорошим согласием с теорией.

Исследователю представляется возможность углубленного анализа зависимостей энергии активации растворения от состава стекла, концентрации травителя и прочих факторов, но обсуждение этих возможностей выходит за рамки предлагаемого здесь теоретического введения в сущность проблемы.

## ГЛАВА 11. КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО

$\text{SiO}_2$  – высший оксид кремния. Молекулярная масса  $M = 60.09$ . В природе кремнезём встречается в виде  $\alpha$ -кварца (песок, монокристаллы горного хрусталя) и в виде опала  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , минерала гидротермального происхождения (содержит 90–95% мелкокристаллического  $\text{SiO}_2$ ). Кварцевое стекло – одно из немногих простых веществ, которое имеет исключительно большое значение в самых разнообразных областях науки и техники.

### 11.1. Диаграмма состояния: фазы кремнезёма, фазовые переходы

Фазовая диаграмма характеризуется несколькими фазовыми переходами и наличием метастабильных состояний. Представление о них даёт рисунок 11.1.  $\beta$ -кристобалит плавится при 2000 К ( $1727^\circ\text{C}$ ),  $T_{\text{пл.}} \beta$ -кварца  $\approx 1470^\circ\text{C}$  (метастабильное плавление). В таблице 11.1 сопоставлены плотности и показатели преломления, усредненные по кристаллографическим направлениям, обычного (низкотемпературного) кварца и  $\beta$ -кристобалита при  $20^\circ\text{C}$  в сравнении с этими величинами для стекла.

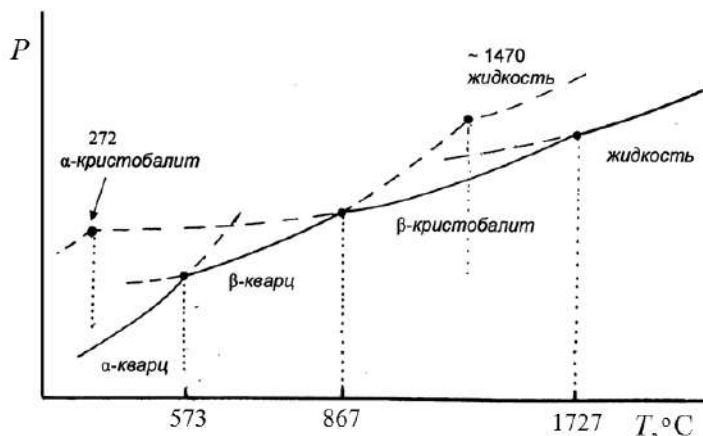


Рис. 11.1. Схема, иллюстрирующая фазовые соотношения кремнезёма (по [176])

При наличии примесей (оксидов щелочных металлов и др.) может выделяться промежуточная между кварцем и кристобалитом модификация – ( $\alpha$ - или  $\beta$ -) тридимит. Эти фазы здесь не рассматриваем, поскольку они в двойной системе не появляются.

При очень высоких давлениях существуют другие модификации кристаллического кремнезёма – *коэсит* (давление около 3 ГПа, открыт в 1953 г. Л.Коэсом в компании «Дженерал электрик») и *стишовит* (давление около 8 ГПа, открыт в 1961 г. С. М. Стишовым и С. В. Поповой – МГУ им. М. В. Ломоносова, Институт физики высоких давлений РАН). В *коэсите* координационное число кремния 4, но в *стишовите* атом кремния имеет нетипичное для него координационное число 6.

**Таблица 11.1.** Сопоставление свойств кристаллических модификаций  $\text{SiO}_2$  и кварцевого стекла

Свойство	$\alpha$ -кварц	$\beta$ -кristобалит	Стекло
$d_{20}, \text{г/см}^3$	2.656	2.330	$\approx 2.20$
$n_D$	1.545	1.483	$\approx 1.46$

Фазовые переходы между  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациями кварца или между  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациями кристобалита являются ф.п. II рода. Переходы между кварцем и кристобалитом являются ф.п. I рода, так как невозможен постепенный переход от одной элементарной ячейки структуры в другую.  $\alpha$ -кварц имеет тригональную элементарную ячейку Бравэ, а  $\beta$ -кристобалит – кубическую<sup>70</sup>.

## 11.2. Строение элементарных ячеек кварца и кристобалита

Элементарная ячейка  $\beta$ -кристобалита – кубическая (см. рис. 11.2), произведенная от решетки алмаза. Структура двух модификаций кварца – тригональная (низкотемпературный кварц) или гексагональная. Все эти структуры кремнезёма отличаются только типом элементарной ячейки, структурные единицы, находящиеся в их узлах, – одни и те же, в узлах этих решеток находятся тетраэдрические группы  $\text{SiO}_{4/2}$ , сохраняющимися практически одинаковыми.

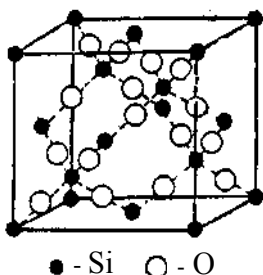


Рис. 11.2. Элементарная ячейка  $\beta$ -кристобалита

## 11.3. Структурные единицы и характер химических связей в кремнезёме

Внутри каждой группы  $\text{SiO}_{4/2}$  находится атом кремния, в её вершинах – атомы кислорода. Каждый кислород принадлежит двум тетраэдрам – своему и соседнему, поэтому в формуле появляется  $\text{O}_{4/2}$ . Расстояния и углы внутри каждого тетраэдра:  $\text{Si-O}$  1.60–1.63 Å (среднее 1.62 Å) и  $\angle \text{O-Si-O} = 109^\circ$ . Эти углы соответствуют  $\text{sp}^3$ -гибридным связям, осуществляемым атомом кремния. Радиусы  $R_{\text{O}} = 1.32 \text{Å}$ ,  $R_{\text{Si}} = 0.3 \text{Å}$ . В низкотемпературном кварце  $\angle \text{Si-O-Si} \sim 144^\circ$ , а в высокотемпературном  $\sim 155^\circ$ , в кристобалите угол больше и приближается к  $180^\circ$  (точное значение его до сих пор неизвестно). Степень ионности связей  $\text{Si-O}$  около 60%.

<sup>70</sup> Сейчас принято низкотемпературные модификации обозначать как  $\alpha$ , а высокотемпературные – как  $\beta$ .

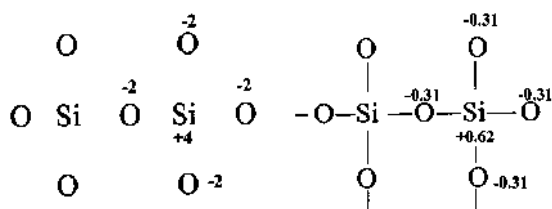


Рис. 11.3. Распределение зарядов в ионной модели структуры  $\text{SiO}_2$  – слева, и в реальности – справа

Эффективные заряды атомов (по данным метода аннигиляции позитронов и по картам электронной плотности) *существенно отличаются* от ионных целочисленных значений  $+4$  для Si и  $-2$  для кислорода (рис. 11.3). Последние приводили бы к чрезвычайно большой электростатической энергии решетки ( $\sim 6300$  кДж/моль), что противоречило бы эксперименту ( $\sim 1840$  кДж/моль). Эффективные заряды для кремния и кислорода составляют соответственно всего  $+0.6$  и  $-0.3$  абсолютного значения единичного заряда электрона (данные, полученные методом аннигиляции позитронов).

Энергия разрыва ( $\Delta E_{\text{дисс.}}$ ) моля единичных связей Si–O составляет  $\approx 460$  кДж/моль. Их в «молекуле»  $\text{SiO}_2$  четыре. Теплота плавления кристобалита около 8 кДж/моль. Поэтому процесс плавления приводит не к разрыву этих связей, а только к изменению характера взаимной ориентации тетраэдров (изменению структуры). Амплитуды термических колебаний атомов кремния невелики, так как кремний «зажат» кислородом, а изменения валентных расстояний O–Si энергоёмки. Амплитуды атомов кислорода значительно больше, они вырисовывают эллипсоид (см. рис. 11.4). Это связано как с легкими изменениями углов связей Si–O–Si (деформационные колебания), так и с либрациями. Последние движения связаны с тем, что атомы кислорода могут легко вращаться вокруг линии Si...Si, на рисунке 11.4 это направление перпендикулярно плоскости рисунка. Эти движения могут переходить в заторможенные вращения, которые требуют преодоления невысокого потенциального барьера около 1.2 кДж/моль (рис. 11.5). При низких температурах существование такого потенциала предопределяет своеобразие многих свойств (термического расширения, теплоемкости и др.).

Легкость изменения валентного угла Si–O–Si в широких пределах при сохранении валентных углов O–Si–O внутри тетраэдра  $\text{SiO}_{4/2}$  при переходе от одной структуры к другой предопределяет сохранение ближнего порядка (структуры тетраэдра  $\text{SiO}_{4/2}$ ) при плавлении кристалла и последующем стекловании жидкости.

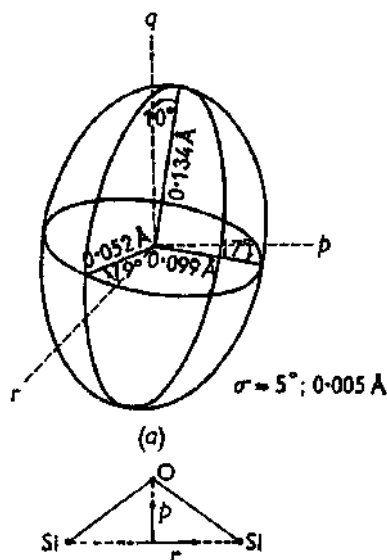


Рис. 11.4. Эллипсоид амплитуд термических колебаний атомов кислорода в  $\alpha$ -кварце при 300 К. Внизу показаны си  $p$  и  $r$ , ось  $q$  ортогональна плоскости рисунка (метод – рентгеновское рассеяние); по данным [177]

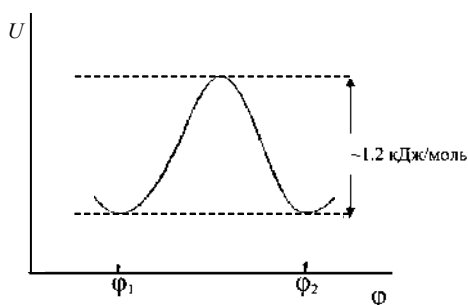


Рис. 11.5. Двухъямный потенциал при вращении кислорода вокруг линии Si ... Si

## 11.4. Технология получения кварцевого стекла (КИ и КУ)

Марки отечественного кварцевого стекла делятся на две большие группы – КИ (кварц инфракрасный) и КУ (кварц ультрафиолетовый) в соответствии с применением стекла для ИК- и УФ-областей спектра<sup>71</sup>.

### 11.4.1. Электротермический способ (КИ)

Метод известен с первой половины XIX в., когда для получения электрической дуги использовали батареи из ~ 1000 элементов Даниэля. Исходный материал – кварцевая крупка из природного кварца (иногда – прошедшего химическую очистку). Современный процесс идет в невысоком вакууме при оста-

<sup>71</sup> В англоязычной литературе этим группам соответствуют названия «Spectrosil» и «IR Vitreosil» (терминология фирмы «Корнинг», США).

точном давлении  $\text{He}$  или  $\text{H}_2 \sim 0.01\text{--}1$  Па. Окислительно-восстановительные условия регулируются составом газовой среды ( $\text{O}_2 + \text{H}_2$ ).

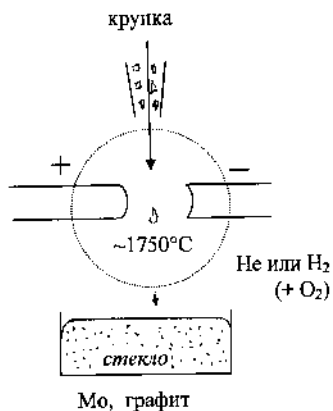


Рис. 11.6. Схема электротермического способа получения кварцевого стекла

Крупка подаётся в пламя электрической дуги сверху ( $\sim 1750^\circ\text{C}$ ,  $\eta \sim 10^7\text{--}10^8$  Па·с) (рис. 11.6). Расплав стекает в тигли, изготовленные из молибдена или графита. Недостаток метода – *высокая пузырность* стекла, которая является следствием большой вязкости из-за невысокой температуры. Пузырность может быть уменьшена при использовании *вакуум-компрессионной технологии* (всесторонне сжатие под давлением заставляет пузыри схлопываться). Так получают кварцевое стекло для труб технического назначения (химическая промышленность, лабораторная посуда, стекло для осветителей и пр.), где не требуется формирование изображения.

Кроме пузырности, стёкла, полученные из крупки (в особенности при использовании электротермического способа), иногда обладают другим недостатком – зернистостью микроструктуры. Она обнаруживается как на микронном уровне, так и в более крупном масштабе. Причина, по-видимому, в неполном проплаве кристаллических зёрен.

#### 11.4.2. Газопламенный способ (КИ)

Первым применил этот метод Годён в 1839 г. во Франции. Стекло *оптического качества* получается по варианту метода, известному как метод Вернейля в технологии выращивания кристаллов. Крупка того же происхождения, как и в предыдущем способе, поступает сверху в пламя, образованное водородно-кислородными горелками, расположенными по кругу (рис. 11.7). Развивается температура до  $2100\text{--}2200^\circ\text{C}$  и обеспечивается меньшая, чем в предыдущем способе, вязкость ( $\sim 10^6$  Па·с), что способствует большей однородности стекла и меньшему количеству пузырей. Окислительно-восстановительные условия регулируются соотношением  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ . Это оказывается очень существенным как для формирования величины *показателя преломления* (который зависит от этого фактора), так и для *однородности* заготовок стекла.



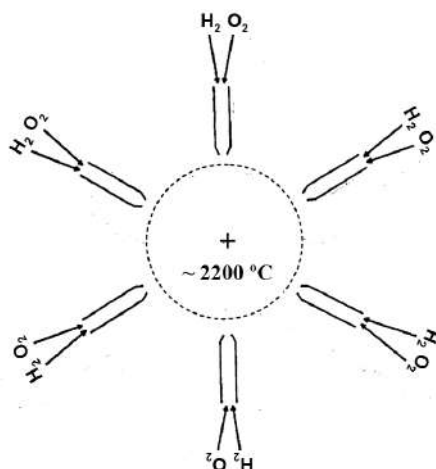


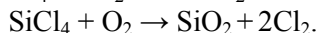
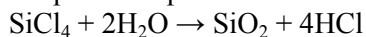
Рис. 11.7. Схема газопламенного способа получения кварцевого стекла. Несколько горелок ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) обеспечивают существование зоны с высокой температурой. Крупка подаётся сверху (направление перпендикулярно плоскости рисунка, оно указано знаком «+»)

Этот тип стёкол более однороден, чем стёкла, полученные способом, описанным выше. Однако прецизионными методами установлено, что даже при высокой однородности стекла по *толщине* заготовки по ее *радиусу* показатель преломления может меняться. Это требует тщательного контроля заготовок, предназначенных для специальных целей (например, для крупногабаритной оптики).

Недостатки обоих способов в том, что использование природного кварца не избавляет от *примесей* оксидов переходных металлов (Cu, Fe, Ni, Mn и др.), всегда содержащихся в природном сырье. Кроме того, использование молибдена как материала тигля приводит к загрязнению стекла его оксидами, тоже поглощающими в УФ. Такое стекло пригодно только для ИК-области спектра.

#### 11.4.3. Синтез из газовой фазы, КУ (паросинтетический)

Метод использует реакции образования  $\text{SiO}_2$  при воздействии паров воды или кислорода на четыреххлористый кремний:



Вода и кислород получаются при взаимодействии в водородно-кислородной смеси в пламени, в которое вводится одновременно и  $\text{SiCl}_4$ . Капли-частицы  $\text{SiO}_2$  имеют радиус примерно 0.1 мкм и слипаются, падая в накопитель, образуя расплав стекла. Газы уводятся из реакционной камеры.

Стекло получается беспузырным, и таким образом можно получать большие заготовки оптического качества (диаметром до 3.7 м, толщиной до 0.5 м). Этот метод высокопроизводителен и имеет широкое распространение в промышленно развитых странах. Другое достоинство таких стёкол – отсутствие «зернистости».

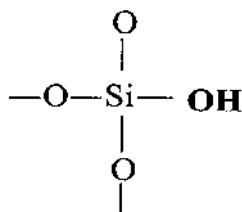


Рис. 11.8. Гидроксильная группа OH в структуре кварцевого стекла

*Недостатки* качества стекла состоят в наличии «водяных» полос поглощения в ИК-области спектра (1–2.72 мкм), обусловленных неизбежным присутствием *гидроксильных групп* (рис. 11.8) и растворенной *воды* в виде молекул (собственные колебания). Всегда присутствует элементарный *хлор* в количестве порядка 0.01 %. Возможны нарушения стехиометрии кремнезёма.

Самое главное достоинство метода – практически полное удаление примесей оксидов переходных металлов (Cu, Fe, Ni, Mn и др.), которые «срезали» прозрачность в УФ области при использовании кварцевой крупки. Дело в том, что сырьё для этого метода –  $\text{SiCl}_4$  – чрезвычайно легко очистить простой перегонкой, поскольку её температура кипения всего 57°C. Это стекло применяется в оптике, когда необходима высокая прозрачность в УФ.

Этим методом получают стёкла, допированные до 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и до 5%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (для лазеров).

### 11.5. Структура кварцевого стекла. Распределение валентных углов. Природа избыточной энергии кварцевого стекла

В стекле сохраняются практически неизменными структурные единицы, существующие в кристаллических модификациях (тетраэдры  $\text{SiO}_{4/2}$ ). Валентные углы Si–O–Si ( $\beta$ ), однако, имеют широкое распределение (рентгеноструктурный метод, см. рис. 11.9). Причина возможности широкого распределения валентных углов в том, что эти углы для своей деформации требуют малых энергетических затрат. Силовая постоянная искажения этих углов ( $\beta$ ), близкая к силовой постоянной деформационных колебаний, о которых говорилось выше, очень невелика ( $K_\beta = \partial^2 U / \partial \beta^2 = 5 \cdot 10^3$  дин/см, по данным колебательной спектроскопии), что намного меньше силовой постоянной изменения валентных расстояний Si–O ( $K_{\text{Si-O}} = (3.7\text{--}4) \cdot 10^5$  дин/см).

Можно рассчитать работу (энергию  $\Delta U(c\text{--}к)$ ), которая необходима для изменения валентных углов Si–O–Si от того значения, которое существует в  $\alpha$ -кварце ( $144^\circ$ ) до тех значений, которые соответствуют экспериментальному распределению этих углов в стекле [178].

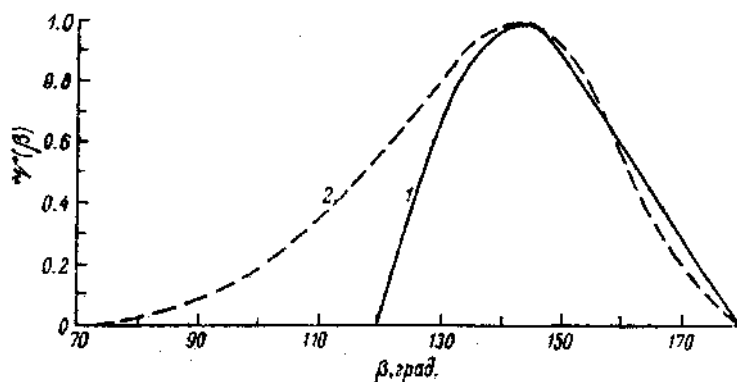


Рис.11.9. Распределение валентных углов Si–O–Si в стеклованом кремнезёме по данным двух исследований 1 и 2 [178]

Для этого надо знать межатомное расстояние Si–O ( $r_0 = 1.62 \cdot 10^{-8}$  см), упругую постоянную деформации валентного угла Si–O–Si ( $K_\beta$ , см. выше), ввести число Авогадро и функцию распределения отклонения валентного угла в стекле от такового в кристалле, которая находится из эксперимента, показанного на графике. Соотношение для избыточной энергии, связанной с беспорядком валентных углов, вытекающее из решения чисто геометрической задачи, имеет вид:

$$\Delta U(c - kp) = N_A \cdot r_0^2 \cdot K_\beta \cdot \sum_{\delta\beta_i} g_{\delta\beta_i} (\beta_i - \beta_0)^2.$$

Здесь  $g_{\delta\beta_i}$  – статистический вес углов в интервале  $\delta\beta$  около каждого значения  $\beta_i$ .  $\beta_0$  – значение угла в структуре  $\alpha$ -кварца. Вся кривая распределения нормирована на 1. Переходной сомножитель, определяющий размерности, опущен.

Расчёт даёт  $\Delta U(c - kp) = 7.0 \pm 3.0$  кДж/моль. Полученное по исключительно термодинамическим расчётам значение составляет  $7.2 \pm 1$  [178]. Очевидно, что основная причина различия в энергетике стекла и кварца вероятнее всего состоит в искажении углов мостиковых валентных связей. Избыточная энтропия стекла по отношению к кристаллу при 0 К составляет  $3.5 \pm 0.5$  Дж/моль·К, что сопоставимо с энтропией плавления  $4.7 \pm 0.5$  Дж/моль·К.

### 11.6. Упругие постоянные связей. Модель двухъямного потенциала как основа объяснения аномалий свойств. «Полиморфизм» кварцевого стекла

Значение упругой постоянной, определяющей деформацию валентного угла Si–O–Si, приведена выше. Силовые постоянные, определяющие изменение длин связей Si–O (их упрощенно называют иногда силовыми постоянными валентных колебаний), на два порядка выше.

С точки зрения легкости реализации внутренних термических движений деформационные колебания, сопряженные с либрацией или вращением атомов кислорода вокруг линии, соединяющей центры соседних тетраэдров (Si···Si), требуют небольшой энергии (см. выше, модель двухъямного потенциала). При

таких движениях, как показывает теория, смещение кислорода вызывает сближение соседних атомов Si [179]. Это приводит к уменьшению объёма стекла с повышением температуры (что аномально); к появлению весьма малых и даже отрицательных значений коэффициента термического расширения. Это, однако, специфично только для кварцевого стекла.

На свойствах кварцевых стёкол иногда наблюдаются изменения, которые объясняли сходством строения стекла и кристалла. По данным малоуглового рассеяния, ИК-спектроскопии, а также измерений микротвердости стёкол в области температур  $\alpha$ - $\beta$ -перехода кварца ( $573^{\circ}\text{C}$ ) наблюдаются отчетливые изменения в характере температурных зависимостей свойств (см. [1]). Это связано, как считают, с небольшими локальными перестройками в структуре стекла, при всех температурах стремящейся приблизиться к структуре устойчивого при этих условиях кристалла. Иногда эти явления связывают с проявлением полиморфизма кварцевого стекла. Однако весьма вероятно, что это результат «непроплава» крупки при сравнительно низкой температуре получения стекла в электрической дуге. Неоднозначность структуры таких стёкол, по-видимому, является причиной неоднократно отмечавшейся плохой воспроизводимости данных по теплоемкости стёкол в области от  $\sim 300\text{ K}$  до температуры стеклования.

По литературным данным (вся совокупность дифракционных исследований) кристаллоподобное упорядочение, вероятнее всего, распространяется на расстояния, не превышающие  $10\text{--}15\text{ \AA}$  (средний порядок), что соответствует линейным размерам области из 3–5 тетраэдров.

## 11.7. Свойства кварцевого стекла

### 11.7.1. Вязкость и влияние на нее примесей

Поскольку технология получения кварцевого стекла неизбежно приводит к существованию в стекле воды, уровень содержания которой в зависимости от способа получения может меняться в тысячи раз, внимание исследователей издавна было приковано к изучению влияния содержания воды на вязкость.

Вязкость стекла типа КИ, содержащего  $0.0003\text{ масс. \% H}_2\text{O}$  (наплав из крупки) в соответствии с экспоненциальным уравнением,  $\eta = \eta_0 \cdot \exp(\Delta E/RT)$ , справедливым для области высоких значений вязкости ( $10^{12}\text{--}10^8\text{ Па}\cdot\text{с}$ ), характеризуется величинами  $\lg(\eta_0, \text{Па}\cdot\text{с}) = -13.52$  и  $\Delta E = 711\text{ кДж/моль}$  [180].

Для стекла марки типа КУ (см. предыд. ссылку), содержащего  $0.12\text{ мас. \% H}_2\text{O}$ , получено  $\lg \eta_0 = -7.72$ ,  $\Delta E = 510\text{ кДж/моль}$  [180]. В таблице 11.2 сопоставлены температуры, соответствующие одним и тем же значениям вязкости и величины шага в температуре при уменьшении вязкости на порядок.

Увеличение содержания воды за счёт изменения технологии привело к снижению вязкости и увеличению «длины» стекла. Однако все стёкла остаются достаточно «длинными», энтропии активации в области температур стеклования и размягчения  $[\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = 2.3 \cdot R(\lg \eta_{0\text{т}} - \lg \eta_{0\text{э}})]$  изменяются в пределах  $40\text{--}160\text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ , что характерно для стёкол, образованных структурными единицами, соединенными через 4 мостиковых атома.

**Таблица 11.2.** Сопоставление температур, соответствующих равным значениям вязкости, для стеклообразного кремнезёма с различным содержанием воды

0.0003 масс.% H <sub>2</sub> O			0.12 масс.% H <sub>2</sub> O	
lg( $\eta$ , Па·с)	°C	$\Delta T$	°C	$\Delta T$
12	1185	-	1080	-
11	1244	59	1153	73
10	1309	65	1236	80
9	1379	70	1324	88

Количественно влияние щелочных оксидов, воды и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на вязкость изучали В. К. Лео с сотр. (см. [181]). Влияние примесей H<sub>2</sub>O, щелочных оксидов (Na<sub>2</sub>O и т.д.) и хлора иллюстрирует график рисунка 11.10.

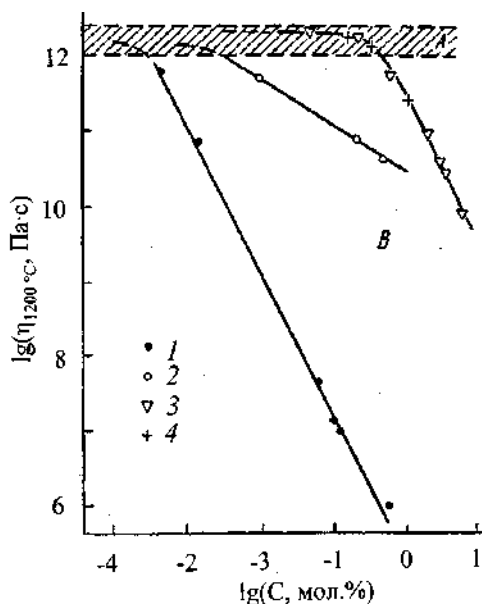


Рис. 11.10. Зависимость вязкости стеклообразного кремнезёма ( $T=1200^{\circ}\text{C}$ ) от содержания примесей. 1 – Na<sub>2</sub>O; 2 – группы OH; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Область A, заштриховано сверху, – область «собственных» значений вязкости, B – область «примесной» вязкости (по данным [181])

Рисунок 11.11 показывает, в каком направлении смещаются температурные зависимости вязкости с ростом содержания ионогенных примесей.

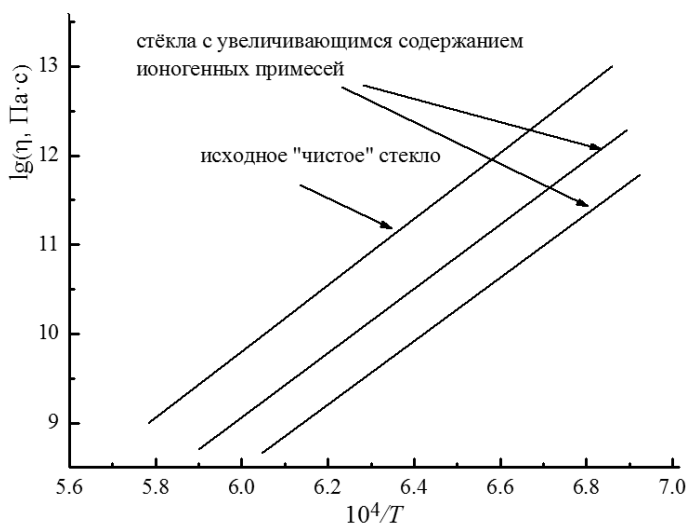


Рис. 11.11. Смещение температурных зависимостей вязкости кремнезёма с ростом содержания ионогенных примесей

### 11.7.2. Кристаллизационная способность

Кварцевое стекло всегда кристаллизуется с поверхности, на которой находятся адсорбированные вода и другие примеси. Скорость кристаллизации существенно зависит от этого фактора [181].

### 11.7.3. Термическое расширение. Термостойкость

Коэффициент объёмного термического расширения ( $\alpha = 3\beta$ ,  $\beta$  – коэффициент линейного расширения) невелик по абсолютному значению. В области температур ниже 300 К он отрицателен, затем возрастает (до  $+15 \div 18 \cdot 10^{-7}$ ), а в области  $T_g$  становится отрицательным (до  $-11 \cdot 10^{-7}$ ) и снова возрастает с температурой до небольших положительных значений (рис. 11.12).

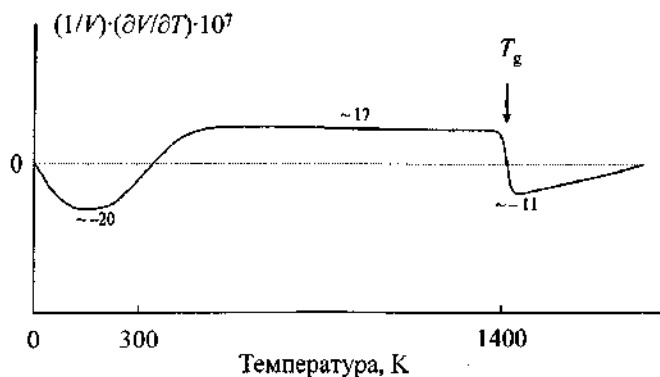


Рис. 11.12. Принципиальный характер изменения температурного коэффициента объёмного расширения кварцевого стекла и жидкости выше  $T_g$

Низкотемпературная аномалия (отрицательные значения от 0 до  $\sim 300$  К) объясняется количественно [179] в рамках модели двухъямного потенциала (см. выше). Малые значения  $\beta$  в области 300–1400 К объясняются теми же соображениями. У «обычных» стёкол в этой области коэффициент термического расширения в 10–30 раз выше. Отрицательные значения  $\Delta\beta$  в области стеклования теорией не запрещены и объяснимы теми же причинами. Эти особенности приводят к тому, что массивные образцы кварцевого стекла (например, трубы с толщиной стенок до 5 мм), нагретые до красного каления ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ), могут неоднократно сбрасываться в ледяную воду и не трескаться.

#### 11.7.4. Упругие свойства

Модуль продольной упругости  $E$  (модуль Юнга) меняется с температурой незначительно, но в области низких температур имеет отрицательный температурный коэффициент (рис. 11.13). Коэффициент Пуассона  $\mu$  – самый низкий среди известных для силикатных стёкол и равен 0.15–0.18. Модуль сдвига изменяется с температурой так же, как модуль Юнга.

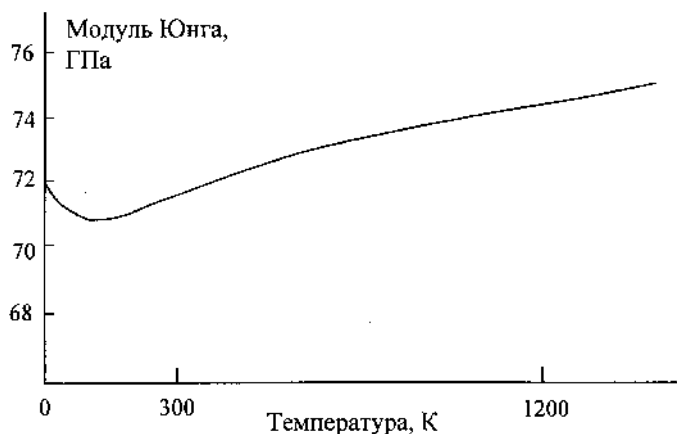


Рис. 11.13. Характер изменения модуля Юнга с температурой для кварцевого стекла (обобщение данных различных авторов)

Микротвердость зависит от способа получения стекла, его предыстории, метода и условий измерений (методы Кнуппа, Виккерса и др.), она находится в пределах 7–8 ГПа.

#### 11.7.5. Прочность, трещины Гриффитца

Значение этого свойства для всех стёкол получается надежным только при многократных испытаниях, дающих статистику (методы изгиба балки, разрыва нити, испытания с опорой пластины на 3 точки и пр.).

Разрушение образца начинается с поверхности, которая имеет дефекты (трещинки разного происхождения). В глубину трещин проникает вода, адсорбируется, и в ее «вершине» оказывает расклинивающее действие (молекулы во-

ды – это диполи), облегчая распространение разрыва вглубь (рис. 11.14). Скорость распространения разрыва сравнима со скоростью звука в материале. Самое важное в проблеме прочностных свойств – количество поверхностных дефектов (трещин Гриффитца) и влажность при хранении стекла и испытаниях. Максимальная теоретическая прочность кварцевых стёкол (волокон)  $\sim 15\text{--}25$  ГПа [181]. Реальная прочность для волокон – всего  $\sim 0.01$  ГПа.

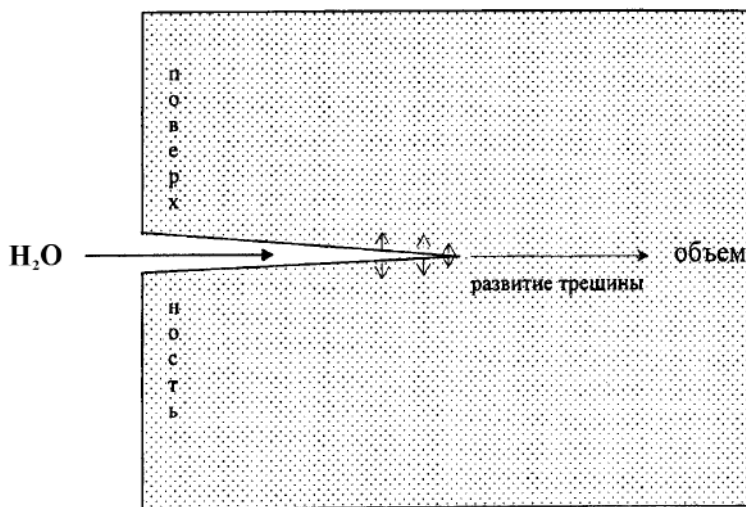


Рис. 11.14. Схема развития трещины Гриффитца

Это свойство очень сильно зависит от температуры и влажности. Температурная зависимость прочности, определённой методом разрыва нитей при испытаниях в различных средах, показана на рисунке 11.15. Резкое возрастание прочности при снижении температуры в области  $-138^\circ\text{C}$  даже при испытании на воздухе мы можем объяснить тем, что именно в этой области температур вода переходит в стеклообразное состояние. Молекулы воды поэтому теряют подвижность и не могут при более низких температурах оказывать существенное расклинивающее действие в трещинах Гриффитца. Прочность очень сильно зависит от размера образца, например от диаметра нити. Если при испытаниях диаметр увеличивается в 5–6 раз, прочность может уменьшиться в 6–10 раз.

Для повышения прочности стеклянных волокон (например, в линиях волоконно-оптической связи) их поверхность покрывают полимером сразу в процессе вытяжки волокна.

Прочностные свойства кварцевого стекла типичны для остальных оксидных стёкол.



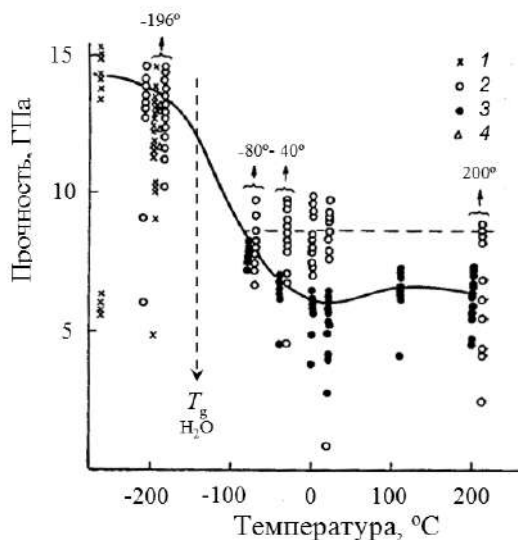


Рис. 11.15. Прочность кварцевого стекла (разрыв нитей, Vitreosil). 1 – жидкий He или N<sub>2</sub>, 2 – вакуум, 3 – воздух, 4 – водород, газ. По результатам [182] с дополнением автора

### 11.7.6. Теплоемкость

Характер изменения теплоемкости SiO<sub>2</sub> как функции температуры типичен для всех стеклообразных веществ.

Вблизи абсолютного нуля (при  $T \rightarrow 0$ ) теплоемкость не подчиняется закону Дебая (возрастание теплоемкости как  $\sim T^3$  с ростом  $T$  вблизи 0 K), см. рис. 11.16. Этот закон справедлив только для кристаллов. Во всех стёклах наблюдается некоторое завышение теплоемкости относительно дебаевской, его объясняют существованием в стёклах колебательных движений, связанных с очень низкими частотами. Это явление описывается на основе статистики Бозе – Эйнштейна, и эти колебательные состояния называют бозоновскими состояниями или бозонами (работы 80–90-х гг. XX в.). Бозоны локализованы в структуре; их радиус примерно 1 мкм. Такая аномалия наблюдается у всех стёкол, и кварцевое стекло – не исключение. Бозонные возбуждения проявляются на всех свойствах, зависящих от температуры, – тепловом расширении, теплопроводности и др. (см. [183]). К сожалению, строгой и общепризнанной физической картины этих возбуждений пока не предложено<sup>72</sup>. В области средних температур теплоемкость описывается комбинацией функций Дебая и Эйнштейна.

<sup>72</sup> Из последних работ по бозонам можно рекомендовать статьи: N. H. Richet, H. Kawaji, and T. Rouxel, J. Chem. Phys. **133**, 044510 (2010); H. Tanaka, J. Phys. Soc. Jap. **70**, 1178 (2001); C. G. Naumis, H. M. Flores-Ruiz, Phys. Rev. B, **78**, 094203, 2008; Hu Cang, Jie Li, et al. J. Chem. Phys. **123**, 064508 (2005); S. N. Taraskin, Y. L. Loh, et al. Phys. Rev. Lett. **86**, 1255 (2001).

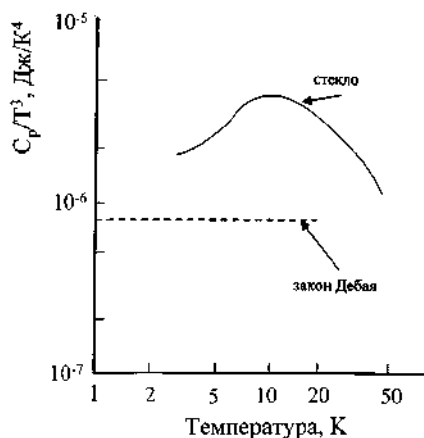


Рис. 11.16. Теплоемкость стекла  $\text{SiO}_2$  при низких температурах (по [183])

При температуре стеклования теплоемкость возрастает на  $6.75 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  и достигает значений  $81.4$  (рис. 11.17).

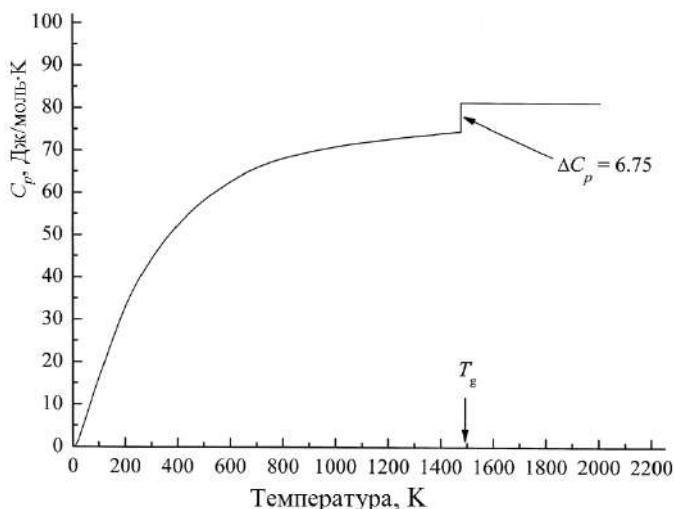


Рис. 11.17. Теплоемкость стеклообразного и жидкого  $\text{SiO}_2$ .  
Обобщение литературных данных с 1920 по 1984 г.

### 11.7.7. Теплопроводность

Теплопроводность – важное теплотехническое свойство, определяющее многие области применения стекла.

Теплопроводность при достаточно низких температурах (рис. 11.18) определяется распространением фононов и описывается соотношением

$$\lambda = (1/8) \cdot C_p \cdot \rho \cdot v \cdot l,$$

где  $C_p$  – теплоемкость;  $\rho$  – плотность;  $v$  – скорость звука;  $l$  – длина свободного пробега фононов.

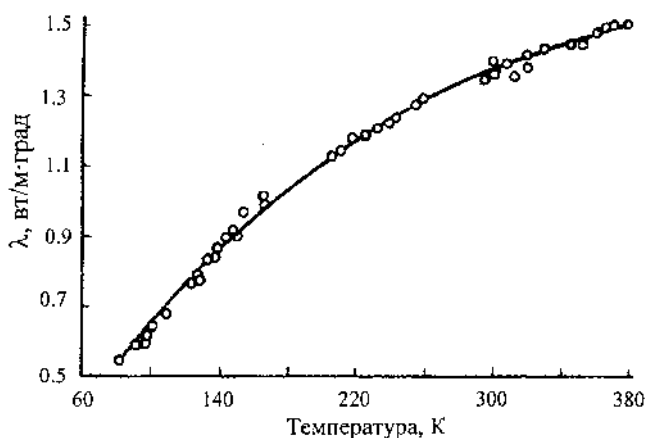


Рис. 11.18. Зависимость теплопроводности кварцевого стекла от температуры [184]

Несмотря на сложный характер изменения сомножителей в этом соотношении, получается, что с ростом  $T$  длина пробега асимптотически приближается к размеру примерно двух тетраэдров  $\text{SiO}_{4/2}$  (рис. 11.19).

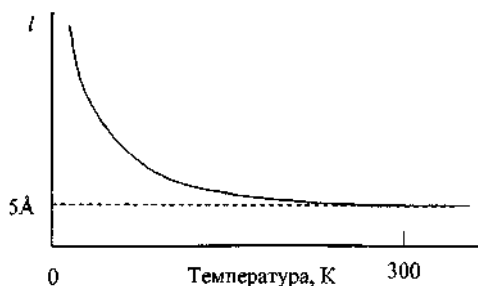


Рис. 11.19. Характер изменения длины свободного пробега фононов от температуры

При высоких температурах ( $\sim 1000$  К и выше) это свойство определено другим механизмом – фотонным.

### 11.7.8. Электропроводность

Электрический ток в стекле переносят только примеси (протоны, катионы щелочных металлов), поэтому электропроводность обычно не велика, при  $20^\circ\text{C}$  удельное сопротивление составляет около  $10^{15}$  Ом·см (вещество является изолятором).

### 11.7.9. Особенности релаксации свойств в области температур отжига

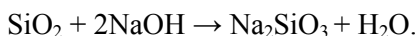
Изменение свойств в процессе отжига определено релаксационной функцией типа растянутой экспоненты:

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta],$$

где  $t$ ,  $\tau$  – текущее время и характеристическое время, а  $\beta = 0.8-1$ . Последнее значение у других оксидных стёкол обычно меньше ( $\sim 0.6$ ). Отжиг кварцевого стекла обладает особенностями, нетипичными для всех остальных классов стёкол, что может быть связано со спецификой динамических свойств структуры и аномальным изменением коэффициента расширения при стекловании. Важно, что наличие примесей по-особому влияет на величину устанавливаемого показателя преломления в области стеклования. Направление процесса существенно зависит не только от фиктивной температуры стекла, но и от его высокотемпературной предыстории, когда может формироваться стехиометрия.

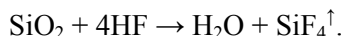
#### **11.7.10. Химическая устойчивость**

Щелочи при длительном воздействии разъедают кварцевое стекло, поскольку этот оксид – кислотообразующий:



$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  легко растворим в воде (это известный силикатный клей).

Кислоты, даже концентрированные, не воздействуют на стекло. Однако плавиковая кислота быстро растворяет стекло, поскольку образуется летучий продукт  $\text{SiF}_4$ :



Этот процесс используется для нанесения рисок, сеток на стекло (и не только на кварцевое), для его грубой полировки. При этом применяют защитные маски на поверхности и в травящий водный раствор добавляют серную кислоту. Действие  $\text{HF}$  на силикатные стёкла аналогично.

#### **11.7.11. Оптические свойства (пропускание и показатель преломления)**

Стёкла марок КУ и КИ существенно отличаются по пропусканию в УФ- и ИК-областях (рис. 11.20). Причины этого были указаны выше при описании процессов их получения. Для стёкол типа КУ полосы поглощения в областях 1.3 и 2–3 мкм обусловлены примесью воды. Заниженное пропускание стёкол типа КИ в области длин волн короче 0.3 мкм может быть связано как с наличием примесей ионов переходных элементов, так и с другими причинами, о которых будет сказано ниже.

Показатель преломления у кварцевого стекла самый низкий из всех силикатных стёкол, он уменьшается с ростом длины волны от значений  $\sim 1.48$  для  $\lambda = 0.34$  мкм до меньших величин. Его значение немного определяется технологией производства (положением фиктивной температуры и концентрацией замороженных дефектов). Точные значения показателя для каждой марки стёкол следует искать в справочниках.

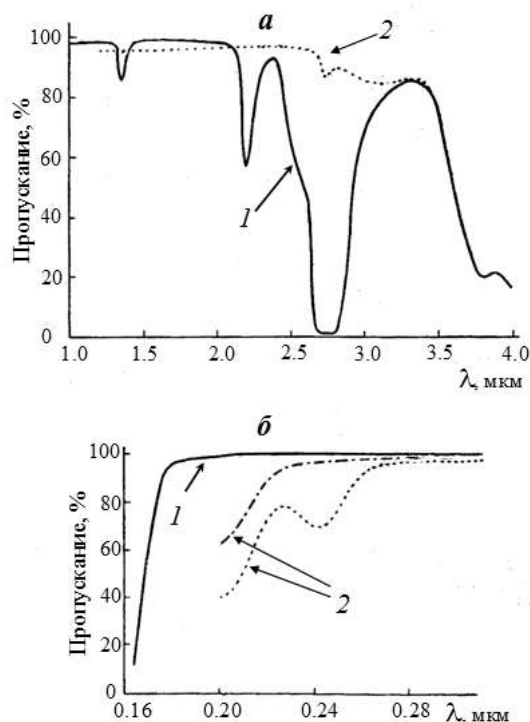


Рис. 11.20. Типичные спектры пропускания кварцевых стёкол типа марок КУ и КИ.

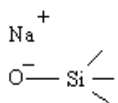
*a* – пропускание в ИК-области спектра: 1 – КУ; 2 – КИ.

*б* – пропускание в УФ-области спектра: 1 – КУ; 2 – КИ; сдвиг кривых в сторону увеличения пропускания связан с зализыванием дефектов при отжиге.

По данным [185]; приведено по [181]

### 11.7.12. Дефекты структуры, их происхождение и спектроскопические проявления

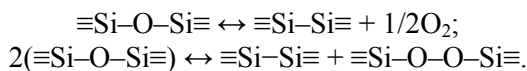
Примеси щелочных оксидов образуют структурные группы, содержащие немостиновые атомы кислорода. Это – типичные *химические* дефекты структуры, обусловленные химическим взаимодействием. Они присутствуют в стекле всегда, поскольку в нём всегда есть примеси. Существенных изменений в спектры пропускания они не вносят.



Дефекты, обнаруживающие собственные оптические спектры, могут иметь термическое происхождение, они могут быть наведены также жестким излучением.

**Термически наведенные дефекты.** При очень высоких температурах в процессе получения расплава различными методами возможна частичная диссоциация кремнезёма, приводящая к возникновению связей между атомами кремния или пероксидных связей<sup>73</sup>:

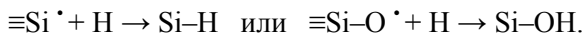
<sup>73</sup> Запись вида  $\equiv\text{Si}^\bullet$  обозначает, что атом кремния связан с тремя мостиновыми атомами кислорода. Термин «пероксидный» происходит от *англ.* peroxide – перекись.



При разрывах связей Si-Si, Si-O-Si и -O-O-могут возникать валентно-ненасыщенные группы типа радикалов  $\equiv\text{Si}^\bullet$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ . Они обладают парамагнетизмом и, как и многие другие, проявляются в спектрах пропускания. Дефекты  $\equiv\text{Si}^\bullet$  с трёхсвязанным атомом кремния называются E'-центрами, они наиболее хорошо изучены. Чем выше температура расплава, тем больше центров, которые могут быть заморожены, всё предопределено технологией. Концентрация таких дефектов очень невелика и может составлять тысячные доли процента. Дефекты приводят к появлению нежелательных полос поглощения вблизи УФ-края пропускания, то есть в той же области, где край пропускания «срезается» ионами переменной валентности (рис. 11.20, б).

Образованию дефектов способствуют примеси  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , щелочей. В присутствии водорода можно наблюдать лишь *парамагнитные* центры E' ( $\equiv\text{Si}^\bullet$ ), в присутствии хлора – лишь *парамагнитные*  $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ .

В принципе, такие дефекты неустойчивы, так как примеси в стекле, остающиеся после синтеза (например, водород), могут их уничтожать с образованием оптически неактивных обычных «химических» дефектов, например:



В стекле, полученном паросинтетическим методом, помимо водорода, имеются остатки хлора, не вошедшие в реакцию. При достаточно длительном отжиге растворенные в стекле «примесные» водород и хлор взаимодействуют с дефектами и уменьшают их концентрацию. Такое «залечивание» дефектов при отжиге стёкол «просветляет» стекло вблизи УФ-границы пропускания (рис. 11.20, б).

**Дефекты, наведенные облучением.** Такие же дефекты (E'-центры) образуются под действием  $\gamma$ - и нейтронного облучений (радиационные дефекты). Их концентрация при больших дозах облучения может становиться значительной и приводить к потемнению стекла.

Механизм образования дефектов состоит в том, что под действием квантов от групп OH отрываются и уходят атомы водорода, оставляя немостиковые атомы кислорода, мостиковые связи Si-O-Si разрываются и образуются радикалы:  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet + \equiv\text{Si}^\bullet$  (действие нейтронов  $^\circ\text{C}$ , дозы  $10^{16}$ – $10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup>). Группы  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  теряют атомы водорода, чему способствуют примеси щелочей:  $\equiv\text{Si}-\text{OH}(\text{Na}) \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet + \text{H}^\bullet(\text{Na}^\bullet)$  ( $\gamma$ -излучение энергии  $\geq 50$  кэВ, дозы до  $10^6$  рад) [187].

Такого рода дефекты могут быть обнаружены при исследовании поглощения и люминесценции. E'-центры проявляются в виде широкой полосы *поглощения* в ультрафиолете с энергией  $\sim 4.75$  эВ и более, и в виде полос *люминесценции* при 1.85 эВ (красная люминесценция) (рис. 11.21). Концентрация дефектов оценена на уровне  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Это соответствует примерно  $4.5 \cdot 10^{-3}\%$  разорванных связей Si-O от их общего числа.

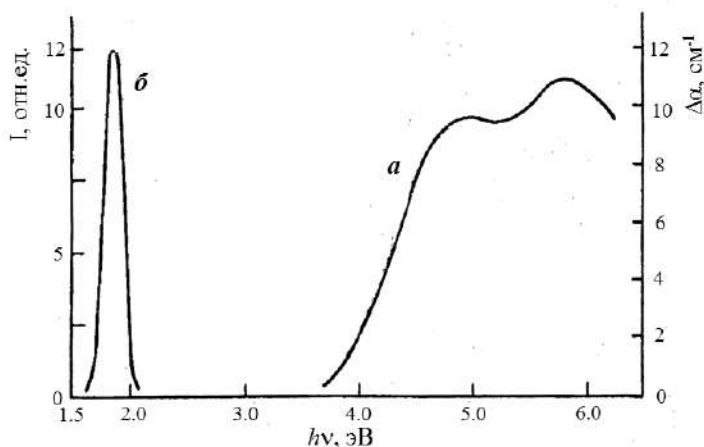


Рис. 11.21. *a* - спектр поглощения ( $\Delta\alpha$ ) и *б* - спектр фотолуминесценции (*I*). Стёкла Suprasil, по [187]

Дефекты в стёклах, образуемые действием излучения, представляют предмет особой области спектроскопии и материаловедения. Эти сведения очень важны для функционирования оптических систем в космических условиях и в условиях повышенной радиации.

### 11.8. Области применения кварцевого стекла

Объективы, лазерные элементы, окна в различных установках (включая окна космических кораблей), кюветы для спектроскопии растворов, светотехнические устройства (колбы для специальных ламп), волоконная оптика, химическая посуда, химическая промышленность и др. – это далеко не полный перечень областей применения кварцевых стёкол. Кварцевое стекло служит и как оптическая среда, обладающая уникальной спектральной прозрачностью, и как химически устойчивый и жаропрочный материал. Возможно, кварцевое стекло будет использоваться для записи информации, поскольку объём записываемой информации при использовании фемтосекундного лазера оказывается очень большим ( $\sim 10^2$  терабит) и запись устойчива до  $\sim 1000^\circ\text{C}$  [188].

Особенно ценно кварцевое стекло в волоконной оптике. Волоконные кварцевые световоды широко применяются как в медицине, так и в специальных технических областях. Для изготовления световодов в трубочки из кварцевого стекла вводят смесь хлоридов кремния и германия, осуществляя при этом высокотемпературный гидролиз паровой смеси. В результате внутри трубочки получается стекло с показателем преломления более высоким, чем у  $\text{SiO}_2$ . Перетяжкой такой заготовки при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$  получают волокно. Световой луч, входящий в волокно, отражается от стенок и распространяется по волокну, повторяя его изгибы.

В волоконной оптике используются, кроме кварцевого стекла, практически все типы стёкол, о которых пойдёт речь в следующих разделах. Естественно, технологические процессы и сами оптические характеристики волоконно-оптических деталей здесь будут самыми разнообразными.

## ГЛАВА 12. СИЛИКАТНЫЕ КРОНЫ

### 12.1. Двухкомпонентные щёлочно-силикатные системы как основа силикатных кронов

Излагаемый ниже материал позволяет понять общие принципы формирования структуры широкого класса силикатных стёкол и природу взаимосвязи структуры и свойств, важных для практики. Многие свойства, о которых пойдет речь в той главе (вязкость, ионная электропроводность, химическая устойчивость и др.), предопределены структурными явлениями, которые наблюдаются и в остальных химических классах стёкол, не только в силикатных, например, фазовое разделение «жидкость – жидкость». Здесь мы воспользуемся возможностью в первый раз войти в круг таких проблем и поэтому более подробно рассмотрим физико-химическую природу связи этих свойств и структуры. На двухкомпонентных щёлочно-силикатных системах было выполнено подавляющее число научных исследований природы стеклообразного состояния, и именно эти сведения стали фундаментом наших современных знаний о стекле.

#### 12.1.1. Области стеклообразования в двухкомпонентных щёлочно-силикатных системах

Область стеклообразования – это диапазон составов, в пределах которого расплав образует стёкла для его определённого количества и при оговоренной скорости охлаждения. Обычно это скорость естественного охлаждения расплава массой 10–100 г при его отливке из тигля в форму, с последующим отжигом для устранения растрескивания. Области стеклообразования в системах  $R_2O-SiO_2$  в приведены в таблице 12.1.

Таблица 12.1. Области стеклообразования в системах  $R_2O-SiO_2$  (мол. %)

$R_2O$	Начало	Конец	Примечание
$Li_2O$	27	37	прозрачные стёкла
	0	36	до 27 % опалесценция
$Na_2O$	0	~ 60	-
$K_2O$	0	68	-
$Rb_2O$	0	~ 60	-
$Cs_2O$	0	~ 60	-

Стёкла с  $Rb_2O$  и  $Cs_2O$  широко не применяются.

Для понимания природы свойств стёкол различных химических основ необходимо знание диаграмм состояния, поскольку в стекле сохраняются элементы структуры, присущие жидкому состоянию (расплаву). Диаграммы состояния взяты из справочной и научной литературы [189–191]. На рисунках, приводимых ниже, составы выражены как в оригиналах – в молярных или в массовых



процентах<sup>74</sup>. В книгах [190–191] читатель найдёт также работы, содержащие глубокий анализ физической природы метастабильного фазового разделения «жидкость-жидкость» в таких системах.

### 12.1.2. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (диаграммы состояния)

Диаграмма состояния (рис. 12.1) характеризует образование двух соединений:  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $T_{\text{пл.}} 1024^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  ( $T_{\text{пл.}} 1201^\circ\text{C}$ ).

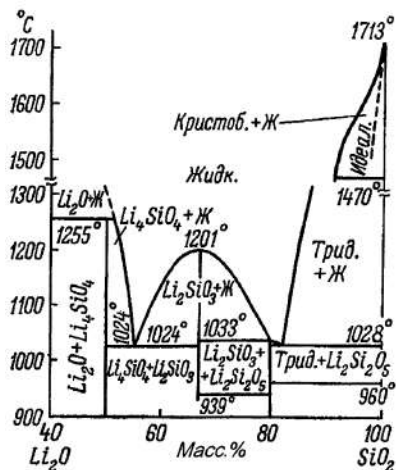


Рис. 12.1. Диаграмма состояния системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ; по [189]

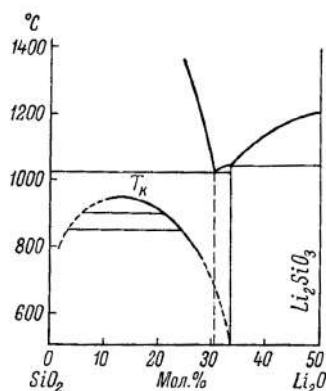


Рис. 12.2. Метастабильное фазовое разделение в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ; по [190; 191]

Диаграмма метастабильных состояний характерна метастабильным фазовым разделением метастабильной жидкости «жидкость – жидкость» (рис. 12.2). Максимум купола находится при  $975^\circ\text{C}$  и 14 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ . Вязкость при этом составляет  $\sim 10^{3.7}$  Па·с. Таким образом, при получении стёкол из переохлажденной жидкости большая область составов даёт непрозрачные стёкла (опалесценция) из-за фазового разделения.

### 12.1.3. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (диаграммы состояния)

В системе образуется несколько химических соединений с различным характером плавления (рис. 12.3): дисиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (1:2), конгруэнтное плавление при  $874^\circ\text{C}$ ; метасиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (1:1), конгруэнтное плавление при  $1089^\circ\text{C}$ ; ортосиликат  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , инконгруэнтное плавление при  $1118^\circ\text{C}$ . По последним данным [189], образуется и соединение  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$  (3:8), инконгруэнтное плавление, перитектика при  $808^\circ\text{C}$ .

<sup>74</sup> Приведение формы рисунков к единой системе не производилось, поскольку это неприципиально для понимания существа, но могло бы внести неточности.

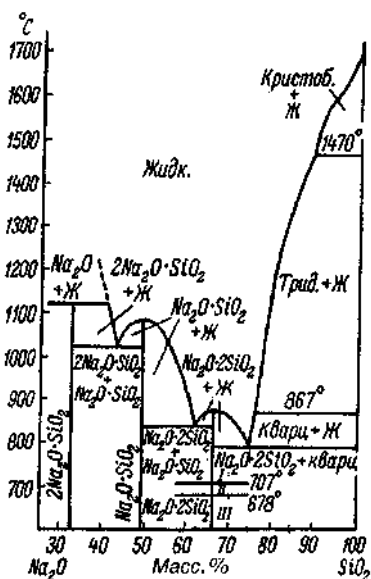


Рис. 12.3. Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ; по [189]. Соединение  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{SiO}_2$  не показано

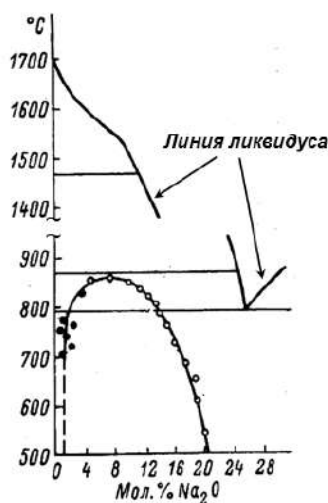


Рис. 12.4. Фазовое разделение в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ; по [190; 191].

Метастабильное фазовое разделение «жидкость – жидкость» характеризуется куполом с максимумом при  $860^\circ\text{C}$  при составе с  $\sim 7.5$  мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  (рис. 12.4). Вязкость при этом составляет  $\sim 10^6$  Па·с. Стёкла составов в области ликвации могут быть получены как прозрачными, так и опалесцирующими – в зависимости от режима охлаждения.

#### 12.1.4. Система $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (диаграммы состояния)

В этой системе образуются три конгруэнтно плавящихся соединения – метасиликат калия  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  с температурой плавления  $976^\circ\text{C}$ , дисиликат  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  с  $T_{\text{пл.}} 1045^\circ\text{C}$  и тетрасиликат  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ , плавящийся при  $770^\circ\text{C}$  (рис. 12.5). Ортосиликат находится за границей стеклообразования и для наших целей не интересен.

Температура максимума купола метастабильного фазового разделения в жидком состоянии, по данным малоуглового рентгеновского рассеяния, около  $380^\circ$  (при составе с  $\sim 9$  мол. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), что *ниже*  $T_g$ , то есть вязкость при этой температуре превышала бы  $10^{12}$  Па·с. Процесс фазового разделения при столь большой вязкости осуществить практически невозможно. Обычно положение этой температуры находят по результатам анализа структуры (электронная микроскопия, рассеяние света и др.). В случае калиевой системы этих исследований сделать нельзя.

По теории Дебая размер области неоднородности  $L$ , находимой по результатам малоуглового рентгеновского рассеяния, связан с расстоянием дейст-

вия межмолекулярных сил  $l$  (порядка ангстрема) и с критической температурой  $T_{кр.}$  соотношением  $L^2 = l^2 \cdot [T_{кр.}/(T - T_{кр.})]$ .

По результатам малоуглового рассеяния, которые дают температурную зависимость  $L$ , можно определять положение  $T_{кр.}$ , даже если эта температура не достигнута.

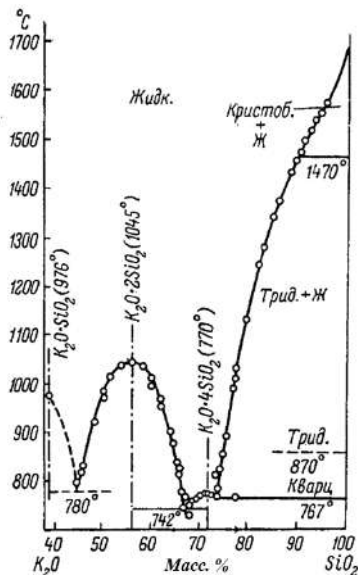


Рис. 12.5. Диаграмма состояния системы  $K_2O-SiO_2$ ; по [189]

Выполнение закона Дебая является критерием отнесения неоднородной структуры именно к фазовому разделению «жидкость – жидкость».

### 12.1.5. Структурные единицы, их взаимоотношения, структурные мотивы каркаса

Структурные единицы (с.е.) определены составом химических соединений, образующихся в системе. Реакции их образования просты и показывают, как разрушаются мостиковые связи и откуда берутся немостиковые атомы кислорода (рис. 12.6).

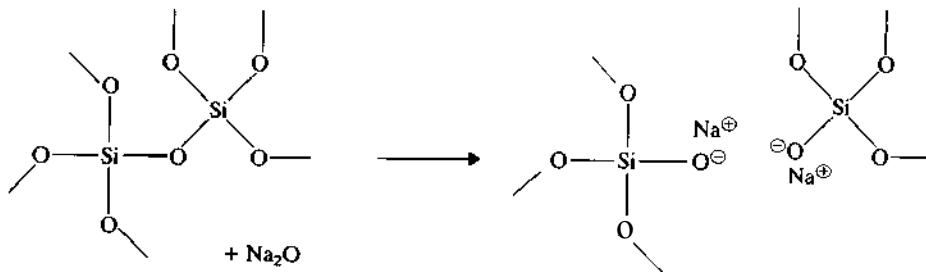


Рис. 12.6. Схема образования немостиковых связей кислорода и процесса деполимеризации кремнекислородного каркаса

Структурные группы кристаллических силикатов образуются соединением различных с.е. Они имеют общие черты, определённые стехиометрией, и различия, диктуемые различием радиусов катионов. При этом каждый тип с.е., сочленяясь с себе подобными, образует в пространстве либо трехмерный каркас (кремнезём, *четыре* мостиковые связи), либо слои (соединения  $R_2O \cdot 2SiO_2$ , *три* мостиковые связи, рис. 12.7, слева), либо цепи ( $R_2O \cdot SiO_2$ , *две* мостиковые связи, рис. 12.7, справа). Цепи могут разрываться и образовывать кольца. Причина образования тех или иных структур – в различном количестве **мостиковых** связей Si–O, способных соединять тетраэдры друг с другом. Структурные единицы в основном сохраняются и в расплаве, поэтому их тип и характер пространственного соединения и определяют всю совокупность **свойств** стёкол, образующихся из расплавов. Естественно, в стекле и расплаве «слоистые» и «цепочечные» образования (мотивы), в отличие от кристаллов, существенно искажены.

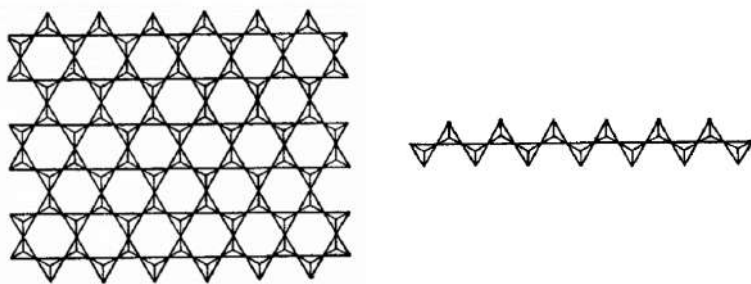


Рис. 12.7. Принцип образования структур кристаллических силикатов. Слои из тетраэдров, имеющих только три мостиковых связи, в структуре дисиликатов (*слева*); цепи из тетраэдров, имеющих только две мостиковые связи, в структуре метасиликатов (*справа*).

По Н. В. Белову [192]

Между собой слои связаны за счёт ионных взаимодействий катионов с немостиковыми атомами кислорода соседних слоев. На рисунке 12.7 вершины треугольников соответствуют положениям немостиковых атомов кислорода.

С их участием образуются квадруполь, в которых два диполя от разных тетраэдров  $SiO_{3/2}O^-$  сближаются и компенсируют свои эффективные заряды (схемы рис. 12.8). В дисиликатах эти квадруполь соединяют слои (выделено на рис. 12.8 пунктирным контуром), в метасиликатах сближаются квадруполь из соседних цепочек.

Соединения с тремя мостиковыми связями – ортосиликаты (например, ортосиликат  $2Na_2O \cdot SiO_2$ ,  $T_{пл.} 1118^\circ C$ ) – в тех же условиях охлаждения расплавов стёкол не образуют, так как мостиков мало и для образования протяженных мотивов их недостаёт. Это – «островные» структуры.

Если расстояние Si–O в кремнезёме 1.61–1.62 Å, то в **мостиковой** связи в **силикатах** оно равно 1.63–1.64 Å, а в **немостиковой** связи (в тех же системах) – 1.58 Å.

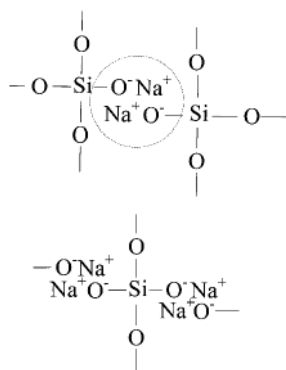


Рис. 12.8. Схема образования квадруполь в дисиликатах (наверху) и метасиликатах (внизу)

Размеры катионов в Å (для координационного числа 6, по Гольдшмидту) даны в таблице 12.2.

**Таблица 12.2.** Радиусы катионов<sup>75</sup> щелочных металлов

Катион	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
Радиус, Å	0.78	0.98	1.33	1.49	1.65

Размер катиона определяет энергию взаимодействия между слоями (кольцами) в структуре кристаллов и склонность к фазовому разделению в жидкости. Естественно, что это взаимодействие носит кулоновский характер.

Такие схемы существенно упрощают действительную структуру. Это упрощение полезно для последующего рассмотрения, поскольку оно позволяет ввести наглядные пространственные модели. Реальные координационные числа щелочных катионов в стёклах выше, чем те, которые приведены на этих схемах, однако и расстояния «катион – кислород» немного различаются. В координационное окружение катионов могут входить как немостиковые, так и мостиковые атомы разной степени удаленности. Реальная координация в полярных областях могла бы быть предметом обсуждения, но за рамками настоящего курса, поскольку тот принцип, который изложен здесь, вполне достаточен для понимания основных фактов, связанных со структурой и свойствами щелочно-силикатных стёкол.

Вследствие неизбежного обратимого термического разложения (диссоциации) каждого силиката в расплаве, например по реакциям типа



<sup>75</sup> Величины радиусов незначительно изменяются в зависимости от КЧ иона. Если для КЧ = 6 принять ионный радиус за 1, то для КЧ = 4 тот же ион будет иметь радиус, равный 0.93–0.95, а для КЧ = 8 – радиус 1.03 (Уэллс, А. Ф. Строение неорганических веществ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948).

возникают структурные группы, образующие соседние устойчивые соединения (расположенные на диаграмме состояния справа и слева от рассматриваемого, если они плавятся конгруэнтно). Каждое из них также способно к диссоциации. Степень диссоциации в соответствии с законами термодинамики определяется изменением свободной энергии каждого процесса и зависит от температуры. Поэтому в расплаве существует подвижное равновесие между различными химическими соединениями, образованными отличающимися структурными группами или их комбинациями (рис. 12.9). При каждом составе расплава всегда имеется набор структурных групп, но преобладают те, которые по составу ближе к устойчивым соединениям. Соединение с соотношением  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ , равным 3:8, образуется по перитектической реакции ( $808^\circ\text{C}$ ) [189]. Его обнаружение в метастабильном расплаве [193], на первый взгляд, непонятно, так как мы привыкли считать, что структурные группы кристалла могут сохраняться при его плавлении. Однако выигрыш свободной энергии, соответствующий определенному сочетанию *структурных групп* в расплаве при низких температурах, может и не соответствовать образованию зародышей кристаллизации критического размера. Эти процессы различны по своему итогу (образование локально упорядоченной по химическому признаку структуры и образование протяженной структуры, способной к росту).

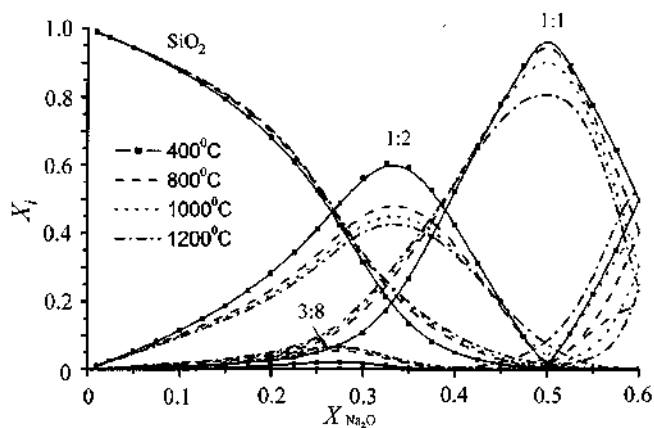


Рис. 12.9. Соотношение между долями соединений  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (1:2),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (1:1),  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$  (3:8) ( $X_i$ ) в расплавах в зависимости от температуры и состава расплава (мольной доли  $\text{Na}_2\text{O}$ ), по [193]

#### 12.1.6. Сопоставление областей фазового разделения «жидкость – жидкость»

Температура максимума купола ликвации, так же как и его состав, систематически изменяется в зависимости от вида катиона (рис. 12.10 и табл. 12.3).

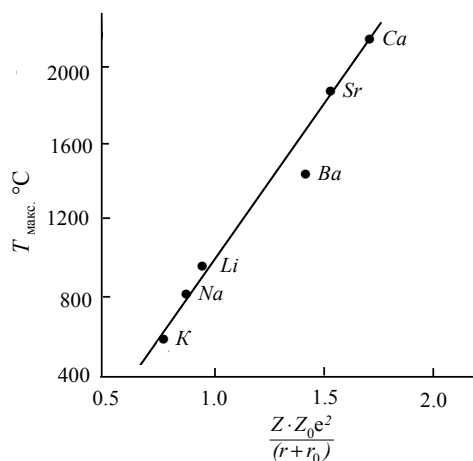


Рис. 12.10. Температуры максимума купола ликвидации в двухкомпонентных силикатных системах с оксидами  $R_2O$  и  $R'O$  в зависимости от силы поля катиона (по [190])

Сила поля катиона определяется как отношение произведений максимально возможных зарядов кислорода ( $Z_0e$ ) и катиона ( $Ze$ ) к расстоянию «катион – немостиковый кислород» (сумма их радиусов  $r + r_0$ ). Этот параметр, введенный немецким ученым А. Дитцелем в 40-х гг. XX в., характеризует напряженность поля при электростатическом взаимодействии. Сила поля катиона в калиевой системе наименьшая. Наименьшая ионность связи в этих системах – в кремнеземе. В двухкомпонентных системах с ростом радиуса катиона ионность связи уменьшается.

Таблица 12.3. Зависимость температуры максимума купола ликвидации от вида катиона.

Оксид $R_2O$	мол. % при $T_{\text{крит.}}$	$T_{\text{крит.}}, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$
$Li_2O$	14	~ 975	510
$Na_2O$	7.5	860	656
$K_2O$	~ 9	~ 380	560

Фазовое разделение жидкости на полярную и неполярную структурные части протекает легко при высоких температурах, где вязкость невелика. Уменьшение ионности взаимодействия способствует образованию однородных расплавов при всё более низких температурах. Эти соотношения напоминают известное правило «подобное растворяется в подобном».

## 12.2. Кристаллизационная способность и ее связь с диаграммой состояния

Ещё из работ 20-х гг. XX в. (см. [1; 194]) стало известно, что эвтектические составы всегда имеют пониженную кристаллизационную способность. Объяснение этого обстоятельства следует связывать с сочетанием двух причин:

с однородностью структуры жидких эвтектик, что подтверждается электронной микроскопией (отсутствие каких-либо фазовых границ), и с *минимумом* температуры ликвидуса. Это приводит к затрудненности пространственного разделения частиц при нуклеации и замедлению их роста из-за повышенной вязкости. Вязкость от состава обычно меняется плавно, но минимальное значение температур начала кристаллизации в эвтектике приводит к самым большим значениям вязкости при температурах, где процесс кристаллизации реально возможен, исходя из диаграммы состояния.

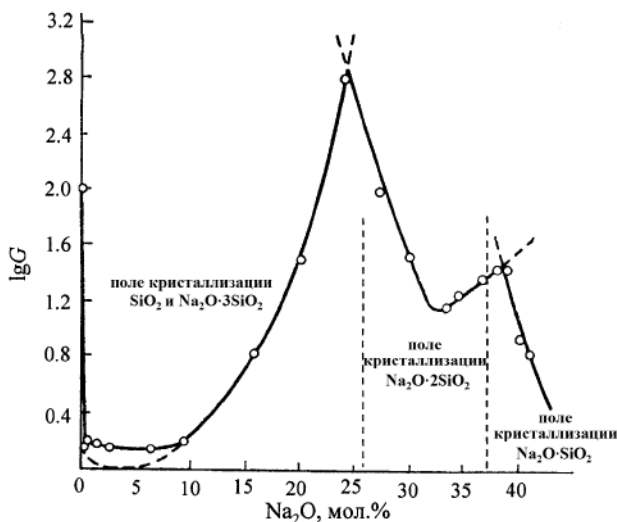


Рис. 12.11. Величина обратной скорости роста кристаллов  $G$  (в её максимуме) для расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  от состава [195]. Показаны границы полей кристаллизации по [189]

Составы устойчивых соединений *всегда* имеют повышенную кристаллизационную способность. Поэтому самая низкая скорость кристаллизации – при составах *эвтектик*. По-видимому, это обусловлено как минимальной скоростью нуклеации, так и минимальной скоростью роста. На рисунке 12.11 в качестве примера представлена концентрационная зависимость логарифма *обратной* скорости роста кристаллов ( $G$ ) (в её максимуме, по Тамману) на основании результатов Дитцеля и Викерта [195]. Очевидно, что минимальные скорости роста ( $1/G$  максимально) хорошо согласуются с положением границ полей кристаллизации (с составами эвтектик). В книге [1] читатель найдёт также богатый иллюстративный материал по связи характеристик кристаллизации с диаграммой состояния практически важной тройной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ .

Разработка составов мало кристаллизующихся стёкол должна исходить из необходимости близости их состава к эвтектическому в химической системе, выбранной за основу. Это относится не только к силикатным системам, но ко всем типам химических систем, расплавы которых образуют стёкла.



### 12.3. Зависимость вязкости, «длины» щелочно-силикатных расплавов от их состава и строения<sup>76</sup>

Влияние состава на положение температур, соответствующих значениям вязкости  $10^{12}$  и  $10^9$  Па·с, показано на рисунке 12.12 на примере расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Снижение температур при увеличении содержания щёлочи объяснимо структурными изменениями, оно соответствует тому, что вместо четырёх прочных связей Si–O в кремнезёме появляются более ионные связи не-мостиковых атомов кислорода (вначале их всего одна, затем – две). В результате происходит деполимеризация структуры. Общий уровень ионности связей в системе возрастает. Поскольку переключение более ионных связей требует меньших энергий активации, вязкое течение с ростом концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  происходит при меньших температурах.

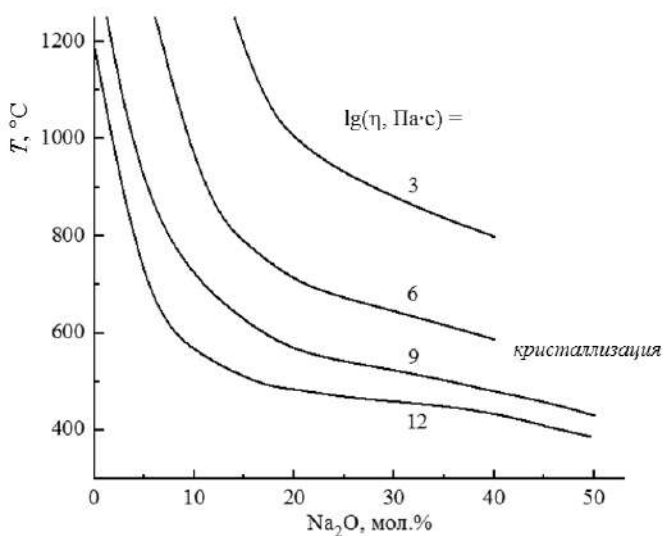


Рис. 12.12. Зависимость температур при  $\lg(\eta, \text{Па}\cdot\text{с}) = 12, 9, 6$  и  $3$  от состава в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Обобщение опубликованных данных

Замена структурных единиц с *четырьмя* мостиковыми связями на единицы с *тремя*, а затем с *двумя* мостиковыми связями приводит к уменьшению длины стекла (росту его хрупкости) и росту энтропии активации вязкого течения в области стеклования (рис. 12.13 и 12.14).

Это выражается в сближении кривых температур для логарифма вязкости 12 и 9. Выше было показано (глава 4), что способы определения «длины» расплава с помощью приведенной шкалы (как на рис. 12.13) и по энтропии активации (как на рис. 12.14) алгебраически эквивалентны. Эти характеристики поэтому имеют одно и то же физическое (структурное) основание, состоящее в их связи с валентной структурой.

<sup>76</sup> См. также п. 12.6.4 «Полищелочной эффект».

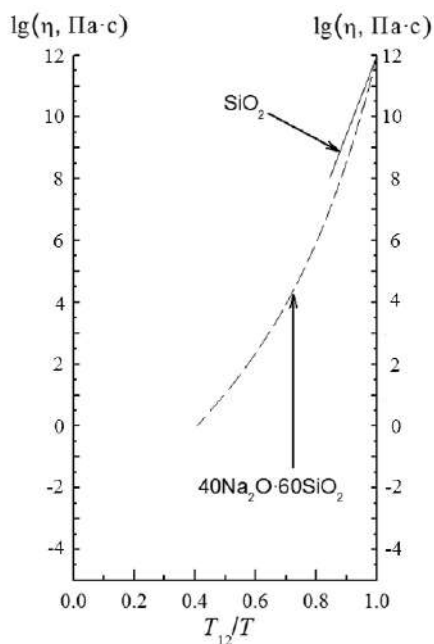


Рис. 12.13. Увеличение наклона кривой вязкости как функции отношения  $T_{12}/T$  вблизи  $T_{12}/T = 1$  (увеличение фрагильности) при введении  $\text{Na}_2\text{O}$  в кремнезём

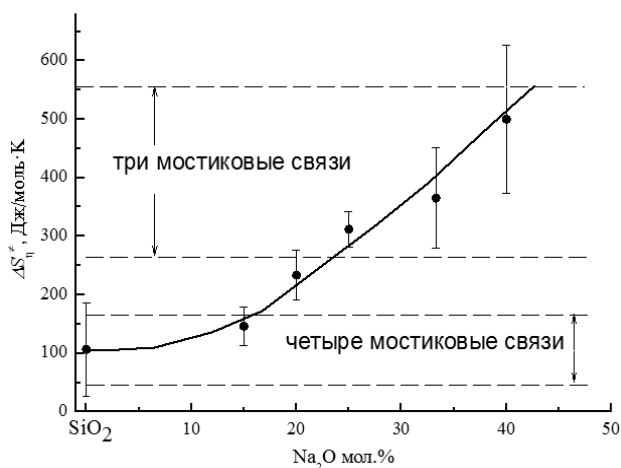


Рис. 12.14. Увеличение энтропии активации вязкого течения при  $T_g$  при введении в кремнезём  $\text{Na}_2\text{O}$  в результате изменения числа мостиковых связей структурных полиэдров [46; 65]

Величины энтропии активации позволяют проследить за изменениями структуры при изменении состава. Именно этот метод структурной систематизации экспериментальных данных по вязкости расплавов был предложен в СССР и применялся с середины 60-х гг. XX в. [46, 65], то есть задолго до появ-

ления работ Анжела. Он ввёл эквивалентную систему обработки данных с помощью приведенной шкалы  $\langle \lg \eta - T_{12}/T \rangle$  только в 1976 г.

#### 12.4. Зависимость температуры стеклования $T_g$ от размера щелочного катиона

Температуры стеклования для составов с одним и тем же содержанием щелочного оксида возрастают с ростом радиуса щелочного катиона (см. рис. 12.15).

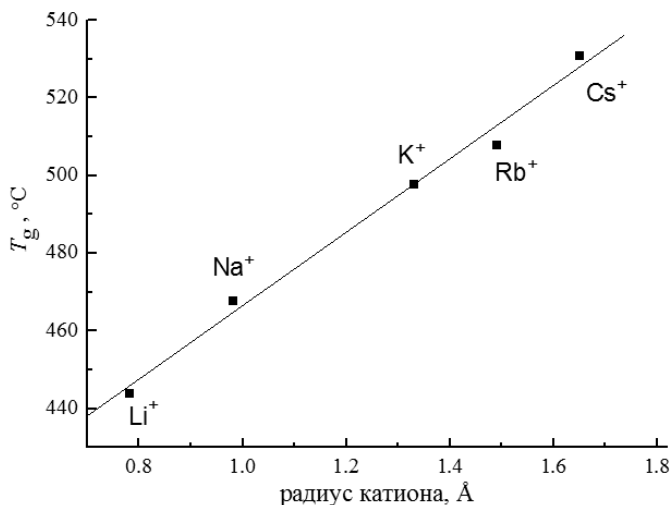


Рис. 12.15. Зависимость дилатометрически определённых  $T_g$  стёкол состава  $\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  от радиуса катиона; по данным [196]

Причина, видимо, в том, что чем меньше радиус катиона, тем сильнее его влияние на электронные плотности в связях Si–O, принадлежащих тому же тетраэдру, у которого локализован щелочной катион. Смещение электронных плотностей должно ослаблять эти связи, делать их более ионными (см. рис. 12.16). С ростом радиуса щелочного катиона это воздействие ослабляется. По этой причине энергия активации вязкого течения, определяемая переключением этих связей, растёт и  $T_g$  стёкол одинакового стехиометрического состава с ростом радиуса катиона увеличивается.

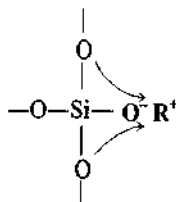


Рис. 12.16. Смещение электронной плотности связей Si–O под действием заряда катиона

## 12.5. Зависимость вязкости и температуры стеклования от проявления расслаивания

Фазовое разделение по типу «жидкость – жидкость» (см. п. 7.9) наблюдается не только в щелочно-силикатных системах, оно весьма распространено во всех классах систем и его следствия имеют большую общность. Если в жидком состоянии (безразлично – в стабильной или в метастабильной жидкости) фазовое разделение произошло, то при охлаждении неоднородная структура сохраняется. В результате происходит стеклование каждой из образовавшихся фаз. Если изменять состав исходной жидкости по линии, соединяющей составы существующих фаз (т.е. по коноде), то где-то в пределах области меняющегося состава после завершения фазового разделения должна происходить смена состава пространственно преобладающей матрицы. Если слева от состава такой «инверсии» преобладающая в пространстве матрица включала в себя капли другой фазы, то после состава «инверсии» это уже другой расплав. Слившиеся капли объединяют капли состава, который до того преобладал в пространстве (см. схему рис. 12.17).

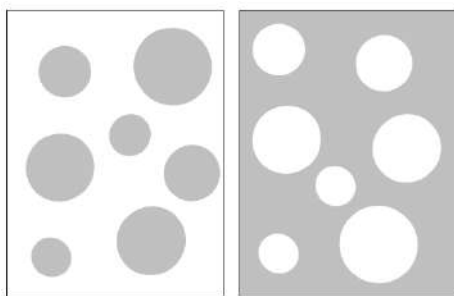


Рис. 12.17. Иллюстрация смены пространственного преобладания типа стеклообразной матрицы в результате фазового разделения (фазы маркированы белым и серым) при изменении состава исходного расплава (вариант капельной неоднородности)

При переходе через состав «инверсии» температуры, соответствующие одним и тем же значениям вязкости, изменяются скачком (ступенькой), так как изменяется вязкость преобладающей в пространстве матрицы. Это понятно, так как при вязком течении включения второй фазы существенно себя не проявляют, они увлекаются потоком преобладающей в пространстве фазы. Специальные исследования (см., например, [197]) показали, что ньютоновский характер течения при этом сохраняется. Это экспериментально наблюдается во многих системах, когда  $T_g$  обеих матриц различаются несильно и могут быть охвачены измерениями на одном приборе (например, системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ). Примеры приведены на рисунках 12.18, 12.19. Следует подчеркнуть, что определения температур стеклования  $T_g$  по измерениям коэффициента термического расширения<sup>77</sup> могут давать две температуры стеклования – для легкоплавкой и тугоплавкой фаз, поскольку это свойство никак не связано с массо-

<sup>77</sup> Или теплоёмкости.

переносом. В системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  такого ступенчатого изменения в одном эксперименте наблюдать не удастся из-за сильного различия температур стеклования фаз. Однако если измерять вязкость при температуре ниже температуры купола ликвации, но при этой температуре процессы дифференциации структур идут медленно, можно выявить следствия предшествующих термообработок.

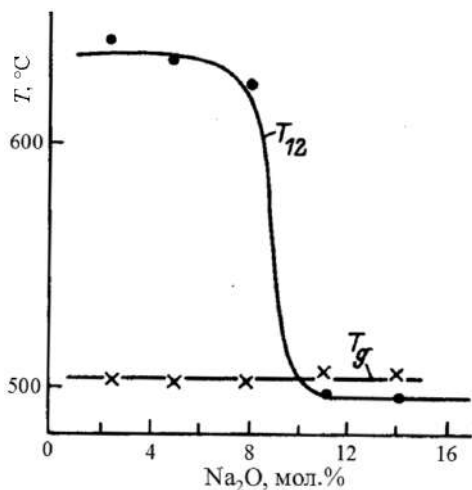


Рис. 12.18. Влияние состава на  $T_{12}$  (вязкость) и  $T_g$  легкоплавкой фазы (дилатометрия) стёкол, составы которых лежат на одной коноде, в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Данные лаборатории О. В. Мазурина [191]

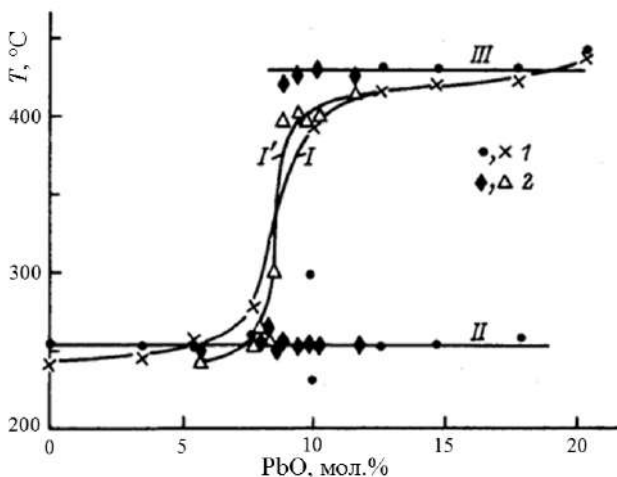


Рис. 12.19. Вязкость ( $T_{12}$ ) и  $T_g$  (дилатометрическая) двухфазных стёкол системы  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ .  $I$ ,  $I'$  –  $T_{12}$ ;  $I$ ,  $III$  –  $T_g$  для мало- и высоковязкой фаз;  $I$  и  $2$  – результаты разных измерителей.

Данные лаборатории О. В. Мазурина [191]

На рисунке 12.20 представлены такие результаты. Стекло, содержащее 14 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , подвергалось длительным термообработкам при температурах,

отложенных по оси абсцисс. Стрелками показаны смещения значений вязкости в процессе измерений. Это связано с изменением состава фаз, происходящим при развитии фазового разделения.

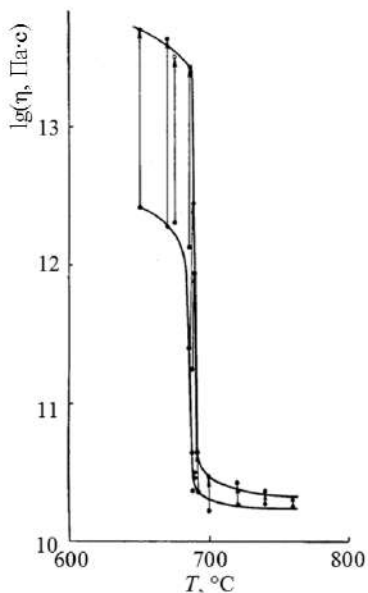


Рис. 12.20. Влияние тепловой обработки при 570°C на логарифм вязкости стекла состава  $13.9\text{Na}_2\text{O} \cdot 86.1\text{SiO}_2$ . Данные лаборатории О. В. Мазурина [191]

Такого типа изменения чрезвычайно важны для практики отжига силикатных и боросиликатных кронов. Сами процессы фазового разделения используются в технологии получения молочно-белых стёкол, в технологии «кварц-идов», фотохромных стёкол и в других целях [191]. Изменение состава микрофаз или областей химической неоднородности, предшествующих образованию фазовых границ, чрезвычайно важно для спектроскопического проявления ионов, так как эти ионы могут распределяться в стекле неравномерно, в соответствии с их предпочтительным вхождением в ионогенную часть структуры. Это относится не только к спектроскопии активаторов, но и к мандельштам-бриллюэновскому и комбинационному рассеянию [198].

Учёт неоднородного строения стёкол чрезвычайно важен при анализе концентрационных зависимостей ионной проводимости. Проводимость определена возможностью перемещения катионов<sup>78</sup> по среде, обладающей непрерывностью (условие «протекания»). При наличии неоднородностей для этого процесса предпочтительнее перемещение по среде, обладающей наименьшим сопротивлением. Это было экспериментально аргументировано ещё в 30-е гг. XX в. Р. Л. Мюллером, а в последние годы подтверждено на основании исследований микроструктуры прямыми методами (см. ниже).

<sup>78</sup> При наличии воды в стёклах в проводимости принимают участие и протоны [199].

## 12.6. Электрические свойства щёлочно-силикатных стёкол и их значение в материаловедении стеклообразных материалов

Комплекс электрических свойств стёкол составляет значительный раздел физики стеклообразных материалов. Их исследования включают изучение проводимости на постоянном и переменном токе, диэлектрические свойства в самом широком диапазоне частот, к ним примыкают исследования диффузионных процессов, обусловленных перемещениями щелочных ионов, вызванные разностью химических потенциалов стекла и среды, в которой находится стекло (расплав, водный раствор и др.).

Исследование удельной проводимости  $\sigma$  (или сопротивления  $\rho$ ,  $\rho = \sigma^{-1}$ ) началось значительно раньше исследований других свойств стёкол (в 20-х гг. XX в.) и здесь накоплен богатейший экспериментальный материал (см., например, [200–205]). Исследования ионной диффузии были более редкими [137].

Для наших целей<sup>79</sup> пока наиболее интересны вопросы проводимости при постоянном напряжении. В главе 9 было дано общее введение в природу ионной проводимости, обусловленной движением щелочных катионов в электрическом поле, было установлено место ионной проводимости, обусловленной активированными смещениями этих ионов, в общей системе релаксационных процессов в стеклообразном состоянии.

Здесь мы изложим существо основных экспериментальных фактов, относящихся к ионной проводимости стёкол, содержащих оксиды щелочных, щелочноземельных и других металлов, без которых специалисту трудно ориентироваться при постановке собственных опытов и чтении литературы. Знание этих фактов и основных подходов к их интерпретации позволит решать практические вопросы получения новых материалов самого широкого назначения. Коротко эти проблемы (вопросы природы химической устойчивости, ионообменные технологии получения градиентных сред и др.) будут также затронуты в этом разделе.

### 12.6.1. Числа переноса

*Число переноса* показывает, какая часть электрического тока обеспечена именно данным типом носителей (щелочными ионами, протонами, электронами или дырками, анионами). Этот параметр входит в уравнение Нернста – Эйнштейна, связывающее проводимость и коэффициент диффузии (п. 9.3.1). При наложении поля происходит электролиз стекла, катионы стремятся к катоду и разряжаются на нём<sup>80</sup>. Метод Тубандта ещё в конце XIX – в начале XX в.

<sup>79</sup> Мы исключаем из рассмотрения область применения стекла как материала электротехнической промышленности. Поэтому проблемы диэлектрических свойств и проводимости на различных частотах, электрической прочности и пр. здесь не рассматриваются. Этим вопросам посвящена обширная специальная литература.

<sup>80</sup> Поскольку при ионной проводимости на постоянном токе происходит приэлектродная поляризация, исследование проводимости лучше всего производить с электродами, изготовленными из амальгам (сплавов ртути со щелочным металлом, который в виде оксида входит в состав стекла). Ионы, разряжающиеся на катоде, восполняются ионами, входящими со стороны анода. Можно также производить измерения на переменном токе небольшой частоты.

использовался для определения типа носителей тока в стёклах и кристаллах. Его сущность заключается в химическом анализе приэлектродных областей образца после протекания через образец определённого количества электричества. В настоящее время было доказано с применением широкого комплекса других методов, что во всех щелочесодержащих силикатных, боратных, фосфатных и других оксидных стёклах *ток переносят катионы щелочных металлов*. В бесщелочных стёклах (содержащих двухвалентные катионы типа  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и др.) ток переносится, вероятнее всего, примесными протонами, двухвалентные катионы в проводимости не участвуют [199].

### 12.6.2. Зависимость электропроводности от состава

Удельное сопротивление стёкол существенно снижается (проводимость увеличивается) при увеличении концентрации щелочных оксидов (рис. 12.20). Причина состоит не столько в увеличении концентрации носителей тока (щелочных ионов), сколько в сильном уменьшении энергии активации проводимости  $\Delta E_{\sigma}$ .

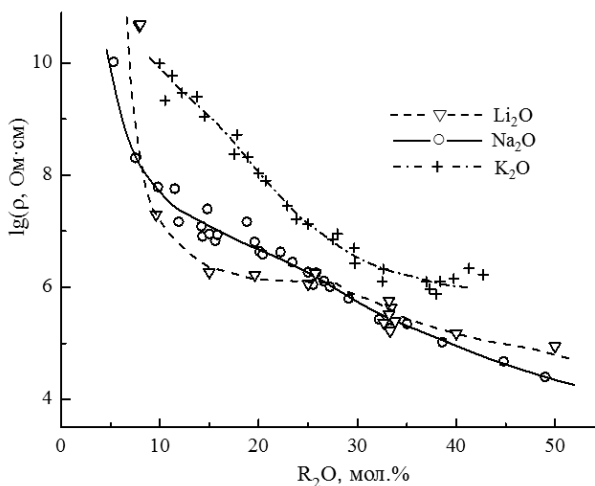


Рис. 12.21. Удельное электросопротивление щелочно-силикатных стёкол системы  $R_2O-SiO_2$  при 150°C. Рисунок из книги [200], дополненный современными данными.  
Составы даны по анализу

На рис. 12.22 показан концентрационный характер изменения  $\Delta E_{\sigma}$ , определённых по экспериментальным данным согласно соотношению  $\rho = \rho_0 \cdot \exp(\Delta E_{\sigma}/RT)$  для области температур ниже  $T_g^{81}$ . Разброс точек обусловлен тем, что в зависимости от температуры и длительности термической обработки в стекле могут развиваться как процессы, предшествующие фазовому разделению, так и само фазовое разделение, что не всегда контролировалось.

<sup>81</sup> Используются величины  $\Delta E_{\sigma}$ , как рассчитанные самими измерителями (8 работ), так и полученные обработкой табличных данных по сопротивлению при 150 и 300°C.



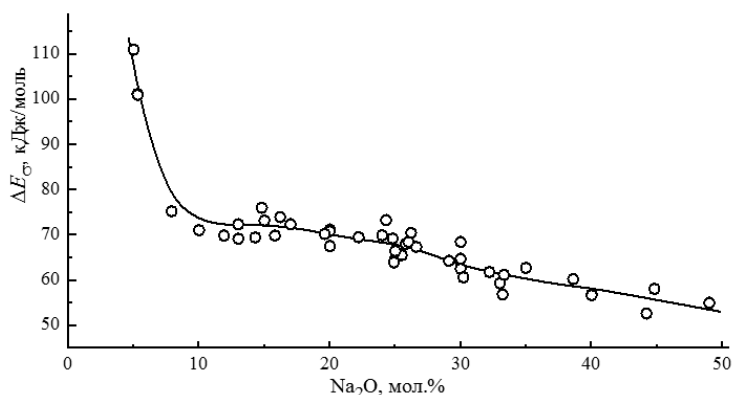


Рис. 12.22. Энергия активации проводимости стёкол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  по данным различных авторов

На рис. 12.23 показана схема таких изменений структуры, предложенная Р.Л.Мюллером для пояснения изменения энергии активации проводимости и самой проводимости в натриево-боратных стёклах [204]. В боратных системах, однако, по современным данным, фазового разделения не происходит, существует только пространственная дифференциация и ассоциация полярных (боратных) структурных групп и неполярных (борного ангидрида), предшествующих этому явлению [206].

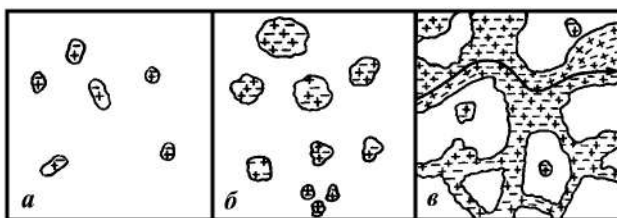


Рис. 12.23. Рост ассоциированных группировок полярных структурных элементов при увеличении содержания щелочного оксида в стекле. *а* – весьма малое содержание полярных структурных групп; *б* – рост числа и размеров ассоциированных полярных группировок; *в* – сращивание ассоциированных группировок с возникновением сквозной проводимости в полярной среде. Стрелка показывает наиболее короткий путь сквозного движения ионов.

По Р. Л. Мюллеру [204].

Эта схема сохраняет свой смысл и для других стеклообразующих систем, в том числе и для щелочно-силикатных, если в них развивается структурная неоднородность.

### 12.6.3. Энергия активации электропроводности

Энергия активации  $\Delta E_\sigma$ , как было показано выше (глава 9), определена двумя составляющими – свободной энергией диссоциации структурного узла  $\Delta\Phi$  и энергией  $E_a$ , которая необходима для дальнейшего перемещения иона до попадания его в глубокую потенциальную яму (энергию активации подвижности):

$$\Delta E_{\sigma} = \Delta \Phi / 2 + E_a.$$

Изменение свободной энергии  $\Delta \Phi$  при диссоциации узла, согласно Р.Л.Мюллеру [204], существенно зависит от величины диэлектрической постоянной стекла  $\epsilon_{\infty}$ . Это понятно, так как взаимодействие разделяемых в пространстве зарядов всегда ослабляется в  $\epsilon_{\infty}$  раз по закону Кулона. В теории Андерсона и Стюарта [169] в аналогичную формулу для расчёта кулоновской составляющей энергии активации (силикатные стёкла) также вводится диэлектрическая постоянная  $\epsilon_{\infty}$  (уравнение (9.27)). В таблице 12.4 приведены результаты расчёта  $\Delta \Phi$  для щёлочно-боратных стёкол по Р. Л. Мюллеру [204]. Значения  $\epsilon_{\infty}$  в оксидных стёклах изменяются в этих же пределах, они могут быть рассчитаны по составу стекла на основании аддитивных соотношений [200]. Качественно величины, приведенные для  $\Delta \Phi$ , согласуются с экспериментальными данными по проводимости разными катионами.

**Таблица 12.4.** Зависимость  $\Delta \Phi$  в щёлочно-боратных стёклах от величины диэлектрической постоянной

Катион	$\Delta \Phi$ , кДж/моль	
	$\epsilon_{\infty} = 6$	$\epsilon_{\infty} = 18$
$\text{Li}^+$	460	146
$\text{Na}^+$	477	200
$\text{K}^+$	582	397

Вторая составляющая  $\Delta E_{\sigma}$ , которую связывают с активацией подвижности  $E_a$ , получает также разумные значения, соответствующие тому, что подвижности однозарядных катионов (для подавляющего числа оксидных стеклообразующих систем) изменяются в последовательности:

$$\text{Ag}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ \geq \text{K}^+ > \text{Rb}^+ \geq \text{Cs}^+.$$

Эта последовательность после работы [204] была уточнена только добавлением подвижности ионов серебра.

В настоящее время такая схема формирования величины энергии активации  $\Delta E_{\sigma}$  признана как основа теоретической интерпретации механизма проводимости. Однако современное знание реальной структуры стекла требует уточнения как структурных условий *появления* способных к движению катионов, так и условий их последующей *миграции* под действием поля.

Влияние неоднородной структуры стекла на проводимость не ограничивается только созданием условий протекания (как в случае фазового разделения или возникновения пространственных неоднородностей неликвационного типа, рис. 12.23). Весьма важно, в какой области материала происходит образование способного к движению катиона, т.е. какие именно структурные узлы диссоциируют, порождая подвижный катион и вакансию. В любой стеклообразующей системе в расплавленном состоянии существует набор структурных единиц, определяемый химизмом взаимодействия. Количественные соотношения между этими структурными единицами регламентируются законами химиче-

ских равновесий<sup>82</sup>. Эти единицы способны ассоциироваться, создавая области *химического упорядочения*, внутри которых возможны также различные уровни *физического упорядочения*. Поэтому возникает широкий спектр обеих составляющих экспериментально наблюдаемой энергии активации (спектр свободных энергий диссоциации  $\Delta\Phi_i$ , спектр энергий активации подвижности  $E_{ai}$ ). Эти вопросы активно разрабатываются в настоящее время; достаточно полный перечень работ этого направления можно найти в статье Райта и Ведищевой [206]. Решение проблемы взаимосвязи электропроводности и структуры важно для объяснения специфических эффектов влияния состава на проводимость, о которых кратко будет сказано ниже.

#### 12.6.4. Полищелочной эффект

Полищелочной эффект проводимости состоит в том, что эквивалентное замещение одного щелочного оксида на другой (или на сумму оксидов) приводит к увеличению сопротивления на несколько порядков (пример показан на рис. 12.24), что объяснимо ростом энергии активации. Различие сопротивления (проводимости) в *максимуме* и исходных стёкол может достигать 3–6 порядков. Положение максимума по составу не обязательно соответствует равному количеству отличающихся ионов. Эффект проявляется совершенно аналогичным образом и на коэффициенте диффузии (коэффициент диффузии уменьшается, проходя через минимум). Эффект наблюдается во всех системах с ионной проводимостью.

Эффект отсутствует при малом суммарном содержании щелочи (менее ~ 10 мол. %). Эффект тем больше, чем больше различие в размерах катионов, в их массе. В стёклах, содержащих примесь воды (протоны ведут себя как щелочной катион) эффект имеет сходный характер.

В тройных системах с тремя различными щелочными оксидами эффект аналогичен и проявляется в виде максимума поверхности электрического сопротивления (рис. 12.25). Исследование чисел переноса показало, что для каждого катиона числа переноса плавно уменьшаются при его замещении на другой катион [137]. Этого и следовало ожидать, поскольку производится замена одного носителя тока на другой.

Полищелочной эффект (ему в разные годы давали разные названия<sup>83</sup>) был известен ещё с 20-х гг. XX в. и сразу приобрел большое практическое значение в электротехнике. Однако признанной теоретической интерпретации эффекта пока нет. Попытки его объяснения можно классифицировать на две группы. К первой относятся модели, в которых рассматриваются возможные структурные причины. Например, предполагалось, что могут возникать стерические (пространственные) препятствия, если при замещениях меньшего катиона на больший вакансии от «старого» катиона не пропускают больший катион. Однако эта схема оказалась неадекватной. Предлагались также модели физического плана (модели второй группы). Например, модель электродинамической стабилизации двух сопряженных осцилляторов с разными приведенными массами.

<sup>82</sup> Для силикатных стёкол см., например, рисунок 12.9.

<sup>83</sup> Нейтрализационный эффект, эффект двух щелочей, эффект смешения щелочей и др.

В этой модели два соседствующих катиона с разными массами колеблются в резонанс с выигрышем энергии. Диссоциация связанной пары катионов требует дополнительной работы по разрушению этой энергетически выгодной электродинамической системы. Эта модель также не подтвердилась при изучении стёкол, содержащих изотопы одного и того же катиона. Предлагались также модели, в которых определяющую роль играла энергия смещения диполей с разным дипольным моментом, и др. Однако пока ни одна модель не доказана, так как не позволяет количественно рассчитать этот эффект. В обзоре [206] дан анализ истории и современного состояния этой проблемы.

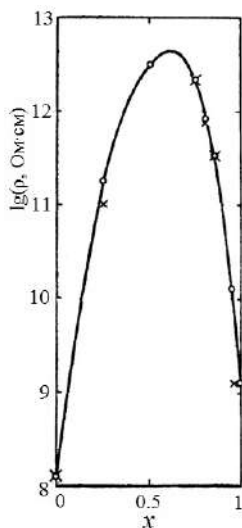


Рис. 12.24. Пример полищелочного эффекта. Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Замена натрия на калий, суммарное содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  33.3 мол. %,  $60^\circ\text{C}$ .  $x$  – отношение концентрации  $\text{K}_2\text{O}$  к сумме концентраций  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  (мол. доли). Данные Ленгсиела и Боксея, приведено здесь по обзору [200]

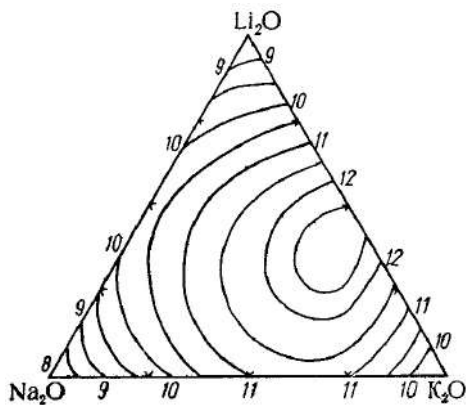


Рис. 12.25. Полищелочной эффект (линии равных удельных сопротивлений при  $150^\circ\text{C}$  для системы (мол. %) 16.2  $\text{R}_2\text{O}$ ; 0.8  $\text{BaO}$ ; 5.9  $\text{CaO}$ ; 5.2  $\text{MgO}$ ; 71.9  $\text{SiO}_2$ ). Цифры у кривых –  $\lg(\rho, \text{Ом}\cdot\text{см})$ . Данные лаборатории О. В. Мазурина, приведено по обзору [200]

Немиловым было обнаружено [207], что полищелочной эффект существует и для вязкости в области её значений  $10^{12}$ – $10^8$  Па·с (рис. 12.26).

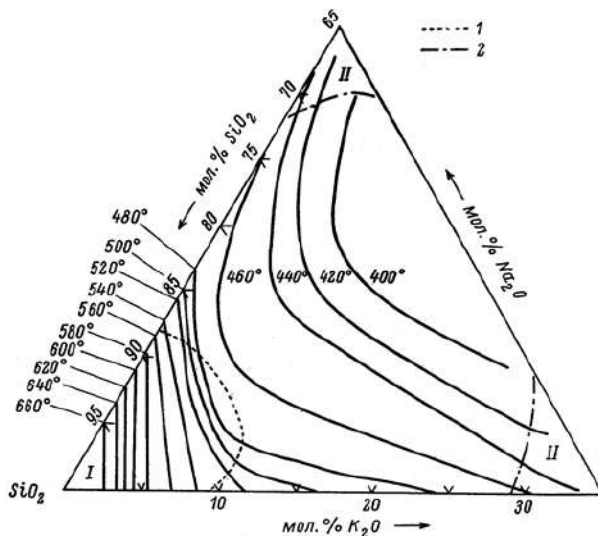


Рис. 12.26. Изотермы ( $^{\circ}\text{C}$ ) для  $\lg(\eta, \text{Па}\cdot\text{с}) = 12$  в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  [207].

I и 2 – границы областей составов I и II, для которых  $\Delta S_{\eta}^{\#} \leq 170$  и  $\geq 280$  Дж/моль·К

В этом случае замена одного щелочного оксида другим приводит к *минимуму* температур, соответствующих одинаковым значениям вязкости. Однако уменьшение вязкости (в логарифмической шкале) меньше, чем увеличение электрического сопротивления, по температуре оно составляет  $\sim 30$ – $60$  К. Область существования эффекта определена концентрацией  $\text{R}_2\text{O}$  не менее  $\sim 10$  мол. % (как и для проводимости). Это – область пространственного преобладания в структуре стекла каркаса, образованного тетраэдрами  $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^{-1}$  (см. рис. 12.26). Интерпретацию совместного проявления полищелочного эффекта на вязкости и электропроводности предложил В. Н. Филипович [208].

Полищелочной эффект исключительно важен во многих современных технологических процессах.

## 12.7. Плотность и механические свойства щёлочно-силикатных стёкол

Плотность с увеличением содержания щелочных оксидов в целом возрастает. В таблице 12.5 представлены значения плотности стёкол, содержащих 33.3 мол. %  $\text{R}_2\text{O}$ . Рост плотности происходит из-за увеличения молекулярного веса щелочных оксидов. Единственное отклонение составляет  $\text{K}_2\text{O}$ , что, по видимому, связано с изменением координационного числа катиона по кислороду.

Модули Юнга и сдвига изменяются с составом не очень существенно. Если принять значения этих модулей ( $E$  и  $F$ ) для  $\text{SiO}_2$  за 1, то для составов с 33.3 мол. %  $\text{R}_2\text{O}$  они будут составлять 0.95 (для значения  $E$ ) и 0.90 (для значения  $F$ ) от таковых для  $\text{SiO}_2$ . Однако коэффициент Пуассона  $\mu$ , связывающий  $E$  и

$F$  соотношением  $E = 2F(1 + \mu)$ , увеличивается от значений  $\sim 0.16$  ( $\text{SiO}_2$ ) до значений  $0.26\text{--}0.3$ . Изменение этого модуля обусловлено, вероятнее всего, увеличением вклада в энергию системы ненаправленного ионного взаимодействия, в то время как в  $\text{SiO}_2$  существовал трехмерный каркас направленных мостиковых связей [46].

**Таблица 12.5.** Плотность стёкол, содержащих 33.3. мол. % щелочного оксида

Оксид $\text{R}_2\text{O}$	Плотность, $\text{г/см}^3$
$\text{Li}_2\text{O}$	2.345
$\text{Na}_2\text{O}$	2.490
$\text{K}_2\text{O}$	2.470
$\text{Rb}_2\text{O}$	3.28
$\text{Cs}_2\text{O}$	3.8

*Прочность* стёкол немного уменьшается при увеличении концентрации щелочных оксидов, однако это свойство измеряется неточно и для таких стёкол практического значения не имеет.

## 12.8. Особенности релаксационных процессов при высоких температурах

Процесс изменения свойства как функция времени описывается функцией Кольрауша. Показатель этой функции  $\beta \sim 0.8$  обычен для средних концентраций щелочей (13–33%) в области температур отжига. Изменение  $\beta$  с составом стекла может быть объяснено тем, что ростом содержания щелочи спектр времени релаксации сужается из-за упрощения структуры. Это приводит к повышению  $\beta$  до 1. Свидетельством в пользу последнего обстоятельства служат результаты экспериментального изучения ширины распределения времени структурной релаксации в зависимости от содержания щелочного оксида в расплавах методами ультразвуковой спектроскопии (рис. 8.3). Объясняется это более однородным строением и преобладанием ионных (ненаправленных) связей в расплавах с высоким содержанием щелочей. С понижением температуры обычно  $\beta$  уменьшается.

Эта интерпретация соответствует интерпретации изменения величины отношения Пригожина – Дефея  $\Pi$  в тех же системах (см. п. 8.2.3). С увеличением содержания оксида щелочного металла до 50 мол. % величина  $\Pi$  приближается к 1, что было объяснено предельным упрощением структуры, которая может описываться единственным структурным параметром.

## 12.9. Химическая устойчивость стёкол, содержащих оксиды щелочных металлов

Разрушение поверхности стекла при конденсации влаги, действии паров воды, растворов кислот, щелочей в процессе изготовления оптической детали (полировка) или эксплуатации и хранения прибора может привести в негодность оптическую деталь или весь прибор. Методика нахождения показателей

химической устойчивости всегда predetermined назначением стекла. Можно кипятить порошок определённого гранулометрического состава с кислотой и находить степень химического разрушения на основании последующего химического анализа раствора (определение количества вещества, перешедшего в раствор). Так обычно определяют этот показатель для стёкол *неоптического* назначения (например, строительного стекла, художественного и др.). В таких опытах происходит существенное разрушение материала.

*Оптические стёкла* разрушаются не столь значительно, но и это приводит к очень серьёзной порче поверхности, что может сделать деталь негодной. Эти стёкла исследуют по-иному.

Определение *пятнаемости* (показатель, важный для обработки стекла) производится следующим образом.

Свежеполированный образец стекла помещают в термостатируемый сосуд с жидкостью, имитирующей разрушение (обычно это 50°C и 0.1 н. раствор уксусной кислоты или дистиллированная вода) и следят за изменением коэффициента отражения светового луча от поверхности (рис. 12.27). *Время пятна* определено уменьшением этого коэффициента на 0.4%. Это время соответствует условию появления видимого глазом пятна на полированной поверхности (только при стандартных условиях проведения такого опыта).

Протоны, обмениваясь со щелочными ионами в приповерхностном слое стекла, образуют с водой кремниевые кислоты  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :

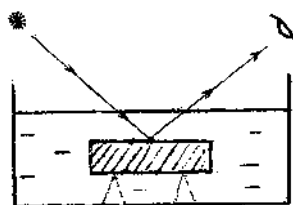
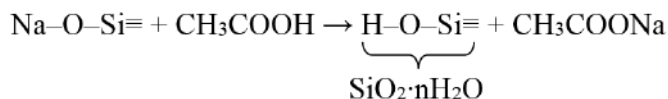


Рис. 12.27. Схема опыта определения времени пятна стекла кислым раствором

Этот слой имеет иной показатель преломления, чем исходное стекло, и вызывает уменьшение коэффициента отражения (появляется пятно). После высыхания в результате отщепления воды остается трещиноватый слой кремнезёма (слой Гребенщикова). Очевидно, что скорость перемещения ионов в объёме стекла к поверхности определит и скорость возможного разрушения, поэтому исследования диффузии ионов в стёклах весьма важны для практики.

На рисунке 12.28 схематически показан принципиальный характер зависимости времени пятна от содержания в двухкомпонентном силикатном стекле  $\text{Na}_2\text{O}$ . Очевидно, что наиболее устойчивы к разрушению стёкла с небольшим (не более 5–10%) содержанием щелочи. Для калиевых стёкол в области малых концентраций кривая сдвинута немного вниз.

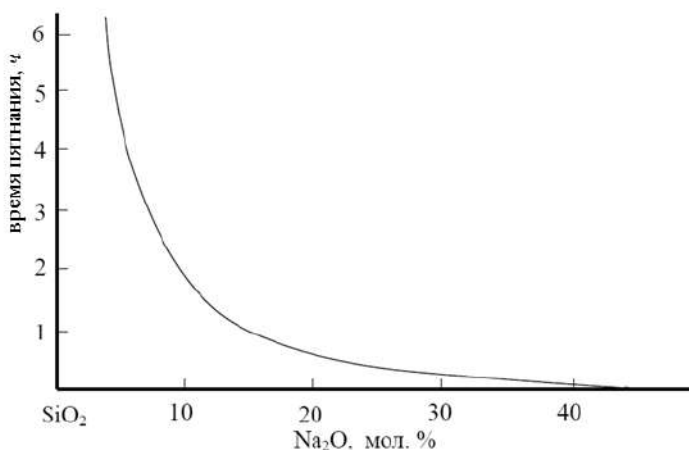


Рис. 12.28. Характер зависимости изменения времени пятна стёкол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  кислым раствором от содержания в стекле  $\text{Na}_2\text{O}$

Такая зависимость определяет общий состав химически устойчивых оптических стёкол обязательно как *малощелочных*. Химическая устойчивость, однако, повышается, при введении оксидов второй группы Периодической системы, оксидов бора, алюминия и при замене одного щелочного оксида другим (полищелочной эффект).

Стекла, содержащие более 33%  $\text{R}_2\text{O}$ , всегда химически неустойчивы, а стекло состава метасиликата натрия очень хорошо растворимо в воде, такой раствор продаётся как силикатный клей.

Специальные нормативные материалы подразделяют по продолжительности пятна в кислоте или дистиллированной воде на *группы*. Соответственно им, марки оптических стёкол рекомендуются (или не рекомендуются) для изготовления оптических деталей.

Другой показатель — *устойчивость к влажной атмосфере* — подразделяет марки оптических стёкол также на группы, которые определяют продолжительность эксплуатации стекла в различных климатических условиях (температура, влажность и пр.). В этих условиях может происходить многократная конденсация влаги и её испарение, образующиеся продукты взаимодействия опять-таки агрессивны к материалу поверхности<sup>84</sup>. Процессы на поверхности весьма сложны. В настоящее время этот показатель определяют в климатических камерах, имитирующих атмосферные воздействия при разных продолжительностях и температурах. Методика определения этого свойства для оптических стёкол и подразделение на группы по устойчивости также регламентируются нормативными материалами.

<sup>84</sup> В тропических условиях поверхность разрушается агентами биологического происхождения. Для защиты от них поверхность обрабатывается фунгицидами.



Если оптическая деталь находится в склейке или изолирована в приборе, показатели химической устойчивости несущественны. Просветляющие покрытия увеличивают сопротивляемость стекла атмосферным воздействиям.

Всё сказанное относится не только к простейшим стёклам типа щелочно-силикатных кронов, но и ко всем типам стёкол. Для некоторых стёкол (например, для фосфатных) методика определения устойчивости несколько изменяется. Здесь мы впервые столкнулись с этим свойством и поэтому немного расширили изложение, воспользовавшись возможностью познакомить читателя с его спецификой и значением для практики.

## **12.10. Оптические свойства щелочно-силикатных стёкол**

При увеличении концентрации щелочного оксида показатель преломления увеличивается. Например, в ряду составов с 50 мол. %  $R_2O$  показатель преломления  $n_D$  (для желтой линии натрия, которая соответствует  $\lambda = 589.3$  нм) постепенно увеличивается от 1.4601 (для  $SiO_2$ ) до 1.57 ( $Li^+$ ); 1.54 ( $Rb^+$ ); 1.52 ( $Na^+$ ); 1.52 ( $K^+$ )<sup>85</sup>. Здесь нет строгого соответствия приращения показателя и положения щелочного элемента в Периодической системе из-за специфики дисперсионных законов и характера структурного окружения каждого катиона в стекле.

Граница УФ прозрачности щелочно-силикатных стёкол, определяемая фундаментальным поглощением, по сравнению с кварцевым стеклом (КУ) сдвинута на 200–300 нм в видимую область. Её положение зависит от содержания примесей.

## **12.11. Двойные системы с оксидами щелочноземельных металлов**

Оксиды щелочноземельных металлов – неперенные компоненты практически всех составов находящих применение оксидных стёкол.

### ***12.11.1. Области стеклообразования и области расслаивания***

Уже при небольших добавках оксида  $RO$  к кремнезёму (более ~ 3 мол. %) происходит фазовое разделение «жидкость – жидкость» с максимумом купола намного выше температуры ликвидуса (рис. 12.29). В системе с  $BaO$  купол фазового разделения практически касается линии ликвидуса.

В таблице 12.6 приведены составы, соответствующие началу и концу областей образования прозрачных стёкол.

Оксид бериллия в практике не применяется из-за его токсичности. Области образования прозрачных стёкол приведены в таблице 12.6.

Стабильное расслаивание в расплаве прогрессирует с ростом силы поля катиона (табл. 12.6, рис. 12.29).

---

<sup>85</sup> Эти данные частично экстраполированы по зависимостям, полученным для меньших концентраций щелочей.

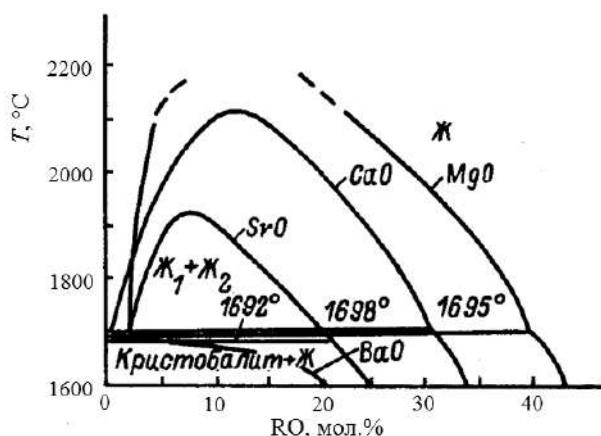


Рис. 12.29. Расположение областей стабильного расщавления в системах RO–SiO<sub>2</sub> (по [189–191])

Температура максимума купола увеличивается с ростом обратной величины суммы радиуса катиона и радиуса кислорода (см. рис. 12.10).

**Таблица 12.6.** Составы, отвечающие началу и концу областей образования прозрачных стёкол в системах RO–SiO<sub>2</sub>

Оксид RO	Начало, мол. %	Конец, мол. %	Радиус катиона, Å
BeO	нет сведений	10.8	0.34
MgO	40	43	0.78
CaO	29	~57	1.06
SrO	20	(40÷60)	1.27
BaO	15	(40÷60)	1.43

### 12.11.2. Типичные соединения и структурные единицы

Номенклатура химических соединений в системах со щелочноземельными оксидами немного отличается от набора соединений в системах со щелочными оксидами. Но здесь практически во всех случаях образуются метасиликаты. В двойных системах области стеклообразования кончаются в поле кристаллизации метасиликатов. В таблице 12.7 приведены представляющие интерес двойные соединения ( $T_{пл}$  в °C и характер плавления).

**Таблица 12.7.** Соединения, образующиеся в системах RO–SiO<sub>2</sub>

Оксид RO	Метасиликаты	Другие соединения	
MgO	MgO·SiO <sub>2</sub> инконгр. 1563	–	2MgO·SiO <sub>2</sub> конгр. 1860
CaO	CaO·SiO <sub>2</sub> конгр. 1544	3CaO·2SiO <sub>2</sub> инконгр. 1464	2CaO·SiO <sub>2</sub> конгр. 2130
SrO	SrO·SiO <sub>2</sub> конгр. 1578	–	2SrO·SiO <sub>2</sub> > 1700
BaO	–	BaO·2SiO <sub>2</sub> конгр. 1420	2BaO·3SiO <sub>2</sub> конгр. 1450

Температуры плавления этих соединений (в К) почти в 1.5 раза выше, чем в соединениях со щелочными оксидами, что объясняется большей энергией решеток, образованных двухзарядными катионами. Элементами структуры в двухкомпонентных стёклах являются тетраэдры  $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-$ , связываемые катионами  $\text{R}^{2+}$  (рис. 12.30).

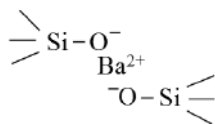


Рис. 12.30. Схема вхождения катиона  $\text{Ba}^{2+}$  в структуру

### 12.11.3. Вязкость, зависимость $T_g$ от радиуса катиона

В таблице 12.8 приведены данные, позволяющие судить о величинах  $T_g$  в двухкомпонентных стёклах с оксидами RO.

**Таблица 12.8.** Температура при вязкости  $10^{12}$  Па·с ( $T_{12}$ ) для составов, содержащих 40 мол. % RO

Оксид RO	$T_{12}, ^\circ\text{C}$
MgO	$\approx 800$
CaO	$\approx 770$
SrO	$\approx 720$
BaO	$\approx 690$

Очевидно, что упрочняющая каркас роль катионов *убывает* с ростом радиуса и ослаблением кулоновского взаимодействия в системе. Здесь соотношение *противоположно* тому, которое мы видели для щелочных катионов. Причина в том, что, в отличие от щелочных ионов, двухзарядные ионы  $\text{R}^{2+}$  прочно связывают сами кремнекислородные тетраэдры. В щелочных стёклах катионы образуют квадруполь и связь кремнекислородных тетраэдров в местах расположения немостиковых атомов кислорода происходит только за счёт взаимодействия «квадруполь – квадруполь» (рис. 12.30), которое значительно слабее.

Расплавы при температурах ликвидуса имеют очень низкую вязкость ( $\sim 10^{-1}$  Па·с), легкоподвижны.

### 12.11.4. Электрические свойства (общая характеристика)

Энергия активации проводимости примерно в 1.5–2 раза выше, чем в системах со щелочными катионами. При комнатной температуре удельное сопротивление  $\sim 5 \cdot 10^8$  Ом·см. Проводимость, по всей видимости, обусловлена примесями протонов [209].

### 12.11.5. Показатель преломления

Показатели преломления двухкомпонентных стёкол с оксидами RO существенно выше, чем в двухкомпонентных стёклах, содержащих только щелочи (табл. 12.9). По этой причине BaO вводят в состав многих марок оптических

стёкол, в том числе и флинтových, содержащих оксид свинца. Остальные оксиды широко используются в составах стёкол различного технического назначения (строительное, медицинское, посудное, оконное и др.). Они существенно повышают выработочные свойства стекломассы, химическую устойчивость.

**Таблица 12.9.** Показатели преломления стёкол, содержащих 50 мол. % RO

RO	$n_D$
MgO	1.5802
CaO	1.6281
SrO	1.6320
BaO	1.646

## 12.12. Системы $R_2O-R'O-SiO_2$

Стёкла этих систем наиболее распространены в многообразных применениях, не связанных с прецизионной оптикой.

### 12.12.1. Общая характеристика областей стеклообразования

Общее представление об областях стеклообразования в тройных системах даёт рис. 12.31. Для каждого конкретного сочетания оксидов  $R_2O$  и  $RO$  положение области стеклообразования своё.

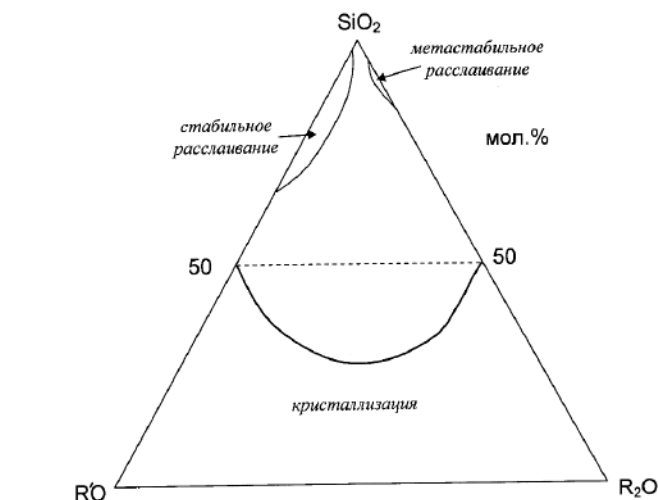


Рис. 12.31. Область стеклообразования в системах  $R_2O-R'O-SiO_2$ .  
Обобщенное представление

Система  $Na_2O-CaO-SiO_2$  представляет основу многих промышленных стёкол: оконного, посудного, медицинского, строительного, стёкол для фотопластинок, простейших термометрических и др.

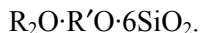
Обычно часть  $CaO$  заменяют на  $MgO$ , вводят  $Al_2O_3$ , часть  $Na_2O$  заменяют на  $K_2O$  (для повышения химической устойчивости). Оксиды железа в стёклах

неответственного назначения (например, бутылочного) присутствуют всегда как примеси.

### **12.12.2. Специфика изменений состава для стёкол различного назначения**

Физико-химические свойства стёкол систем  $R_2O-R'O-SiO_2$  здесь подробно рассматриваться не будут. Ни у кого не вызывает сомнения, что двухвалентные катионы, как и одновалентные щелочные, играют модифицирующую роль в структуре силикатного каркаса [210]. Это приводит к существенному улучшению технологических и эксплуатационных свойств, однако многие, весьма яркие экспериментальные факты до сих пор не получили общепризнанной *структурной* интерпретации. Например, удельное сопротивление щелочно-силикатных стёкол очень существенно повышается при эквивалентной замене кремнезёма на оксиды элементов II группы Периодической системы [200]. Этот эффект пока не получил однозначного объяснения. Несомненно, что и повышение химической устойчивости трёхкомпонентных стёкол обусловлено теми же структурными причинами.

Составы стёкол подобных систем относятся к самым ранним из тех, которые человек стал создавать сам, основываясь на своей собственной практике. В молекулярных процентах состав практических стёкол очень приблизительно можно найти из запоминающегося соотношения формулы



Конкретный состав оконного стекла в масс. % следующий:  $SiO_2$  – 71.5–73;  $CaO + MgO$  – 9.3–12.2;  $K_2O + Na_2O$  – 13–15;  $Al_2O_3$  – 0.7–1.6;  $Fe_2O_3$  – 0.1–0.2. Температура стеклования примерно 540°C, но изменяется с составом. Изменения  $T_g$  рассчитываются с использованием соотношений, предполагающих аддитивность этой величины от содержания компонентов.

Для осветления стекломассы вводят сульфат натрия (это приводит к содержанию в стекле некоторого количества сульфатов, соответствующего  $SO_3 \sim 0.6$  масс. %).

В стёклах медицинского назначения содержится 4–7%  $B_2O_3$  и 1.5–6  $Al_2O_3$ , что необходимо для повышения химической устойчивости к медицинским реагентам.

Пропускание наиболее «чистых» стёкол максимально в области 300–2800 Å (0.3–2.8 мкм). Показатель преломления  $n_D$  1.51–1.53. В оптике стёкла применяют в неответственных деталях.

### **12.12.3. Основные принципы технологических процессов производства**

#### *1) Ванные печи, выработка по методу Фурко*

Производство стёкол массового применения издавна осуществляют в специальных устройствах, называемых ванными печами. Принцип их действия показан на рис. 12.32.

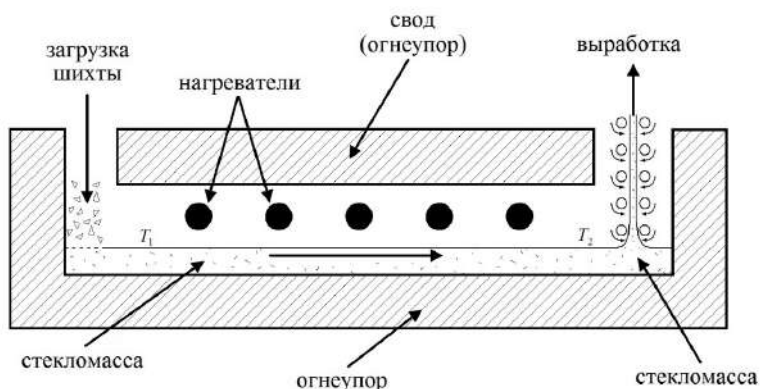


Рис. 12.32. Принцип устройства и работы ванной печи (вид сбоку)

Печь представляет собой сложное инженерное сооружение, главной частью которой является рабочая камера, которая состоит из бассейна и пламенного пространства. Бассейн – это продолговатая, горизонтально расположенная ёмкость, выложенная огнеупором (для каждого производства тип огнеупора обычно свой).

Газовое пространство имеет свод из огнеупора и обеспечивает расположение газовых горелок, которые создают обогрев и нужную температуру в каждой зоне. Если обогрев производится электричеством, электроды либо погружаются в стекломассу, либо электродами служит сам огнеупор (он имеет специальный состав), которым выложено дно и стенки бассейна. Загрузка шихты ведётся в одном конце бассейна (на схеме слева). В левой части температура  $T_1$  выше, чем в правой части ( $T_2$ ). Это создаёт поток стекломассы в направлении, показанном стрелкой. В нижней части стекломассы слабый поток стекломассы имеет противоположное направление, это обеспечивает её перемешивание. По мере перемещения стекломассы вправо температура понижается, и в зоне выработки вязкость позволяет осуществлять забор (съём) стекломассы. Выработка может осуществляться разными способами. На рисунке 12.32 показано, как вращающиеся валики забирают слой стекломассы, образующий плоский лист. Он вытягивается наверх, отжигается и режется на куски (способ Фурко, уже устаревшее производство оконного стекла). Выработка может осуществляться и в горизонтальном направлении, стекломасса может забираться автоматами и превращаться в изделия (бутылки, заготовки для оптики и пр.). Детали устройства таких печей и их размеры могут быть самыми разными – от нескольких метров (так варят некоторые оптические стёкла) до сотен метров. Устройства для выработки стекломассы также бывают самыми разными.

## 2) Флот-процесс

Основным недостатком стекла, произведенного описанным способом, является его низкая оптическая однородность; пластины имеют низкую пло-

скость. В настоящее время во всех промышленно развитых странах используется так называемый флоат-процесс, разработанный в Англии (фирма «Пилкингтон», 1970-е гг.). В этом процессе принципиально усовершенствованы все этапы ванного производства, описанного выше. Вместо одного бассейна создана последовательность бассейнов, переходящих один в другой [210].

Стекловаренная камера имеет длину около 150 м. Засыпка шихты (сода, кварцевый песок и пр.) идёт при  $1450^{\circ}\text{C}$ , в той же камере идёт освещение (удаление пузырей) и гомогенизация ( $1500^{\circ}\text{C}$ ). Затем стекломасса стекает в другую камеру, расположенную ниже и имеющую температуру  $1050^{\circ}\text{C}$ ; длина камеры  $\sim 75$  м. В этой камере на дне бассейна находится расплав металлического олова ( $T_{\text{пл.}} 232^{\circ}\text{C}$ ). Для предотвращения окисления олова в эту камеру нагнетается газовая смесь из азота и водорода, состав которой непрерывно регулируется. Расплав растекается по поверхности олова, которая совершенно плоская. Расплав с помощью направляющих устройств (ножей в форме дисков) направляется в другую камеру с температурой ниже  $600^{\circ}\text{C}$ , при этом лента стекла, сохраняющая уже сформированную совершенно плоскую поверхность, снимается с поверхности расплава олова. Далее производится отжиг ленты и резка на куски. Таким образом в мире сейчас производится не менее 95% всего листового стекла.

### *3) Варка в горшках*

Оптическое стекло варят как в горшковых, так и в ваннных печах. Выбор способа определён технологическими свойствами стекломассы и потребностью в количестве стекла. Одни марки стёкол допускают использование обоих типов технологии, другие (например, легко кристаллизующиеся или требующие особо дорогостоящих химических реактивов) изготавливают преимущественно в тиглях. В горшках осуществляется варка стёкол в больших объёмах, обеспечивающих изготовление деталей крупногабаритной оптики. Стекло для художественных целей также варят в горшках.

Стекловаренные печи имеют разную конструкцию, которая определена размером тигля, максимальной температурой процесса, количеством тиглей, устанавливаемых в печь одновременно, а также свойствами стекломассы (летучестью компонентов и кристаллизационной способностью). Способ обогрева может быть самым разным (газовый, мазутный, электрический и т.д.).

Основным элементом такой технологии является стекловаренный горшок (или тигель), ёмкость которого может изменяться от нескольких литров до сотен литров. Горшок устанавливается в печь механическими приспособлениями, предусматривается возможность не только загружать шихту и производить механическое перемешивание в процессе варки и отливку стекломассы. Материал тигля и составы обмазок его внутренней поверхности обеспечивает наименьшее разрушение огнеупора в процессе варки (температуры до  $\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ).

В лабораторных условиях используют небольшие тигли (емкостью 50–200 мл), изготовленные из кварцевого стекла, корундиза (его основа  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), платины или других материалов, что предопределено температурой варки, агрессивными свойствами расплава и другими факторами.

В лабораторных условиях, как и в промышленном производстве, *всегда необходимо* тщательное перемешивание стекломассы и *удаление пузырей* (при максимальной температуре, когда вязкость невелика).

В производстве *художественного стекла* применяют только варку в горшках, поскольку набор стекломассы делает каждый стеклодув отдельно и в разное время.

Существуют другие варианты промышленных процессов, которые здесь не рассматриваются.



## ГЛАВА 13. СИЛИКАТНЫЕ ФЛИНТЫ

### 13.1. Общие сведения о флинтах

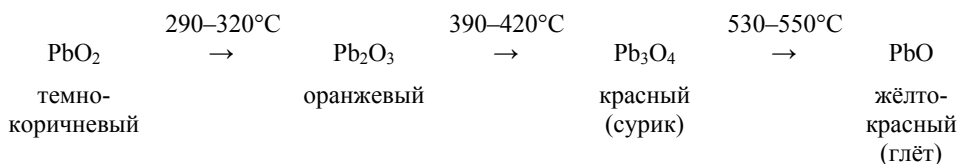
Стёкла для оптики на основе оксидов свинца и кремнезёма известны с XVII в. (Англия, варка в горшках без перемешивания). Эти стёкла отличаются очень простым составом и сравнительно несложной технологией. Флинты – это класс стёкол с высоким показателем преломления и относительно низким коэффициентом дисперсии. Сочетание этих параметров обеспечивается выбором химической основы. Именно она обеспечивает поляризацию кислорода и дисперсионные частоты, определяющие эти параметры. В большинстве случаев в состав флинтов входит оксид свинца PbO. Силикатные флинты чаще всего содержат кроме SiO<sub>2</sub> и PbO только щелочные оксиды (от 5 до 15 мол. %).  $M_{\text{PbO}} = 223.21$ ;  $M_{\text{SiO}_2} = 60.09$ .

### 13.2. Система PbO–SiO<sub>2</sub>

#### 13.2.1. Область стеклообразования

Стёкла образуются при содержании PbO от 0 до ~ 70 мол. % (90 масс. %). Цвет стёкол при высоком содержании оксида свинца – жёлтый, из-за специфической «красящей способности» примесей оксида железа, об этом будет сказано ниже.

Оксиды свинца чрезвычайно многообразны; их устойчивость изменяется при изменении температуры:



Обычно при варке стёкол используют сурик, при высокой температуре он даёт PbO с выделением кислорода.

#### 13.2.2. Диаграмма состояния

По своим свойствам двухвалентный свинец очень сильно отличается от двухвалентных катионов, образуемых элементами II группы Периодической системы (MgO, CaO и др.). На диаграмме состояния это выражается в отсутствии области расслаивания со стороны, обогащенной SiO<sub>2</sub>, а также в номенклатуре и строении химических соединений – силикатов свинца (рис. 13.1). Пока не удалось установить существование силикатов свинца, содержащих большее количество кремнезёма, чем его содержится в метасиликате (PbO·SiO<sub>2</sub> или PbSiO<sub>3</sub>). Этот силикат устойчив и встречается в природе (*аламозит*); его кристаллическая структура изучена весьма полно. Сведения о существовании соединений 3PbO·SiO<sub>2</sub> и 3PbO·2SiO<sub>2</sub> противоречивы [189].

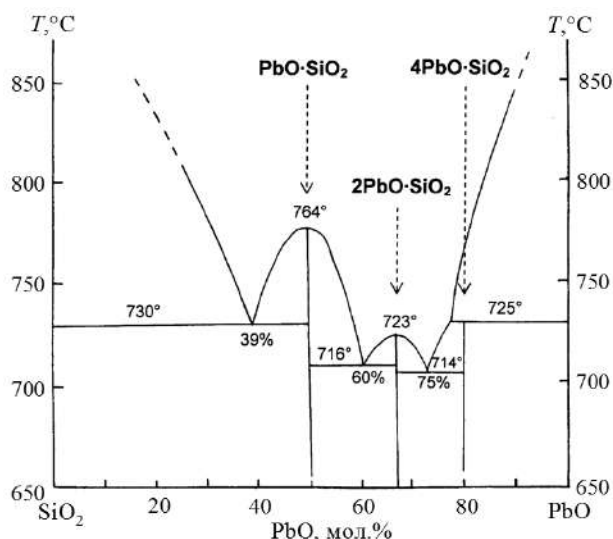


Рис. 13.1. Диаграмма состояния системы  $\text{PbO-SiO}_2$ ; обобщение данных [189; 211]

### 13.3. Свойства и структура стёкол системы $\text{PbO-SiO}_2$

#### 13.3.1. Плотность

Плотность очень существенно возрастает с увеличением содержания  $\text{PbO}$  (рис. 13.2). По плотности бинарных стёкол можно определять содержание компонентов в стекле, если нет возможности выполнить химический анализ.

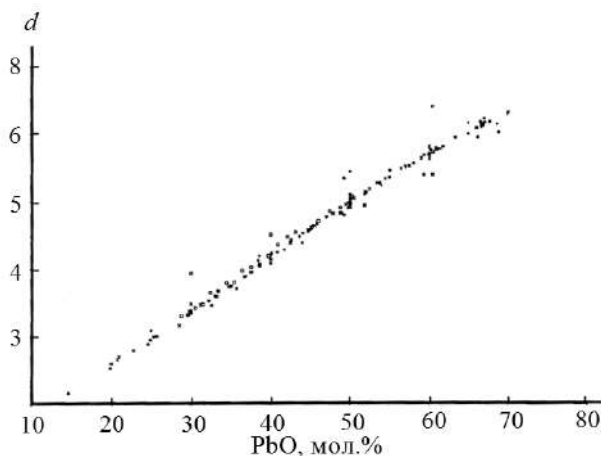


Рис. 13.2. Плотность  $d$  ( $\text{г/см}^3$ ) стёкол системы  $\text{PbO-SiO}_2$  при  $20^\circ\text{C}$ .  
Обобщение известных данных

#### 13.3.2. Показатель преломления

Показатель преломления в зависимости от состава изменяется в чрезвычайно широких пределах (рис. 13.3), что придаёт этой группе стёкол исключительную роль в оптике. При 40 и 60 мол. %  $\text{PbO}$  на кривых зависимости показателя

теля от состава можно заметить изломы, эти составы близки к составам эвтектик. Ранее в некоторых работах это рассматривалось как подтверждение кристаллитной гипотезы строения стекла, однако доказательств такой интерпретации на основании прямых структурных исследований пока нет.

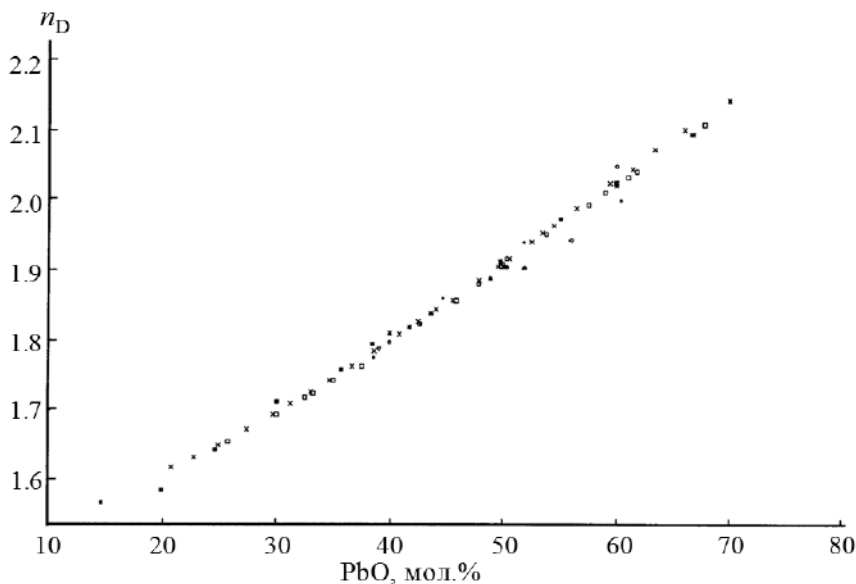


Рис. 13.3. Показатель преломления  $n_D$  стёкол системы PbO–SiO<sub>2</sub> при 20°C.  
Обобщение известных данных

### 13.3.3. Вязкость

Оксид свинца чрезвычайно сильно снижает значения температур, соответствующих одинаковым значениям вязкости, – как в области размягчения, так и в области температур ликвидуса.

Рисунок 13.4 показывает характер изменения температур, соответствующих равным вязкостям, от состава. При максимальном содержании PbO  $T_{12}$  становится ниже 400°C.

Видно, что при этом кривые сближаются и стёкла становятся очень «короткими». Энтропии активации вязкого течения при этом достигают высоких значений  $\sim 700\text{--}800$  Дж/моль·К, которые характерны для структур, состоящих из цепочек или молекул, т.е. при ненаправленном характере связей между такими образованиями (см. п. 4.6.6).

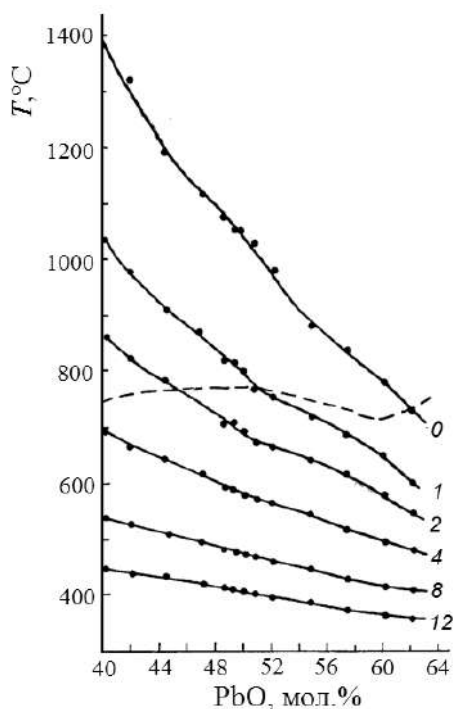


Рис. 13.4. Изокомы системы PbO–SiO<sub>2</sub>. Цифры у кривых lg(η, Па·с); штриховая линия – ликвидус [211]

#### 13.3.4. Электрические свойства

Удельное сопротивление  $\rho$  твердых стёкол велико ( $\sim 10^{13}$  Ом·см при 20°C). Природа носителей тока до последнего времени считалась невыясненной. Однако изучение чисел переноса показало, что наиболее вероятен примесный характер проводимости протонами, а свинец непосредственно в проводимости не участвует [209]. Стёкла имеют высокую диэлектрическую постоянную (при 50 мол. % PbO  $\epsilon_{\infty} = 19$ ). У них высок коэффициент вторичной электронной эмиссии ( $\geq 2$ ). Это определяет применение этих стёкол в микроканальных усилителях (для приборов ночного видения).

#### 13.3.5. Химическая устойчивость

Стёкла практического назначения (флинт) обладают высокой устойчивостью. Однако уксусная кислота при продолжительном воздействии разрушает эти стёкла, поскольку ацетат свинца легко растворим в воде.

#### 13.3.6. Механические свойства

Стёкла имеют невысокие модули упругости и микротвёрдость, они сравнительно легко механически разрушаются.

### 13.3.7. Структурная роль оксида свинца в этих стёклах

В отличие от других двухвалентных катионов, взаимодействие свинца с кислородом не имеет электростатического характера. Для понимания структурного состояния атомов свинца полезен кристаллохимический анализ тетрагонального PbO ([212; 213] и др., рис. 13.5). В этой структуре существуют слои, образованные атомами кислорода. Атомы свинца располагаются между ними. На рисунке каждый атом свинца с нижней стороны имеет 4 атома кислорода на расстоянии 2.3 Å. Сверху этот же атом свинца тоже имеет 4 атома кислорода, но на расстоянии, существенно большем 4.29 Å. Неодинаковость расстояний Pb–O соответствует естественному выделению групп PbO<sub>4</sub> с атомами свинца в вершинах. В целом структуру классифицируют как слоистую, поскольку в группе PbO<sub>4</sub> взаимодействие ковалентное [213] и эти группы расположены слоями. Атомы кислорода не являются мостиковыми. Связи Pb–O слабые (прочность их всего 110–166 кДж/моль).

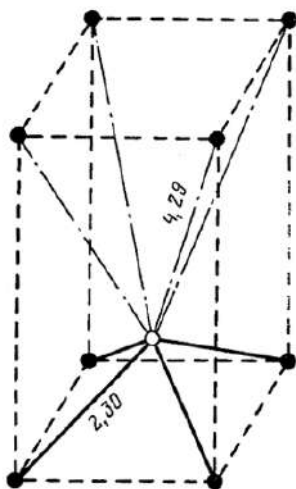


Рис. 13.5. Расстояния Pb–O (в Å) в элементарной ячейке тетрагонального PbO.  
Черные точки – O, белая точка – Pb (по [213, 214])

Изучение структуры природного силиката *аламозита* PbO·SiO<sub>2</sub> и стёкол с высоким содержанием свинца (рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов, методы ЯМР, см., например, [214]) показало, что свинец образует пирамидальные группы PbO<sub>3</sub> и PbO<sub>4</sub> с атомами свинца в вершинах (их количественное соотношение 1:2). Эти группы примыкают через атомы кислорода к метасиликатным тетраэдрам. Таким образом, атомы свинца участвуют в образовании структуры стекла не как модификаторы, а как стеклообразователи, химические связи в структуре стекла при этом весьма слабые. Эти характеристики групп PbO<sub>4</sub> очень близки к их характеристикам в структуре PbO.

Несмотря на существенно ковалентный характер связей Pb–O, полезно иметь в виду величину радиуса катиона Pb<sup>+2</sup> (по Гольдшмидту) равную 1.59 Å; это, во всяком случае, большие атомы.

### 13.3.8. Микронеоднородная структура стёкол системы $\text{PbO-SiO}_2$

Отмеченное выше отличие свойств оксида  $\text{PbO}$  от свойств оксидов металлов II группы накладывает особенности как на диаграмму состояния, так и на структуру стёкол, которые оказываются более однородными хотя бы потому, что в них не происходит фазового разделения в жидком состоянии. В работе [215] коллективом авторов<sup>86</sup> была исследована структура стёкол с использованием данных малоуглового рентгеновского рассеяния, рэлеевского и мандельштам-бриллюэновского рассеяния света (в твердом состоянии) и скоростей распространения ультразвука (на мегагерцовых частотах в жидком состоянии) во всей области стеклообразующих составов. Результаты изучения разных видов рассеяния были сопоставлены с расчётами, основанными на концепции замороженных термодинамических флуктуаций: химического состава и флуктуаций плотности. Согласно этой концепции, первые являются равновесными в жидком состоянии (при вязкостях расплавов  $\sim 10^7$  Па·с и ниже), а вторые – при  $10^{12}$  Па·с и ниже. Оба типа флуктуаций в процессе стеклования замораживаются и становятся источником статических микронеоднородностей в стёклах. Оказалось, что основной причиной рассеяния электромагнитного излучения в двухкомпонентных стёклах являются микронеоднородности, обусловленные флуктуациями состава. Наиболее однородны  $\text{SiO}_2$ , стёкла, содержащие более 40 мол. %  $\text{PbO}$ , в структуре которых проявляются черты, которые можно приписать структуре силиката  $\text{PbO-SiO}_2$ . Микронеоднородности стёкол с более низким содержанием  $\text{PbO}$  (до 30–35%), характерны своим большим размером. Их можно условно отнести к надкритическим флуктуациям состава при фазовом разделении типа «жидкость – жидкость», однако температура этого процесса ниже той, при которой происходит замораживание флуктуаций состава. Подтверждена рациональность идеи, что свинец при содержании более 40 мол. % входит в структуру стёкол как стеклообразователь и в стекле образуются структуры, подобные цепочкам.

### 13.4. Стёкла группы силикатных флинтгов – общие характеристики составов и оптических свойств. Особенности окраски стёкол с высоким показателем преломления

Стёкла марок крон-флинт (КФ) здесь не рассматриваются, так как в их основе находятся составы стёкол типа кронов, они содержат незначительные количества  $\text{PbO}$ , который вводится для улучшения сочетания оптических постоянных. Примеры составов остальных стёкол, типичных для флинтгов (мол. %), и их некоторые оптические постоянные приведены в таблице 13.1 ( $n_d$  соответствует жёлтой линии  $\text{He } \lambda = 587.56 \text{ нм}$ ).

---

<sup>86</sup> Сотрудниками ИХС РАН, Физического факультета СПбГУ, СПбГТУ природных полимеров, ГОИ им. С. И. Вавилова, и Института экспериментальной физики Свободного университета г. Берлина.

**Таблица 13.1.** Типичные составы силикатных флинтгов каталога оптических стёкол России (из базы данных [216])

Оксид	Марки стёкол			
	БФ12	ЛФ7	Ф2	ТФ10
SiO <sub>2</sub>	65.21	75.77	73.34	57.33
PbO	13.70	14.06	19.65	40.12
BaO	6.45	-	-	-
ZnO	5.75	-	-	-
K <sub>2</sub> O	7.29	9.17	6.77	1.34
Na <sub>2</sub> O	1.51	-	-	1.02
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>87</sup>	0.09	0.22	0.24	0.19
<i>n<sub>d</sub></i>	1.62604	1.57842	1.61655	1.80627
<i>v<sub>d</sub></i>	31.2	32.27	29.29	21.5

С ростом содержания PbO или при введении BaO показатель преломления увеличивается и изменяется в довольно широких пределах. Уже в этом классе стёкол мы встречаем одновременное присутствие в составе двух щелочных оксидов, что объясняется требованием повышения химической устойчивости.  $T_g$  промышленных стёкол находятся в пределах 430–550°C.

Очень часто стёкла, содержащие свинец, имеют желтоватую окраску. Причина этого не столько в наличии оксида свинца, сколько в специфике высокопреломляющих стёкол. С ростом показателя преломления растёт поляризуемость кислорода. При наличии красящих примесей (например, оксида железа) это приводит к повышенному поглощению в УФ-области спектра. Это поглощение, соответствующее намного меньшей энергии световых квантов, чем фундаментальное поглощение для переходов «зона – зона», связано с переносом электрического заряда от одних атомов к другим. Оно обычно, когда в составе имеются атомы переменной валентности (здесь это атомы двух- и трёхвалентного железа). Высокие значения диэлектрической постоянной  $\epsilon_\infty$  благоприятствуют этому процессу, так как снижают потенциальный барьер. Чем легче поляризуем атом (т.е. чем выше диэлектрическая постоянная), тем меньшая энергия светового кванта ( $h\nu$ ) требуется для смещения заряда по структуре. Эту взаимосвязь для стёкол совершенно разного состава иллюстрирует рисунок 13.6.

Концентрация Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> во всех стёклах, представленных на этом рисунке, одна и та же ( $5 \cdot 10^{-3}$  масс. %). Точки 1–3 – содержащие свинец германатные, силикатные и боратные стёкла, остальные номера точек – стёкла различных систем на силикатной и боратной основах со щелочами или с оксидом бария (вообще не содержащие оксида свинца). Совершенно очевидно, что связь диэлектрической проницаемости с поляризуемостью атомов кислорода и величиной энергии переноса заряда действительно объясняет окрашивание стёкол при высоком показателе преломления. С ростом  $\epsilon_\infty$  одновременно увеличивается и по-

<sup>87</sup> Оксид мышьяка вводится в оптические стёкла для ускорения процесса осветления при варке, связанного с удалением пузырей.

казатель преломления, поэтому высокопреломляющие стёкла при том же уровне примеси оксида железа оказываются окрашенными в жёлтый цвет. Оказывается, что сам оксид свинца стекла не окрашивает. Стёкла, лишённые желтизны, могут быть получены из реактивов, имеющих самый низкий уровень содержания оксида железа.

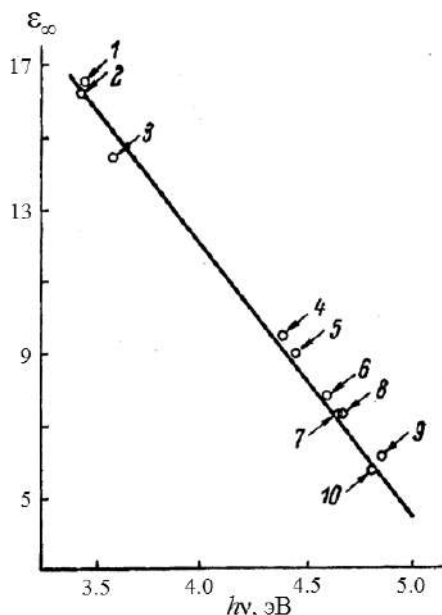


Рис. 13.6. Взаимосвязь между диэлектрической постоянной стёкол различных химических основ (см. текст) и энергии переноса заряда  $h\nu$  (данные А.А.Жилина [217])

### 13.5. Принципы производства

Флинтовые стёкла на основе кремнезёма и оксида свинца относятся с самым «старым» в практике оптического стекловарения. Однако в начале XIX в. их производство сталкивалось с трудностью получения высокой оптической однородности, поскольку без тщательного перемешивания стекломассы «тяжёлые» области расплава, обогащенные свинцом, опускаются на дно стекловаренного сосуда и после отливки получается стекло множеством свилей. Каких-либо особых требований к условиям производства этот класс стёкол в наше время не обнаруживает. Силикатные флинты изготавливаются всеми возможными способами – в горшках (с перемешиванием пропеллерными мешалками), в ваннах печей и пр. Всё определено требованиями к качеству стекла и его количеству.



## ГЛАВА 14. БОРОСИЛИКАТНЫЕ И ЛАНТАНОВЫЕ КРОНЫ И ФЛИНТЫ

Стёкла этой группы относятся к наиболее распространенным в оптике и других областях. Важнейшим компонентом их является борный ангидрид и оксиды других элементов III группы Периодической системы. Специфика структурного состояния трехвалентных атомов в них такова, что определяет всю совокупность особенностей физико-химических свойств. Лучшее всего эта связь особенностей структуры и свойств может быть объяснена на примере простых стеклообразующих систем.

### 14.1. Боратные стёкла

#### 14.1.1. Борный ангидрид

Оксид бора  $B_2O_3$  ( $M = 69.64$ ) имеет самое широкое применение в оптическом стекловарении и в других технологических приложениях. Расплав оксида бора получается в виде стеклующейся жидкости обезвоживанием борной кислоты  $H_3BO_3$  в вакууме выше  $500^\circ C$ . Он чрезвычайно гигроскопичен и очень трудно кристаллизуется. Вода удаляется из расплава барботированием осушенного азота или инертного газа. Через 3 часа при  $1200^\circ C$  в расплаве остается  $\sim 0.25$  масс. %  $H_2O$ , через 19 часов –  $\sim 0.13\%$ . Полностью удалить воду из расплава никогда не удаётся.

Кристаллизация в виде безводных кристаллов  $B_2O_3$  происходит только при повышенном давлении;  $T_{пл.} = 450^\circ C$ ,  $T_{кип.} = 2250^\circ C$ . Плотность стекла ( $d_{20} = 1.78 - 1.83 \text{ г/см}^3$ ) с ростом содержания воды резко снижается.  $T_g \sim 270^\circ C$  и с ростом содержания воды  $T_g$  также резко уменьшается.

Структуры кристаллического и стеклообразного  $B_2O_3$  существенно отличаются, однако в них имеются общие элементы: они образованы структурными единицами  $BO_{3/2}$ . Трудность кристаллизации расплава объяснима принципиальным различием сочленения структурных единиц в жидкости и кристаллическом состоянии. В кристалле существуют цепочки, образованные треугольниками  $BO_{3/2}$  (рис. 14.1).

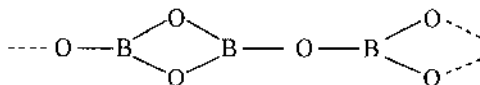


Рис. 14.1. Принцип образования цепочек в кристаллическом  $B_2O_3$

В стекле образуется слоистая структура из почти плоских пирамид (треугольников)  $BO_{3/2}$ , которую обычно представляют ставшей классической схемой рисунка 14.2.

В настоящее время в этой структуре выделяются преимущественно шестичленные кольца, образованные связями  $-B-O-B-$  (бороксольные кольца  $B_3O_3O_{3/2}$ , см. ниже). По структурным данным, они включают  $\sim 70-80\%$  всех

атомов бора. Остальные атомы бора относят к группам  $\text{BO}_{3/2}$ , беспорядочно распределенным между слоями, сшивающими их.

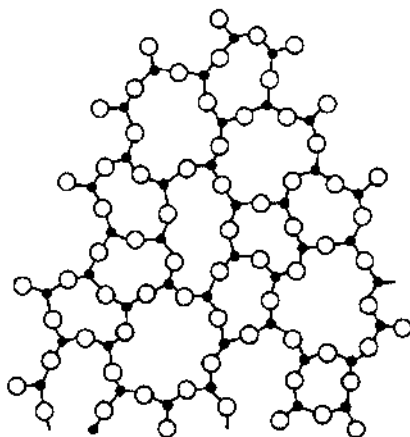


Рис. 14.2. Структура стеклообразного  $\text{B}_2\text{O}_3$  (по Захариасену и Уоррену)

Наличие цепочечных образований в кристаллической форме объясняет низкую температуру плавления. Существование слоёв (а не пространственно сшитого трехмерного каркаса) объясняет низкую температуру стеклования, поскольку вязкое течение лишь отчасти лимитируется переключениями мостиковых связей. В основном смещения слоев ограничены слабыми взаимодействиями между слоями.

С повышением температуры кольца разрушаются и структура высокотемпературного расплава выше  $\sim 1500^\circ\text{C}$  становится более «трехмерно» сшитой. Принципиальное изменение характера полимеризации структуры при переходе от кристалла («цепочки») к расплаву («слои») объясняет чрезвычайно высокую температуру кипения этого вещества по сравнению с температурой кристаллизации.

#### ***14.1.2. Диаграммы состояния щёлочно-боратных систем на примере системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$***

Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  приведена на рисунке 14.3. Она типична для щёлочно-боратных систем. Фазовое разделение по типу «жидкость – жидкость» в этой системе отсутствует (оно описано и изучено только в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ). Во всех щёлочно-боратных системах образуются соединения, часто отличающиеся по стехиометрии. Температуры плавления (разложения) соединений в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  показаны на рисунке 14.3. Следует заметить, что диаграммы состояния боратных систем до сих пор уточняются и иногда дополняются новыми сведениями.

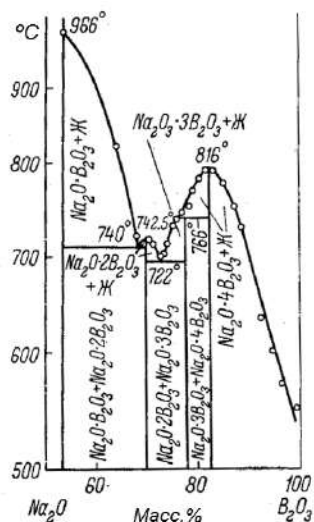


Рис. 14.3. Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  (по [189])

#### 14.1.3. Структурные единицы и характер химических связей в борном ангидриде и в щелочно-боратных стёклах

Принципы образования кристаллической структуры в этих соединениях похожи (см., например, обзор [218]). Они сводятся к формированию группировок, в которые входят как *треугольники*  $\text{BO}_{3/2}$ , так и *тетраэдры* с отрицательным зарядом, в которых атом бора имеет координационное число 4 и несет отрицательный заряд ( $[\text{BO}_{4/2}]^{-1}$ ). Некоторые особенно интересные из них показаны на рисунке 14.4.

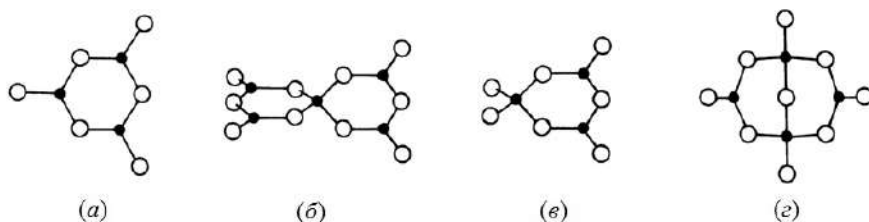


Рис. 14.4. (а) – борксолевые кольца, (б) – пентаборатные группы; (в) – триборатные группы; (г) – диборатные группы. Все атомы кислорода – мостиковые

Ионы щелочных металлов располагаются около каждого тетраэдра  $[\text{BO}_{4/2}]^{-1}$  для компенсации его отрицательного заряда. Немостиковые атомы кислорода образуются только в метаборатах – соединениях, содержащих 50 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  (рис. 14.5) и, видимо, в ортоборатах. Здесь ионы щелочного металла находятся в непосредственной близости от немостикового кислорода.

Тетраэдры  $[\text{BO}_{4/2}]^{-1}$  скрепляют структуру в трехмерный каркас. Метабораты могут иметь только цепочечную или кольчатую структуру (как среди силикатов метасиликаты).

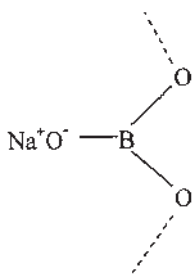
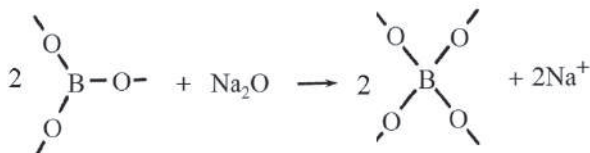


Рис. 14.5. Структурные единицы метабората  $\text{NaBO}_2$ . Слева атом кислорода – немостиковый

Связи атомов бора в треугольниках  $\text{BO}_{3/2}$  очень близки к парно-электронным гибридным связям  $\text{sp}^2$  и угол связи  $\text{O}-\text{B}-\text{O}$  здесь очень близок к классическому значению  $120^\circ$ . Однако это не чистые  $\text{sp}^2$ -гибридные связи, поскольку угол немного меньше этого значения и бор находится в вершине очень плоской треугольной пирамиды. Прочность связи  $\text{B}-\text{O}$  в группе  $\text{BO}_{3/2}$  около 520 кДж/моль.

Тетраэдр  $\text{BO}_{4/2}$  (атом бора в его центре) образуется за счёт осуществления бором  $\text{sp}^3$ -гибридных связей с кислородом (тоже парноэлектронных). Необходимая пара электронов приходит от кислорода оксида натрия по реакции



Расстояния  $\text{B}-\text{O}$  для трехкоординированного бора ( $\text{B}^{\text{III}}$ ) около  $1.37 \text{ \AA}$ , для четырехкоординированного ( $\text{B}^{\text{IV}}$ ) около  $1.48 \text{ \AA}$ . В последнем кислород имеет более высокий эффективный отрицательный заряд и его размер больше. Прочность связи  $\text{B}-\text{O}$  в группе  $\text{BO}_{4/2}$  около 390 кДж/моль.

Как и в щёлочно-силикатных стёклах, в боратных расплавах доля структурных групп в их сочетаниях, подобных показанным на рис. 14.4, специфична для каждого состава и зависит от температуры вследствие термической диссоциации соединений. Результаты термодинамических исследований и иллюстрация их соответствия рентгеноструктурным данным были опубликованы недавно [219].

#### 14.1.4. Зависимость доли атомов бора в четверной координации ( $N_4$ ) от состава стёкол

Изменение координации бора в стёклах при введении щелочных оксидов было обнаружено в 1930-х годах Биско и Уорреном рентгеноструктурным методом [220]. В структурное состояние с координационным числом 4 переходят не все атомы бора, а только их часть. В 60–70-е гг. XX в. были выполнены тщательные исследования координационных состояний бора методом ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^{11}\text{B}$  (Брей с сотрудниками, см., например, [221]).

Они позволили установить *количественно* долю  $N_4$  атомов бора от их общего числа, меняющих координацию в зависимости от концентрации щелочного оксида (рис. 14.6). К настоящему времени эти данные принципиально не изменились, несмотря на увеличение чувствительности экспериментальных методов (см. [218]).

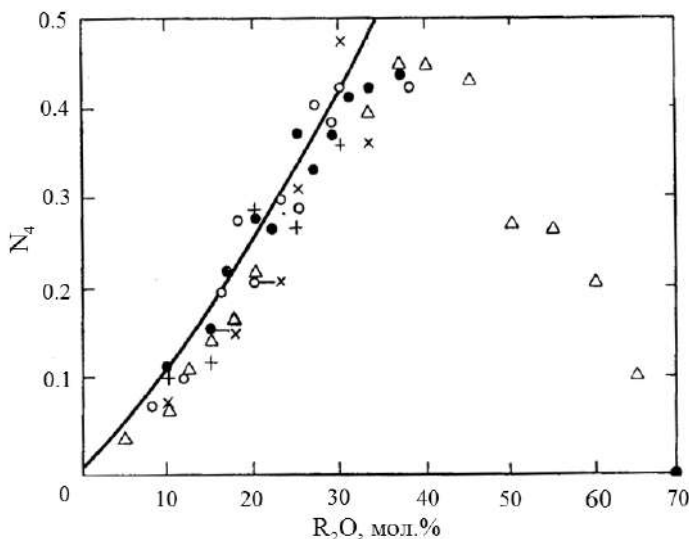


Рис. 14.6. Доля атомов бора  $N_4$  в четверной координации по данным ЯМР. ● –  $\text{Na}_2\text{O}$ ; ○ –  $\text{K}_2\text{O}$ ; + –  $\text{Rb}_2\text{O}$ ; x –  $\text{Cs}_2\text{O}$  (данные Брея и сотр., см. [222])

Доля атомов бора в четверной координации достигает максимальной величины  $\sim 0.45$  при содержании щелочного оксида 30–40 мол. %, а затем уменьшается. Для области величин молярной доли оксида  $x$  от 0 до  $\sim 0.3$  (т.е. до 30 мол. %  $\text{R}_2\text{O}$ ) значение  $N_4$  хорошо удовлетворяет зависимости  $N_4 = \frac{x}{1-x}$  (рис. 14.6, сплошная линия). Вид катиона здесь роли не играет<sup>88</sup>. Заметим также, что и во многокомпонентных системах, включающих и кремнезём, и борный ангидрид, атомы бора также меняют координацию. Это происходит из-за того, что одно- и двухвалентные катионы перераспределяются между кремнекислородными и борокислородными структурными единицами соответственно установлению термодинамических равновесий в расплаве. Поэтому в таких системах эти оксиды приводят к тем же структурным изменениям, что и в двухкомпонентных системах.

Анализ термодинамических данных по устойчивости щелочных боратов, выполненный Н. М. Ведищевой и коллегами [219], позволил объяснить, почему с ростом содержания щелочного оксида доля группировок  $[\text{BO}_{4/2}]^{-1}$ ,  $N_4$  не пре-

<sup>88</sup> Забегая вперед, упомянем, что такая же зависимость существует и для систем со щелочно-земельными оксидами  $\text{RO}$ .

вышает значения 0.45. Химические соединения в этих системах с повышением температуры способны к разложению, в результате чего образуются соединения как обедненные оксидом металла, так и обогащенные им. По этой же причине стёкла составов, соответствующие метаборатам, не построены исключительно из цепочек, показанных на рис. 14.5. Они содержат в структуре некоторое количество атомов бора в тетраэдрической координации из-за термической диссоциации метабората.

#### 14.1.5. Свойства боратных стёкол и их расплавов, проявление изменения координации бора на свойствах

**Области стеклообразования** в двойных щелочно-боратных системах, определённые в обычных экспериментальных условиях, достаточно протяжены (табл. 14.1).

**Таблица 14.1.** Области стеклообразования в двойных системах  $R_2O-B_2O_3$

$R_2O$	Предельные составы, мол. % $R_2O$
$Li_2O$	до ~ 30–43
$Na_2O$	до ~ 38; и от 66.6 до 71 (очень быстрая закалка)
$K_2O$	~ 38
$Rb_2O$	~ 35
$Cs_2O$	~ 40

Во всех системах стеклообразование начинается от чистого  $B_2O_3$ . Благодаря низким температурам плавления расплавы стёкол очень легко изготавливаются сплавлением борной кислоты  $H_3BO_3$  и карбонатов<sup>89</sup>. Расплавы легко подвижны из-за малой вязкости.

Очевидно, что в пределы областей стеклообразования попадают химические соединения – бораты – общей формулы  $R_2O \cdot nB_2O_3$ , в которой  $n$  в зависимости от вида оксида  $R_2O$  может быть 5, 4, 3 и обязательно 2. Широкий набор соединений обусловлен, как мы видели выше, многообразием способов пространственного соединения групп  $BO_3$  и  $BO_4$ .

Изменения **вязкости** и  $T_g$  в этих системах принципиально отличаются от изменения их в силикатных системах.

Пример – система  $Na_2O-B_2O_3$  (см. рис. 14.7 и 14.8). С ростом содержания щелочей значения  $T_{12}$  (здесь приняты соответствующими  $T_g$ ) возрастают во всех системах такого рода. Причина этого состоит в увеличении пространственной связанности каркаса из-за перехода части атомов бора в состояние с к.ч. 4. Сближение кривых (изоком) с ростом содержания щелочного оксида свидетельствует об уменьшении «длины» стёкол. Самые «длинные» стёкла – богатые

<sup>89</sup> В стёклах остаётся некоторое количество воды и  $CO_2$ . Для их удаления необходимо барботирование расплава инертным газом.

$B_2O_3$ . Самые «короткие» – богатые щелочным оксидом. Эти стёкла стали «короткими» (или хрупкими) из-за появления ненаправленного кулоновского взаимодействия отрицательно заряженных тетраэдров с катионами.

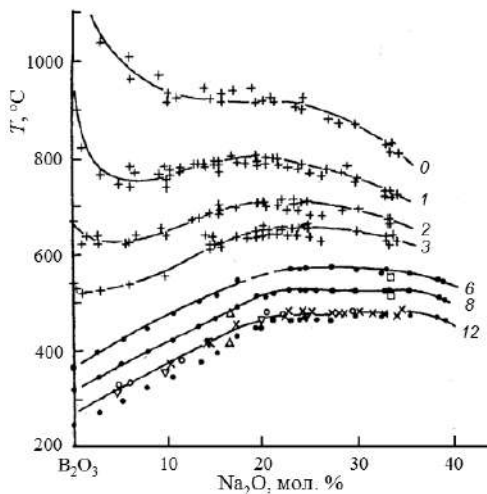


Рис. 14.7. Кривые температур равной вязкости расплавов системы  $Na_2O-B_2O_3$ . Цифры у кривых – значения  $lg(\eta, Pa \cdot s)$

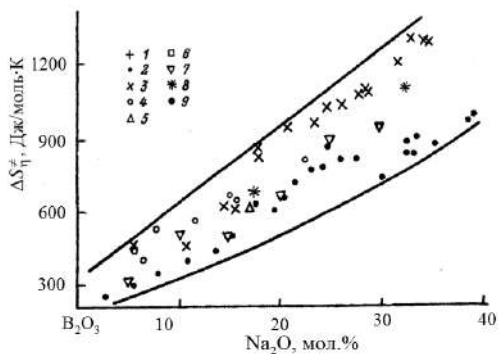


Рис. 14.8. Энтропии активации вязкого течения в области  $T_g$ . Точки 1–9 – результаты различных авторов, из [223]

Выше мы видели, что потеря направленного характера взаимодействия в силикатных системах происходила по другой причине – из-за уменьшения пространственной связанности каркаса (*трехмерный каркас – слои – цепочки*), что было связано с уменьшением  $T_g$ , которое тоже приводило к появлению «коротких» стёкол. Здесь, в отличие от силикатных стёкол, появление очень «коротких» стёкол сопряжено именно с увеличением  $T_g$ . Такую картину мы будем наблюдать и в многокомпонентных стёклах, содержащих борный ангидрид, оксиды лантана и других редких элементов. Это обстоятельство оказывается очень важным для технологии стёкол такого состава. Мерой длины стекла (или хрупкости), как упоминалось, является величина энтропии активации вязкого течения  $\Delta S_\eta^\ddagger$  в области  $T_g$ . С ростом  $\Delta S_\eta^\ddagger$  хрупкость возрастает, «длина» стёкол убывает (рис. 14.8).

Увеличение **плотности** с содержанием  $Na_2O$  (рис. 14.9) понятно, так как это результат трёхмерного связывания каркаса. Минимум коэффициента термического расширения пока надёжно не интерпретирован, хотя, несомненно, он обусловлен изменением пространственной связанности.

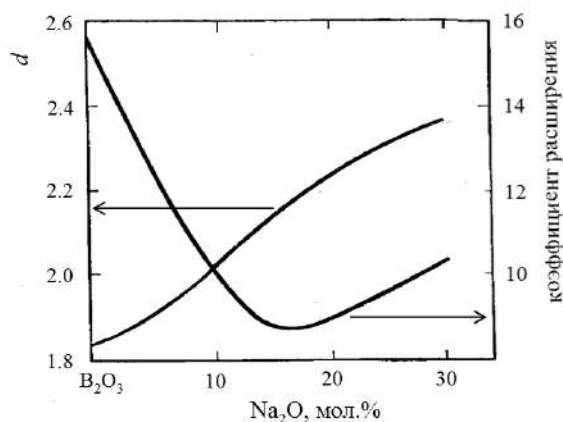


Рис. 14.9. Плотность  $d$ , г/см<sup>3</sup>, и коэффициент линейного термического расширения  $\alpha \cdot 10^6$ , К<sup>-1</sup>, стёкол системы Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (обобщение результатов различных авторов)

**Показатель преломления**  $n_D$  для B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 1.46–1.47 и зависит от содержания воды. Показатель плавно возрастает до значения 1.51 при ~ 30 мол. % Na<sub>2</sub>O (на рис. 14.10 показаны данные Р. И. Брескера и К. С. Евстропьева [224] как наиболее полные и точные). Увеличение показателя при введении в B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> щелочного оксида используется для поддержания показателя на необходимом уровне в составах трехкомпонентных боросиликатных кронов, имеющих высокую химическую устойчивость и приемлемые для эксплуатации механические свойства.

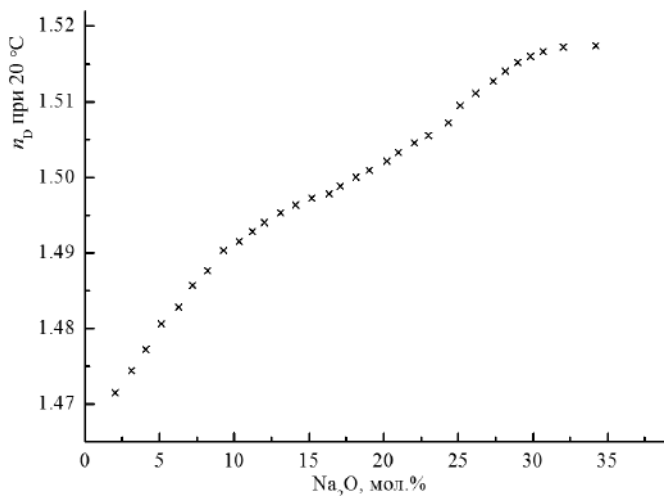


Рис. 14.10. Показатель преломления стёкол системы Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составах кронов и флинтов, содержащих этот оксид, ценен в первую очередь из-за различного влияния групп BO<sub>3/2</sub> и BO<sub>4/2</sub> на дисперсионные характеристики показателя преломления (см. ниже). Таким образом достигают



необходимого сочетания оптических постоянных, требуемого при расчётах объективов.

**Механические свойства** боратных стёкол ничем не примечательны. Эти стёкла характеризуются невысокими значениями модулей упругости, которые, однако, наибольшие для стёкол с высоким содержанием щелочных оксидов. Для  $B_2O_3$  модуль Юнга составляет  $1.75 \cdot 10^{10}$  Па, а у стекла с 30 мол. %  $Na_2O$  он около  $6.5 \cdot 10^{10}$  Па. Это объясняется увеличением связанности каркаса из-за образования атомов бора с координационным числом четыре. Коэффициент Пуассона, в отличие от других стёкол, в этих системах изменяется с составом мало и имеет величину около 0.3. Для всех стёкол характерна низкая прочность.

**Химическая устойчивость** стёкол низкая. Влага воздуха образует на поверхности борного ангидрида белый слой борной кислоты. Он легко удаляется, но столь же быстро образуется вновь. Стёкла легко растворимы в воде и кислотах, причём с повышением температуры растворение существенно ускоряется. Однако стёкла с повышенным содержанием щелочей растворяются медленнее и могут храниться некоторое время на воздухе.

#### 14.1.6. Применение боратных стёкол

В оптике щёлочно-боратные стёкла не применяются. Они используются как флюсы в ювелирной и металлургической промышленности. В лабораторной практике рентгеноструктурных исследований иногда используется стекло Линдемана, прозрачное для рентгеновских лучей. Оно содержит кроме  $B_2O_3$  также  $Li_2O$ ,  $BeO$ ,  $Al_2O_3$  и другие добавки.

#### 14.1.7. Диаграммы состояния систем с оксидами двухвалентных металлов, области стеклообразования в двойных системах

Как типичная на рисунке 14.11 приведена диаграмма состояния системы  $BaO-B_2O_3$ .

Во всех системах  $RO-B_2O_3$  со стороны  $B_2O_3$  (начиная примерно с 3–5%  $RO$ ) существует область *стабильного* расслаивания в жидком состоянии. Образуются устойчивые химические соединения, среди которых чаще всего существуют бораты общей формулы  $RO \cdot 2B_2O_3$  (1:2). В них часть атомов бора находится в четверной координации. В таблице 14.2 показаны области составов в системах  $RO-B_2O_3$ , в которых образуются *прозрачные* стёкла.

В практических составах оптических стёкол в сочетании с другими оксидами (кроме  $B_2O_3$ ) используются  $BaO$ ,  $ZnO$ ,  $CdO$  (составы сверхтяжелых кронов) и  $PbO$  (составы особых флинтгов, ОФ). Примером последних служит стекло ОФ3, содержащее в основном только  $B_2O_3$  и  $PbO$  ( $Al_2O_3$  и  $Na_2O$  вводятся в состав для устранения расслаивания соответственно в количествах 9 и 0.3 мол. %), его  $n_d = 1.61242$  и  $v_d = 32.90$ . Заметим, что в системе на основе  $B_2O_3$  и  $PbO$ , как и в аналогичной силикатной системе, самая протяженная область стеклообразования. Структурные исследования подтверждают, что структурная роль свинца в боратных стёклах близка к таковой в силикатных стёклах (он входит в стеклообразующий каркас как стеклообразователь).

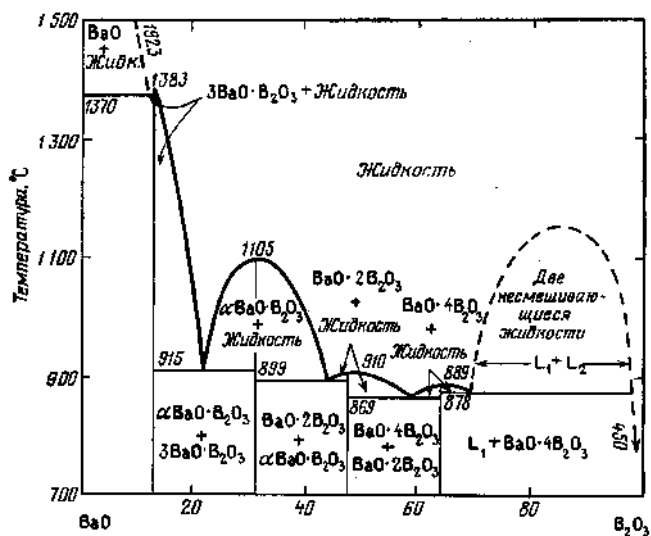


Рис. 14.11. Диаграмма состояния системы BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [189]

Таблица 14.2. Области стеклообразования в двойных системах RO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

RO	Область образования прозрачных стёкол (мол. %)	
	Начало	Конец
MgO	48.8	~ 50
CaO	27	41
SrO	21	43
BaO	16.4	~ 40
PbO	19	76.5
ZnO	44 (соединения 1:2 нет)	64
CdO	39 (соединения 1:2 нет)	55

#### 14.1.8. Фазовое разделение «жидкость – жидкость» в двойных боратных системах и способы управления этим явлением

В двухкомпонентных системах R<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> метастабильное фазовое разделение существует только в системе с Li<sub>2</sub>O ( $T_{\text{крит.}}$  453°C соответствует составу с 4.5 мол. % Li<sub>2</sub>O). Во всех системах с оксидами RO фазовое разделение происходит уже в стабильной жидкости. Это явление в боратных системах, так же как в силикатных, регулируется силой поля катиона. На рис. 14.12 показано изменение ширины области фазового разделения (в мол. %) от отношения  $Z/r$  – заряда катиона (1 или 2) к радиусу катиона  $r$  в Å.

Очевидно, что появление полярных областей в неполярной среде является причиной расслаивания («подобное стремится к подобному»). Чем больше сила поля катиона (большее ионность) в отдельных местах структуры, тем больше несовместимость структур: ионно-ковалентной, состоящей практически из B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и ионогенной, обогащенной боратами металлов.

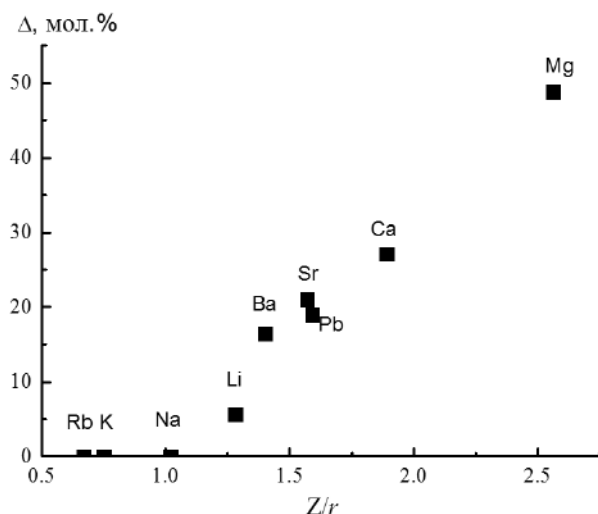


Рис. 14.12. Зависимость ширины области фазового разделения в боратных системах  $R_2O-B_2O_3$  и  $RO-B_2O_3$  от отношения заряда катиона к его радиусу (в Å)

Для *устранения расслаивания* в состав расплавов обычно добавляют 2–4%  $R_2O$  или  $Al_2O_3$ . Этот приём используется в практике разработки промышленных стёкол, когда желательно сделать стекло прозрачным, но сохранить уровень оптических постоянных (как в стекле ОФЗ).

## 14.2. Боросиликатные стёкла

### 14.2.1. Метастабильное фазовое разделение в системе $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$

Область метастабильного фазового разделения в жидком состоянии в тройной системе изучена весьма подробно; она очень велика (рис. 14.13).

Максимум купола ликвации находится при  $770^\circ C$  при составе (мол. %): 7 $Na_2O$ , 23 $B_2O_3$ , 70 $SiO_2$ . Положение концов конод показывает составы сосуществующих фаз. Всегда сосуществуют две фазы – обогащенная кремнезёмом и обогащенная боратами натрия.

*Аналогичные диаграммы* получены для других систем с другими оксидами  $R_2O$ , для систем, содержащих вместо  $B_2O_3$  оксиды двухвалентных металлов (особенно важна система с  $BaO$ ), и др. Все эти системы имеют практическое значение как основы многих оптических и технических стёкол.

В зависимости от состава, температуры и длительности термообработки могут возникать структуры, состоящие из капель, каналов, взаимопроникающих структур с характеристическими размерами от  $\sim 100$  до  $\sim 1000$  Å. Пример двухфазной структуры приведен на рисунке 14.14 (электронная микроскопия).

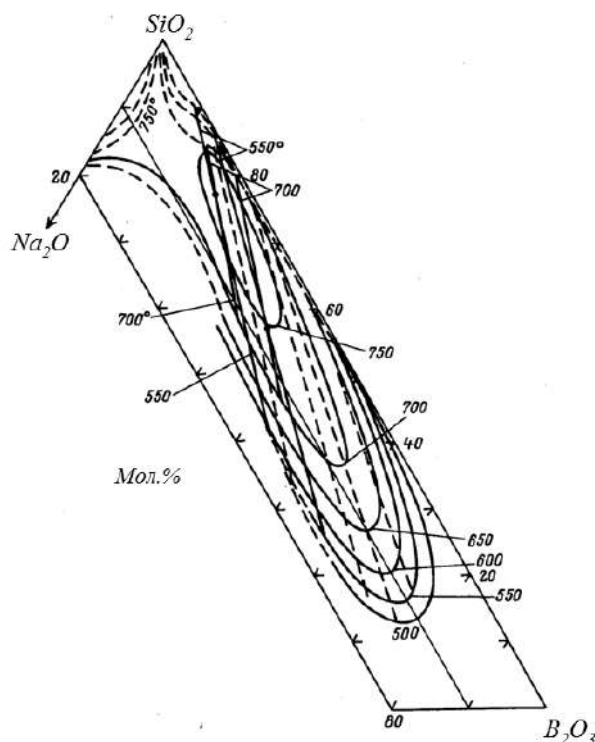


Рис. 14.13. Изотермы, описывающие купол метастабильной ликвации и положение конод в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (обобщение существующих данных по [190])

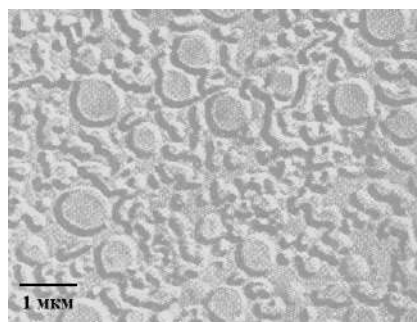


Рис. 14.14. Электронно-микроскопический снимок двухфазной структуры стёкол тройной системы

#### 14.2.2. Технология «Викор», стекла типа «Пайрекс» и др.

Обработкой такого стекла в горячей соляной кислоте удаётся растворить и извлечь из объёма легкорастворимую щёлочно-боратную составляющую. Оставшийся кремнезём образует пористую структуру. Размеры этих пор и их конфигурация регулируются выбором состава стекла и температуры обработки. После спекания поры схлопываются и получается кварцевое стекло (технология

«Викор» фирмы «Корнинг»). Хотя оно и отличается по свойствам от обычного кварцевого стекла, так как имеет примеси щелочей, его используют на практике.

Если структуру после выщелачивания сохранить, в поры можно ввести растворы солей, обладающих интересными спектроскопическими или другими свойствами, и получать новые материалы с интересным сочетанием свойств. Это – большая группа «кварцоидов». Сами пористые стёкла используются как молекулярные сита, обладающие различной проницаемостью для газов, молекулы которых имеют отличающиеся размеры, как сорбенты – в химической практике.

На основе прозрачных стёкол с наибольшим содержанием  $\text{SiO}_2$ , не прошедших выщелачивания, получают стекла группы «Пайрекс»; они имеют сравнительно небольшой коэффициент линейного термического расширения ( $\sim 30 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ) и применяются благодаря этому свойству в электротехнической промышленности для спаев с металлами.

#### **14.2.3. Практические составы боросиликатных кронов и особенности их свойств**

Борный ангидрид вводится в состав оптических стёкол (как кронов, так и флинтгов) прежде всего из-за его способности существенно влиять на характер зависимости показателя преломления от длины волны. Это влияние предопределено различием характера химических связей трех- и четырехкоординированного бора. Л. И. Дёмкина рассчитала, что «парциальный вклад» от  $\text{B}_2\text{O}_3$  в показатель преломления  $n_D$  и среднюю дисперсию ( $n_F - n_C$ ) для бора, имеющего в стекле тройную координацию, составляет 1.464 и 0.0067 (как в чистом борном ангидриде), а для бора, имеющего четверную координацию, соответственно 1.61 и 0.0075 (при малом содержании ангидрида). Доля таких групп существенно зависит от соотношения всех оксидов в составе стекла (см. обзор Л.И.Дёмкиной в [148]).

подавляющее большинство оптических стёкол типа кронов относятся к этим группам составов. Примеры составов стёкол (в мол. %) приведены в таблице 14.3.

Среди них выделяются **лёгкие кроны (ЛК)**, в состав которых, кроме  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , практически всегда входят вместе со щелочными оксидами и щелочные *фториды*, вводимые через кислые соли (например,  $\text{KHF}_2$ ). Они существенно снижают показатель преломления. Это создаёт трудности в производстве, поскольку фториды способствуют фазовому разделению и возникновению опалесценции, но эти компоненты совершенно необходимы для снижения показателя. Температуры стеклования стёкол группы ЛК невелики ( $400\text{--}580^\circ\text{C}$ ), эти стёкла устойчивы к действию влажной атмосферы, но плохо устойчивы к действию кислот.

Обычные **кроны (К)**, кроме  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , содержат небольшие добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также («либо – либо»)  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ . Состав наиболее распространенного в мире крона (в России это марка К8) очень близок к ликвирующему составу. Поэтому стёкла этой группы иногда из-за нарушений технологии отжига могут становиться опалесцирующими из-за образования двухфазной

структуры. В этом случае технологические параметры (в первую очередь вязкость в области стеклования) могут меняться в ходе термообработки. Температуры стеклования обычных кронов от 550 до 600°C, химическая устойчивость высокая.

**Таблица 14.3.** Типичные составы боросиликатных кронов каталога оптических стёкол России (из базы данных [216])

Оксид	ЛКЗ	К8	К17	БК4	ТК8	КФ1
SiO <sub>2</sub>	64.63	73.75	69.50	74.30	58.69	77.89
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.82	9.83	11.09	3.28	4.23	3.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	2.00	-	3.80	2.49
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0.52	-
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.12	0.10	0.18	-	-
PbO	-	-	-	-	-	5.42
BaO	-	1.28	0.65	6.97	25.63	-
ZnO	-	-	-	4.27	7.13	-
CaO	-	-	1.37	-	-	-
MgO	-	-	0.80	-	-	-
K <sub>2</sub> O	3.0 + 19.48 KHF <sub>2</sub>	4.28	4.16	7.57	-	6.58+ 4.02 KHF <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> O	-	10.74	10.23	3.43	-	-
<i>n<sub>d</sub></i>	1.48746	1.51637	1.51637	1.53028	1.61410	1.51538
<i>v<sub>d</sub></i>	48.61	45.20	64.06	44.24	41.57	40.26

**Тяжелые кроны (ТК)**, как правило, содержат немного щелочей или совсем их не содержат, но концентрации BaO, ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в них велики. Температуры стеклования высокие – от 600 до 650°C. Устойчивость к влажной атмосфере высокая, но к растворам кислот эти стёкла, как ни странно, обладают невысокой устойчивостью.

Бесщелочные стёкла этой группы практически не подвержены физическому старению. За 15 лет их показатель преломления увеличивается не более чем на  $1 \cdot 10^{-6}$  [167], что намного меньше изменения показателя преломления лучших термометрических стёкол, содержащих в составе оксиды щелочных металлов (см. п. 9.8).

Близки к этим стёклам **баритовые кроны (БК)**. По оптическим постоянным они выделяются в отдельную группу, но по химическому составу и физико-химическим свойствам близки к ТК.

Стёкла типа **кронфлинтов (КФ)**, помимо B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> и щелочей, содержат небольшое количество PbO. Их температуры стеклования (450–510°C) поэтому ниже, чем у остальных кронов, но химическая устойчивость выше.

Составы стёкол в приведенной таблице иногда имеют очень близкие аналоги в каталогах зарубежных фирм, и у некоторых оптические постоянные совпадают.

Оксиды сурьмы и мышьяка вводятся как осветлители стекломассы (удаление пузырей на стадии осветления).

#### 14.2.4. Основы технологии производства

Стёкла варят в обычных стекловаренных горшках из шамота при температуре осветления стекломассы порядка  $1480^{\circ}\text{C}$  или немного выше. Обогрев – газовый, перемешивание стекломассы осуществляется пропеллерной мешалкой. Отлив в блок или охлаждение в горшке (в зависимости от цели). Максимальный объём – 500 л. Для не очень ответственных целей технологически отработанные составы варят в ваннных печах с непрерывной выработкой деталей (чаще всего это прессовка). Реактивы (помимо кремнезёма) – борная кислота, карбонаты.

Замечание о необходимости строжайшего соблюдения термического режима отжига относится в основном к стеклу марки К8 и к стёклам группы ЛК.

### 14.3. Алюмоборатные, алюмосиликатные и борнолантановые стёкла

#### 14.3.1. Области стеклообразования в системах $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

Пример расположения области стеклообразования даёт система  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 14.15). Со стороны  $\text{B}_2\text{O}_3$  во всех системах находится область расслаивания в жидком состоянии. При большом содержании  $\text{BaO}$  и (или)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит кристаллизация. При изменении вида оксида двухвалентного металла (при переходе  $\text{BaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{BeO}$ ) размер областей стеклообразования существенно уменьшается, также меняются и их очертания [225]. Такие стёкла могут представлять интерес для создания стёкол специального назначения (фотохромных и др.), но непосредственно для оптических деталей, формирующих изображение, эти стёкла не представляют интереса. Они являются прототипом систем, в которых вместо  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вводят аналог этого оксида –  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

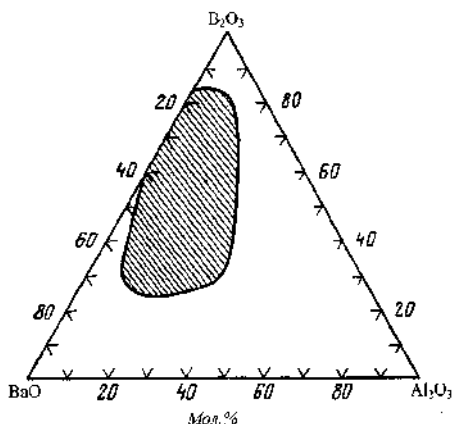


Рис. 14.15. Область стеклования в системе  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (по [225])

#### 14.3.2. Общая характеристика свойств стёкол систем $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

Расплавы маловязкие и легкоподвижны. Вязкость в области размягчения характерна очень высокими температурными коэффициентами, что свидетельствует о координационных числах атомов, повышенных относительно нор-

мальной валентности (как в случае четырехкоординированного бора). Температуры стеклования для стёкол с оксидами II группы высоки (600–700°C) по той же причине.

Стёкла обладают чрезвычайно высоким электросопротивлением. Например, для системы с CaO при комнатной температуре оно должно быть от  $10^{17}$  до  $10^{19}$  Ом·см. Поэтому его изучают при температурах не ниже 300°C, когда оно на несколько порядков ниже. Энергия активации  $\Delta E_\sigma$  велика и составляет 140–170 кДж/моль, тип проводимости, вероятнее всего, примесный (протоны или примеси щелочей).

### 14.3.3. Области стеклообразования в системах RO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; общая характеристика оптических и других свойств

В системах типа RO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–R'<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве оксида R'<sub>2</sub>O<sub>3</sub> чаще всего рассматривают La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но таковыми могут быть и оксиды других элементов, проявляющих валентность 3, например As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Наибольшее значение для оптики имеют стёкла, содержащие La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти компоненты неизбежны в стёклах «лантановой» оптики с особым сочетанием показателя преломления и дисперсии.

В качестве оксида двухвалентного элемента RO обычно используются BaO, ZnO, CdO и PbO. Именно они создают уникальность оптических постоянных. Примеры областей стеклообразования в тройных системах с BaO, CdO и PbO приведены на рисунке 14.16.

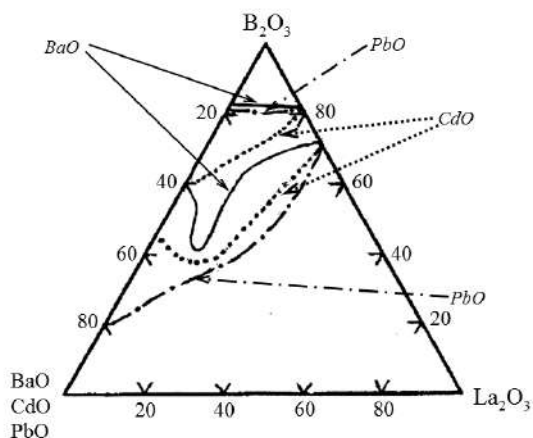


Рис. 14.16. Области образования прозрачных стёкол в системах BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PbO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (обобщение результатов [226]). Стрелки для каждого оксида (BaO, CdO, PbO) показывают положения границ областей при максимальном и минимальном содержании B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В системе с BaO оптические постоянные изменяются в пределах:  $n_D$  – от 1.59 до 1.71,  $v_D$  – от 61 до 55 [226].  $T_{12}$  находятся в пределах от 570 до 660°C; стёкла очень «короткие» ( $\Delta S_\eta^*$  изменяются от 820 до 1300 Дж/моль·К) [227].



Изменение температуры, соответствующее изменению вязкости на порядок, составляет всего 10–15 К.

В системе с  $\text{CdO}$   $n_D$  изменяется от 1.71 до 1.76,  $v_D$  – от 49.8 до 46 [226].  $T_{12}$  – от 530 до 660°C, энтропии активации в тех же пределах, что в предыдущей системе [227].

В системе  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  область стеклообразования наибольшая,  $n_D$  – от 1.64 до 1.87,  $v_D$  – от 44.6 до 25.31 [226].

В системе  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  область стеклообразования, вязкость и оптические постоянные изучались в работе [226]. Здесь  $n_D$  изменяется от 1.68 до 1.78,  $v_D$  – от 53.6 до 47.5.  $T_{12}$  изменяется от 550 до 640°C, стёкла такие же «короткие», как в системах с  $\text{BaO}$  и  $\text{CdO}$  [227].

Общим для всех перечисленных систем является то, что поверхности температур, соответствующие постоянным значениям вязкости (например,  $T_{12}$ ) и энтропий активации  $\Delta S_{\eta}^{\circ}$ , имеют возвышения, направленные в сторону двойных соединений, образующихся в системах, формирующих тройные системы [226; 228]). Это – соединения  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CdO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ . По-видимому, структуры этих соединений, в которых координационные числа атомов металла высоки (КЧ бора по кислороду равно 3–4; КЧ лантана 6–8), являются причиной и высоких значений  $T_{12}^{90}$  (кроме системы с  $\text{PbO}$ ), и высоких энтропий активации. На рисунке 4.13 было дано сопоставление температурного изменения вязкости самого «короткого» боратного стекла с оксидом лантана с кривыми для других структурных классов оксидных стёкол. Из этого графика следует, что рассматриваемые здесь группы стёкол совершенно уникальны: они имеют самые высокие температуры стеклования и одновременно такую же энтропию активации (фрагильность, длину), что и стёкла с цепочечной структурой типа метафосфатов.

#### ***14.3.4. Практические составы лантансодержащих стёкол (ОФ, СТК, ТБФ), особенности физико-химических свойств и основы производства***

Примеры составов оптических стёкол в мол. % приведены в таблице 14.4, осветлители не указаны.

Все стёкла химически устойчивы. Недостаток их – легкая кристаллизационная способность (особенно у СТК9); кристаллизация всегда начинается с поверхности. Стёкла короткие, их расплавы при отливке имеют вязкость всего 1–10 Па·с.

Модули упругости и твердость стёкол очень высоки. Стекло СТК3 (единственное из этой группы изученное в аспекте старения) практически физически не стареет (см. п. 14.2.1).

Стёкла такого химического состава часто содержат и другие редкие оксиды (см., например, ТБФ5), которые иногда позволяют значительно снизить кристаллизационную способность, важную при выработке. Так, стекло СТК9 имеет

---

<sup>90</sup> Прочность связей «металл – кислород» здесь 300–400 кДж/моль [34].

заменитель СТК19, который также содержит  $Ta_2O_5$  и другие весьма дорогостоящие оксиды.

**Таблица 14.4.** Типичные составы стёкол, содержащих оксид лантана, каталога оптических стёкол России (из базы данных [216])

Оксид	СТК3	СТК9	СТК10	ТБФ3	ТБФ4	ТБФ5
$SiO_2$	39.3	7.7	6.52	22.97	22.96	-
$B_2O_3$	26.5	54.9	45.90	21.33	19.98	47.41
$La_2O_3$	4.5	9.76	14.36	3.84	4.08	12.88
BaO	29.5	-	-	14.65	14.10	-
ZnO	-	7.92	25.94	13.04	12.56	13.44
CdO	-	7.10	6.08	18.26	16.47	15.68
$ZrO_2$	-	7.39	3.43	$TiO_2$ 4.70	$TiO_2$ 8.36	$TiO_2$ 3.20; $Ta_2O_5$ 1.90; $WO_3$ 5.48
$n_d$	1.65950	1.74253	1.73794	1.75586	1.77878	1.8078
$v_d$	42.45	37.51	36.42	32.74	30.39	41.3

Особенностью большинства оптических стёкол, содержащих  $TiO_2$  (не только рассматриваемых в этом разделе), является возникновение в заготовках после *прессовки* наведенного структурного двойного лучепреломления, которое не устраняется никаким отжигом<sup>91</sup>. Причина, вероятно, в том, что в структуре титанатов и самой двуокиси титана каждый атом титана при октаэдрическом окружении кислородом имеет четыре атома кислорода (в плоскости квадрата) на небольших расстояниях и два атома кислорода на значительно больших расстояниях, расположенных на и под плоскостью квадрата. По-видимому, механические напряжения «выстраивают» эти «вытянутые» октаэдры относительно направления напряжения, и при его снятии такая ориентация не исчезает.

Примерами промышленных стёкол, содержащих одновременно и оксид свинца и оксид лантана (особые флинт-стёкла ОФ), служат стёкла ОФ4 и ОФ5. В них нет кремнезёма, около 70 мол. %  $B_2O_3$ , сумма  $Al_2O_3$  и  $La_2O_3$  6–8 мол. % и  $PbO$  около 17–20 мол. %. Значения  $n_d$  и  $v_d$  – около 1.64–1.66 и 32.6–31.5 соответственно.

#### 14.3.5. Структурная роль алюминия в силикатных и алюмосиликатных стёклах

Стеклообразующие системы, содержащие оксид алюминия, чрезвычайно многообразны. Мы рассмотрим здесь только вопрос о структурном вхождении алюминия в сетку стекла.

В структуре кристаллического корунда<sup>92</sup>  $Al_2O_3$  атомы алюминия окружены шестью атомами кислорода, расположенными примерно на одинаковых расстояниях (рис. 14.17). Эти атомы кислорода не являются мостиковыми, так как координационное число каждого (по алюминию) равно 4.

<sup>91</sup> По многолетним наблюдениям В. С. Доладугиной, не опубликовано.

<sup>92</sup> Ромбоэдрическая элементарная ячейка или искажённая гексагональная.

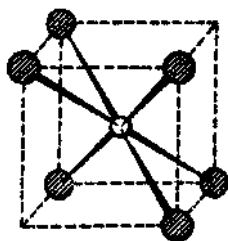
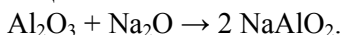


Рис. 14.17. Октаэдрическое окружение алюминия кислородом в корунде

При взаимодействии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с оксидом натрия образуются соединения (алюминаты), например, по реакции



Атомы алюминия в такой структуре имеют координационное число 4 (по кислороду). Эти атомы кислорода являются мостиковыми, а отрицательный заряд атомов алюминия компенсируется расположенным около каждого такого тетраэдра  $[\text{AlO}_4]^{-1}$  ионом натрия. Такая структура полностью аналогична структуре тетраэдров  $[\text{BO}_4]^{-1}$ , возникающей при добавлении к оксиду бора оксида натрия. Прочность связи  $\text{Al}-\text{O}$  в группах  $[\text{AlO}_4]^{-1}$  около 383 кДж/моль.

Заметим, что при одновременном присутствии оксидов алюминия, бора и кремнезёма ионы щелочных металлов в первую очередь преимущественно связываются с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по указанной схеме, поскольку эта реакция энергетически выгоднее.

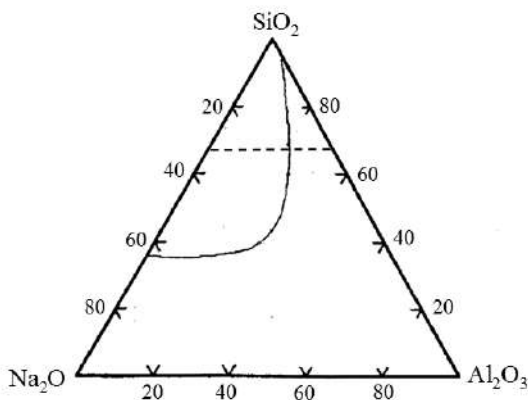


Рис. 14.18. Область стеклообразования в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ , мол. %; обобщение по [226]

Область стеклообразования в тройной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  изучалась неоднократно и хорошо воспроизводится; она весьма велика (рис. 14.18). Штриховой линией здесь показан разрез с 66.6 мол. %  $\text{SiO}_2$ . Перемещаясь слева направо, мы меняем молярное отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  в составе стекла.

На рисунке 14.19 показаны формы изотерм вязкости в зависимости от величины этого отношения. Поднятие изокон с увеличением молярного отношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  примерно до 1–1.2, с нашей точки зрения, соответствует тому,

что алюминий при взаимодействии с оксидом натрия образует алуминатные группы  $[\text{AlO}_4]^{-1}$ . В работе [229] кроме вязкости изучали многие свойства, в том числе и структурно-чувствительные – молекулярную рефракцию, инфракрасные спектры. Пространственный каркас стекла становится более пространственно связанным, так как вместо трёх мостиковых связей в структурных единицах дисиликата  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  появляются 4 связи алуминатных групп. Концентрационные изменения имеют тот же характер, что и в щелочно-боратных системах при образовании тетраэдров  $[\text{BO}_4]^{-1}$ . Структурное состояние «избыточного»  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , когда это отношение превышает 1, до конца не выяснено. Предполагают, что «избыточный» алюминий приобретает координационное число по кислороду, равное 6, образуя локализованные области типа кластеров (см. [210]).

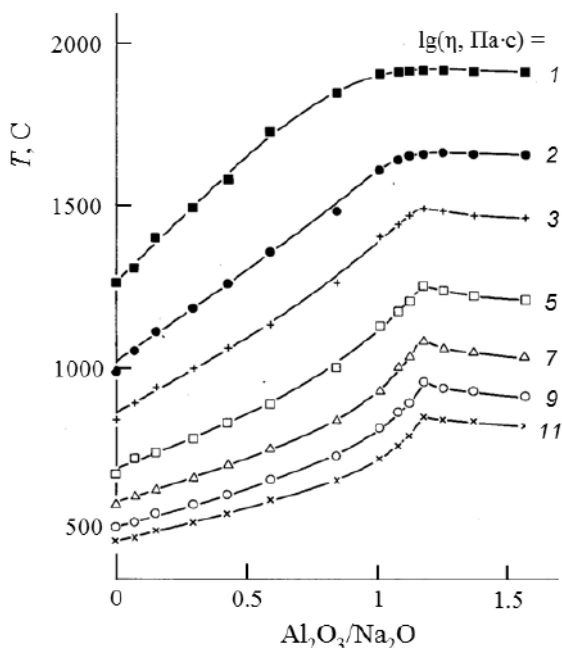


Рис. 14.19. Изокомы разреза тройной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием  $\text{SiO}_2$  66,6 мол. %; по данным [229]

Аналогично изменяются электрическое сопротивление, модули упругости, химическая устойчивость и другие свойства, которые контролируются структурой пространственного каркаса (см. [230]). Эти структурные изменения являются общими для стёкол, содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и важны для понимания природы изменения свойств при введении в их состав оксида алюминия.

В трёхкомпонентных системах с оксидами  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  и других, содержащих кремнезём и оксиды трёхвалентных элементов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), имеются

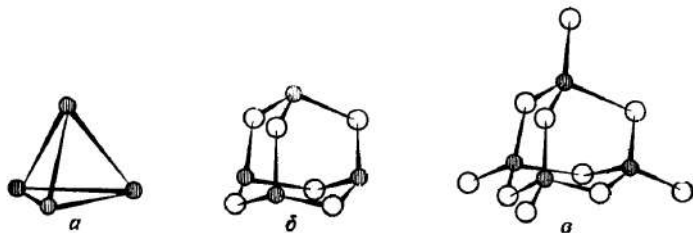
большие области стеклообразования [226; 231]. При резкой закалке расплавов (при отливе в тонкий слой на холодную подложку) образуются стёкла, практически не содержащие кремнезёма (например,  $\sim 40$  мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (или  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) и  $\sim 60$  мол. %  $\text{CaO}$ ). Для них отмечали прозрачность в ИК-области спектра (для стекла с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до  $\sim 5$  мкм, для стекла с  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  до  $\sim 14$  мкм). К сожалению, высокая кристаллизационная способность расплавов не позволяет производить такие стёкла в промышленных масштабах.

Оптические свойства алюминатных систем не представляют практического интереса. Добавки оксида алюминия обычно используют для повышения химической устойчивости, предотвращения фазового разделения в жидком состоянии, снижения кристаллизационной способности.

## ГЛАВА 15. ФОСФАТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ И ЦВЕТНЫЕ СТЕКЛА

### 15.1. Оксиды фосфора, их структура и свойства

Оксид фосфора  $P_2O_5$  ( $M = 141.96$ ) – важнейший компонент стёкол и стеклокристаллических материалов различного назначения. В чистом виде в природе не встречается ввиду крайней реакционной способности (гигроскопичности). Однако для понимания его структурной роли в стеклах необходимо рассмотреть принципы образования структуры оксидов фосфора (рис. 15.1).



Фосфор может иметь валентности 3, 4 и 5. Соответственно, формулы возможных оксидов  $P_2O_3$ ,  $P_2O_4$  и  $P_2O_5$ . Оксид  $P_2O_4$  для нашего рассмотрения не нужен. Образование структур  $P_2O_3$  и  $P_2O_5$  становится понятным, если исходить из молекулы  $P_4$ , существующей в паре. Внедрение атомов кислорода в положения, локализованные около середин каждого из 6 рёбер тетраэдра  $P_4$ , приводит к образованию молекулы  $P_4O_6$ . Здесь фосфор трёхвалентен. Присоединение к каждому атому фосфора по атому кислорода за счёт двойной связи  $P=O$  приводит к образованию похожей молекулы  $P_4O_{10}$ , в которой фосфор уже пятивалентен. Эти атомы кислорода «смотрят» в стороны от центра прежнего тетраэдра. В последнем случае молекула образована соединением *четырёх* структурных единиц  $PO_{3/2}$  с тремя мостиковыми связями в каждой. Прочность связи  $P-O$  354, связи  $P=O$  – 620 кДж/моль.

Очевидно, что структурные единицы  $PO_{3/2}$  могут соединяться друг с другом по-разному, что должно приводить к появлению полиморфизма. Известны три основные модификации кристаллического  $P_2O_5$ : гексагональная (Н), орторомбическая (О) и тетрагональная (Т) формы.

Н-форма имеет  $T_{пл.} = 422^\circ C$ ,  $lg(\eta, Па \cdot c) = 2.5$ . После плавления кристалла жидкость полимеризуется и образуется О-форма,  $T_{пл.} \approx 550-570^\circ C$ . В жидком состоянии также происходит дальнейшая полимеризация структуры и образуется кристаллическая Т-форма с температурой плавления  $580^\circ C$  ( $lg(\eta, Па \cdot c) \sim 5.7$ ).

Все расплавы образуют стёкла. Например, расплав маловязкой Н-формы образует стекло с  $n_d = 1.5-1.52$ . Расплав тетрагональной модификации с высокой вязкостью имеет эффективную энергию активации вязкого течения

174 кДж/моль (определённую по уравнению Аррениуса), что близко к значению у  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Очевидно, что этот расплав имеет высокую степень полимеризации.

### **15.2. Состояние фосфорного ангидрида в стёклах. Способы введения $\text{P}_2\text{O}_5$ в состав стекла, особенности варки фосфатных стёкол**

Из-за высокой гигроскопичности  $\text{P}_2\text{O}_5$  непосредственных измерений свойств этого стекла очень мало. На основании анализа концентрационных зависимостей вязкости двухкомпонентных фосфатных систем известно значение  $T_g$  для  $\text{P}_2\text{O}_5$  (240–262°C или 513–535 К [233]. Используя правило «2/3» ( $T_g/T_{\text{пл.}} \approx 2/3$ ), легко рассчитать, что наиболее близкие к этому значения могли бы дать температуры плавления О- и Т-форм (0.65 и 0.63 соответственно). Очевидно, при высоких температурах варки в расплавах наиболее вероятно формирование структуры расплавов этих форм.

И в промышленных, и в лабораторных условиях при варке фосфатных стёкол используют либо фосфорную кислоту, либо фосфаты. Водный раствор фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с точно известной концентрацией (обычно 60–70%) смешивают с карбонатами, и эту полужидкую массу помещают в *кварцевые* тигли. Реакцию обезвоживания проводят при низких температурах (для того, чтобы избежать интенсивного вскипания и разбрызгивания); при этом выделяются  $\text{CO}_2$  и основное количество воды. Затем при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  или более высокой температуре производят удаление пузырей и остатков воды (полностью ее удалить не удаётся). Варка стёкол из фосфорной кислоты не может производиться в платиновых тиглях, поскольку платина разъедается такими расплавами ещё на стадии разложения фосфорной кислоты. Использование метафосфатов допускает использование платиновых тиглей, однако необходимы гарантии химического состава этих веществ (использование солей аммония также недопустимо из-за разрушения платины). Эти правила должны знать все, кто работает с фосфатными стёклами. При варке в платине возможны примеси платины в стекле порядка 0.001 масс. %, что может сказываться на спектроскопических свойствах материалов, использующих фосфатную основу.

### **15.3. Двухкомпонентные фосфатные системы. Диаграммы состояния, основные химические соединения, структурные единицы, стеклообразование, особенности изменения свойств в зависимости от состава**

Пример диаграммы состояния (система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ) приведен на рисунке 15.2. В области, обогащенной  $\text{P}_2\text{O}_5$ , кривая ликвидуса не прослеживается из-за трудности эксперимента – высокой устойчивости стёкол к кристаллизации и высокой гигроскопичности. На диаграмме видно образование химических соединений – метафосфата с соотношением молярных долей  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , равным 1:1, пирофосфата (2:1) и ортофосфата (3:1). Все химические соединения имеют

по нескольку полиморфных модификаций. Аналогичные соединения существуют и в системах с оксидами элементов II группы.

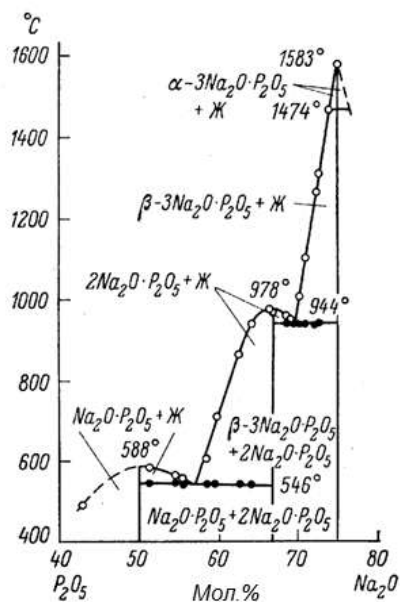


Рис. 15.2. Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  [189]

Области стеклообразования начинаются от чистой  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В таблице 15.1 приведены их верхние границы в мол. % оксида (навески 1–3 г, медленное охлаждение).

**Таблица 15.1.** Границы областей стеклообразования в двухкомпонентных фосфатных системах (по [226])

$\text{R}_2\text{O}$ или $\text{RO}$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{SrO}$	$\text{BaO}$	$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$	$\text{CdO}$	$\text{PbO}$
Максимальное содержание, мол. %	60	60	47	60	56	56	58	66	64	57	62

Для нас наиболее важны *конгруэнтно* плавящиеся соединения, содержащие  $\text{P}_2\text{O}_5$  и оксид  $\text{R}_2\text{O}$  или  $\text{RO}$  в соотношении 1:1 (*метафосфаты*, например,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  и т.д. – соли метафосфорной кислоты  $\text{HPO}_3$ ). Как видно из таблицы, границы областей стеклообразования близки к составу этих соединений или содержат избыток  $\text{P}_2\text{O}_5$ , поэтому именно они и должны определять структуру фосфатных стёкол. В принципе, важны также соли пиропосфорной кислоты  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ортофосфаты).

В структуре метафосфатов существуют цепочки, кольца различной «мерности», в которых ион щелочного металла находится около немостикового кислорода. Элементарная структурная единица имеет два мостиковых атома, один



немостиковый и двойную связь с кислородом, которая в построении пространственного каркаса не участвует: это тетраэдры  $\text{PO}_{2/2}\text{OO}^-$  (рис. 15.3). Структура фосфатных «анионных остатков» (не структурных единиц!) в стёклах гораздо сложнее и устанавливается специальными исследованиями.

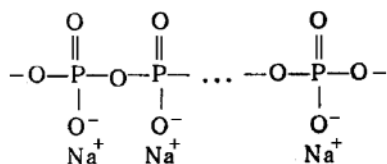


Рис. 15.3. Принцип сочленения структурных единиц в метафосфате натрия

В преобладающем большинстве структурных единиц метафосфатов имеются по две мостиковые связи. Именно поэтому они соединяются в цепи или кольца. Взаимодействие между цепями (кольцами) в основном кулоновское, такого же типа, как и в метасиликатах и метаборатах. Там взаимодействие между цепями обусловлено «квадрупольями», образованными диполями «металл – кислород» соседних аналогичных структурных образований. Такие стёкла должны иметь низкие  $T_g$  и быть «короткими».

Если в структуре имеются двухвалентные катионы (например,  $\text{Ba}^{+2}$ ), то связь между цепями более прочная (как и в соответствующих силикатах, где двухвалентные катионы связывают слои или цепи). Исходя из обсуждавшейся выше связи между «длиной» стёкол, температурой стеклования и структурой, мы вправе ожидать, что метафосфаты с двухвалентными катионами будут сравнительно более «длинными», и стёкла будут иметь более высокие  $T_g$ , чем метафосфаты щелочных металлов. Это иллюстрирует таблица 15.2. В кристаллическом метафосфате алюминия метафосфатные тетраэдры  $\text{PO}_4^-$  связаны в пространственный каркас алюминием, имеющим координационное число 6. Все шесть атомов кислорода принадлежат немостиковым атомам групп  $\text{PO}_4^-$ . Последние образуют циклы и связаны друг с другом через мостиковые атомы кислорода. В этой структуре действуют прочные связи  $\text{Al}-\text{O}$ , поэтому температура стеклования метафосфата алюминия велика.

Приведенная интерпретация структурного взаимодействия между метафосфатными цепями несколько упрощает реальную картину, поскольку в окружение катионов входят и атомы кислорода из других структурных групп, но на существенно больших расстояниях [235; 236]. Однако для наших целей это не имеет принципиального значения. Объёмы мостиковых атомов, рассчитанные по вязкости в области стеклования и по модулям сдвига (см. п. 4.6.3), для всех метафосфатов с погрешностью не более 10% совпадают с объёмами атомов кислорода, найденными из плотности и соответствующими структурным исследованиям [233]. Следовательно, вязкое течение обусловлено переключениями мостиковых связей.

**Таблица 15.2.** Некоторые свойства метафосфатов (по данным работ [233; 234]<sup>93</sup>)

Метафосфат	$T_{12}$ , С, (вязкость $10^{12}$ Па·с)	$\Delta S^\#_{\eta}$ при $T_{12}$ , Дж/моль·К	$\lg(\eta)$ , Па·с при 1250°С	Модуль сдвига $F$ , ГПа (20 С); коэффициент Пуассона $\mu$	Показатель преломления $n_e$ ( $\lambda = 546$ нм)
LiPO <sub>3</sub>	317	1220	-0.62	18.5; 0.27	(1.515)
NaPO <sub>3</sub>	273	1570	-0.49	13.6; 0.30	1.48585
Mg(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	531	465	-	20.9; 0.23	1.4974
Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	524	615	0.52	20.8; 0.27	1.5469
Sr(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	505	730	-	18.8; 0.24	1.55913
Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	452	760	0	15.6; 0.30	1.5899
Zn(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	427	320	0.90	15.5; 0.26	1.5260
Cd(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	461	680	0.26	18.7; 0.31	-
Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	328	850	-0.64	14.4; 0.30	1.7720
Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	748	335	1.6	(37.5; 0.20)	1.5310

Достоверно установлено, что цинк в фосфатных стёклах имеет координационное число 4 по кислороду (видимо, поэтому это стекло самое «длинное»). Возможно, что такое же окружение и у магния. Фосфатные стёкла с PbO (как и силикатные и боратные с этим оксидом) примечательны низкими температурами стеклования и весьма «коротки»; это объяснимо уже обсуждавшимся уникальным характером вхождения свинца в структуру стёкол.

Метафосфаты являются основой специального класса стёкол, важных для оптики (оксифторидных); именно поэтому мы подробно остановились на их свойствах. Метафосфаты щелочных и щелочноземельных элементов широкого практического значения не имеют, за исключением особых случаев, когда требуется высокая скорость растворения стекла в воде. Присутствие щелочных оксидов в составах оптических бесцветных фосфатных стёкол нежелательно, так как они снижают химическую устойчивость.

#### 15.4. Система BaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Области применения фосфатных стёкол

Наиболее полезными для оптики являются системы BaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>. Здесь наблюдаются широкие области стеклообразования. Примером служит система BaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 15.4). Линиями показаны составы, отвечающие температурам при вязкости  $10^{12}$  Па·с [237]. Отметим, что с ростом содержания оксида алюминия стёкла становятся существенно «длиннее» и  $T_g$  значительно повышается. Алюминий ещё более связывает структуру стекла и образует пространственный каркас направленных связей.

В структуре стёкол этой системы с большим количеством оксида алюминия основную роль играет, по-видимому, ортофосфат алюминия AlPO<sub>4</sub>, состав которого, однако, находится за пределами области стеклообразования. Этот

<sup>93</sup> Характеристики вязкого течения и упругих свойств приведены по работе [233], показатель преломления – по работе [234]. Для Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> данные взяты из базы данных [216]; в скобках – оценка по [216].

фосфат по структуре представляет аналог кремнезёма. В структуре последнего нужно заменить атомы кремния через одного на атомы алюминия (и дать ему заряд +1) и фосфора (заряд -1).

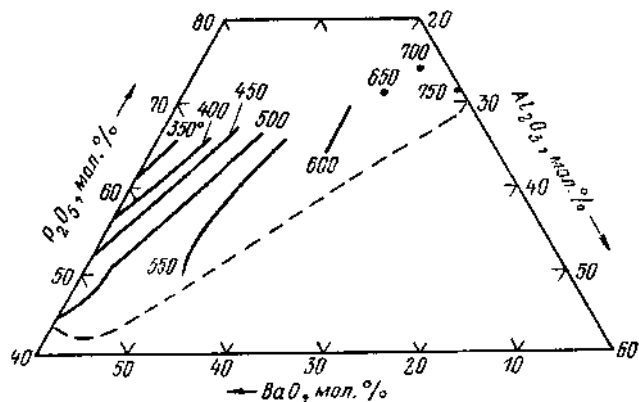


Рис. 15.4. Область стеклообразования и изокома  $\lg(\eta, \text{Па}\cdot\text{с}) = 12$  в системе  $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$  [237]

Составы стёкол, содержащие значительный *избыток*  $\text{P}_2\text{O}_5$  относительно составов метафосфатов, называют ультрафосфатными составами, эти стёкла не интересны для практики из-за их низкой химической устойчивости. Расплавы, содержащие соответственно *недостаток*  $\text{P}_2\text{O}_5$  относительно составов метафосфатов, называются пирофосфатными, но они легко кристаллизуются.

#### 15.4.1. Фосфатные кроны

Значительное число составов фосфатных кронов (ФК, ТФК) основано на системе  $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Редко они могут содержать  $\text{SiO}_2$  (~ 6–10 мол. %, как ФК13 и ФК14). Иногда (как в ФК14) в состав введено немного  $\text{La}_2\text{O}_3$  (~ 2.5%). Остальные составы ФК содержат только  $\text{P}_2\text{O}_5$  (50–65 мол. %),  $\text{BaO}$  (11–33 мол. %) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5–11%). Практически всегда ФК содержат около 5 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Современные оптические бесцветные стёкла такого типа никогда не содержат щелочей, так как последние ухудшают химическую устойчивость. В таблице 15.3 приведены примеры составов (в мол. %) фосфатных кронов.

На диаграмме Аббе стёкла расположены выше ЛК. Их  $n_d$  находятся в интервале 1.50–1.60 при  $v_d = 47.7\text{--}47.2$ .

Химическая устойчивость к кислотам изменяется в широких пределах от 1-й до 5-й группы, а по отношению к действию влажной атмосферы эти стёкла имеют средние характеристики. При работе с фосфатными стёклами нужно иметь в виду их способность к растворению в воде и кислотах целиком, без образования поверхностной пленки. Это ясно из-за отсутствия в их составе кремнезёма.

Расплавы стёкол – мало кристаллизующиеся, температуры стеклования и длина стёкол – средние, ничем не примечательные. Основные особенности технологии при их варке в горшках ясны из сказанного в п. 15.2.

**Таблица 15.3.** Типичные составы оптических бесцветных фосфатных кронов; из каталога оптических стёкол России (из базы данных [216])

Оксид	ФК1	ФК13	ФК14	ФК24	ТФК11
SiO <sub>2</sub>	-	4.54	2.60	2.57	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	71.11	63.00	49.44	48.72	41.47
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.04	2.71	2.67	2.63	10.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.09	7.79	3.26	3.21	-
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2.38	5.43	5.35	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	1.52	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.01	-	-	-	-
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.46	0.47	0.40	-
BaO	-	19.12	36.13	35.60	41.28
CaO	-	-	-	-	6.30
MgO	4.04	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	10.71	-	-	-	-
<i>n<sub>d</sub></i>	1.5190	1.5468	1.5799	1.5816	1.6016
<i>v<sub>d</sub></i>	69.85	67.58	65.08	47.17	47.74

#### 15.4.2. Специальные светофильтры

Светофильтры на *силикатной и боросиликатной* основах (марки СС, СЗС, ЖС, ЖЗС, ОС и др.) по составу самого стекла ничем не примечательны. Они отличаются главным образом лишь наличием в составе красителей (оксидов элементов переменной валентности) и тонкостями технологии, позволяющими получать в строго контролируемых окислительно-восстановительных условиях воспроизводимые спектры пропускания. Сама марка светофильтра не передаёт принадлежность его к определённой химической группе, поскольку она раскрывает только область спектра, в которой работает этот фильтр.

На *фосфатной основе* разработано значительное число *специальных* светофильтров.

Ультрафиолетовые светофильтры (например, УФС1 и УФС2) формируют пропускание в ультрафиолете. Они содержат 66–85 масс. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2–3% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3–7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5–17% BaO, 4–7% K<sub>2</sub>O. В качестве красителей добавляют несколько процентов CoO и NiO. Светофильтры для зеленой области (например, ЗС8 и СЗС25) имеют примерно тот же состав основы, но в качестве красителей используют CuO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Особенно интересен светофильтр, практически соответствующий по составу метафосфату алюминия Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Он не содержит красящих добавок, поскольку предназначен для отсеечения *теплового излучения*. В свое время он очень широко применялся в проекционных установках для предотвращения возгорания или порчи целлулоидных киноплёнок от излучения мощных световых источников. Это стекло трудновыполнимо по своей технологии, поскольку имеет высокую *T<sub>г</sub>* (748°C) и высокую вязкость при температурах осветления.

На фосфатной основе разработана большая часть современных стёкол, содержащих оксид неодима Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и других активаторов, используемых для изготовления элементов оптических квантовых генераторов. Краткий, но весьма ин-

формативный обзор стеклообразования, спектральных и физико-химических свойств фосфатных и фторофосфатных стёкол, содержащих редкие элементы, включая лантаноиды, был опубликован недавно [234]. Аналогичный обзор алюмофосфатных стёкол с оксидами *d*- и *f*-элементов дан в книге [238]. Особенность фосфатной основы состоит в способности обеспечивать хорошую воспроизводимость спектральных кривых, на которую влияют условия варки.

Все перечисленные светофильтры, изменяющие пропускание в видимой или УФ-области спектра, вырезают области пропускания в весьма широком диапазоне длин волн<sup>94</sup>. Это определено как тем, что сам спектр красящего иона неизбежно имеет характерную ширину, так отчасти и тем, что сама структура стекла, в которой находится этот ион, неупорядочена.

Может быть применен совершенно другой принцип формирования спектра пропускания в области коротких длин волн. Этот принцип использует специфические спектральные свойства кристаллов размером порядка нанометров. Столь мелкие кристаллы могут появляться в стекле в результате термообработки и разных процессов выделения кристаллической фазы, которые мы здесь не рассматриваем. В частности, в качестве основы таких стёкол, выделяющих очень маленькие кристаллы, используются боросиликатные, щёлочно-алюмооборатные стеклообразующие системы с добавками галогенидов и соединений серебра и меди. Составы этих стёкол были предложены ранее в ГОИ им. С.И.Вавилова В.А.Цехомским и другими для создания *фотохромных* стёкол [239].

Очень кратко фотохромизм можно охарактеризовать так. При охлаждении расплавов образуются включения фоточувствительных соединений серебра и меди. Свет видимой области вызывает фотоструктурное потемнение этих областей из-за фотолиза, но это потемнение обратимо. При выключении светового потока пропускание восстанавливается, так как происходит реакция, обратная реакции фотохимического разложения галогенидов серебра. Это возможно потому, что матрица самого стекла, в которой находятся эти включения, не позволяет «разбегаться» продуктам фотолиза.

Однако в стёклах щёлочно-алюмооборатных и фосфатных систем с добавками фторида алюминия, которые содержат только галогениды меди, образуются области нанометрических размеров, в которых при охлаждении стекло-массы происходит *кристаллизация* хлорида одновалентной меди  $\text{CuCl}$ <sup>95</sup>. Эти кристаллы могут иметь нанометрический масштаб размеров (от ~ 4 до ~ 17 и более нм), который регулируется составом стекла и температурой термообработки, они имеют характерные спектры экситонного поглощения. Эти спектры очень узки, если нанокристаллы имеют незначительный разброс по величине, и очень незначительно уширяются, если размер нанокристаллов имеет некоторое распределение. На рисунке 15.5 показано положение края экситонного поглощения для стекла на основе щёлочно-алюмооборатной системы в сравнении с поглощением стандартного светофильтра [240].

<sup>94</sup> См.: Каталог цветного стекла. – М. : Машиностроение, 1967.

<sup>95</sup> Эти работы с целью создания светофильтров выполнялись на кафедре оптоинформационных технологий и материалов в СПб НИУ ИТМО.

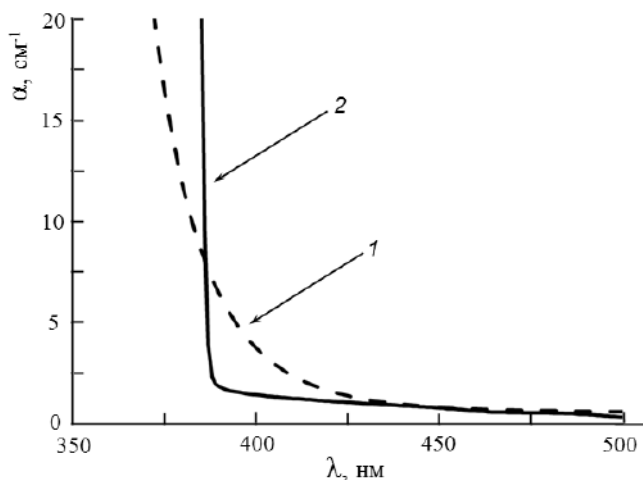


Рис. 15.5. Сравнение коэффициентов поглощения стандартного светофильтра ЖС4 (1) и калиево-алюмооборатного стекла с нанокристаллами (2), [240]

Экситонные спектры поглощения полностью закрывают область коротких длин волн и граница УФ-поглощения выражена весьма чётко. Размытие её, которое можно характеризовать параметром  $\partial\alpha/\partial\lambda$ , весьма незначительно. Для стекла на калиево-боратной основе этот коэффициент составляет  $\sim -12 \text{ см}^{-1}/\text{нм}$ , а для стекла на фосфатной основе  $\sim -10 \text{ см}^{-1}/\text{нм}$  [241]. Тот же коэффициент для светофильтра ЖС4 составляет всего  $\sim -0,6 \text{ см}^{-1}/\text{нм}$ , граница поглощения пологая. В принципе, величина  $\partial\alpha/\partial\lambda$  для стекол с нанокристаллами зависит от распределения их размеров. Размеры нанокристаллов в образце калиево-алюмооборатного стекла изменялись от  $\sim 7$  до  $9 \text{ нм}$ . В фосфатном стекле размеры также находилось в узких пределах от  $\sim 9$  до  $11 \text{ нм}$  [241].

В видимой области вплоть до ближней ИК-области дополнительного поглощения не наблюдается.

Подобные светофильтры имеют практическое применение, поскольку у них уникальна не только граница УФ-поглощения, но и вся совокупность спектрально-люминесцентных свойств<sup>96</sup>.

<sup>96</sup> Приведенный выше пример является частным случаем использования частиц нанометрических размеров для формирования специфического спектра пропускания. Такими частицами, размеры которых изменяются от нескольких до десятков нм, могут быть не только галогениды меди или серебра, но и частицы сульфидов и селенидов кадмия, свинца и других элементов. Обширную литературу по этому вопросу можно найти в работах: Краевский, С. Л., Солинов, В. Ф. Физика и химия стекла **27**, 473 (2001); Онущенко, А. А. [и др.]. Оптический журнал **73**, 4 (2006).

## ГЛАВА 16. СПЕЦИАЛЬНЫЕ КЛАССЫ ОПТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ

Рассмотренные до этого оксидные стеклообразующие системы представляют самые распространенные основы современных стеклообразных материалов. Вместе с тем в последние годы для разработки стекол со специальными свойствами используются и другие оксиды, сообщаемые материалам ряд особенностей.

### 16.1. Германатные стекла

#### *16.1.1. Диоксид германия. Свойства и структура кристаллических модификаций и стекла*

Диоксид германия  $\text{GeO}_2$  ( $M = 104.5$ ) является аналогом  $\text{SiO}_2$  и кристаллизуется в двух модификациях. Выше  $1033^\circ\text{C}$  вплоть до  $T_{\text{пл.}} = 1116^\circ\text{C}$  устойчива  $\alpha$ -кварцевая форма ( $d_{20} = 4.228$ ), ниже  $1033^\circ\text{C}$  устойчива тетрагональная рутилоподобная модификация ( $d_{20} = 6.239$ ). В последней каждый атом германия окружен шестью атомами кислорода, которые не являются мостиковыми. Стекло, получаемое охлаждением расплава, наследует структуру кварцеподобной формы и имеет поэтому структуру, подобную структуре  $\text{SiO}_2$ . В ней каждый атом германия окружен тетраэдрически четырьмя атомами кислорода, являющимися мостиковыми (структурная единица  $\text{GeO}_{4/2}$ ). Однако в кремнезёме прочность связи  $\text{Si}-\text{O}$  составляет 460 кДж/моль, здесь же прочность связи  $\text{Ge}-\text{O}$  всего 350 кДж/моль. Поэтому температура стеклования  $\text{GeO}_2$  намного ниже ( $T_{13} = 565^\circ\text{C}$  или 838 К). Однако из-за практической идентичности вида структурных единиц оба стекла оказываются «длинными»:  $\Delta S_{\eta}^{\#}$  при  $T_g$  для  $\text{GeO}_2$  40–105 кДж/моль·К, что практически совпадает со значениями для стеклообразного кремнезёма.

Плотность стекла  $d_{20} = 3.68$ , что ближе к плотности кварцевой кристаллической модификации, а показатель преломления  $n_D = 1.610$ . Большая рефракция кислорода в этом соединении и дает определенные выгоды при использовании его как компонента состава оптических стекол.

У этого вещества имеются многие особенности, отмечавшиеся ранее и для стеклообразного кремнезёма. Чрезвычайно велико влияние примесей на его вязкость (см. рис. 16.1), которое, однако, несколько отличается от влияния аналогичных примесей на вязкость кремнезёма. Последнее состоит в том, что, начиная с некоторой концентрации щелочи ( $\sim 1$  мол. %), уменьшение вязкости сменяется ее ростом и изокомы, меняя наклон, поднимаются.

Как и в случае кремнезёма, практически всегда вязкость  $\text{GeO}_2$  определена уровнем примесей. В связи со значительной «длиной» этого стекла очень трудно получить отливки, не содержащие пузырей. Для этого вещества нельзя применять плавку в электрической дуге или другие приемы, поскольку очень легко происходит нарушение стехиометрии и часть атомов германия переходит в двухвалентное состояние.

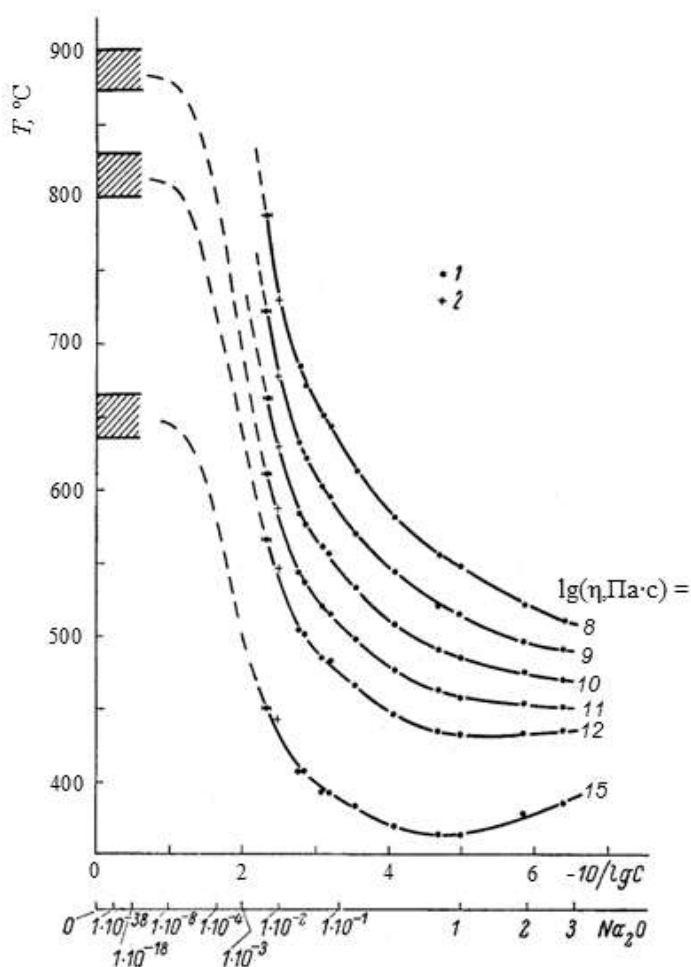


Рис. 16.1. Изокомы ( $^{\circ}\text{C}$ ), характеризующие влияние  $\text{Na}_2\text{O}$  на вязкость  $\text{GeO}_2$ . 1 и 2 – разные измерения. На самой нижней оси отложены мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , [242]

При этом с уменьшением  $x$  в обобщенной формуле составов с нарушенной стехиометрией  $\text{GeO}_x$  (при  $x < 2$ ) стекла постепенно становятся черными, непрозрачными, а показатель преломления растет. При  $x = 1.66$   $n_D = 1.76$ . При облучении в диоксиде германия возникают парамагнитные центры, аналогичные  $\text{E}'$  центрам в  $\text{SiO}_2$ .

Двуокись германия химически неустойчива и разрушается даже при действии воды.

В чистом виде этот оксид в оптике не используется. Однако он незаменим при создании стеклянных световодов с низкими потерями в сочетании с кремнезёмом и как компонент специальных оптических стёкол.



### 16.1.2. Двухкомпонентные германатные системы; изменение координационного числа атомов германия

Только что отмеченное возрастание температур, соответствующих равной вязкости (поднятие изоком), происходит при концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$ , большей  $\sim 1$  мол. %; чем меньше вязкость, тем при более высокой концентрации щелочи начинаются эти изменения (рис. 16.1). В двухкомпонентных системах  $\text{R}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  области стеклообразования имеют разрывы при составах примерно от 20 до 25 мол. %  $\text{R}_2\text{O}$ . При этих составах расплавы очень легко кристаллизуются и стёкла получаются только при сильной закалке. Однако при больших концентрациях  $\text{R}_2\text{O}$  стёкла образуются сравнительно легко вплоть до 40–60 мол. %  $\text{R}_2\text{O}$ . Аналогичное наблюдается в системах с оксидами щелочно-земельных элементов типа  $\text{RO}$ , но в системе с  $\text{PbO}$  такого разрыва нет и стекла образуются вплоть до составов, содержащих  $\sim 57$  мол. %  $\text{PbO}$ .

Диаграммы состояния характерны наличием конгруэнтно плавящихся соединений. В системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  образуются соединения  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$ , в системе с  $\text{K}_2\text{O}$  образуются  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{GeO}_2$  и метагерманат  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$ .

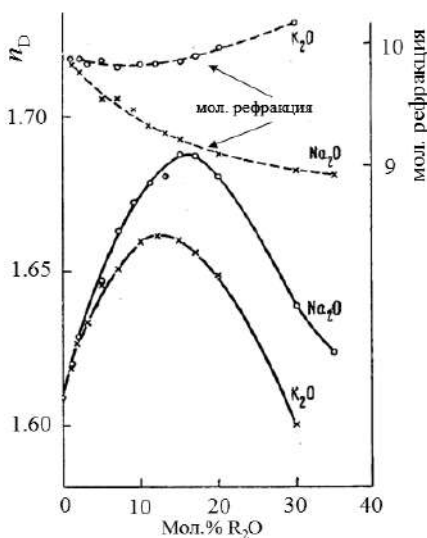
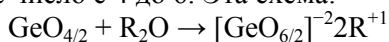


Рис. 16.2. Зависимость показателя преломления и молекулярной рефракции стекол систем  $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  от состава, [243]

В интервале концентраций 10–20 мол. %  $\text{R}_2\text{O}$  наблюдается максимум плотности и показателя преломления стёкол (рис. 16.2). Ещё в 1962 г. на этом основании К. С. Евстропьевым и А. О. Ивановым (ГОИ им. С. И. Вавилова) было высказано утверждение, что в этих системах часть атомов германия увеличивает координационное число с 4 до 6. Эта схема:



аналогична схеме изменения координационного числа бора в щелочно-боратных стёклах. Максимум плотности и показателя, находящийся в интервале

концентраций 10–20 мол. %  $R_2O$ , обусловлен уплотнением структуры из-за изменения координации и изменения рефракции кислорода.

В значительно более поздних работах при использовании методов рентгеновского и нейтронного рассеяния, инфракрасной спектроскопии, оже-спектроскопии (разновидность рентгеноэмиссионного анализа) и других было показано, что интерпретация советских учёных, предполагающая изменение координации атомов германия, верна. Примерно 20–30% всех атомов германия в этих стёклах имеет координационное число 6.

Изокомы для щёльно-германатных систем (рис. 16.3) напоминают изокомы в щёльно-боратных системах.

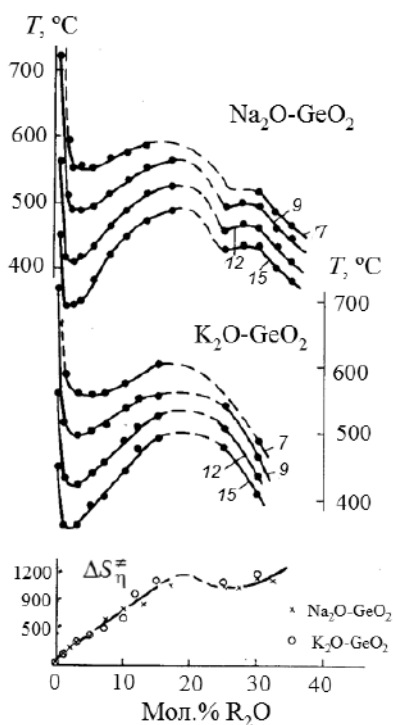


Рис. 16.3. Изокомы ( $\lg(\eta, \text{Па}\cdot\text{с}) = 15, 12, 7.9$ ) и энтропии активации вязкого течения (Дж/моль·К) в области  $T_g$  для систем  $Na_2O-GeO_2$  и  $K_2O-GeO_2$ , [244]

Увеличение координации, сопряженное с ростом ненаправленного (кулоновского) взаимодействия, как и в боратных системах, приводит к уменьшению «длины» стекол.

Появление минимума на изокомах в области  $\sim 1\text{--}3$  мол. %  $R_2O$  легко объясняется тем, что часть введенного  $R_2O$  все-таки расходуется на разрушение каркаса подобно тому, как это происходит в щёльно-силикатных системах при введении щёлочи в кремнезём (образуются немостиковые атомы кислорода, вязкость уменьшается), а часть  $R_2O$  используется на изменение координации германия (вязкость увеличивается).

Химическая устойчивость щёлочно-германатных стёкол низка. Механические свойства ничем не примечательны.

### **16.1.3. Специальные стёкла с двуокисью германия и другими оксидами редких элементов; специфика их свойств и технологии**

Двуокись германия может вводиться как компонент в небольших количествах в состав силикатных, боратных, фосфатных и других стёкол, поскольку она увеличивает показатель преломления и не вызывает повышения кристаллизационной способности.

Однако наиболее интересные результаты были получены при использовании этого компонента в сочетании с оксидами  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $La_2O_3$  и оксидами других редких элементов для получения специальных стёкол с экстремальным сочетанием свойств (стекла типа СТФ и ТБФ). Влияние замещения одних оксидов другими на показатель преломления и дисперсию ( $n_F - n_C$ ) показано в таблице 16.1.

**Таблица 16.1.** Приращения оптических постоянных при замещении компонентов (по [245])

Замещение	Приращение на 1 мол. % замещающего оксида	
	$\Delta n_D \cdot 10^4$	$\Delta(n_F - n_C) \cdot 10^5$
$B_2O_3 \rightarrow Al_2O_3$	– 1.8	+3.7
$B_2O_3 \rightarrow Ga_2O_3$	+19.2	+16.7
$B_2O_3 \rightarrow In_2O_3$	+42.0	+82.5
$La_2O_3 \rightarrow Y_2O_3$	– 19.3	– 6.8
$La_2O_3 \rightarrow Gd_2O_3$	– 5.0	– 1.8
$Y_2O_3 \rightarrow Gd_2O_3$	+14.3	+ 5.0
$GeO_2 \rightarrow SiO_2$	– 15.6	– 8.2
$GeO_2 \rightarrow TiO_2$	+39.4	+35.4
$GeO_2 \rightarrow ZrO_2$	+25.3	+11.7
$GeO_2 \rightarrow HfO_2$	+20.0	+9.4
$B_2O_3 \rightarrow Ta_2O_5$	+74.7	+50.9

Варка таких стёкол осуществляется в платиновых сосудах. Стёкла обладают высокими  $T_g$  и очень «коротки», что осложняет их выработку отливом из расплава.

### **16.1.4. Двуокись германия в градиентной оптике**

Несмотря на свою дороговизну,  $GeO_2$  используется в технологии волоконно-оптических элементов. Об этом уже упоминалось ранее. Внутри тонких трубочек из кварцевого стекла пламенным способом производят гидролиз смеси паров  $SiCl_4$  и  $GeCl_4$ . Получающееся стекло регулируемого состава представляет собой стеклообразный сплав  $SiO_2$  и  $GeO_2$ , показатель преломления которого выше, чем у стеклообразного кремнезема. Такие заготовки можно перетягивать и получать волокно нужного диаметра. Таким образом, из-за разницы показателя сердцевины волокна и его оболочки достигается возможность пол-

ного внутреннего отражения луча от стенок при распространении света по волокну.

## 16.2. Теллуритные, ванадатные и другие стёкла

### 16.2.1. Теллуритные стёкла: специфика структуры, свойств и технологии

Теллуритные стёкла – это стёкла, содержащие значительное количество диоксида теллура  $\text{TeO}_2$  ( $M = 159.61$ ). Теллур, принадлежащий VI группе Периодической системы, проявляет в этом соединении валентность 4.

**Таблица 16.2.** Области стеклообразования в двухкомпонентных теллуритных систем (по [226])

Второй оксид	Область стеклообразования, мол. % второго оксида
$\text{Li}_2\text{O}$	13–30
$\text{Na}_2\text{O}$	8.5–40.5
$\text{K}_2\text{O}$	4.5–23
$\text{BaO}$	10–13
$\text{ZnO}$	9.5–39.5
$\text{PbO}$	10.5–22.0
$\text{Tl}_2\text{O}$	13.5–37.5
$\text{B}_2\text{O}_3$	24–100
$\text{La}_2\text{O}_3$	4.5–15.5
$\text{In}_2\text{O}_3$	6.5–14.0
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	20–25.0
$\text{WO}_3$	6.0–35
$\text{MoO}_3$	16.5–52.5
$\text{V}_2\text{O}_5$	9–57.5

Его структура не эквивалентна структуре других стеклообразователей подобной стехиометрии. Чистый  $\text{TeO}_2$  ( $T_{\text{пл.}} 733^\circ\text{C}$ ) стекла не образует.

$\text{TeO}_2$  кристаллизуется в трех модификациях, из которых две (структуры рутила и брукита) близки<sup>97</sup>. В них существуют октаэдры  $\text{TeO}_6$ , связь между которыми осуществляется рёбрами. Мостиковых атомов кислорода там нет, поскольку координационное число кислорода равно 3, а теллура – 6. Длины связей  $\text{Te}-\text{O}$  неодинаковы (от 2.05 до 2.79 Å). По-видимому, в структуре образуются цепочки на основе тригональных бипирамид (две пирамидки  $\text{TeO}_3$ , одна над другой, имеют общий атом теллура). Введение щелочных оксидов переводит соединения *через рёбра* в соединения *через мостиковые связи*, что благоприятствует образованию стёкол. Поэтому области стеклообразования в теллуритных системах начинаются не от чистого  $\text{TeO}_2$ .

Теллуритные стёкла известны с 30-х гг. XIX в. (работы шведского химика Иенса Якоба Берцелиуса (1779–1848), академика Российской академии наук). Системы на основе  $\text{TeO}_2$  многообразны, во многих из них области стеклообра-

<sup>97</sup> Подробный анализ принципов формирования структуры кристаллических форм  $\text{TeO}_2$  и стекол на его основе приведен в книге [1].

зования чрезвычайно протяжённые. Области стеклообразования в двойных системах охарактеризованы в таблице 16.2. Изучено множество тройных теллуритных систем, на которых мы останавливаться не будем.

Теллуритные стёкла примечательны прежде всего своим экстремально высоким показателем преломления ( $n_D \geq 2.1$ ), рекордным для оксидных стёкол, высоким пропусканием в ИК-области (зависит от системы и технологии), магнитооптическими свойствами (высокая постоянная Верде в красной области спектра) и др.

Температуры стеклования теллуритных стёкол низки. Например, стекло с 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  имеет  $T_{12}$  и  $T_g$  277 и 301°C соответственно. Для стекла с 30 % того же оксида те же температуры равны 218 и 238°C. Стёкла чрезвычайно «короткие». Их  $\Delta S_f^\#$  при  $T_g$  около 1200 Дж/моль·К.

Сам диоксид  $\text{TeO}_2$  по результатам экстраполяции имел бы  $T_{12}$  равным 310°C. Столь низкая величина в сопоставлении с весьма высокой прочностью связей  $\text{Te}-\text{O}$  (340 кДж/моль) обусловлена тем, что в структуре существуют цепочки и эти прочные связи «спрятаны» внутри них. Связи же между цепочками весьма слабы и не являются направленными ковалентными связями, какие существуют, например, в  $\text{SiO}_2$  или в  $\text{GeO}_2$ .

Оптические стёкла на основе  $\text{TeO}_2$  содержат несколько компонентов и относятся к группе сверхтяжелых флинтгов (СТФ). В России такие составы разработаны А. К. Яхкиндо и Н. В. Овчаренко (ГОИ), они были запатентованы за рубежом ещё в 1960-е гг. Их  $n_d \sim 2 - 2.17$ ,  $v_d$  около 15. На диаграмме Аббе они занимают положение справа, крайнее верхнее. Стёкла имеют высокую плотность (6–7), обычно химически малоустойчивы, механически непрочны и имеют низкие модули упругости.

В технологическом отношении стёкла трудны. В 1960-е гг. их варили только в тиглях из чистого золота, так как платина к таким расплавам неустойчива. В настоящее время их варят в специальных огнеупорах. Расплавы имеют очень малую вязкость. Кроме того, из-за высокого показателя преломления (и высокой диэлектрической постоянной) даже совершенно «безобидные» для других оксидных стёкол примеси оксидов железа вызывают в них сильное потемнение (зеленовато-жёлтая окраска). Поэтому требования к чистоте реактивов особенно высоки.

В настоящее время теллуритные стёкла привлекают всё большее внимание исследователей необычным сочетанием свойств. Например, недавно были описаны фотоиндуцированные пьезоэлектрические эффекты в системе  $\text{TeO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$  [246]. Великолепный современный обзор свойств теллуритных стёкол опубликован в книге [247].

Интерес к теллуритным стёклам как к материалам оптоэлектронных устройств сейчас весьма велик.

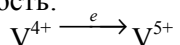
Помимо оптических свойств, некоторые системы интересны высокими диэлектрическими постоянными ( $\epsilon_\infty = 18-25$ ). Системы с  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и с некоторыми другими оксидами, в которых может осуществляться несколько валентных состояний атомов металла, обладают полупроводниковыми

свойствами (электронная или дырочная проводимость). Эти стёкла для видимого света непрозрачны (они черные).

Щелочно-фосфатные и некоторые другие стёкла, содержащие оксид вольфрама  $\text{WO}_3$ , интересны существованием электрохромного эффекта. Он состоит в том, что при пропускании электрического тока через материал в приграничных к электроду областях возникает окрашивание. Оно обратимо, обладает эффектом памяти и по спектральному проявлению обладает рядом преимуществ по сравнению с эффектом, наблюдаемым в плёнках. Природа его в том, что сильное электрическое поле может вызывать искажения металл-кислородных полиэдров, необходимые для локализации инжектированных электронов в центрах окраски [248].

### **16.2.2. Ванадатные стёкла**

Оксид ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $M = 181.90$ ) в стёкла оптического назначения не вводится. Его структура не имеет ничего общего со структурой фосфорного ангидрида. Системы на его основе характерны обширными областями стеклообразования, хотя сам оксид стекла не образует. Даже в двойных системах с оксидами бария, теллура, свинца и др. содержание этих компонентов может достигать 60–70 мол. %, а в системе с  $\text{P}_2\text{O}_5$  даже 94%. Во всех этих стёклах полупроводниковый характер проводимости и удельное сопротивление  $\rho_{20}$  на уровне  $10^5$  Ом·см (при высокой концентрации  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Именно для этих стёкол наиболее разработаны модельные представления о механизме переноса тока. Предполагается, что электроперенос состоит в переходе электрона между атомами ванадия, имеющими разную валентность:



Атомы  $\text{V}^{4+}$  неизбежно появляются в расплаве из-за термической диссоциации  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Из-за низких энергий активации проводимости эти стёкла черные. Ванадатные стекла варят в кварцевых тиглях. Они имеют многие недостатки физико-химических свойств теллуридных стекол.

### **16.2.3. Титанатные и ниобатные стёкла и стеклокристаллические материалы. Структурная роль диоксида титана в силикатных стёклах**

В системах  $\text{K}_2\text{O}$ –,  $\text{Rb}_2\text{O}$ –,  $\text{Cs}_2\text{O}$ – $\text{TiO}_2$  при количествах расплава 1–5 г и резкой закалке образуются стёкла. Области стеклообразования невелики, они начинаются от 30–40 и заканчиваются при 70–75 мол. %  $\text{TiO}_2$  (см., например, [249]). Стекла образуются также в системе  $\text{BaO}$ – $\text{TiO}_2$  и в многочисленных трехкомпонентных системах, включающих другие оксиды-стеклообразователи. По результатам структурных исследований титан в структуре рутила  $\text{TiO}_2$  имеет координационное число 6 по кислороду, при этом образуются октаэдры  $\text{TiO}_6$  (рис. 16.4).

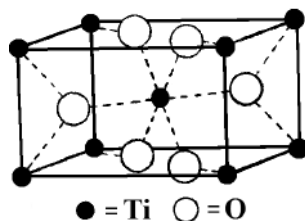


Рис. 16.4. Структура рутила  $\text{TiO}_2$

В этой структуре расстояния  $\text{Ti-O}$  в плоскости квадрата и в направлении, перпендикулярном этой плоскости, неравноценны, октаэдр «вытянут». Подобная же структура титановых полиэдров, вероятнее всего, сохраняется и в стеклах, так как титанаты (соединения, содержащие  $\text{TiO}_2$ ) имеют близкое расположение кислородных атомов вокруг атомов титана. По этой причине анизотропия титанатных центров является причиной ряда весьма специфических особенностей стёкол и стеклокристаллических материалов, содержащих  $\text{TiO}_2$ . Выше (в п. 4.3.4) уже обсуждался феномен наведенного механической деформацией двойного лучепреломления стёкол, содержащих даже сравнительно невысокую концентрацию  $\text{TiO}_2$ .

Близкие свойства обнаружены и у материалов, содержащих пентаоксид ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

На основе стекол систем, содержащих щелочные оксиды  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , и производных от них стеклокристаллических продуктов (ситаллов) получают важные сегнетоэлектрические и электрооптические материалы.

Сегнетоэлектрики – это материалы, обладающие диэлектрической поляризацией без внешних электрических воздействий. Сегнетоэлектрики сами изначально поляризованы (обычно только приложенное поле вызывает поляризацию). Диэлектрическая проницаемость материала  $\epsilon$  связана с поляризацией единицы объема (электрическим моментом)  $P$  и напряженностью приложенного электрического поля  $E$  соотношением  $\epsilon = 1 + 4\pi P/E$ . Из-за больших конечных значений  $P$ , обусловленных изначальной поляризацией, даже при весьма малых  $E$  значение  $\epsilon$  получается большим.

Это связано именно с наличием в структуре материала ячеек, имеющих нескомпенсированный заряд, ориентированный в одном направлении. Из кристаллических материалов сегнетоэлектриками являются соли  $\text{KNH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{KNH}_2\text{AsO}_4$ ;  $\text{BaTiO}_2$ , сегнетова соль  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Сегнетоэлектрики применяются как материалы конденсаторов, пьезоэлементов, усилителей (в старых ЭВМ). Однако пьезоэлектрические свойства могут быть присущи и некоторым стёклам, и стеклокристаллическим материалам, содержащим оксиды титана, ниобия в сочетании с другими оксидами.

Особенно интересны стеклокристаллические материалы для электрооптики, обнаруживающие эффект Керра (открыт в 1875–1880 гг.). Здесь внешнее электрическое поле  $E$  играет роль оптической оси в анизотропной среде. Если

обозначить значение показателя преломления параллельно и перпендикулярно направлению поля соответственно как  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$ , то соотношение Керра имеет вид  $n_{\parallel} - n_{\perp} = \lambda \cdot V \cdot E^2$ .

Здесь  $\lambda$  – длина волны,  $V$  – постоянная Керра, а  $E$  – напряженность электрического поля. Эффект Керра используется при управлении излучением в жидкокристаллических дисплеях, при преобразовании лазерного излучения и в других целях (материал – кварц).

В работах Борелли, Лейтона, Герцога, а в России – Карапетяна, Таганцева и других показано, что материал, обнаруживающий эффект Керра, получается при ситаллизации (сверхтонкой кристаллизации) стёкол, содержащих оксиды натрия, ниобия и кремния в примерном соотношении 1:1:2. В процессе изотермической выдержки после завершения индукционного периода кристаллизации (внутренней, структурной подготовки процесса) происходит резкое возрастание вязкости (рис. 5.8), связанное с выделением кристаллов ниобата натрия, прозрачность образцов при этом может сохраняться высокой.

Микрокристаллы ниобата натрия имеют размеры около  $100 \text{ \AA}$ , в процессе кристаллизации диэлектрическая проницаемость возрастает от 20 до 120, а получаемый стеклокристаллический материал характеризуется малым светорассеянием и постоянной Керра около  $4 \cdot 10^{-13} \text{ м/В}^2$ .

#### **16.2.4. Стёкла, содержащие $As_2O_3$ , $Sb_2O_3$ , $Bi_2O_3$ и другие оксиды**

Образующий стекло оксид мышьяка  $As_2O_3$  возгоняется без плавления,  $Sb_2O_3$  и  $Bi_2O_3$  имеют температуры плавления соответственно  $656$  и  $820^\circ\text{C}$ , но они стёкол при обычной закалке расплавов не образуют.  $As_2O_3$  получают в виде стекла плавлением кристаллов в эвакуированных кварцевых ампулах, это стекло обладает, вероятнее всего, молекулярной структурой, поскольку для него температура стеклования очень низка ( $T_{12} = 157^\circ\text{C}$ ); его показатель преломления  $n_d = 1.82$ . Стекло прозрачно до  $6 \text{ мкм}$  за исключением области «водяного» поглощения при  $2.7\text{--}2.9 \text{ мкм}$ .

В двойных системах с  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $BaO$ ,  $SrO$  стёкла образуются до составов, содержащих примерно  $40\text{--}50 \text{ мол. \%}$  этих оксидов, в системе с  $PbO$  стёкла содержат максимально  $25 \text{ мол. \%}$   $PbO$ . Это стекло имеет  $n_d = 1.93$  и  $T_{12} = 177^\circ\text{C}$ .

Стёкла с оксидами висмута, а также вольфрама ( $WO_3$ ) образуются в двойных, тройных и более сложных системах на основе стеклообразователей  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  и др. В большинстве случаев они сильно окрашены в темно-коричневый или вишнёво-красные тона, что связано с наличием других валентных состояний  $Bi$ ,  $W$  и др.; возникновение этой окраски можно предотвратить подбором технологии. Эти стёкла перспективны для оптоакустических устройств, но по своим характеристикам в этих применениях они уступают пока монокристаллам соединений двухкомпонентных систем.

Небольшие добавки оксидов мышьяка или сурьмы к основным составам оптических стёкол, как было отмечено выше, способствуют ускорению осветления стекломассы.



Однако роль малых добавок  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\sim 0.1$  масс. %) в составе стёкол на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , может быть своеобразной, так как наблюдается люминесценция висмута в области окна прозрачности атмосферы (1700–1750 нм). Эта люминесценция наблюдается только при малых концентрациях висмута, с её ростом она тушится, что не даёт возможности увеличить энергию на выходе лазера за счет повышения концентрации. Другое достоинство таких стёкол состоит в том, что в этой спектральной области не люминесцируют редкоземельные ионы в стёклах, предназначенных для волоконных лазеров. Генерация на волокнах из стекла на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  с оптимальной, пусть и низкой концентрацией активатора – висмута, получается весьма эффективной [250]. Однако структурная и соответственно функциональная роль атомов висмута в этом явлении до сих пор не выяснена.

Завершая этот раздел, нужно отметить, что оксиды теллура, титана и ниобия как компоненты стекол и стеклокристаллических материалов для оптоинформационных систем уже находят свое применение. Но пока не полностью выявлены все возможности таких стекол и материалов на их основе.

## ГЛАВА 17. ФТОРОСОДЕРЖАЩИЕ ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

### 17.1. Стеклообразный фтористый бериллий, фторобериллатные стекла, особенности их технологии и свойств. Анионная проводимость стекол

Фтористый бериллий  $\text{BeF}_2$  ( $M = 47.0$ ) является структурным аналогом кремнезема и кристаллизуется как в структуре кристобалита, так и в структуре кварца. Кварцевая структура ( $T_{\text{пл.}} 552^\circ\text{C}$ , вязкость при этом  $\sim 10^5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) устойчива именно при высоких температурах (в кремнеземе – наоборот).  $T_g = 319^\circ\text{C}$  (при  $\eta = 10^{12} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ). Правило «2/3» выполняется: отношение  $T_g/T_{\text{пл.}}$  (температура в К) равно 0.72.

В структурном отношении стеклообразный фтористый бериллий также подобен кварцевому стеклу: каждый атом бериллия находится в центре тетраэдра, он окружен четырьмя атомами фтора, расположенными по вершинам тетраэдра. Стекло также является «длинным», то есть на диаграмме « $\lg \eta - T_g/T$ » точки располагаются вместе с точками кварцевого стекла (рис. 17.1).

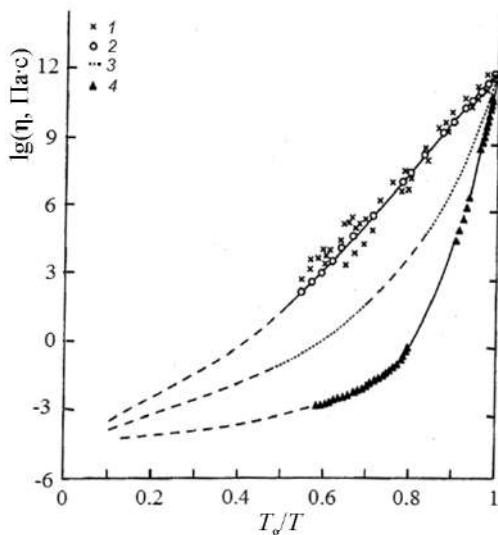


Рис. 17.1. Логарифм вязкости  $\lg(\eta, \text{Па}\cdot\text{с})$  как функция приведённой температуры ( $T_g/T$ ) для «длинных» расплавов:  $\text{SiO}_2$  (1),  $\text{BeF}_2$  (2) в сравнении с «короткими» расплавами: Se (3) и *o*-терфенил (4)

Плотность стекла при  $20^\circ\text{C}$  равна 2.08,  $n_D = 1.33$  (как у воды). Стекло получают в закрытых крышкой платиновых тиглях из соли – фторобериллата аммония при  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ :



Прочность химической связи  $\text{Be-F}$  составляет  $377 \text{ кДж/моль}$ . Можно было бы ожидать для этого вещества более высокой температуры стеклования (см. рис. 4.9). Однако эта связь лишь частично ковалентная, она имеет очень

большую долю ионности ( $\sim 90\%$ ), поэтому смещения атомов при релаксации осуществляются без преодоления высоких потенциальных барьеров.

Диаграммы состояния систем, образованных фтористым бериллием и фторидами щелочных металлов (LiF, NaF и др.), схожи с диаграммами состояния кремнезёма с оксидами RO (CaO, MgO и др.). Однако образующиеся соединения имеют примерно в 2 раза более низкие температуры плавления.

Области стеклообразования в системах с LiF, NaF и KF со стороны  $\text{BeF}_2$  ограничены фазовым разделением «жидкость – жидкость» подобно тому, как это имеет место в силикатных системах. В системе с RbF фазового разделения нет. В целом максимальное содержание второго компонента (фторида металла) в стёклах может достигать  $\sim 60$  мол. %.

Практическое значение могли бы иметь стёкла, содержащие кроме  $\text{BeF}_2$  также  $\text{AlF}_3$ , KF и другие фториды, поскольку они имеют оптические константы, близкие к константам флюорита  $\text{CaF}_2$  ( $n = 1.51$  при  $\lambda = 190$  нм;  $n = 1.34$  при  $\lambda = 822$  нм), а стекло в принципе получить легче, чем вырастить монокристалл. Однако высокая токсичность фтористого бериллия требует специальных условий производства. По этой причине фторобериллатные стёкла практического применения не получили.

Исследование электропроводности, чисел переноса и коэффициента диффузии фтора в этих стеклах показало, что даже при наличии щелочных ионов ионная проводимость осуществляется за счет перемещений ионов фтора, имеющих отрицательный заряд (а не катионов) [251]. Этот тип проводимости известен для некоторых кристаллических фторидов и называется анионной проводимостью.

## 17.2. Стёкла на основе фторидов металлов и других галогенидов, области применения

Фторидные стёкла *без фтористого бериллия* образуются в трёх- и более высоких по числу компонентов системах, в состав которых входят  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{HfF}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{GaF}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ , NaF и многие другие фториды. Эти фториды сами стёкол не образуют, стеклообразование наблюдается в средней области концентрационных треугольников (см. пример на рис. 17.2) и объясняется, по-видимому, низкими температурами кристаллизации эвтектик.

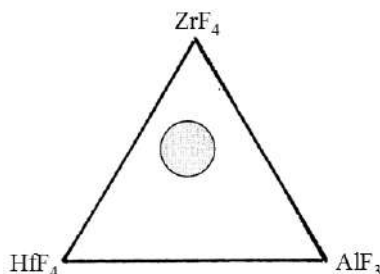


Рис. 17.2. Область стеклообразования в системе  $\text{ZrF}_4\text{--HfF}_4\text{--AlF}_3$  (мол. %)

Основное достоинство подобных стёкол заключается в их прозрачности до 7 мкм.  $T_g$  этих стекол в области 250–300°C, стёкла чрезвычайно «короткие» (вязкость падает на порядок при увеличении температуры всего на 10 К). Они изучаются весьма интенсивно во всём мире в связи с перспективой их применения в ИК- и волоконной оптике.

Хлористый цинк  $ZnCl_2$  образует стекло, имеющее  $T_g = 103^\circ C$  (при вязкости  $10^{12}$  Па·с). Температура плавления кристаллического вещества 318°C, вязкость при этом всего около 5 Па·с. Это вещество могло бы представлять интерес как материал прозрачный в ИК-области спектра, но оно чрезвычайно гигроскопично, что делает невозможным его широкое использование. Сплавы  $ZnCl_2$  с  $RCl$ ,  $KBr$ ,  $KJ$  и другими галогенидами дают стёкла (см. [1]), прозрачные в ИК-области, однако их температуры стеклования очень низки. Тем не менее такие стёкла интенсивно изучаются.

### 17.3. Оксифторидные оптические стёкла: особенности их свойств и технологии

В системах «фосфат – фторид» существуют очень широкие области стеклообразования. В системах  $Ba(PO_3)_2-RF_x$  ( $R-Al, Mg, Ca, Sr, Ba$ ), или в системах  $Al(PO_3)_3-RF_2$  ( $R-Mg, Ca, Sr, Ba$ ) области стеклообразования представляют наибольший практический интерес.

Промышленность выпускает смешанные фосфаты-фториды, в которых часть групп  $PO_3$  уже замещена на фтор; такие компоненты очень интересны для практических составов. Например, широкие области стеклообразования наблюдаются в системе, представленной на рисунке 17.3.

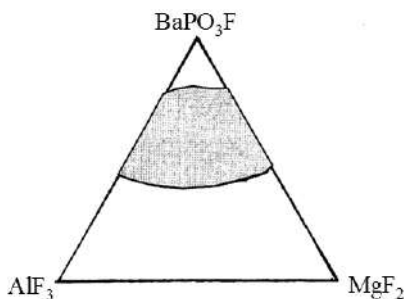


Рис. 17.3. Область стеклообразования в системе  $BaPO_3F-AlF_3-MgF_2$  (мол. %)

Основой этой системы служит фторофосфат бария  $BaPO_3F$ . Фторид магния может заменяться фторидами иттрия, галлия и др. Синтез стёкол производится в закрытых тиглях, изготовленных из стеклоуглерода, при температуре 800–1200°C. Эти стёкла имеют  $T_g$  в пределах 260–450°C, расплавы «короткие». Физико-химические свойства таких стёкол (оптические, вязкость, спектральные и др.) и анализ исследований их структуры исчерпывающе освещены Д.Эрт [234].

В структуре фторофосфатных стекол фтор замещает кислород, причем образуются «смешанные» структурные узлы типа показанных на схеме. Алюминий имеет координационное число 6, фосфор образует две мостиковые связи и одну двойную связь с кислородом, катионы металлов соединяют такие группы за счёт кулоновского взаимодействия (рис. 17.4).

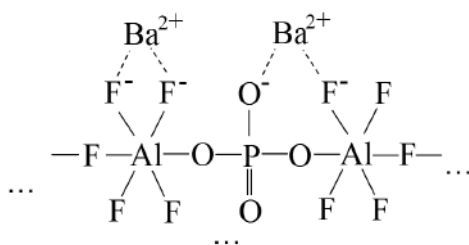


Рис. 17.4. Принцип образования структуры фторофосфатного стекла, содержащего алюминий и барий (по [234])

Эти стёкла обладают рядом замечательных свойств – их не разрушает плавиковая кислота HF, они достаточно устойчивы к водным средам и прозрачны от вакуумной УФ- до ближней ИК-области спектра (примерно до 3.5 мкм). В этих стеклах также наблюдается анионная проводимость.

На основе таких систем разработана группа фторофосфатных кронов (ФФК), имеющих  $n_D$  в пределах 1.55–1.6 и  $v_D$  в пределах 72–100 [252; 253]. При введении значительных количеств фторидов щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия образуются стёкла типа особых кронов (ОК). Эти стёкла имеют низкие температуры стеклования (300–400°C) и являются очень «короткими». Фторофосфатные стёкла очень интересны для оптики.

## ГЛАВА 18. ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЁКЛА

### 18.1. Элементы VI группы в стеклообразном состоянии (структура, свойства, характер химических связей)

Элементы VI группы (сера, селен и теллур) названы *халькогенами* потому, что ранее их выделяли из газообразных продуктов обжига руд, содержащих медь. Халькос (*греч.* *χαλκος* – медь, халькогены – происходящие из меди). Эти элементы имеют первостепенное значение в технологии специальных оптических стёкол, так же как и в технологии стёкол, применяющихся в других областях (в акустике, электронике и пр.).

#### 18.1.1. Сера

Сера имеет во внешней электронной оболочке 6 электронов. Атомы в структуре конденсированных фаз, образуя ковалентные связи, имеют координационное число 2, то есть, соединяясь друг с другом, образуют кольца или цепочки. Сера имеет много полиморфных кристаллических модификаций. Ниже 95.5°C существует *орторомбическая* желтая сера. В узлах решётки расположены молекулы  $S_8$ . Их структура напоминает «корону» (см. рис. 18.1); расстояние S–S равно 2.12 Å, угол S–S–S – 105°. Энергия разрыва связи 272 кДж/моль, что в 2 раза меньше, чем энергия разрыва связи Si–O в кремнезёме.

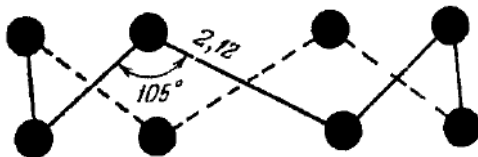


Рис. 18.1. Строение молекулы  $S_8$

Выше 95.5°C существует *моноклинная* модификация с температурой плавления 115°C (388 К), вязкость расплава при этом ~ 1 Па·с. При повышении температуры выше ~ 160°C вязкость резко повышается и достигает при 200°C уровня 100 Па·с. Дальнейшее повышение температуры снижает вязкость (см. рис. 18.2). Это происходит из-за того, что происходит раскрытие цепочек и образование линейных молекул с разной степенью полимеризации. Этот расплав при резком охлаждении даёт стекло с  $T_g = -27^\circ\text{C}$  (246 К). Отношение  $T_g/T_{\text{пл.}} = 0.63$ , правило «2/3» выполняется.

При комнатной температуре стеклообразный сплав пластичен («пластическая сера») и постепенно кристаллизуется.

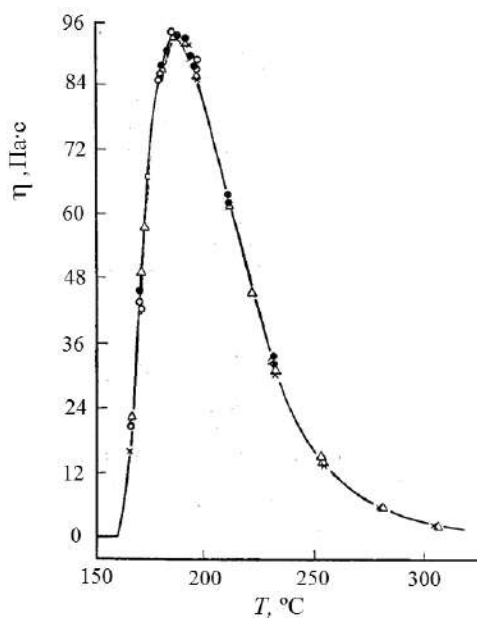


Рис. 18.2. Вязкость жидкой серы в широком интервале температур (по [254])

### 18.1.2. Селен

Кристаллический селен имеет пять модификаций, для нас особенно важна высокотемпературная форма – гексагональный селен с  $T_{пл.}$  217°C (490 К). Его кристаллы имеют металлический блеск и хрупки. В структуре существуют цепи, выходящие вдоль оси  $c$  гексагональной элементарной ячейки (рис. 18.3).

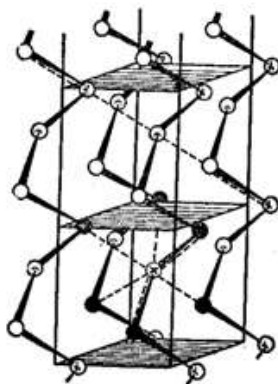


Рис. 18.3. Структура гексагонального селена (из [213])

Строго говоря, координационное число атомов равно шести. Однако две связи Se–Se равны 2.32 Å, они намного короче остальных четырех связей, образуемых тем же атомом селена с атомами из трёх соседних цепей (по 3.43 Å);

угол связи Se–Se–Se внутри цепи равен  $102.5^\circ$ . В других кристаллических модификациях существуют молекулярные образования, подобные таковым в сере. При закалке расплава образуется стекло с  $T_g \sim 30^\circ\text{C}$  (303 K). Отношение  $T_g/T_{\text{пл}} = 0.62$ .

В структуре стекла существуют цепочечные молекулы разной длины, молекулы  $\text{Se}_6$  и  $\text{Se}_8$ . Прочность связи Se–Se равна 205 кДж/моль.

### 18.1.3. Теллур и полоний

Теллур имеет так же, как и селен, гексагональную элементарную ячейку. Однако расстояния Te–Te, которые соответствуют расстояниям внутри цепей и между ними, значительно ближе друг к другу (2.88 и 3.45 Å), угол связи составляет  $101.5^\circ$ . Расплав не образует стекла при тех же условиях охлаждения, что сера и селен.

Кристаллический полоний (элемент VI группы, расположен ниже теллура) имеет кубическую структуру, в которой все шесть расстояний одинаковы и угол связей равен  $90^\circ$ . Этот элемент стекла не образует.

Уменьшение разницы в расстояниях внутри цепей (молекул) и между ними, снижение валентных углов (стремление его к  $90^\circ$ ) является проявлением изменения характера химических связей. Если в сере и селене связи преимущественно ковалентные (гибриды s- и p-состояний), имеют однозначную направленность от каждого атома к двум соседям, то в структуре полония они имеют отчётливый p-характер (волновые функции ортогональны). Эти изменения принято называть «металлизацией» химических связей. Дальше мы увидим, как «металлизация» проявляется на всех свойствах стёкол этой группы.

## 18.2. Двойные системы<sup>98</sup>

Здесь мы рассмотрим только системы, имеющие первостепенное значение для материаловедения стекла.

### 18.2.1. Система S–Se

В этой системе образуются твердые растворы. Стеклообразование происходит у всех составов, но для целей оптики эти составы не используются.

### 18.2.2. Система S–As

Эта система исключительно важна, её диаграмма состояния показана на рисунке 18.4. В системе образуются три химических соединения:  $\text{As}_2\text{S}_5$  (кристаллизуется под давлением, плавится инконгруэнтно);  $\text{As}_2\text{S}_3$  (известен как минерал *аурипигмент*), плавится конгруэнтно при  $315^\circ\text{C}$  (588 K); и  $\text{As}_2\text{S}_2$ , известный как минерал *реальгар*, плавится конгруэнтно при  $\sim 307^\circ\text{C}$ , при обычных условиях охлаждения стекла не образует. Соединение  $\text{As}_2\text{S}_3$  кипит при  $708^\circ\text{C}$ , что используется при очистке минерального сырья операцией перегонки.

---

<sup>98</sup> В монографии [255] дан исчерпывающий анализ областей стеклообразования и кристаллических фаз в халькогенидных системах; здесь мы ограничимся наиболее важными сведениями.



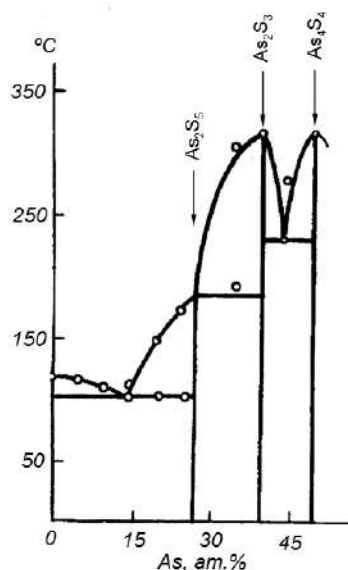


Рис. 18.4. Диаграмма состояния системы S–As (по [255])

Область стеклообразования в этой системе от чистой серы до ~ 45 ат. % As; сам факт стеклообразования известен с древних времен. Цвет стекол меняется от жёлтого до темно-вишнёвого или почти непрозрачного для глаз, темно-красного при предельном содержании мышьяка.

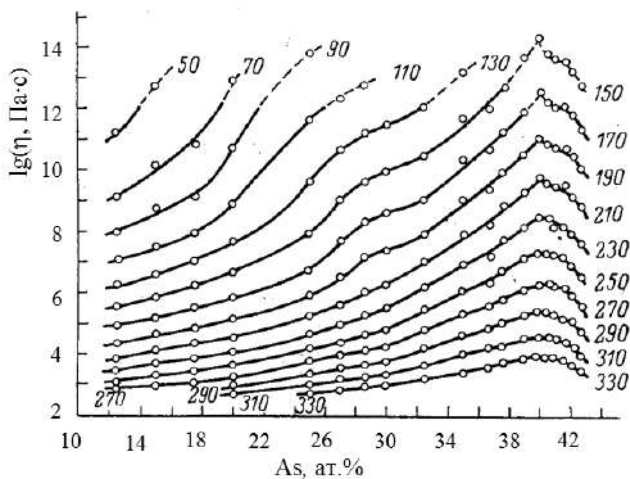


Рис. 18.5. Изотермы вязкости расплавов системы S–As. Цифры у кривых – температура, °C [256]

Структурными единицами в  $As_2S_5$  являются искаженные тетраэдры, в которых три мостиковые связи As–S и одна немостиковая двойная связь As=S.

В  $\text{As}_2\text{S}_3$  структурные единицы – это пирамиды  $\text{AsS}_{3/2}$  с атомом мышьяка в вершине и тремя мостиковыми связями, где мостиком является сера. Расстояния As–S равны 2.23 Å, угол связи S–As–S у вершины пирамиды меняется в пределах от 100 до 106°. Прочность связи As–S около 255 кДж/моль. В структуре аурипигмента пирамиды соединены в слои (как в структуре дисиликатов), сам минерал расщепляется на чешуйки. В реальгаре  $\text{As}_2\text{S}_2$  существуют связи As–As, которые, как считают, препятствуют стеклообразованию.

Вязкость стёкол и температуры стеклования существенно возрастает с ростом содержания мышьяка.  $T_{12}$  (или  $T_g$ ) для  $\text{As}_2\text{S}_3$  равна 175°C (448 K) и  $T_g/T_{\text{пл.}} = 0.76$ . На рис. 18.5 показаны изотермы вязкости. При составе соединения  $\text{As}_2\text{S}_3$  наблюдается максимум, поскольку это соединение индивидуально по структуре и нарушения его стехиометрии очень существенно сказываются на свойствах. Модули упругости также имеет максимум при том же составе. Поскольку модуль сдвига, плотность и скорость ультразвука связаны простой зависимостью<sup>99</sup>, на этом основан способ определения нарушения состава в техническом аурипигменте, который используется при промышленном синтезе халькогенидных стёкол [257].

### 18.2.3. Система Se–As

В этой системе наверняка установлено существование двух конгруэнтно плавящихся соединений:  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и AsSe (рис. 18.6).

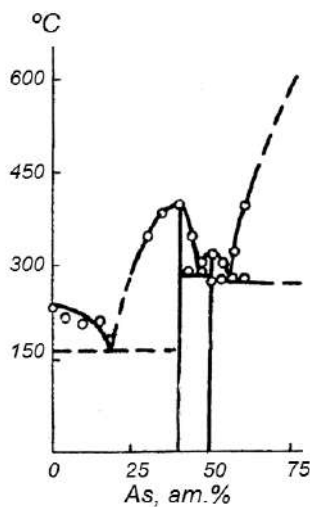


Рис. 18.6. Диаграмма состояния системы Se–As (по [255])

Со стороны Se имеется эвтектика при 20 ат. % As, она кристаллизуется с большим трудом, под давлением. Соединения  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и AsSe плавятся при 370 и 295°C соответственно, температура стеклования ( $T_{12}$ ) обоих соединений ~ 170°C.

<sup>99</sup>  $F = d_{20} \cdot c_i^2$ .

Стеклообразование в этой системе известно с конца XIX в. Область стеклообразования широкая – от чистого селена до 61 ат. % As. Температуры стеклования и изокомы возрастают при увеличении концентрации мышьяка, однако при составе соединений имеются максимумы, которые при малых вязкостях сливаются в один широкий (рис. 18.7).

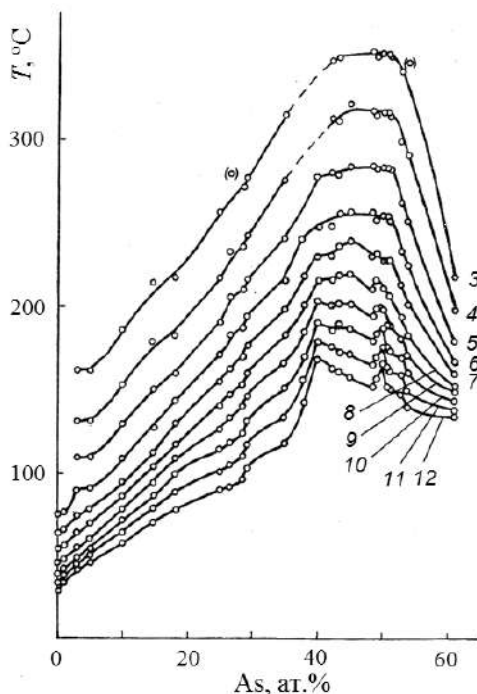


Рис. 18.7. Кривые температур, соответствующих равным значениям вязкости расплавов системы Se–As. Цифры у кривых –  $\lg(\eta, \text{Па}\cdot\text{с})$  [258]

Структурные единицы соединений построены аналогично таковым в соединениях мышьяка с серой. Расстояние As–Se равно 2.43 Å, что превышает расстояние As–S из-за большего радиуса селена. Механические свойства и плотность изменяются с составом в принципе так же, как в системе с серой.

В системе с *теллурием* образуется соединение  $\text{As}_2\text{Te}_3$ , которое, однако, образует стекло только при очень сильной закалке.

#### 18.2.4. Система Se–Ge

Диаграмма состояния (рис. 18.8) указывает на образование соединений  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeSe}$  и на существование эвтектики первого соединения с селеном при ~ 8 ат. % Ge. Температура плавления  $\text{GeSe}_2$  740°C.

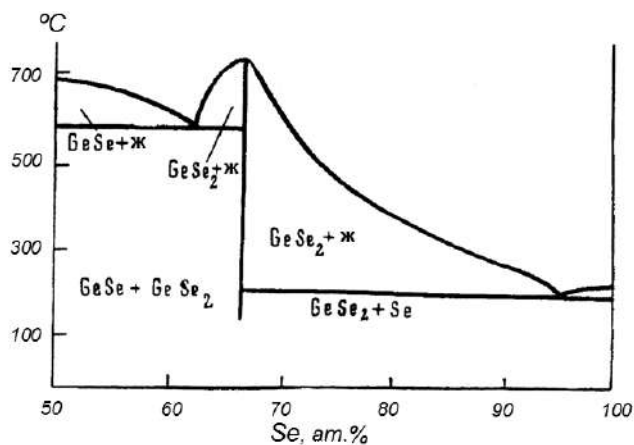


Рис. 18.8. Диаграмма состояния системы Se-Ge (по [255])

Стёкла образуются до максимального содержания германия около 25 ат. % [259]. В этой системе в структуре стёкол принимают участие как цепочки и кольца, образованные селеном, так и тетраэдрические структурные единицы  $\text{GeSe}_{4/2}$ , происходящие от соединения  $\text{GeSe}_2$ , аналогичные таковым в  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{BeF}_2$ . Поскольку здесь происходит связывание цепей и колец в трехмерный каркас, температуры стеклования и вязкость существенно увеличиваются с ростом содержания германия (рис. 18.9). При этом стёкла становятся «длиннее». Прочность связи Ge-Se около 226 кДж/моль.

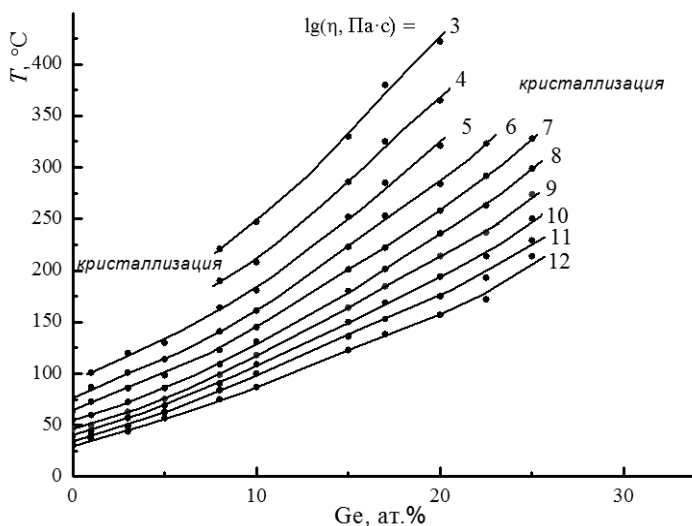


Рис. 18.9. Изокомы системы Se-Ge [260]

Для системы германия с серой диаграмма состояния аналогична, но там стеклообразование происходит при очень резкой закалке. Структура кристал-

лического  $\text{GeS}_2$  не аналогична структуре кремнезёма<sup>100</sup>, но в стеклах существуют только тетраэдры  $\text{GeS}_{4/2}$ .

В двойных системах халькогенов с *кремнием* стеклообразования в обычных условиях эксперимента не наблюдается. Велики области стеклообразования в системах с *фосфором*, однако здесь они не рассматриваются.

### 18.3. Основные структурные особенности соединений $\text{As}_2\text{X}_3$ и их соотношение с пропусканием

Как уже упоминалось, структурные единицы в халькогенидных системах в определенном смысле напоминают таковые в оксидных системах.

Халькогены имеют цепочечную или молекулярную структуру, в которой каждый атом связан с соседними *двумя мостиковыми связями*. Среди класса оксидных систем им аналогичны метасиликаты, метабораты и метафосфаты, в которых при всей сложности сочетания структурных единиц каждая единица соединена с соседней, однако только через *два мостиковых атома*.

Халькогениды *мышьяка* по структуре аналогичны борному ангидриду в том смысле, что каждая структурная единица в халькогенидах и в борном ангидриде связана с соседними через *три мостиковые связи*. Среди силикатов им аналогичны дисиликаты, в которых кремнекислородные тетраэдры соединены с соседними через *три мостиковые связи* каждый.

Халькогениды германия ( $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeS}_2$ ), как упоминалось, являются аналогами  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{BeF}_2$  в том смысле, что каждая структурная единица соединена с соседними посредством *четырёх мостиковых связей*<sup>101</sup>.

Изменение структуры каркаса в оксидных системах мы наблюдали только при введении оксида-модификатора, который часть мостиковых связей превращал в немостиковые.

В халькогенидных системах изменение каркаса происходит при изменении соотношения компонентов по другой причине – здесь образуются сами структурные единицы с разным числом мостиковых связей, и пока мы не видели примеров, когда часть мостиковых атомов при изменении состава становилась немостиковыми (такие примеры появятся в дальнейшем). Именно это обстоятельство делает халькогенидные системы исключительно интересными для изучения связи структуры стекол и их свойств, которая определяется в первую очередь числом мостиковых связей в структурной единице.

#### 18.3.1. Изменение ближнего порядка в халькогенидах $\text{As}_2\text{X}_3$

Изменения структуры ближнего порядка в халькогенидах в кристаллическом и стеклообразном состояниях были установлены на основании тщательных исследований дифракции рентгеновских лучей. Основной вклад в решение

---

<sup>100</sup> Она соответствует слоистой структуре  $\text{CdI}_2$ .

<sup>101</sup> Указанная схожесть наблюдается не для всех кристаллических модификаций халькогенидов германия.

этого вопроса в первые годы представили работы А.А.Вайполина, выполненные в 1960-х гг. в ФТИ АН СССР<sup>102</sup>.

Основные сведения приведены в таблице 18.1, изучение которой приводит к следующим выводам и позволяет предложить интерпретацию этих изменений. Длины связей при переходе «стекло – кристалл» практически не меняются. При таком переходе существенно меняется плотность из-за того, что в стекле и в кристалле немного отличающиеся координационные числа атомов. Эта разница наибольшая в  $\text{As}_2\text{Te}_3$ .

**Таблица 18.1.** Структура халькогенидов мышьяка  $\text{As}_2\text{X}_3$  в кристаллическом и стеклообразном состояниях

Соединение	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Валентные углы, градусы (кристаллы)		Координационные числа		$T_g$ , °C
	стекло	кристалл	у As	у S, Se, Te	у As	у S, Se, Te	
$\text{As}_2\text{S}_3$	3.17	3.4	104.6±3	110±14	3 (2.94 в стекле)	2	175
$\text{As}_2\text{Se}_3$	4.6	4.8 (5.21) разные модификации	98±5	88±2.4	3.1 (3.1 в стекле)	2	170
$\text{As}_2\text{Te}_3$	5.35	6.24	92.5±4.5	90±4	4.5 (3.9 в стекле)	3.0 (2.6 в стекле)	140

Очевидно, что атом As осуществляет с атомами халькогена в основном  $sp^2$ -гибридные связи с примесью р-состояний, а атомы Se и Te – практически чистые р-связи (угол связи ~ 90°). Однако  $sp^2$ -связи атома мышьяка приобретают с утяжелением атома халькогена (при переходе к теллуру) всё более р-характер. Это – уже упоминавшееся явление металлизации связей, из-за которого уменьшается и способность расплавов к образованию стёкол. В развитии этих представлений большую роль сыграли работы немецкого кристаллохимика Г.Кребса [213].

При изменении характера связей принципиально меняются свойства стёкол, в первую очередь – оптические.

### 18.3.2. Изменение границы пропускания в соединениях $\text{As}_2\text{X}_3$

Ширины оптической запрещенной зоны в этих соединениях представлены в таблице 18.2.

<sup>102</sup> Библиографию и сводку результатов можно найти в обзоре: Хворостенко, А. С. Халькогениды мышьяка / Сер. Физические и химические свойства твердого тела. – М.: Изд. ВИНТИ, 1971.

**Таблица 18.2.** Изменение ширины оптической запрещенной зоны в халькогенидах мышьяка

Соединение	Ширина запрещенной зоны, эВ при 300 К	
	<i>кристалл</i>	<i>стекло</i>
$\text{As}_2\text{S}_3$	2.56	2.00
$\text{As}_2\text{Se}_3$	1.7	1.5
$\text{As}_2\text{Te}_3$	0.48	0.62

Очевидно, что металлизация связей, выражающаяся в увеличении вклада р-состояний, приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Если в сульфиде её величина обеспечивает прозрачность в красной области (в тонких слоях стекло на просвет имеет темно-вишневый цвет), то селенид совершенно непрозрачен для восприятия глазом.

#### 18.4. Тройные системы. Области стеклообразования, общая характеристика свойств. Практическое использование

Из всех трёхкомпонентных систем наибольшее значение имеет система As–Ge–Se. В ней в области стеклообразования образуется тройное соединение  $\text{AsGeSe}$  (плавится конгруэнтно при  $635^\circ\text{C}$ ), структура стёкол определена также селеном и единицами  $\text{GeSe}_{4/2}$ ,  $\text{AsSe}_{3/2}$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_{4/2}$ , которые образуются в бинарных системах и соответствуют соединениям. Поля кристаллизации представлены на рисунке 18.10.

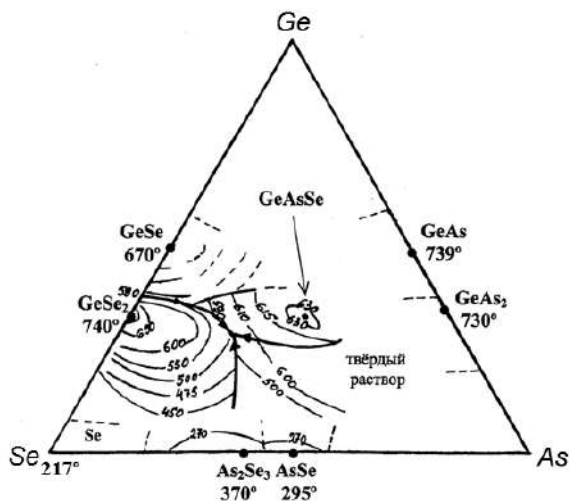


Рис. 18.10. Поля кристаллизации и поверхность ликвидуса в системе As–Ge–Se.  
Цифры у линий – изотермы,  $^\circ\text{C}$  (по [255])

В этой системе, как видно из рисунка, существуют тройные эвтектики, для составов которых склонность к кристаллизации расплавов минимальна. Это

обстоятельство использовалось при разработке практических составов с пониженной кристаллизационной способностью.

На рисунке 18.11 показана область стеклообразования, которая очень велика даже для значительных навесок и при медленном охлаждении расплава [261]; там же приведены изокомы (вязкость  $10^{12}$  Па·с).

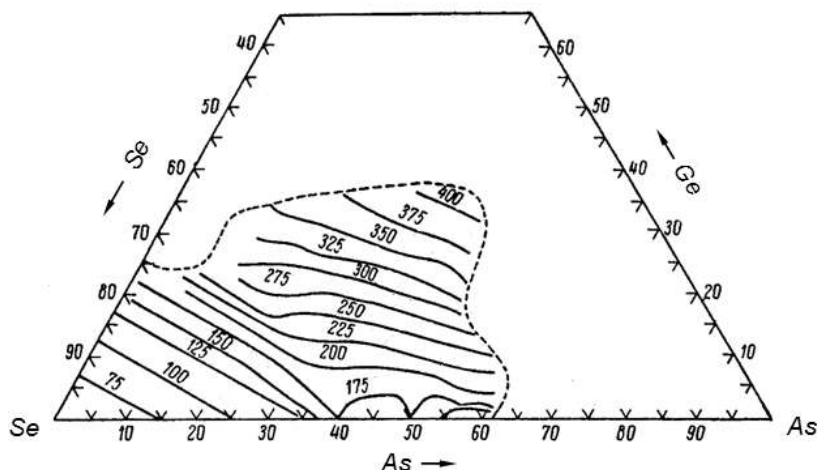


Рис. 18.11. Изокомы стёкол системы As–Ge–Se; цифры – температуры в °C, при вязкости  $10^{12}$  Па·с (состав в ат. %) [262]

Температуры стеклования увеличиваются с ростом содержания Ge, но при недостатке селена для разделения всех атомов германия и мышьяка как минимум одной мостиковой связью (после линии  $\text{GeSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$ ) закон этого роста меняется, направление линий определено сравнительно тугоплавким соединением  $\text{AsGeSe}$ . Температуры стеклования при этом достигают значений  $\sim 400^\circ\text{C}$ . Такие значения можно встретить у содержащих свинец силикатных и боратных стёкол типа флинтгов.

Предполагалось, что в стёклах, содержащих малое количество селена для разделения всех атомов германия и мышьяка мостиковыми связями (что соответствует составу соединения  $\text{AsGeSe}$ ), возможно появление связей As–Ge, что и приводит к увеличению тугоплавкости стекол [263].

При частичном замещении германия на олово и (или) свинец размеры областей стеклообразования уменьшаются, их границы стягиваются к селену (металлизация связей). Здесь образуются структурные группы моноселенидов ( $\text{PbSe}$ ,  $\text{SnSe}$ ), для которых стеклообразование нехарактерно из-за преимущественно р-характера связей, эти фазы кристаллизуются в мелкодисперсном состоянии при термообработке [264].

При замещении мышьяка на сурьму или фосфор, а селена на серу наблюдаются значительные области образования стёкол, наибольшие в случае фосфора (например, система  $\text{Ge–P–S}$ ). Число халькогенидных стеклообразующих систем чрезвычайно велико. Известны стёкла, в которых часть атомов халькогенов заменена кислородом (оксихалькогенидные). В последние годы появля-

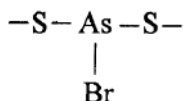


ются работы, где показана возможность образования стёкол, в которых одновременно присутствуют и халькогениды и галоидные соли.

Следует заметить, что такие элементы, как *щелочные металлы, таллий, серебро* и т.п., тоже можно вводить в состав халькогенидных стекол. Однако, поскольку они образуют сульфиды, аналогичные оксидам, например  $Tl_2S$ ,  $Na_2S$  и т.п., их роль в структуре такая же, как роль щелочных металлов в силикатных системах. В халькогенидных системах образуются немостиковые атомы  $-S^-$ , около которых находятся катионы. Например, в системах с натрием образуются структурные единицы  $AsS_{2/2}S^-Na^+$ . Электропроводность в таких системах, как правило, ионная.

### 18.5. Системы с галогенами, практическое использование таких стекол

Галогены Cl, Br и J входят в состав стекол в значительных количествах (системы As-S-Cl, As-S-Br, As-S-J, аналогичные системы с германием и др.). Пример такой области дан на рис. 18.12. По мере роста атомной массы галогена области стеклообразования расширяются. В структурных единицах галоген присоединяется непосредственно к мышьяку, остальные связи мышьяка с серой остаются мостиковыми. На указанной схеме из трёх мостиковых связей, которые были в трисульфиде  $As_2S_3$ , остались всего две, структура стала цепочечной:



Поэтому температура стеклования в таких системах всегда низка, ведь связи между цепочками обеспечиваются слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Например, для стекла, содержащего (ат. %) 19As, 34S, 47Br,  $T_g$  ниже  $-60^\circ C$ .

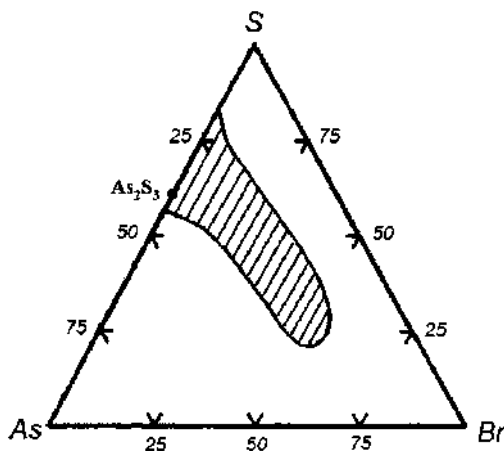


Рис. 18.12. Область стеклообразования в системе As-S-Br, составы в ат. % (по [255])

Эта группа материалов используется в качестве *оптических клеев*, прозрачных в ИК-области, для склейки оптических деталей, изготовленных из халькогенидных стёкол.

## 18.6. Общая характеристика физико-химических свойств халькогенидных стёкол

Мы видели, что в халькогенидных стёклах чаще всего отсутствуют такие компоненты, которые, подобно оксидам щелочных металлов, способны разрывать пространственный каркас химических связей. В простейших системах типа As–Se, Ge–Se, As–Ge–Se и других при введении в селен мышьяка и/или германия растёт пространственная связанность сетки, которую характеризует *среднее число мостиковых связей, приходящихся на атом* состава. Оказывается, что зависимость температуры стеклования, твердости, коэффициента термического расширения и некоторых других свойств от среднего числа связей, приходящихся на один атом состава, *линейна* до тех пор, пока все атомы разделены (в расчетах) как минимум одной мостиковой связью. Если атомов халькогена недостаточно для образования мостиков, концентрационная зависимость резко изменяется.

Впервые эта зависимость была установлена в ГОИ им. С.И.Вавилова Л.Г.Айю и В.Ф.Кокориной для стёкол бинарных систем в 1961 г. [259]. Много позже эта же закономерность была повторно открыта за рубежом [265]. В системе As–Ge–Se линейность изменения свойств соответствует области с большим содержанием селена, вплоть до разреза  $\text{GeSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$ . На рис. 18.13 показана такая зависимость для *термических* свойств –  $T_g^{103}$  – и коэффициента линейного термического расширения  $\alpha$  от параметра  $K_{\text{ср.}}$ , который равен среднему числу связей, приходящихся на каждый атом состава (трёх- и четырёхкомпонентные системы).  $K_{\text{ср.}}$  рассчитывается как

$$K_{\text{ср.}} = \sum (K_i \cdot A_i) / 200,$$

где  $K_i$  – число ковалентных связей  $i$ -го элемента (или его валентность), этот элемент содержится в составе в количестве  $A_i$  атомных %. Деление на 200 необходимо для того, чтобы каждую связь взаимно соединённых атомов не учитывать дважды.

Таким образом, для селена  $K_{\text{ср.}} = 1$ , а для соединения  $\text{As}_2\text{S}_3$   $K_{\text{ср.}} = 1.2$ . Этому значению  $K_{\text{ср.}}$  соответствуют составы, в которых число атомов халькогенов минимально для создания мостиковых связей. При меньшем числе атомов халькогенов возникают связи As–As, As–Ge и подобные им, что приводит к изменению концентрационной зависимости свойств.

Поскольку прочность связей разная, более общая корреляция получается, когда мы учтём в расчетах и прочность каждой связи. На рис. 18.14 показаны зависимости, аналогичные тем, которые даны на предыдущем рисунке, но в качестве дополнительного множителя введена прочность каждой связи  $E_i$ :

$$E_{\text{ср.}} = \sum (K_i \cdot E_i \cdot A_i) / 200.$$

<sup>103</sup>  $T_g$  определяли по дилатометрической кривой в режиме нагревания со скоростью  $\sim 3$  К/мин.

Рисунки 18.3 и 18.4 передают очень большой объем исследований по всем халькогенидным стеклам, используемым в качестве материалов для ИК-области спектра.

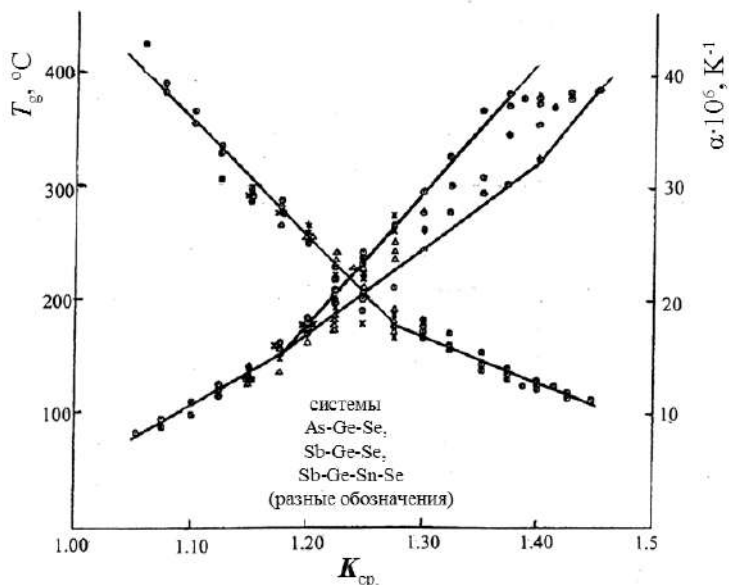


Рис. 18.13. Зависимость  $T_g$  и коэффициента линейного термического расширения  $\alpha$  от параметра  $K_{cp}$  на основании изучения трёхкомпонентных систем (по [263])

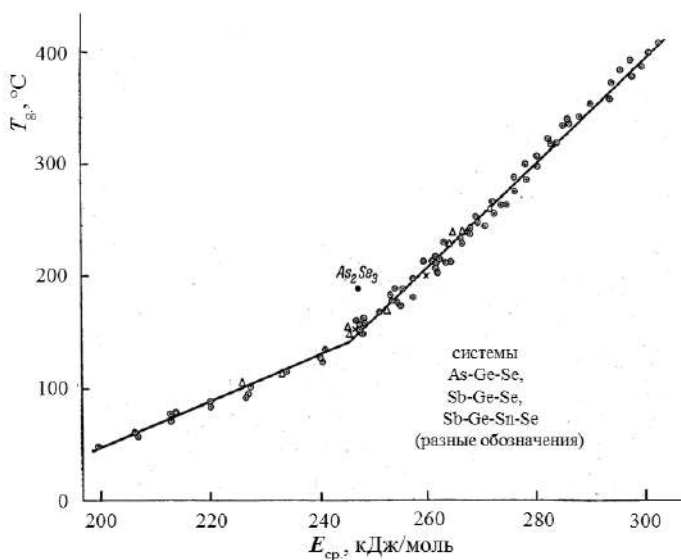


Рис. 18.14. Зависимость  $T_g$  от средней энергии связи атома  $E_{cp}$  в сетке стекла на основании излучения трёхкомпонентных систем (по [263])

Температура стеклования, определяемая по вязкости как соответствующая  $10^{12}$  Па·с, в соответствии с теорией обратно пропорциональна объему мостиковых атомов и прямо пропорциональна модулю сдвига ( $F$ ) (см. главу 4, рис. 4.10). Поскольку объем атомов халькогена примерно вдвое больше объема кислорода, халькогенидные стёкла с одним и тем же модулем упругости, как правило, должны иметь температуру стеклования более высокую, чем оксидные стёкла, характеризующиеся таким же модулем.

Модуль сдвига халькогенидных стекол составляет величины 3–8 ГПа (примерно  $1/2$ – $1/3$  от модуля силикатных стёкол), а коэффициент Пуассона – около 0.3–0.4. Вследствие небольших значений упругих постоянных деформации связей эти стёкла по *механическим* свойствам существенно уступают силикатным и многим другим оксидным стёклам. Их микротвердость порядка  $150 \text{ кг/мм}^2$ . Они легко царапаются, их механическая полировка требует специальной методики.

По *химическим свойствам* эти стёкла не похожи на рассматривавшиеся до сих пор. Эти стёкла устойчивы к действию HF, разбавленных кислот и воды. Однако они сравнительно легко разрушаются растворами щелочей и аммиака. Особенно интересна способность их растворения в аминах – органических веществах, содержащих группу  $\text{NH}_2$ .

Под действием актиничного светового излучения в приповерхностном слое халькогенидных стёкол происходят структурные изменения (об этом будет сказано ниже). Участки, подвергшиеся облучению, приобретают иную структуру, чем затененные. Растворимость в аминах оказывается разной. Таким образом, после травления получают рельефную запись информации и возможность создания, например, дифракционной решетки, что можно использовать для различных целей.

### **18.7. Место халькогенидных стекол в группе стёкол, прозрачных в ИК-области**

Силикатные, боратные и фосфатные стёкла в своем большинстве прозрачны до  $\sim 3$  мкм. Прозрачность в этой области ограничена существованием «водяных» полос поглощения (низкочастотные колебания, обусловленные наличием молекулярной воды и воды, связанной в структуре химически). В этой же области могут находиться полосы колебательных частот самого каркаса стекла и их обертона.

Кварцевое стекло ( $\text{SiO}_2$ ) может быть получено прозрачным до  $\sim 4$  мкм, кальциево-алюминатные и кальциево-галлатные стекла до  $\sim 4$ – $5$  мкм,  $\text{GeO}_2$  – до 6 мкм. Фторидные стёкла могут быть прозрачными до 7 мкм.

В инфракрасной области могут работать кристаллические германий и кремний, но технология их выращивания для оптики трудна.

Детали из халькогенидных стёкол оптического качества могут быть получены в любых практически важных габаритах, они обладают высокой оптической однородностью. Их прозрачность распространяется до 16–20 мкм. Положение коротковолновой границы определено тем, что энергия перехода элек-

трона в квазисвободное состояние (ширина запрещенной зоны), от которой зависит сплошной спектр коротковолнового поглощения, не менее  $\sim 2$  эВ. Это предопределено природой химических связей. В кремнезёме и силикатных стёклах эта энергия порядка десятка эВ и соответствует длинам волн вакуумного ультрафиолета,  $\sim 200\text{--}10$  нм.

В халькогенидных стёклах коротковолновая граница соответствует видимой красной области (в содержащих фосфор стёклах – даже оранжевой или желтой). Поэтому в своём большинстве халькогенидные стёкла непрозрачны для видимого света. Зато колебательные частоты каркаса соответствуют длинам волн более 20 мкм, поскольку упругие постоянные связей невелики, а массы атомов большие<sup>104</sup>.

## 18.8. Спектры пропускания стёкол и идентификация полос поглощения. Способы очистки материалов

На рисунке 18.15 показано пропускание классических халькогенидных стёкол, относящихся к системам As–Se, Ge–Se, As–Ge–Se в области от  $\sim 0.5$  до  $\sim 20$  мкм. Однако пропускание существенно зависит от чистоты веществ, использованных при синтезе.

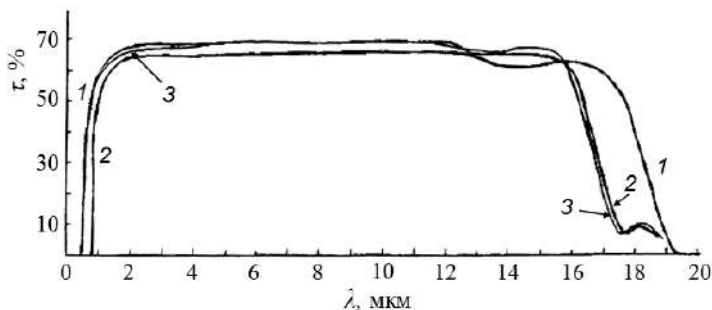


Рис. 18.15. Пропускание ( $\tau$ ) халькогенидных стёкол; потери на отражение не исключены.  
1 – As–Se; 2 – Ge–Se; 3 – As–Ge–Se (по [266, 267])

На рис. 18.16 показано пропускание стеклообразного селена, приготовленного из неочищенного и очищенного сырья, а также стёкол сложного состава, сваренных из неочищенного и очищенного селена. Очевидно, что в результате очистки устраняются примеси, вносящие своё, «примесное», поглощение.

Идентификация полос поглощения в халькогенидных стёклах была выполнена В.Ф.Кокориной на основании всестороннего анализа собственных и литературных данных [266]; она приведена в таблице 18.3. Это лишь основные сведения, реальное число полос существенно больше.

<sup>104</sup> Соотношение между частотой колебаний, упругой постоянной связи  $K$  и массой атомов  $M$  приближенно имеет вид  $\nu \sim (K/M)^{1/2}$ . Более подробно см.: Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела. – М. : Наука, 1978.

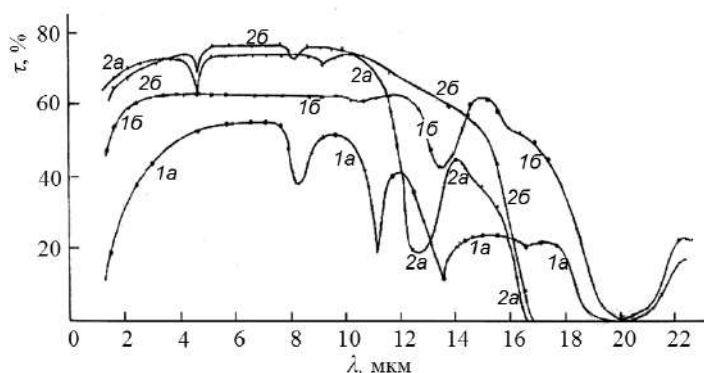


Рис. 18.16. Спектры пропускания селена неочищенного (1а), очищенного перегонкой в лаборатории (1б) и стёкол, в которые был введен селен этих видов (2а и 2б) (по [266])

**Таблица 18.3.** Примесные и присущие самому веществу полосы поглощения в халькогенидных стёклах (по [266])

Положение (мкм)	Происхождение	Интенсивность
Полосы примесного поглощения		
2.9 } 6.3 }	ОН <sup>-</sup>	Слабая
4.5–4.9	H–Se	Слабая
7.9–8.0	Ge–O	Слабая
9.5–9.6	As–O	Слабая
12.5–13.0	Ge–O и As–O	Сильная
14.8–15.0	Sn–O	Сильная
20.0–21.0	As–O	Сильная
Полосы собственного поглощения матрицы		
13.5–13.6	Se–Se (в цепочках)	Слабая
14.2–14.5	As–Se	Слабая
17.8–18.0	Ge–Se	Сильная
20.0–21.0	Se–Se (в цепочках) и As–Se	Сильная

Очистка сырьевых материалов достигается вакуумной перегонкой (ректификацией) селена, серы и  $As_2S_3$ , поскольку температуры кипения веществ невелики (менее  $800^{\circ}C$ ). В перегонное устройство помещаются вещества, которые, взаимодействуя преимущественно с кислородом, поглощают его (углерод, Al, Mg и другие металлы). В используемом для синтеза  $As_2S_3$  уровень примесей не превышает  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  масс. %. (среди них кислорода до  $6 \cdot 10^{-6}$ , углерода – до  $2 \cdot 10^{-6}$ , «битумные остатки» – менее  $10^{-5}$  %).

### 18.9. Оптические постоянные халькогенидных стекол (диаграмма Аббе), типичные марки оптических стекол

Показатель преломления существенно зависит от основного состава стекла и от длины волны (выборочные данные для показателя преломления приведены в табл. 18.4).

**Таблица 18.4.** Примеры изменения показателя преломления двух- и трёхкомпонентных стёкол при разных длинах волн (по [268])

Состав, ат. %			Показатель при длине волны, $\lambda$ , мкм				
As	Ge	Se	1	2.2	4.6	8.6	11
-	20	80	2.4932	2.4266	2.4138	2.4058	2.4002
20	-	80	2.6823	2.5906	2.5745	2.5683	2.5657
20	20	60	2.5983	2.5251	2.5109	2.5010	2.4941

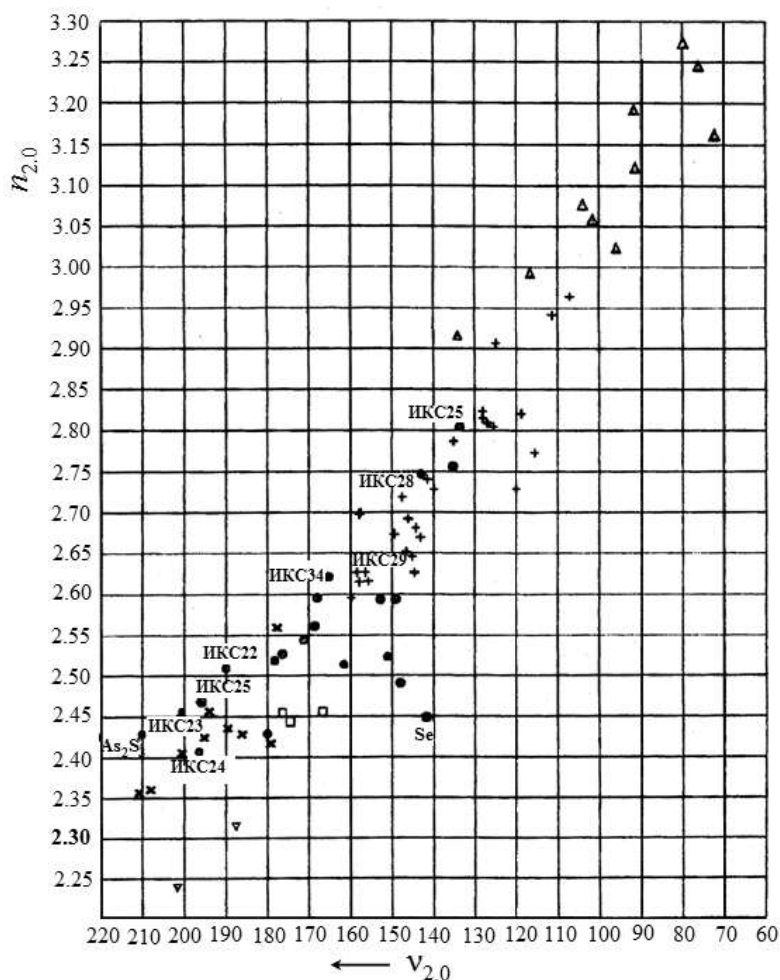


Рис. 18.17. Диаграмма Аббе для халькогенидных стекол,  $\lambda = 2$  мкм (по [268])

Для области спектра 9–11 мкм используется  $\text{As}_2\text{S}_3$  (возможны добавки Se, Ge, показатель преломления около 2.4); для близкой к ней области спектра, но для достижения большего показателя используются в качестве исходных составы  $\text{As}_{20}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{50}$ ,  $\text{As}_{30}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{40}$  с введением серы через аурипигмент; для области 14–18 мкм используются составы, близкие к  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , но содержащие Pb, Sn, Sb, Te и др. Чем более «тяжелым» является компонент стекла, тем больше он увеличивает показатель преломления.

Для каждой области спектра справедлива диаграмма, подобная диаграмме Аббе. Пример такой диаграммы для  $\lambda = 2$  мкм приведен на рисунке 18.17. Здесь  $v_{2.0}$  определено как  $v_{2.0} = (n_2 - 1)/(n_{1.8} - n_{2.2})$ . Для  $\lambda = 10$  мкм расчёт  $v_{10}$  производится по соотношению  $(n_{10} - 1)/(n_8 - n_{12})$ .

Как и для оксидных стёкол, здесь существует своя диаграмма Аббе (рис. 18.17) и кронфлинтные пары. К кронам можно отнести стекло типа ИКС23 (близкого по составу к  $\text{As}_2\text{S}_3$ , но с добавками Se). К флинтам относится стекло ИКС32. В следующих таблицах (18.5 и 18.6) приведены некоторые оптические постоянные этих стекол.

**Таблица 18.5.** Показатель преломления халькогенидного стекла типа крон

ИКС23 (крон). Значение показателя для длины волны (мкм)							$v_2$	$v_4$	Область применения (мкм)
1.8	2	2.2	3	4	5	8	201	183	0.7–9
2.4303	2.4201	2.4232	2.4163	2.4124	2.4086	2.3965			

**Таблица 18.6.** Показатель преломления халькогенидного стекла типа «флинт»

ИКС32 (флинт). Значение показателя для длины волны (мкм)									$v_2$	$v_4$	$v_{10}$	Область применения (мкм)
1.8	2	2.2	3	4	5	8	10	12	107	137	113	1.5–15
3.0477	3.0351	3.0257	3.0072	2.9999	2.9926	2.981	2.9737	2.9635				

Всего отечественный каталог халькогенидных стёкол для инфракрасной оптики содержит 27 марок. Они включают также марки оптических клеев и марки светофильтров для ИК-области.

Оптические клеи при толщине клеящего слоя около 20 мкм прозрачны в области от 0.6 до 25 мкм. Температура склеивания оптических деталей от 160 до 280°C (она зависит от состава и температуры размягчения клея, меняющейся от 62 до 125°C). Показатель преломления близок к таковому у склеиваемых деталей и может быть согласован для рабочего диапазона длин волн объектива.

Светофильтры для ИК-области разработаны на основе составов, содержащих свинец и олово (см. п. 18.4). Халькогениды свинца и олова ( $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{SnSe}$  и т.д.) выделяются при термообработке в виде мельчайших кристалликов [264], поглощение образца зависит от их размеров. Оказывается, что изменяя



продолжительность термообработки при постоянной температуре в области температур отжига, можно существенно смещать положение границы пропускания в ИК-области (сдвиг кривых вправо на рис. 18.18 пропорционален продолжительности термообработки).

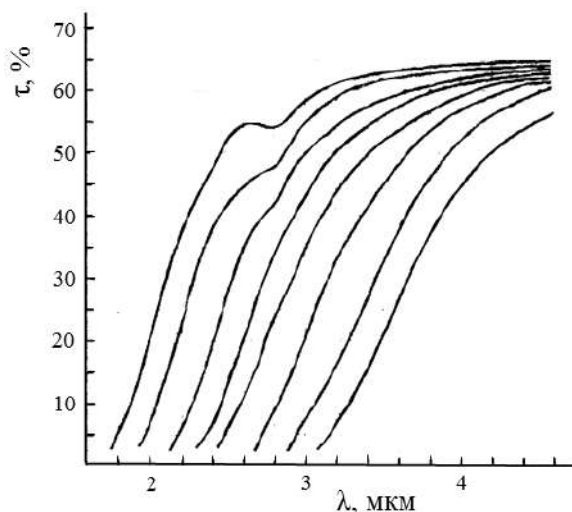


Рис. 18.18. Смещение края пропускания набора промышленных светофильтров, получаемых на основе стекла ИКС27, в результате термической обработки (по [266])

Для всех марок определены термооптические постоянные, они приведены в каталогах. Эти постоянные велики, что указывает на необходимость соблюдения температурных режимов при эксплуатации оптики.

### 18.10. Основы технологии промышленного изготовления халькогенидных стёкол

И в лабораторных и в промышленных условиях эти стёкла изготавливают сплавлением компонентов (элементов с добавками аурипигмента) в вакуумированных (откачанных до давления  $\sim 10^{-3}$  мм Hg и запаянных) ампулах из кварцевого стекла [261]. В промышленных масштабах получают заготовки весом около 4 кг, это обеспечивает изготовление оптических деталей высокого качества.

Поскольку при взаимодействии компонентов (химических элементов) друг с другом выделяется большое количество тепла (это несущественно в случае технологии оксидных расплавов), нагревание производят постепенно, перемежая процесс повышения температуры перемешиванием. Этот процесс осуществляется покачиванием трубчатой печи, в жаровом пространстве которой находятся кварцевые ампулы с расплавом. При максимальной температуре варки вязкость расплава мала и достигается получение однородного стекла без свилей.

Из-за того, что не происходит улетучивания компонентов (объем закрыт), заданный состав всегда соответствует синтетическому. Кристаллизационная

способность халькогенидных стекол варьируется, как и для всех типов стекол, в соответствии с диаграммой состояния системы. Эвтектические составы обла- дают и здесь минимальной кристаллизационной способностью. Многие про- мышленные составы выбраны оптимальными именно по этому принципу. На- личие кристаллических включений и качество стекол по свильности и пузырно- сти контролируются просмотром в ИК-микроскопе.

Для этих стекол, так же как и для оксидных, существуют разные режимы отжига, которые обеспечивают получение заданных величин показателя пре- ломления.

На рисунке 18.19 приведен типичный температурно-временной режим синтеза промышленного халькогенидного стекла. Штриховка соответствует процессам перемешивания. Участки 1–3 соответствуют стадиям первичной ре- акции между компонентами двум периодам стадии гомогенизации и стадии удаления пузырей перед окончательным охлаждением ампулы (направление указано стрелкой). Естественно, при небольшом количестве стекломассы про- должительности стадий (но не их температура!) сокращаются.

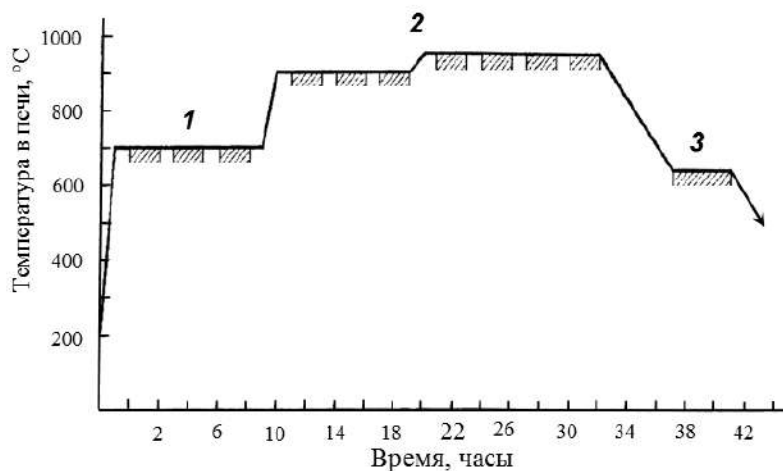


Рис. 18.19. Типичный температурно-временной режим варки стекла (по [261]).  
Штриховкой показаны периоды перемешивания

### 18.11. Области применения как оптических материалов

Помимо классических деталей оптики для инфракрасной области (линзы, призмы), халькогенидные стёкла применяются и как светофильтры с регули- руемым положением границы пропускания, и как материалы для волоконной оптики. В качестве светофильтров могут использоваться как массивные детали, так и пленки, поскольку эти стёкла легко испаряются и конденсируются на ох- лаждаемых подложках в виде тонких пленок. Для волоконно-оптических при- менений используют дешевые материалы (близкие по составу к аурипигменту), позволяющие производить процессы вытяжки световодов. Известны примене-

ния этих материалов в акустооптических устройствах. Полезен обзор современных направлений применения халькогенидных стекол [269].

Халькогенидные стёкла используют для получения рельефных поверхностей травлением их поверхности растворами аминов. Как уже упоминалось, избирательное травление связано с фотоструктурными превращениями. Особое значение этим стёклам придают их полупроводниковые свойства.

### 18.12. Фотоструктурные превращения и их проявление на свойствах

Фотоструктурные превращения проявляются на многих свойствах, и прежде всего на оптических как явление потемнения образца в сильном световом потоке и в появлении оптической анизотропии под действием поляризованного излучения. Эти изменения могут быть сохранены после выключения света, но стираются после нагрева до температуры, близкой к  $T_g$ . Охлажденные в темноте стекла просветляются, и граница пропускания может оказаться даже сдвинутой в сторону коротких длин волн относительно её первоначального положения для отожженного стекла (рис. 18.20).

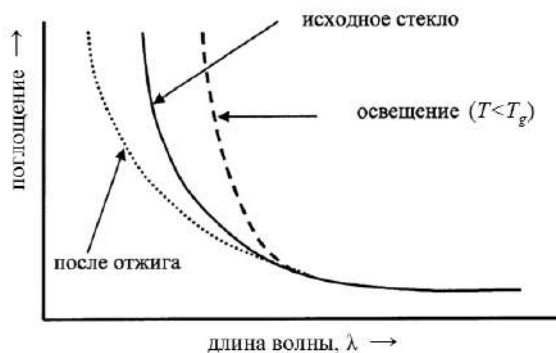


Рис. 18.20. Принципиальный характер изменения границы коротковолнового поглощения халькогенидного стекла при освещении и последующем глубоком отжиге

Само потемнение в результате освещения было известно давно (см. [269]) и его объясняли фотохимическим разложением материала [270], при котором образуется мышьяк и халькоген, которые могут рекомбинировать в исходное состояние при отжиге. В исходном стекле даже после отжига могут быть примеси продуктов термической диссоциации. Поэтому пропускание тщательно отожженного стекла может оказаться даже выше, чем оно было вначале (о роли термически наведенных дефектов в пропускании кварцевого стекла уже говорилось ранее). Однако особенно важное свойство — оптическую анизотропию — впервые наблюдали позже, в 1980-х гг. Б. Т. Коломиец, В. М. Любин и др. (ФТИ РАН) [271], Танака [272] (Япония) и затем многие другие (см. обзор [272]). Современное объяснение этих явлений сводится к моделированию дефектов, возникающих локально под действием света на элементах структуры

(мостиковых связях и группах атомов и т.д.), которые могут быть ориентированы при действии поляризованного света. В модели зонной структуры эти состояния соответствуют состояниям, локализованным внутри запрещенной зоны; свет их создаёт, а отжиг уменьшает их плотность. Не вдаваясь в подробности этих моделей, покажем, насколько существенно эти дефекты влияют на вязкость.

Таганцевым и Немиловым в 1981–1989 гг. был обнаружен и изучен эффект снижения вязкости в результате освещения при температурах выше температуры стеклования [273]. Фотоэффект стационарен и существует пока действует свет. В зависимости от длины волны света и его интенсивности уменьшение вязкости может достигать нескольких порядков величины (рис. 18.21).

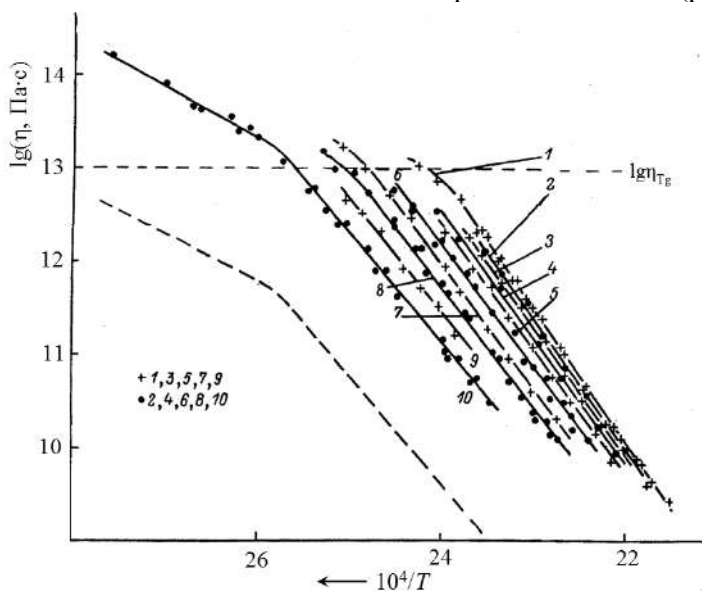


Рис. 18.21. Зависимости темновой вязкости  $\lg\eta_{I=0}$  (кривая 1) и вязкости при освещении  $\lg\eta_I$  (кривые 2–10) от  $10^4/T$  для стекла AsSe. Относительные интенсивности увеличиваются от 0.065 (2) до 1.00 (10); штриховая кривая – экспериментальная зависимость для  $I = 1,00$ , без учёта температурного вклада; источник света – ксеноновая лампа (1200–300 нм), [273]

Зависимость от интенсивности подчиняется закону

$$\eta_{I=0}/\eta_I = \exp(\alpha \cdot I).$$

Здесь  $\eta_{I=0}$  и  $\eta_I$  – вязкости в темноте и при световом потоке  $I$ , а  $\alpha$  – коэффициент, определяющий эффективность взаимодействия света с веществом. Коэффициент  $\alpha$  зависит от температуры и длины волны. Для области прозрачности (глубокая ИК-область) эффект отсутствует, для области полного поглощения эффект также отсутствует. Он максимален, когда энергия кванта света соизмерима с шириной запрещенной зоны. Существенно, что в экспериментах был исключен эффект снижения вязкости из-за термического нагрева, вызванного превращением света в тепло.

Теория этого явления [274] полагает, что свет производит как ослабление связей из-за возникновения дефектов, так и локальное разрыхление структуры (конфигурационные структурные изменения вокруг дефектов). Эти возбужденные состояния быстро диффундируют внутрь образца. Они вызывают снижение вязкости в объеме, поскольку снижается потенциальный барьер переключения связей. Высокая скорость диффузии таких дефектов была позднее подтверждена независимыми экспериментами. Работы по обнаружению и изучению фото-вязкостного эффекта, выполненные впервые в ГОИ им. С.И.Вавилова, получили подтверждение и признание (см. [275] и др.).

### 18.13. Халькогенидные стекла в электронике (краткие сведения)

Халькогенидные стекла как таковые были известны уже с первой половины XIX в., так же как была известна прозрачность селена в инфракрасной области спектра. Фрериксом в США в 1950 г. была показана прозрачность стеклообразного аурипигмента в ИК-области, однако до середины 1950-х гг. исследования в области оптических свойств халькогенидных стекол интенсивно не развивались. Начиная с 1956 г. [276] были опубликованы первые работы Н. А. Горюновой и Б. Т. Коломийца и др. (ФТИ им. А. Ф. Иоффе), в которых были охарактеризованы области стеклообразования, описана специфика электропроводности и пропускания. Было показано, что в их состав, кроме As, S и Se, могут входить многие элементы: Te, Tl, Ge, Sn, Pb, Ga, Sb, Bi и др. Практически одновременно, с конца 1950-х гг., в СССР развернулись работы по изучению оптических свойств этой же группы стекол, по созданию их промышленной технологии (ГОИ им. С. И. Вавилова – В. Ф. Кокорина, Л. Г. Айо и др.)<sup>105</sup>. Это направление мы только что рассмотрели.

В последующие годы в науке наблюдался бум исследований халькогенидных стекол, этой тематикой занимались десятки (если не сотни) лабораторий во всех развитых странах. В первую очередь это было связано с наличием у этих стекол *полупроводниковых свойств*. Возможность широкой вариации ширины запрещенной зоны, очень малая чувствительность электропроводности к примесям, наличие внутреннего фотоэффекта проводимости и многие другие явления стимулировали эти исследования как весьма перспективные. Практически ежегодно собирались международные конференции, но лидерство российских ученых в этих исследованиях всегда было бесспорным. Интерес к таким исследованиям существует до сих пор.

Как полупроводники эти стекла характеризуются преимущественно *дырочным* характером проводимости (прыжковый механизм или «хоппинг»). Дрейфовая подвижность дырок в  $As_2Se_3$  крайне низка (впрочем, как и в других стеклах такого типа)  $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . В отдельных составах она может достигать  $(2-5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Подвижность электронов составляет  $(0.8-1) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Энергия активации подвижности около 0.2 эВ. Как у всех полупроводников, зависимость проводимости от температуры экспоненциальная. Значение

---

<sup>105</sup> Первоначально руководителем этих работ в ГОИ был Р. Л. Мюллер.

предэкспоненты ( $\sigma_0$ ) примерно между  $10^{-2}$  и  $10^2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . При  $20^\circ\text{C}$  удельное сопротивление стёкол находится в пределах  $10^4\text{--}10^7 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  (для сравнения – у германия оно  $\sim 10^2$ ). Низкие подвижности носителей тока невыгодно отличают этот класс полупроводников от кристаллов. Однако проводимость халькогенидных стекол очень незначительно зависит от малых примесей, чего в кристаллах не бывает.

Как полупроводники эти объекты представляют очень большой интерес с точки зрения квантово-механического описания поведения электронов в неупорядоченных средах со значительной шириной запрещенной зоны. Эти и другие сопряженные вопросы далее не рассматриваются.

Важно отметить, что для науки об оптических материалах и для науки о стеклообразном состоянии материи халькогенидные стекла дали богатейший материал, который составляет основу современных знаний в этих областях.

## ГЛАВА 19. СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Стекла на основе органических молекулярных соединений пока не имеют первостепенного значения как оптические материалы, однако они широко распространены в окружающем нас мире. Температуры стеклования многих полимеров выше комнатной, поэтому их можно использовать в оптических устройствах. Полимеры, находящиеся выше температуры стеклования (например, полиэтилен при 20°C), стёклами не являются, но они широко распространены как материалы самого различного назначения. Здесь мы ограничимся только основными сведениями, необходимыми материаловедам «неорганического» профиля.

### 19.1. Общая характеристика классов органических низко- и высокомолекулярных стёкол

Из числа 9 тыс. распространенных *органических* соединений, по-видимому, не менее 400 могут затвердевать в виде стекла (анализ справочных данных). Вероятнее всего, общее число способных легко образовывать стёкла соединений порядка  $5 \cdot 10^4$  (при их общем числе порядка миллиона). Это относится к индивидуальным соединениям, речь не идет об их смесях (многокомпонентных системах). Это намного больше числа простых *неорганических* соединений, способных образовывать стёкла (порядка нескольких десятков).

Стеклообразованию органических соединений благоприятствует образование водородных связей (Н-связей). Среди веществ, являющихся изомерами, например среди октанолов, наиболее легко образуют стёкла те изомеры, в которых группы  $\text{CH}_3$  занимают боковые положения. Понижение симметрии молекулы, затрудняющее кристаллизацию, и наличие частично направленных межмолекулярных сил – наиболее понятные основные, но не полностью определяющие стеклообразование факторы. Бутилен с двойной связью ( $>\text{C}=\text{C}<$ ) образует устойчивое к кристаллизации стекло, а бутан стекла не образует. Легкость образования стекла в ряду тетраалкилов металлов IV группы (типа  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) возрастает при увеличении молекулярного веса. Такие случаи не единичны, но простого объяснения не находят.

Совершенно понятно, что увеличение размера молекул при их протяженной структуре должно благоприятствовать стеклообразованию, потому что для кристаллизации требуется их совершенно правильная взаимная ориентация. С этой точки зрения понятно, почему высокомолекулярные соединения (полимеры) практически все образуют стёкла.

Изучение природы стеклообразного состояния с начала XX в. происходило по двум линиям – по направлению изучения стеклования полимеров и их свойств, и по линии изучения оксидных (в первую очередь силикатных) стёкол. Области применения этих веществ весьма различны, контингент специалистов, участвующих в этих разработках, поэтому очень сильно отличался. В течение долгих лет эти специалисты говорили на разных языках. Только во второй половине XX в., когда была разработана кинетическая теория стеклования, впи-

тавшая основные идеи неравновесной термодинамики, когда стали очевидными наиболее общие проблемы теории стеклообразного состояния, различие между этими линиями исследований начало стираться. Сейчас грамотный физик-полимерщик без труда поймет специалиста по неорганическим стёклам, несмотря на некоторые принципиальные отличия в комплексе физико-химических свойств этих классов веществ (например, высокая эластичность полимеров нетипична для оксидных стёкол и пр.).

## 19.2. Общая характеристика свойств стёкол этих классов и связь свойств с молекулярной структурой

### 19.2.1. Низкомолекулярные вещества

К этой группе относятся спирты (одно- и многоатомные), тиолы (спирты, в которых в группе ОН кислород заменен на серу), углеводороды, углеводы, кислоты (аскорбиновая в том числе) и многие другие классы веществ. Ниже приведены лишь примеры, иллюстрирующие области значений температур стеклования и выполнение правила «2/3», связывающего значения  $T_g$  и  $T_{пл}$  (табл. 19.1).

**Таблица 19.1.** Выполнение правила «2/3» для стекол, образованных органическими молекулами

Вещество	$T_{пл}, K$	$T_g, K$	$T_g / T_{пл}$
метанол $CH_3OH$	175.25	103	0.59
этанол $C_2H_5OH$	159	90	0.57
пропанол $C_3H_7OH$	148.75	95	0.64
глицерин $C_3H_5(OH)_3$	291	183	0.63
глюкоза $C_6H_{12}O_6$	423	~300	0.71
бутен-1 $CH_3CH_2CH=CH_2$	87.8	57.2	0.65
о-терфенил	329.3	244	0.74
2-метил-1-пропантиол $CH_2SHCH(CH_3)_2$	~148	90	~0.61
среднее			0.64±0.05

Температуры стеклования могут быть рассчитаны с точностью нескольких К по соотношению аддитивности:

$$T_g = \sum n_i \times \Delta T_{gi},$$

где  $n_i$  – число групп в молекуле ( $CH_x$ , ОН и др.), а  $\Delta T_{gi}$  – парциальный вклад от каждого типа групп в значение  $T_g$  вещества [277]<sup>106</sup>. Значения  $\Delta T_{gi}$  приведены в таблице 19.2. В жидком состоянии молекулы взаимодействуют друг с другом за счёт ван-дер-ваальсового взаимодействия. Физический смысл такого соотношения для «аддитивного» расчета можно интерпретировать как необходимость преодоления барьеров *всеми* группами, образующими молекулу, что необходимо для воспроизведения после её перемещения состояния, тождественного исходному. Это позволяет молекуле сразу установить новые, но эквивалентные предыдущему состоянию связи с окружающими молекулами [277].

<sup>106</sup> Справедливы расчёты по аналогичному правилу и значений  $\Delta S_0(c - kp)$ .



**Таблица 19.2.** Парциальные вклады в значения  $T_g$  от различных групп, образующих молекулу [277]

Группа	$\Delta T_{gi}, K$
CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH	12.4±0.3
OH	63.1±1.1
COOH (кислотная)	116
SH	39.4±1.4

Интересно, что, рассматривая молекулу воды как осуществляющую две водородные связи с окружением (две связи групп OH с соседними молекулами, это соответствует структурным данным), мы получаем для воды  $T_g = 63 \cdot 2 = 126$  K, в то время как экспериментально найдено  $T_g = 135$  K.

По своим термодинамическим свойствам эти стекла ничем не отличаются от обычных стекол неорганической природы (см. главу 8).

Молекулярные стекла, у которых  $T_g$  всегда низки, используются в лабораторной практике для изучения кинетики зарождения и взаимодействия радикалов, образующихся в результате фотохимических или радиационно-стимулированных реакций. Изучение свойств этой группы стеклообразных веществ происходило весьма интенсивно в 1930-е гг. в США в связи с задачами нефтехимических производств (расчёт выхода продуктов крекинга нефти и пр.).

### 19.2.2. Стеклообразные кристаллы

К рассмотренным стёклам примыкает исключительно интересная группа кристаллических фаз, образующих те же соединения, которые способны образовывать и стекла при обычном охлаждении, то есть из метастабильной жидкости. Этот класс веществ известен с конца 20-х гг. XX в.<sup>107</sup> Согласно рентгеноструктурным данным, в этих фазах, которые ниже нормальной температуры плавления являются метастабильными кристаллическими фазами, существует правильное расположение *центров тяжести* молекул в узлах кристаллической решетки, но сами молекулы ориентированы друг относительно друга беспорядочным образом. Такими веществами являются этанол, циклогексанол и многие другие. Переохлажденные кристаллические модификации при охлаждении обнаруживают такое же скачкообразное уменьшение теплоемкости, какое известно при обычном стекловании, но стеклообразные кристаллы «рождаются» не метастабильной жидкостью, а метастабильным кристаллом. По своим свойствам их относят к категории «пластических кристаллов».

Анализ термодинамических свойств этой группы стёкол дан в работе [277]. Расчёт температур стеклования по правилам аддитивности и сравнение с экспериментом показывают, что для них температуры стеклования близки к таковым у обычных стёкол того же состава, поэтому величина  $T_g$  не может быть связана с наличием или отсутствием дальнего порядка. Основные отличия имеют величины  $\Delta S_0(c - kp)$ , что соответствует существенному вкладу в струк-

<sup>107</sup> Не путать с жидкими кристаллами!

турный беспорядок происходящий от взаимной ориентации молекул, регулируемой наличием или отсутствием периодичности. Этот беспорядок больше при отсутствии периодичности (при отсутствии дальнего порядка, когда замороженное состояние получается из метастабильной жидкости), и существенно меньше, когда замороженное состояние получается при наличии периодичности в расположении молекул. Таким образом, изучение этого класса веществ оказалось очень полезным для понимания природы стеклообразного состояния [34, 277].

### 19.2.3. Стеклообразные полимеры

Происхождение полимеров может быть различным. К полимерным стеклам природного происхождения относятся различные смолы (например, канифоль), натуральный каучук, целлюлоза, входящая в структуру клеток растений (древесины), и др. Однако температуры стеклования природных и искусственно получаемых полимеров, выраженные в К, различаются ненамного (табл. 19.3).

**Таблица 19.3.** Температура стеклования некоторых полимеров

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_g, \text{K}$
натуральный каучук	27	300
канифоль	40	313
поливинилацетат	32	305
полиметилметакрилат	76	349
полибутилакрилат	27	300
полиоктилакрилат	-2	253
бутират целлюлозы	-80	193
полиэтилен	-36	237
полистирол	72	345

По смыслу термина полимеры представляют большие молекулы, чаще всего линейные, образованные за счет объединения друг с другом небольших молекул (мономеров). Приведенное выше уравнение для расчета  $T_g$  по количеству входящих в молекулу структурных групп ограничено сверху числом групп. При росте числа групп мономеров  $n$  в молекуле полимера температура стеклования практически перестает возрастать. На рисунке 19.1 приведена зависимость температуры стеклования от молекулярной массы полистирола. Очевидно, что резкое замедление роста  $T_g$  происходит только в области числа групп мономера около 20–40 (молекулярная масса мономера 105).

Полимеры в оптике применяются как для изготовления дешевых оптических деталей, так и для целей волоконно-оптической связи; они используются также в радарных и прочих специальных системах.

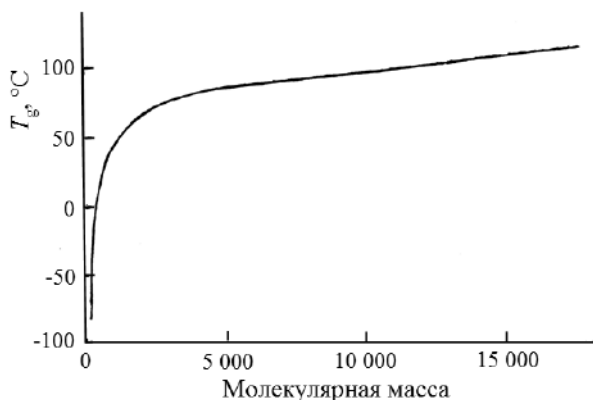


Рис. 19.1. Зависимость  $T_g$  полистирола от молекулярной массы полимера (по [278])

Особенностью полимеров является наличие у них высокоэластических свойств. При наложении механической нагрузки область развивающейся во времени замедленно-упругой деформации настолько растянута, что за время наблюдений в подавляющем большинстве случаев не удастся обнаружить истинно вязкую деформацию. Эластичная деформация может достигать нескольких сотен процентов от первоначального размера образца. После снятия нагрузки эта деформация довольно быстро релаксирует (исчезает), как в каучуке. Способность восстановления формы после деформации очень важна для эксплуатации резин. Температуры стеклования, как правило, находят из кривых термического расширения или по результатам измерений теплоемкости (упрощенные методы дифференциальной сканирующей калориметрии – ДСК).

### 19.3. Полимерные стёкла в оптических применениях

#### 19.3.1. Основные типы процессов полимеризации и химическое разнообразие полимеров

Превращение мономера в полимер может происходить за счет:

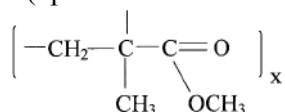
- либо разрыва двойной связи (в ненасыщенных мономерах), после чего образовавшиеся радикалы объединяются;
- либо при отщеплении молекул воды (поликонденсация), когда объединяются радикалы, оставшиеся от каждой молекулы.

При этом в макромолекулы могут объединяться как однотипные молекулы, так и разнотипные.

Инициаторами (катализаторами полимеризации) могут быть радикалы или ионы, либо вводимые в систему (например, с перекисями), либо возникающие при облучении. Стеклообразные полимеры получают также при плавлении кристаллических полимеров после их охлаждения (т.е. как обычные стёкла, из жидкости). Более подробно процессы полимеризации рассматриваются в соответствующих учебных пособиях.

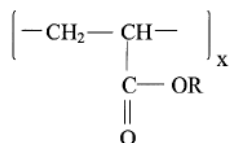
Примеры структур полимеров.

*Полиметилметакрилат* (органическое стекло, плексиглас):

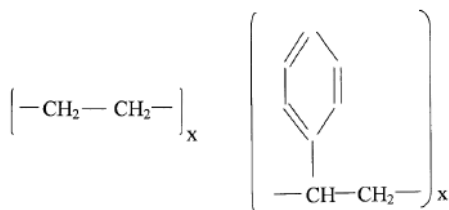


Мономер, из которого его получают, имеет  $T_{\text{пл.}} = -48^\circ\text{C}$  и вязкость при  $20^\circ\text{C}$ , равную  $5.7 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

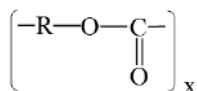
Таким же образом построены *полиакрилаты* с другими группами R вместо групп  $\text{CH}_3$ :



Аналогичным образом получают *полиэтилен* (слева) и *полистирол* (справа):



*Поликарбонаты* представляют собой полиэфиры угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :



Здесь в качестве R может быть сложная группировка с ароматическими кольцами. Свойства поликарбонатов очень разнообразны, к этому классу относятся и эпоксидные смолы. Перечень структур мономеров, образующих высокомолекулярные соединения, практически бесконечен.

Очевидно, что свойства полимера будут зависеть от типа мономера, который определяет способ разветвленности макромолекулы, от типа процесса получения полимера и от дополнительных добавок. Добавки могут модифицировать полимер за счет дополнительных сшивок или благодаря пластификации, они могут изменять оптические свойства. Примером являются резины, свойства которых модифицируются, например, добавками серы, атомы которой дополнительно сшивают макромолекулы.

### 19.3.2. Главные технологические этапы получения полимерных стекол

Этот вопрос мы рассмотрим на примере *полиметилметакрилата*, линейного термопластичного полимера с молярной массой до  $2 \cdot 10^6$ . Он прозрачен для лучей видимого и ближнего УФ диапазона, обладает хорошей химической устойчивостью к разбавленным кислотам и щелочам, спиртам, маслам и допускает вторичную переработку (переработка).

В промышленности его получают свободнорадикальной полимеризацией мономера. Торговые названия – плексиглас (США, Германия, Франция), преспекс (Англия), кларекс (Япония).

Реакцию проводят в формах, собранных из свободно сдвигаемых друг относительно друга листов или блоков силикатного стекла, стали или алюминия, чтобы избежать дефектов, связанных со значительной (до 25%) усадкой объема вещества при полимеризации. Процесс проводят следующим образом. Вначале получают так называемый форполимер (сиропообразную жидкость с вязкостью 0.05–2 Па·с), который заливают форму и затем полимеризуют. Можно использовать при заливке раствор полиметилакрилата в *мономере*. На стадии приготовления этих растворов добавляются инициаторы полимеризации, пластификаторы, красители и другие модификаторы свойств будущего стекла, растворы перемешивают. После заливки систему вакуумируют и термостатируют, так как при полимеризации выделяется большое количество тепла. По окончании полимеризации заготовки органического стекла извлекают из форм при их разборке и подвергают окончательной обработке.

В зависимости от вида полимера и его назначения технологический процесс может иметь самые разнообразные видоизменения. Полимер выпускают в виде листов, блоков или гранул для дальнейшей прессовки.

### 19.3.3. Общая характеристика физико-химических свойств полимерных стёкол в сравнении с оксидными<sup>108</sup>

**Таблица 19.4.** Свойства стёкол на основе полимеров в сравнении со свойствами оксидных стёкол<sup>109</sup>

Свойство	Полиметил- метакрилат	Поли- карбонат	Полистирол	Оксидные стекла
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.190	1.200	1.050–1.080	2.400–2.510
Коэффициент свето- пропускания, %	92–93	85–91	95	>90
$n_D$	1.4917	1.587	1.59	~ 1.5–1.8
$v_D$	58.1	30	34	Разные
$T_g$ , °C	110	220	~ 100	450–650
Коэффициент линейного термиче- ского расширения·10 <sup>6</sup>	62.0	67.5	50.0	~ 7
Модуль Юнга ( $E$ ), ГПа; коэффициент Пуассона	3.0; 0.4	2.4; 0.4	3.2; 0.35	~ 80; от 0.2 до 0.35
Реальная прочность при 20°C, МПа	0.0075	0.006	~ 0.006	0.2–0.5
Устойчивость к облу- чению УФ	Хорошая	Плохая	Плохая	Хорошая

<sup>108</sup> Пункты 19.3.3–19.3.5 используют данные, обобщенные в обзорах [279–281].

<sup>109</sup> Цифры, относящиеся к механическим свойствам полимерных стекол, весьма относительны, так как зависят от метода и условий испытаний, технологии изготовления материала и других факторов.

Таблица 19.4 позволяет качественно сравнить важные для оптических применений свойства полимерных стёкол семейств полиметилметакрилата, поликарбоната и полистирола со свойствами оксидных стёкол. У полимерных стёкол показатель преломления намного ниже, чем у силикатных. Однако и здесь можно выделить полимеры, составляющие по величинам показателя преломления пары «крон – флинт». Температуры стеклования полимерных стёкол всегда низкие, механические свойства значительно уступают свойствам оксидных стёкол. У полимерных стёкол разная устойчивость к облучению, в частности к действию УФ, это связано с деструкцией химических связей. Низкая устойчивость обычно проявляется как пожелтение материала.

#### **19.3.4. Способы модификации свойств (механических, оптических, спектральных)**

Наивысшее светопропускание (минимум потерь света) наблюдают у нештитых полимеров, обладающих минимальной кристаллизационной способностью, не содержащих наполнителей и примесей (к ним относятся примеры, приведенные в табл. 19.4). На уровень светопропускания существенно влияют также соотношения компонентов полимеризации.

Окраска полимера может иметь различные причины. Например, полимеры, получаемые радикальной совместной полимеризацией стирола с акрилонитрилом, окрашены в жёлтый цвет, интенсивность окраски усиливается даже при незначительных количествах бензальдегида, в то время как другие добавки такого эффекта могут и не вызывать. Весьма неблагоприятны (вызывают окрашивание в жёлтый цвет) примеси кислорода и влаги. Эти примеси можно удалять вакуумированием или барботированием инертного газа через расплавленную реакционную смесь. Наличие в структуре полимера звеньев  $=N-$  также может вызывать интенсивное окрашивание. Повышению прозрачности в УФ-области благоприятствует присутствие *фторсодержащих* соединений в составе мономеров, образующих полимер, но, как правило, это снижает показатель преломления полимера.

Показатель преломления и коэффициент дисперсии могут плавно меняться от одного полимера к другому при подборе сочетаний веществ, вступающих в реакцию полимеризации. Наиболее распространены вариации состава, использующие различные эфиры метакриловой кислоты, аллиловых соединений и эфиров малеиновой кислоты. Таким способом удастся достичь точно ожидаемых сочетаний  $n_D$  и  $v_D$ , что исключительно важно для оптических применений.

Механические свойства и термостойкость также зависят от подбора компонентов смеси для полимеризации. Однако и сам тип процесса полимеризации может оказывать очень сильное влияние. Так, использование УФ-облучения при отверждении полимера повышает стойкость полимера к истиранию.

#### **19.3.5. Кронфлинтовые пары**

Оптически постоянные полиметилметакрилата и полистирола позволяют отнести первый полимер к кронам, второй – к флинтам. Вообще для полимеров с *прямой цепью*  $1.33 < n_D < 1.73$ . *Ароматические* полимеры имеют высокий  $n_D$ ,

но низкий  $n_D$ , а фторсодержащие полимеры – наоборот. Поэтому фторсодержащие сополимеры успешно применяются как УФ-световоды в волоконной оптике. В сравнении с неорганическими стеклами органические полимерные стекла имеют более ограниченный диапазон изменений этих характеристик. В настоящее время распространено около 20 полимерных оптических материалов.

### ***19.3.6. Полимерные стекла в линзовой оптике, волоконной оптике и самофокусирующихся оптических элементах***

Линзы с кратностью увеличения до 7 (диаметром до 21 мм, толщиной 4.5 мм), а также асферические линзы близких габаритов с высокой разрешающей способностью получают литьем под давлением сополимера стирола с акрилонитрилом, а также других сополимеров стирола с акрилатами. Требования к небольшим линзам (для диодов, для счетно-решающих устройств и пр.) не столь велики, поэтому для этих целей используют широкий круг других полимеров.

*Оптические световоды* характеризуются основными параметрами: потерями света (они измеряются в дБ/км) и апертурой  $A$ , которая рассчитывается из показателей преломления сердцевины ( $n_c$ ) и оболочки ( $n_o$ ):  $A = \sqrt{(n_c)^2 - (n_o)^2}$ . Апертура определяет эффективность передачи световой информации, так как она характеризует величину телесного угла собираемых световодом лучей. Если для кварцевого стекла и силикатных стекол потери света составляют  $\sim 0.2$ – $10$  дБ/км, то для полимерных стекол они существенно выше, порядка  $160$ – $1000$ . Однако если оптические линии связи применяются на небольших расстояниях (порядка сотен метров), то полимерные световоды экономически выгоднее. Содержащие кремнезем световоды применяют на расстояниях существенно больших, когда полимерные материалы вообще использоваться не могут из-за высоких потерь. Потери в световодах могут, в зависимости от типа полимера, снижаться до  $\sim 50$  и даже до  $20$  дБ/км при длинах волн  $\lambda \geq 500$  нм (полиметилметакрилаты, в особенности содержащие дейтерий, который «утяжеляет» осцилляторы и тем самым сдвигает поглощение в длинноволновую область).

Наиболее распространены полимерные световоды, изготовленные из полимеров и сополимеров эфиров акрилового и метакрилового ряда, из их фторпроизводных и полистирола. Они имеют оптимальное светопропускание в области  $400$ – $850$  нм, при наличии сильных линий поглощения в пределах  $850$ – $900$  нм, связанных с резонансными частотами. Световоды на основе полиметилметакрилата используются очень широко. Полистирол, как основа сердцевины, очень ценен из-за его высокого показателя преломления, минимальной пузырьности, хотя невысокое пропускание в УФ и ограничивает его использование при этих длинах волн.

*Светофокусирующие* элементы (СФЭ) для оптоэлектроники (а также согласующие устройства, делители пучков света, «плоские линзы» и др.) должны обладать неодинаковым показателем преломления в различных точках, то есть

градиентом показателя. Они широко применяются в приборостроении как градиентные среды.

«Граданы» на основе силикатных и других оксидных стёкол получают в результате ионного обмена. Например, стекло, содержащее оксид натрия, помещают в расплав нитрата лития. Ионы натрия уходят из стекла в расплав и замещаются ионами лития. Возникает градиент показателя преломления образца – в середине образца показатель прежний, а на поверхности он ниже (см. подробнее [3]). «Граданы» на основе полимеров получают подобным образом. В результате процесса диффузионного обмена образца из частично заполимеризованной сшитой матрицы (высокий показатель преломления) с расплавом (раствором), содержащим мономер, сообщающий низкий показатель преломления, возникает градиент показателя между сердцевиной и периферией исходного полимерного образца. Получаемые (в соответствии с требуемыми характеристиками конечного изделия) градиенты показателя преломления могут быть регулируемыми. Они зависят от компонентов системы, температуры, продолжительности процесса обмена, типа полимеризации и прочих факторов.

### ***19.3.7. Полимеры в офтальмологической практике***

Полимерные материалы применяются в качестве *контактных линз*, принцип действия которых всем известен. Однако контактные линзы используют полимеры не в стеклообразном, а в эластичном состоянии. Требования к полимеру состоят в гарантии его полной безвредности для организма, начиная от эластичности (жесткости) материала и заканчивая его полной химической инертностью. К сожалению, фирмы сохраняют детали технологического процесса и ассортимент материалов в секрете, хотя, по-видимому, для специалиста по полимерам здесь ситуация ясна.

Массовое производство дешевых *очковых линз* не может обойтись без полимеров. Они легки (малая плотность), их легко производить простой прессовкой и подвергать склейке, в них легко вводятся красители, позволяющие модифицировать спектральный состав света, попадающего в глаз. Каждый тип стекол подвергается тщательной экспертизе специалистов-офтальмологов. Здесь нецелесообразно углубляться в эти вопросы ввиду их специфичности. Недостатками таких линз являются их невысокая (в сравнении с линзами из силикатных стекол) механическая прочность (они легко царапаются) и трудность получения высокодиоптрийных изделий из-за ограниченного значения показателя преломления.

Из других применений полимеров нужно упомянуть их использование в качестве защитных материалов (покрытий) для изделий волоконной оптики, когда эти покрытия предохраняют материал оксидного стекловолокна от воздействия атмосферной влаги и повышают тем самым его механическую прочность.



## ГЛАВА 20. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

### 20.1. Определение класса<sup>110</sup>

Металлические стекла как новый класс веществ в стеклообразном состоянии ещё очень молод. Если в 40-х гг. XX в. были известны только аморфные пленки металлов, получаемые конденсацией пара на охлаждаемые поверхности, то первая публикация о получении стекла в тонком слое в результате охлаждения расплава (состав  $\text{Au}_{25}\text{Si}_{75}$ )<sup>111</sup> появилась только в 1960 г. [286].

С начала 70-х гг. XX в. по всему миру развернулись исследования этого класса стекол. Это понятно, поскольку свойства таких металлических сплавов оказались исключительно интересными. Однако сразу же стало ясно, что их структура совершенно несхожа со структурой традиционных стекол, хотя, как и у последних, при наличии ближнего порядка дальний порядок, наследуемый от жидкости, отсутствует.

Металлические стекла – это стеклообразные материалы, содержащие в составе исключительно металлы или металлы и полуметаллы. Они не имеют применения в оптике, но используются для записи информации как магнитные носители, а также в специальных прецизионных механических устройствах. По этой причине они включены в предлагаемый курс лекций.

Металлические стекла на основе сплавов образуются преимущественно тогда, когда различие в атомных радиусах элементов ( $\Delta r$ ) превышает на 10% средний атомный радиус ( $\bar{r}$ ) компонентов:  $\Delta r/\bar{r} > 0.1$ . Это соответствует значительному различию структуры и природы межатомных связей сплавляемых элементов.

### 20.2. Способы получения

Чаще всего скорость охлаждения расплава при стекловании должна быть значительно больше, чем  $10^2 \text{ K}\cdot\text{с}^{-1}$ . Такая скорость обычно не достигается при отливке расплава из тигля даже на охлаждаемую подложку и требуются другие приёмы.

*Спинингование расплава (ленты).* Это самый распространенный приём. Расплав выливается в тесное пространство между быстро вращающимися медными цилиндрами большого радиуса. Внутри цилиндры полые и в них находится жидкий азот или жидкий воздух. На вытяжке получается тонкая лента толщиной порядка десятков нм. Скорость охлаждения составляет  $10^5\text{--}10^6 \text{ K}\cdot\text{с}^{-1}$ . У этого способа существует несколько вариантов, в которых может использоваться только один цилиндр, захватывающий при вращении из расплава тонкий слой жидкости, который остывает примерно с той же скоростью (рис. 20.1). Расплав может вытягиваться из фильеры в воду, тогда получа-

---

<sup>110</sup> Недавно опубликована книга по металлическим стеклам [282], в которой подробно освещены затрагиваемые здесь вопросы. При составлении разделов 20.1–20.4 во многом использовался этот источник, а также обзорные статьи [283–285].

<sup>111</sup> Здесь и далее в подстрочном положении указаны атомные проценты.

ется нить. Эти методы не позволяют получить массивные (литые) образцы, на которых могут быть проведены измерения свойств, характеризующих объемный материал.

*Охлаждение расплава (литые стёкла).* В конце 1980-х гг. были разработаны составы, которые переходили в стеклообразное состояние уже при скоростях охлаждения порядка  $1 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ . В настоящее время разработаны многокомпонентные составы металлических стёкол, позволяющие получать достаточно массивные образцы обычным сплавливанием компонентов и охлаждением расплава в сосуде. Однако таких составов относительно немного. Таким образом, например, получают литые образцы стёкол цилиндрической формы диаметром до 25 мм состава, близкого к  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.5}\text{Cu}_{1.25}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ , и многих других составов.

Стеклообразное состояние *в плёнках или слоях* реализуется просто. Можно охлаждать свободные капли очень малого диаметра, выделяющиеся из паровой фазы, но такой способ для практики неинтересен. Тонкие слои производят напыление материала на охлаждаемые подложки. Они аморфны и их состав можно варьировать в широких пределах, меняя состав источника напыления.



Рис. 20.1. Вытяжка металлической ленты из расплава (по обзору [283])

*Обработка поверхности* образца того или иного материала *облучением* может приводить к аморфизации тонкого слоя поверхности. При облучении пикосекундным лазером в сканирующем режиме также можно получать аморфные слои очень разных составов, скорость охлаждения при этом может достигать  $10^{14} \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ . Обработка поверхности пучком ионов также может приводить к её аморфизации при одновременном изменении состава (ионная имплантация). Облучение электронами достаточной энергии сохраняет состав материала. В последних методах жидкая фаза чаще всего образуется как промежуточная. Эти способы часто выделяют в самостоятельные способы получения, хотя с точки зрения генезиса состояния это также стеклование расплава.

*Химические способы* представляют варианты процессов, при которых твердая фаза образуется в результате химических реакций. Например, при электролизе растворов может происходить образование неравновесных (аморфных) фаз вследствие быстрого отвода тепла из места, в котором происходит измене-

ние заряда иона и появляется продукт электролиза. При выпадении осадков из растворов также могут образовываться некристаллические мелкодисперсные частицы, однако их широкое использование в технике невозможно. Исключение составляют процессы, в которых, как при серебрении зеркального стекла, фаза выделяется в процессе химического восстановления серебра из раствора. Однако здесь появление именно аморфной фазы требует соблюдения определенных условий.

*Механические* способы аморфизации не подразумевают ни образования расплава, ни диспергирования материала. При длительном перетирании материала («гриндинг») или его многократной деформации в кристаллической решетке умножается число дислокаций, в результате чего дальний порядок исчезает. В таких материалах также существует температура, аналогичная температуре стеклования, но это не стекло.

### **20.3. Области стеклообразования (примеры систем, образующих металлические стекла)**

#### ***Сплавы металл–полуметалл (металлоид)***

$\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  ( $x = 12 - 25$ );

$\text{Pd}_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 14 - 22$ );

$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ ;  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ;

$\text{Ti}_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 15 - 20$ ).

Пример:  $\text{W}_{60}\text{Ir}_{20}\text{B}_{20}$ .

#### ***Сплавы переходных металлов***

$\text{Nb}_{100-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 40 - 70$ );

$\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$  ( $x = 25 - 60$ );

$\text{Ni}_{100-x}\text{Zr}_x$  ( $x = 10 - 22$ ;  $33 - 80$ ).

$\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{15}$  – пример более сложных систем, включающих и непереходные металлы.

#### ***Сплавы на основе алюминия***

$\text{Al}_{100-x}\text{La}_x$  ( $x = 10$ ;  $50 - 80$ );

Примеры:  $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{10}\text{V}_7$ ;  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_5$ ;  $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ ;  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Y}_{10}$ .

#### ***Сплавы на основе лантаноидов***

$\text{La}_{100-x}\text{Au}_x$  ( $x = 18 - 26$ );

$\text{Gd}_{100-x}\text{Fe}_x$  ( $x = 32 - 50$ ).

Пример:  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ .

#### ***Сплавы со щелочноземельными металлами***

$\text{Mg}_{100-x}\text{Zn}_x$  ( $x = 25 - 32$ );

$\text{Ca}_{100-x}\text{Al}_x$  ( $x = 12.5 - 47.5$ ).

Примеры:  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ ;  $\text{Be}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Ti}_{50}$ .

#### ***Сплавы с актинидами***

$\text{U}_{100-x}\text{Co}_x$  ( $x = 24 - 40$ ).

Перечисление примеров может быть продолжено. Важно отметить, что двухкомпонентные стёкла очень легко кристаллизуются, иногда даже при воздействии рентгеновского излучения, когда определяют «рентгеноаморфность» образца (это наблюдали, например, для состава  $\text{Au}_{25}\text{Si}_{75}$ ). Литые стёкла для экспериментов всегда трёх- или более компонентные, они составляют группы по признаку компонентов основной системы и имеют свои области использования.

#### 20.4. Принципы организации структуры и отличительные особенности свойств<sup>112</sup>

До настоящего времени остаётся много неясного относительно строения металлических стёкол. Изучение структуры металлических стёкол дифракционными методами показало, что расположение атомов в них не является статистически беспорядочным, но в структуре существуют корреляции. В литых металлических стёклах установлен новый тип стеклообразной структуры с высокой долей беспорядочно упакованных плотных атомных конфигураций; этому благоприятствует сочетание атомов разных размеров.

В металлических стёклах, по-видимому, существуют упорядоченность нанометрического масштаба, которая благоприятствует кристаллизации, так как в процессе нагревания кристаллизация обычно наступает очень быстро.

Для большинства составов правило «2/3» хорошо выполняется, однако иногда отношение  $T_g/T_{пл}$  достигает аномально низких значений, как, например, 0.36 при  $T_g = 325$  К для стекла состава  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{40}$  [287]. Столь низкие значения этого отношения иногда встречаются у линейных полимеров.

Во всех работах, посвященных стеклообразованию в таких системах, отмечалось практически полное совпадение области стеклообразования с областью эвтектических составов. По-видимому, как и во всех системах, образующих стёкла, кинетический фактор играет и здесь большую роль в стеклообразовании.

Если в оксидных, халькогенидных, полимерных и молекулярных стёклах структура в первом приближении представляется либо как пространственная сетка, сформированная набором структурных единиц с направленными мостиковыми связями, либо как система молекул, ориентация которых беспорядочна, то в металлических стеклах высокие координационные числа всех атомов и характер межатомного взаимодействия не допускают существования подобной организации структуры.

Если для обычных стёкол довольно просто представить «дефект» структуры, то представление о строении «дефектов» структуры в металлических стёклах пока остаётся весьма гипотетичным. В образовании беспорядка структуры металлических стёкол, по-видимому, играют существеннейшую роль *многоатомные* структурные дефекты, их *число и пространственное расположение* управляются длительными релаксационными процессами [288]. Поэтому обычно стёкла, полученные очень резкой закалкой расплава, имеют свойства, суще-

---

<sup>112</sup> Основная библиография дана в обзоре [140].

ственно отличающиеся от свойств стекол того же состава, но прошедших отжиг. На механических свойствах чрезвычайно сильно проявляется также вся термомеханическая предыстория образцов – наличие предшествующих деформаций и пр., даже (иногда) предварительное воздействие обычного звука.

На низкотемпературные свойства этих стёкол сильно влияют растворенные газы, в первую очередь водород, поэтому измерения свойств требуют специальной газовой среды. Безусловно, и в оксидных стёклах присутствуют растворенные газы, но это обстоятельство не приводит к столь существенному влиянию на все свойства, как у металлических стёкол.

Проблему строения металлических стёкол, в которых реализуется плотная упаковка при отсутствии трансляционной периодичности, можно рассматривать и с математической точки зрения. Анализ принципов упаковки неправильных (искаженных) полиэдров, приводящей к заполнению пространства, составляет предмет большого раздела математики – топологии. Этот раздел весьма сложен, поскольку оперирует понятиями неевклидова пространства и неевклидовой кристаллографии. Оксидные стёкла в рамках этой теории вписываются в общее математическое описание таких структур. Более подробно с этим вопросом можно ознакомиться в книге [289].

## **20.5. Общая характеристика свойств, возможных областей применения в современной технике**

Ниже рассматриваются свойства как стекол, полученных методом спиннингования расплава, так и литых стекол.

*Температуры стеклования* металлических стёкол изменяются в пределах от  $\sim 300$  до  $\sim 850$  К, они существенно зависят от состава.

Из-за высокой кристаллизационной способности *вязкость* измерена только для немногих составов, обычно течение является ньютоновским. Среди металлических стёкол, как и среди всех других, можно выделить стекла более «длинные» (strong) и более «короткие» (fragile). Однако по этому признаку металлические стёкла не выходят ни на уровень самых «длинных» стекол (как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  и т.д.), ни на уровень самых «коротких» (как, например, *о-терфенил*).

Высокоэластическая составляющая деформации незначительна, однако для выявления вязкого течения при каждой заданной температуре требуется предварительная стабилизация структуры, на этот процесс могут влиять многие факторы.

Значение объема единицы  $V_{\text{акт.}}$ , принимающей участие в элементарном акте вязкого течения, рассчитываемое по соотношению (4.14) для стекла состава  $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ , составляет  $6.3 \text{ см}^3/\text{г-ат.}$ , что близко к среднему значению объема атома в этом составе [52]. По-видимому, элементарные акты вязкого течения происходят за счёт единичных перемещений атомов, обеспечивающих смещения протяженных дефектов. Однако величина  $V_{\text{акт.}}$  может изменяться в очень широких пределах, так как в состав металлических стёкол всегда входят атомы существенно разных размеров.

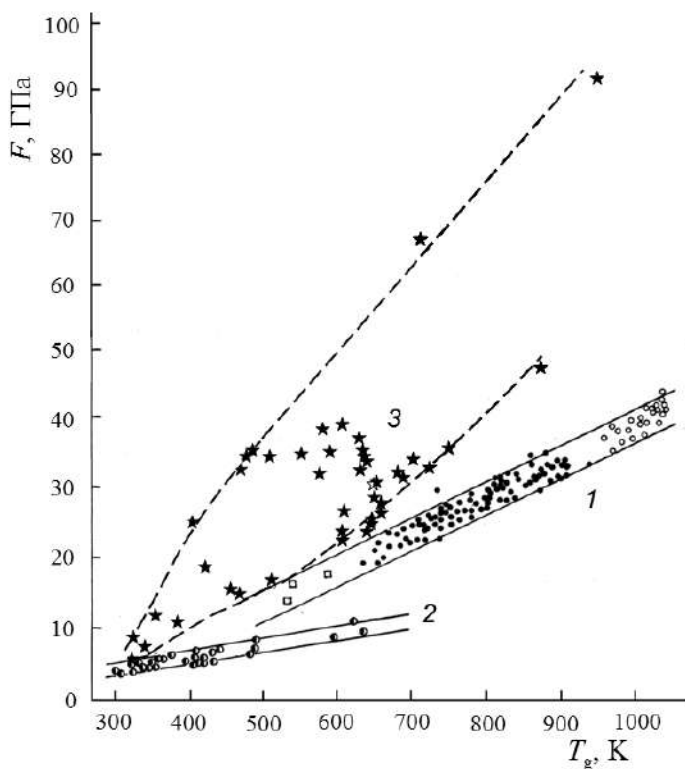


Рис. 20.2. Соотношение между температурами стеклования и модулем сдвига стёкол разных структурных классов. 1 – силикатные, германатные оксидные стекла и фторобериллатные; 2 – халькогенидные (расшифровку обозначений точек для 1 см. в подписи к рис. 4.10); 3 – область металлических стёкол

Взаимосвязь между модулем сдвига  $F$  и температурой стеклования для стёкол, структура которых представлена сеткой *мостиковых* связей, имеет разный наклон, поскольку размеры мостиковых атомов (с одной стороны, кислорода и фтора, с другой, атомов халькогена – серы, селена) отличаются примерно вдвое (рис. 4.10). В металлических стеклах таких однотипных групп мостиковых атомов не существует. Тем не менее в результате обработки сводки данных работы [285] становится очевидным, что область, характеризующая металлические стекла, расположена *выше* областей, характерных для классических стёкол (рис. 20.2), что соответствует значениям  $V_{\text{акт.}}$ , как правило, существенно меньшим, чем  $10 \text{ см}^3/\text{моль}$  (объём атомов кислорода). Заметим, что  $T_g$  для неметаллических стёкол на этом рисунке определяли по данным вязкости как величину  $T_{12}$ , а для металлических – с применением ДСК.

*Механические свойства* стёкол весьма примечательны. Металлическая фольга, получаемая методом спинингования расплава, очень «жёсткая». Стекла весьма хрупкие, характеризуются аномально большими предельными напряжениями текучести ( $\sim 1250 \text{ МПа}$  вместо обычных для металлов  $\sim 200 \text{ МПа}$ ). Мо-

дули упругости металлических стёкол высоки и характеризуются рядом особенностей.

Соотношение между механическими модулями, характеризующими разные виды деформаций, например между модулями всестороннего сжатия и сдвига, может быть разным. В классической теории упругости связь между модулями определяет коэффициент Пуассона. Оказывается, что его величина предопределена параметрами, характеризующими характер взаимодействия между частицами вещества (параметрами уравнения Ми – Грюнайзена) и характером его структуры [57].

Уравнение потенциала Ми – Грюнайзена (см. п. 3.1.2) определяет энергию взаимодействия частиц  $U$  как функцию изменения энергии при вариации расстояния между частицами  $m$  (притяжение) и  $n$  (отталкивание):

$$U = -A/r^m + B/r^n.$$

Согласно теории, модуль всестороннего сжатия всегда связан с  $m$  и  $n$  простым соотношением<sup>113</sup>:

$$K = \frac{mn}{9} \cdot \frac{U}{V}.$$

Однако модули всестороннего сжатия  $K$  и сдвига  $F$  металлических стекол связаны с произведением  $mn$  иной корреляцией, чем те, которые справедливы для обычных стекол с мостиковыми связями, ионных солей, для кристаллических структур неметаллов с алмазоподобной решеткой [46], (рис. 20.3). Различие этих корреляций свидетельствует о том, что металлические стёкла (2) по структуре занимают промежуточное положение между металлами (3) и обычными стёклами с мостиковыми связями (1), поскольку само отношение ( $K/F$ ) предопределено структурой вещества. Этот подход, более подробно описанный в работе [46], несмотря на его полуэмпирический характер, рассматривается сегодня как пока единственно возможный при интерпретации связи механических модулей стёкол и их структуры [285].

Помимо указанных особенностей модулей упругости, примечательны следующие особенности механических свойств этих стёкол. В них полностью отсутствует пластическая механическая деформация, которая в металлах обычно реализуется по механизму скольжения дислокаций. В стеклах отсутствует эффект «усталости», обычный для металлов. Поэтому их можно использовать в особо ответственных устройствах для изготовления тонких пружин, не меняющих своих упругих характеристик при длительной эксплуатации. Прочность на разрыв у некоторых составов достигает 5 ГПа, что намного выше, чем для металлов в кристаллическом состоянии.

---

<sup>113</sup> Энергия взаимодействия стекол  $U$  рассчитывается как аддитивная функция состава из энергий атомизации компонентов, средний грамм-атомный объем  $V$  находится из плотности стёкол, величина произведения  $mn$  рассчитывается из значений упругого модуля  $K$ .

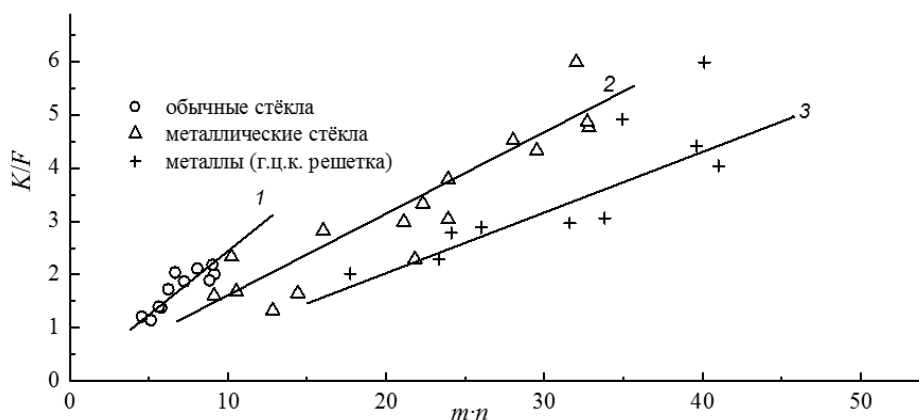


Рис. 20.3. Корреляции между отношением модуля сжатия к модулю сдвига и произведением параметров уравнения Ми – Грюнайзена для разных групп веществ (по работе Немилова [46])

Стекла обладают чрезвычайно высоким сопротивлением по отношению к *химическому разрушению* (коррозии), они «не ржавеют» даже при высоком содержании железа.

Электропроводность стекол – металлического типа.

Главным свойством стекол, определяющим их применение для записи информации, является их «мягкий» *магнетизм* и полное отсутствие магнито-кристаллической анизотропии, низкая коэрцитивность (минимальная напряженность магнитного поля, ликвидирующая остаточную намагниченность). Стекла обладают сильной магнитострикцией.

Особые свойства материалов появляются в процессе кристаллизации при низкой температуре, поскольку из-за высокой вязкости образующиеся кристаллики крайне малы и их нанометрический масштаб предопределяет совокупность полезных свойств.

Сейчас в мире ведутся интенсивные исследования таких стеклообразных материалов и областей их промышленного применения.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. – М. : Мир, 1970.
2. Немилев С. В. Оптическое материаловедение: физическая химия стекла : учеб. пособие. – СПб. : ИТМО, 2009.
3. Немилев С. В. Оптическое материаловедение: оптические стёкла : учеб. пособие. – СПб. : ИТМО, 2011.
4. Немилев С. В. Оптическое материаловедение: термодинамические и релаксационные свойства стеклообразующих расплавов и стекол : учеб. пособие. – СПб. : ИТМО, 2014. – 120 с.
5. Neri A. The Art of Glass. The World's Most Famous Book of Glassmaking // ed. by M. Cable ; translated into English by Christophe Merritt // The Society of Glass Technology. – 2006. – 436 p.
6. Frankenheim M. L. Die Lehre von der Cohäsion, umfassend die Elasticität und Cohäsion der flüssigen und festen Körper, und die Krystallkunde. – Breslau : A. Schulz und Komp., 1835.
7. Лебедев А. А. // Труды ГОИ. – 1921. – Т. 2, № 10.
8. Tammann G. A. Glaszustand. – Leipzig : Voss, 1933.
9. Шульц М. М. Современные представления о строении стекол и их свойствах / М. М. Шульц, О. В. Мазурин. – Л. : Наука, 1988.
10. Немилев С. В. // Физика и химия стекла. – 1991. – Т. 17. – С. 511.
11. Wright A. // Non-Cryst. J. Solids. – 2014. – V. 401, № 4.
12. Кобеко П. П. Аморфные вещества. – М. : Л. : АН СССР, 1952.
13. Прянишников В. П. Система кремнезёма. – Л. : Стройиздат, 1971.
14. Немилев С. В. // Физика и химия стекла. – 1995. – Т. 21. – С. 221.
15. Zachariasen W. H. // J. Am. Chem. Soc. – 1932. – № 54. – 3841 p.
16. Hägg G. // J. Chem. Phys. – 1935. – V. 3, 42.
17. Zachariasen W. H. // J. Chem. Phys. – 1935. – V. 3. – P. 162.
18. Grüneisen E. Zustand des festen Körpers // Handbuch der Physik. – Berlin : Herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel, 1926.
19. Паулинг Л. Природа химической связи. – М. : Химиздат, 1947.
20. Молекулярные взаимодействия : пер. с англ. / ред. Г. Ратайчак, У. Орвилл-Томас. – М. : Мир, 1984.
21. Гиршфельдер Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей : пер. с англ. / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. – М. : Изд-во иностр. лит., 1961.
22. Мюллер, Р. Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние // Химия твердого тела. – Л. : ЛГУ, 1965. – С. 9–65.
23. Maxwell J. C. // Philos. Trans. – 1867. – 157, 49.
24. Harrison G. The Dynamic Properties of Supercooled Liquids. – London ; NY ; San Francisco : Academic Press, 1976.
25. Немилев С. В. // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39. – С. 857.
26. Бартнев Г. М. // ДАН СССР. – 1951. – Т. 76. – С. 227.
27. Simon F. // Zs. anorg. allg. Chem. – 1931. – V. 203. – P. 219.
28. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. // ЖТФ. – 1956. – Т. 26. – 2204 с.

29. Мазурин О. В. // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – С. 34–55.
30. Мазурин О. В., Ключев В. П. // Физика и химия стекла. – 1975. – Т. 1. – С. 245.
31. Prigogine I. Thermodynamique Chimique / I. Prigogine, R. Defay. – Liege : CRC Press., 1950. (*Пригожин И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Ф. Дефэй. – Новосибирск : Наука, 1966.*)
32. Мандельштам Л. И., Леонтович М. А. // ЖЭТФ. – 1937. – Т. 7. – С. 438.
33. Herzfeld K. F. Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves / K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz. – NY : Academic Press, 1959.
34. Nemilov S. V. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. — Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo : CRC Press, 1995. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://dlib.rsl.ru/viewer/01000527648#?page=1>.
35. Соловьёв В. А. Термодинамическая теория релаксации // Релаксационные явления в полимерах / ред. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленов. – Л. : Химия, 1972. – С. 29–139.
36. Михайлов И. Г. Основы молекулярной акустики / И. Г. Михайлов, В. А. Соловьёв, Ю. П. Сырников. – М. : Наука, 1964.
37. Бартенев Г. М. // ДАН СССР. – 1949. – Т. 69. – С. 373.
38. Литовиц Т. Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях // Физическая акустика / Т. Литовиц, К. Дэвис ; под ред. У. Мэзона ; пер. с англ. под ред. И. Г. Михайлова. – Т. II. – Ч. А. – М. : Мир, 1968. – С. 298–370.
39. Мазурин О.В., Старцев Ю. К., Поцелуева Л. Н. // Физика и химия стекла. – 1979. – Т. 5. – С. 82.
40. Vogel H. // Phys. Zeitschr. – 1921. – V. 22. – P. 645.
41. Goodier J. N. // Phil. Mag. – 1936. – V. 22, № 148. – P. 678.
42. Немилев С. В. // Физика и химия стекла. – 1993. – Т. 19. – С. 829.
43. Yue Y., Brückner R. // J. Non-Cryst. Solids. – 1994, 180. – P. 66.
44. Cathles L. M. // Nature. – 1975. – V. 258, № 5530. – P. 386.
45. Avramov I. // J. Non-Cryst. Solids. – 2011, 357. – P. 391.
46. Nemilov S. V. // J. Non-Cryst. Solids. – 2007, 353. – P. 4613.
47. Ewell R. H., Eyring H. // J. Chem. Phys. – 1937. – V. 5. – P. 726.
48. Мюллер Р. Л. // ЖПХ. – 1955. – Т. 28. – С. 1077.
49. Немилев С. В. // ЖФХ. – 1968. – Т. 42. – С. 1391.
50. Глессстон С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глессстон, К. Лейдлер, Г. Эринг. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948.
51. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – Л. : Наука, 1975.
52. Немилев С. В. // Физика и химия стекла. – 1992. – Т. 18. – С. 3.
53. Hinshelwood C. N. // Proc. Roy. Soc. (L). – 1927, 113A. – P. 230.
54. Polanyi M., Wigner E. // Z. Phys. Chem. – 1928, 139 A. – P. 439.
55. Moelwyn-Hughes E. A. Chemical Statics and Kinetics of Solutions. – NY : London : Acad. Press, 1972.
56. Hanggi P., Talkner P., Borkovec M. // Rev. Mod. Phys. – 1990. – V. 62. – P. 251.

57. *Немилов С. В.* // ДАН СССР. – 1968. – Т. 181. – С. 1427.
58. *Nemilov S. V.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – V. 352. – P. 2715.
59. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – С. 627.
60. *Риз А.* Химия кристаллов с дефектами. – М. : Изд-во иностр. лит., 1956.
61. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. – С. 315.
62. *Шумицкая Л. Ф.* // Неорг. материалы. – 1970. – Т. 6. – С. 888.
63. *Немилов С. В., Романова Н. В., Крылова Л. А.* // ЖФХ. – 1969. – Т. 43. – С. 2131.
64. *Немилов С. В.* // ЖПХ. – 1964. – Т. 37. – С. 293.
65. *Немилов С. В.* // Стеклообразное состояние : труды IV Всесоюзного совещания. – М. : Л. : Наука, 1965. – С. 64–68.
66. *Немилов С. В.* // Успехи реологии полимеров. – М. : Химия, 1970. – С. 241–252.
67. *Wong J.* Glass Structure by Spectroscopy / J. Wong, C. A. Angell. – NY : Marcel Dekker, 1976. – Chapter 1.
68. *Oldekop W.* // Glastech. Ber. – 1957. – V. 30. – P. 8.
69. MDL@SciGlass-7.8: Database. – MA : Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, 2005.
70. *Bernal J. D.* // Trans. Faraday Soc. – 1937. – V. 33. – P. 27.
71. *Doolittle A. K.* // J. Appl. Phys. – 1951. – V. 22. – P. 1471.
72. *Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D.* // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – P. 3701.
73. *Cohen M. H., Turnbull D.* // J. Chem. Phys. – 1959. – V. 31. – P. 1164.
74. *Cohen M. H., Grest G. S.* // Phys. Rev. – 1979. – V. 20. – P. 1077.
75. *Grest G. S., Cohen M. H.* // Adv. Chem. Phys. – 1981. – V. 48. – P. 455.
76. *Cohen M. H., Grest G. S.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. – 1981. – V. 371. – P. 199.
77. *Сандитов Д. С.* Физические свойства неупорядоченных структур / Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенов. – Новосибирск : Наука, 1982.
78. *Mooney M.* // Trans. Soc. Rheol. – 1957. – V. 1. – P. 63.
79. *Sanditov D. S.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2014. – V. 400. – P. 12.
80. *Dyre J. C.* // Rev. Mod. Phys. – 2006. – V. 78. – P. 953.
81. *Adam G., Gibbs J. H.* // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 43. – P. 139.
82. *Richet P.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2009. – V. 355. – P. 628.
83. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4. – С. 129.
84. *Wang L.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2014. – V. 383. – P. 59.
85. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 1976. – Т. 2. – С. 193.
86. *Таганцев Д. К.* // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13. – С. 839.
87. *Turnbull D., Cohen M. H.* // J. Chem. Phys. – 1958. – V. 29. – P. 1049.
88. *Müller R., Zanutto E. D., Fokin V. M.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – V. 274. – P. 208.
89. *Филипович В. Н., Калинина А. М.* // Неорг. матер. – 1971. – Т. 7. – С. 1844.
90. *Филипович В. Н., Калинина А. М., Сычёва Г. А.* // Неорг. матер. – 1975. – Т. 11. – С. 1305.
91. *Чернов А. А., Пильняк А. А.* // Письма в ЖЭТФ. – 2015. – Т. 102. – С. 591.

92. *Шестак Я.* Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. – М. : Мир, 1987.
93. *Thermal Analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials* // ed. J. Šesták, P. Šimon. – Dordrecht ; Heidelberg ; NY ; London : Springer, 2013.
94. *Гуткина Н. Г., Мухин Е. Я.* // Физико-химические основы производства оптического стекла. – Л. : Химия, 1976.
95. *Гуткина Н. Г., Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 1980. – Т. 6. – С. 535.
96. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 1995. – Т. 21. – С. 129.
97. *Gupta P. K., Cassar D. R., Zanotto E. D.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2016. – V. 442. – P. 34.
98. *Карапетян Г. О., Королёв Ю. Г., Максимов Л. В., Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 1986. – Т. 12. – С. 598.
99. *Ходаковская Р. Я.* Химия титансодержащих стекол и ситаллов. – М. : Химия, 1978.
100. *Киреев В. А.* Курс физической химии. – 3-е изд. – М. : Химия, 1975.
101. *Duhem P.* Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des aux équilibres chimiques. – Paris : A. Hermann, 1882.
102. *Базаров И. П.* Термодинамика. – М. : Высш. шк., 1983.
103. *Clausius R.* Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. – Abt. II. – Braunschweig : F. Vieweg, 1867.
104. *Ландау Л. Д.* Теоретическая физика. Статистическая физика. Ч. I / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – 3-е изд., испр.. – М. : Наука, 1976.
105. *Ehrenfest P.* // Proc. Acad. Amsterdam. – 1933. – V. 36, № 2. – P. 153.
106. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. – М. : Наука, 1982.
107. *Bragg W. L., Williams E. J.* // Proc. Roy. Soc. (L.) A. – 1934. – V. 145, № 855. – P. 699.
108. *Скрипов В. П., Скрипов А. В.* // УФН. – 1979. – Т. 128. – С. 193.
109. *Аносов В. Я.* Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков. – М. : Наука, 1976.
110. *Де Донде Т.* Термодинамическая теория сродства : пер. с англ. / Т. Де Донде, П. Ван Риссельберг. – М. : Металлургия, 1984.
111. *Kovac J.* // J. Phys. Chem. – 1981. – V. 85. – P. 2060.
112. *Meixner J.* // Changement de Phases : Compt. Rend, de la deuxieme Reunion Annuelle tenue en commun avec la Commission de thermodyn. de l'Union Intern, de Physique, Paris, 2–7 juin, 1952. – Paris : Publ. Societe de Chimie Physique, 1952. – P. 432.
113. *Немилов С. В., Богданов В. Н., Никонов А. М. и др.* // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13. – С. 801.
114. *Moynihan C. T., Gupta P. K.* // J. Non-Cryst. Solids. – 1978. – V. 29. – P. 143.
115. *Moynihan C. T.* // Zs. – Jena : Friedrich–Schiller–Univ. – V. 28. – P. 493.
116. *Никонов А. М., Богданов В. Н., Немилов С. В., Шоно А. А., Михайлов И. Г.* // Физика и химия стекла. – 1982. – Т. 8. – С. 694.

117. *Jäckle J.* // *Physica BC.* – 1984. – V. 127. – P. 79.
118. *Немилов С. В.* // *Физика и химия стекла.* – 1982. – Т. 8. – С. 11.
119. *Nemilov S. V.* // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2009. – V. 355. – P. 607.
120. *Урусов В. С.* *Энергетическая кристаллохимия.* – М. : Наука, 1975.
121. *Nemilov S. V.* // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1996. – V. 196. – P. 352.
122. *Флегонтов Ю. А., Немилов С. В.* // *Физика и химия стекла.* – 1996. – Т. 22. – С. 569.
123. *Лифишиц И. М.* // *ЖЭТФ.* – 1954. – Т. 26. – С. 551.
124. *Kaizmann W.* // *Chem. Rev.* – 1948. – V. 43. – P. 219.
125. *Немилов С. В.* // *Физика и химия стекла.* – 1999. – Т. 25. – С. 497.
126. *Немилов С. В.* // *Физика и химия стекла.* – 1995. – Т. 21. – С. 529.
127. *Nieuwenhuizen Th. M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81. – P. 2201.
128. *Inoue M., Nakamoto K.* // *Progr. Theor. Phys.* – 1994. – V. 92. – P. 501.
129. *Inoue M., Kashima M.* // *Progr. Theor. Phys.* – 1994. – V. 92. – P. 927.
130. *Немилов С. В.* // *Физика и химия стекла.* – 1998. – Т. 24. – С. 390.
131. *Немилов С. В.* // *Докл. РАН.* – 1998. – Т. 359. – С. 554.
132. *Nemilov S. V.* // *J. Biolog. Phys.* – 1998. – V. 24. – P. 41.
133. *Haken H. et al.* // *Synergetic Computers and Cognition: A top-Down Approach to Neural Nets.* – Berlin : Springer, 1991.
134. *Zdaniewsky W. A., Rindone G. E., Day D. E.* // *Journ. Mater. Sci.* – 1979. – V. 14. – P. 763.
135. *Немилов С. В.* // *Физика и химия стекла.* – 2012. – Т. 38. – С. 39.
136. *Nemilov S. V.* // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – V. 357. – P. 1243.
137. *Евстропьев К. К.* *Диффузионные процессы в стекле.* – Л. : Стройиздат, 1970.
138. *Goldstein M.* // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – V. 357. – P. 249.
139. *Nemilov S. V., Johari J. P.* // *Phil. Magazine.* – 2003. – V. 83. – P. 3117; *Errata:* *ibid.* – 2004. – V. 84. – P. 845.
140. *Немилов С. В., Балашиов Ю. С.* // *Физика и химия стекла.* – 2016. – Т. 42. – С. 169.
141. *Лидьярд А.* *Ионная проводимость кристаллов.* – М. : Изд-во иностр. лит., 1956.
142. *Максвелл Дж. К.* *Трактат об электричестве и магнетизме : в 2 т. : пер. с англ.* Т. 1. – М. : Наука, 1989.
143. *Мазурин О. В., Старцев Ю. К., Поцелуева Л. Н.* // *Физика и химия стекла.* – 1978. – Т. 4. – С. 675.
144. *Kohlrausch R.* // *Ann. Phys. Chem.* – 1854. – V. 91. – P. 170.
145. *Волчек А. О., Гусаров А. И., Доценко А. В.* // *Физика и химия стекла.* – 1994. – Т. 22. – С. 617.
146. *Флоринская В. А.* // *Труды ГОИ.* – 1950. – Т. 19, № 131.
147. *Silesku H.* // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. – V. 243. – P. 81.
148. *Физико-химические основы производства оптического стекла* // ред. Л. И. Дёмкина. – Л. : Химия, 1976.
149. *Ritland H. N.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1956. – V. 39. – P. 403.

150. *Spinner S., Napolitano A.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1966. – V. 70A. – P. 147.
151. *Macedo H. B., Napolitano A.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1967. – V. 71A. – P. 231.
152. *Napolitano A., Macedo P. B.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1968. – V. 72A. – P. 425.
153. *Boesch E., Napolitano A., Macedo P. B.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1970. – V. 53. – P. 148.
154. *Mizouchi N., Cooper A. R.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1973. – V. 56. – P. 320.
155. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 1986. – Т. 12. – С. 293.
156. *Tool A. Q.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1946. – V. 29. – P. 240.
157. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 1985. – Т. 11. – С. 146.
158. *Мазурин О. В.* Стеклование. – Л. : Наука, 1986.
159. *Moynihan C. T., Sasabe H., Tucker J.* // Molten salts. – Princeton : Electrochemical Society, Inc., 1976. – P. 182.
160. *Narajanaswamy O. S.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1971. – V. 54. – P. 491.
161. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4. – С. 662.
162. *Joule J. P.* // The Scientific Papers. V. 1. – London, 1884. – P. 558.
163. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 2000. – Т. 26. – С. 737.
164. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 2001. – Т. 27. – С. 326.
165. *Nemilov S. V.* // Glass Sci. Technol. – 2003. – V. 76. – P. 33.
166. *Nemilov S. V.* // Glass Sci. Technol. – 2005. – V. 78. – P. 269.
167. *Nemilov S. V.* // Phys. Chem. of Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B. – 2007. – V. 48. – P. 291.
168. *Nemilov S. V., Doladugina V. S., Efimov A. M.* // Phys. Chem. of Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B. – 2007. – V. 48. – P. 39.
169. *Anderson O. L., Stewart D. A.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1954. – V. 37. – P. 573.
170. *Немилов С. В.* // ЖФХ. – 1973. – Т. 47. – С. 1479.
171. *Репинский С. М.* Введение в химическую физику поверхности твердых тел. – Новосибирск : Наука, 1993.
172. *Мюллер Р. Л., Данилов А. В., Маркова Т. П., Мельников В. Н., Никольский А. Б., Репинский С. М.* // Вестник ЛГУ. – 1960. – Т. 15, № 4. – Вып. 1. – С. 80.
173. *Мюллер Р. Л., Борисова З. У., Гребеницкова Н. И.* // ЖПХ. – 1961. – Т. 34. – С. 533.
174. *Мюллер Р. Л., Борисова З. У., Ильинская О. В.* // ЖПХ. – 1961. – Т. 34. – С. 690.
175. *Мюллер Р. Л., Баглай Н. А.* // Вестник ЛГУ. – 1960. – Т. 15, № 4. – Вып. 1. – С. 88.
176. *Прянишников В. П.* Система кремнезема. – Л. : Стройиздат, 1971.
177. *Joung R. A.* // Post Ben, Acta Crystallogr. – 1962. – V. 15. – P. 337.
178. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. – 1982. – Т. 8. – С. 385.
179. *Vukceвич M. R.* // J. Non-Cryst. Solids. – 1972. – V. 11. – P. 25.

180. *Hetherington G., Jack K. H., Kennedy J. C.* // *Phys. Chem. Glasses.* – 1964. – V. 5. – P. 5.
181. *Леко В. К.* Свойства кварцевого стекла / В. К. Леко, О. В. Мазурин. – Л. : Наука, 1985.
182. *Proctor B. A., Whitney I., Johnson J. W.* // *Proc. Roy. Soc.* – London, 1967. – Ser. A. – V. 297, № 1457. – P. 534.
183. *Pool R. O.* Low Temperature Specific Heat of Glasses // *Amorphous Solids. Low-Temperature Properties* / ed. W. A. Phillips. – Berlin : Springer, 1981.
184. *Васильев Л. Л.* // *Инж.-физ. журн.* – 1964. – Т. 7. – С. 76.
185. *Hetherington G., Jack K.H.* // *Bull Soc. Frans. Ceram.* – 1962. – № 55. – P. 3.
186. *Bell T., Hetherington G., Jack K.* // *Phys. Chem. Glasses.* – 1962. – V. 3. – P. 141.
187. *Силинь А. Р., Скуя Л. Н., Шендрик А. В.* // *Физика и химия стекла.* – 1978. – Т. 4. – С. 405.
188. *Jingyu Z., Mindaugas G. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – 112, 033901.
189. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов : справочник. Т. 5. Ч. 1. // ред. Ф. Я. Галахов. – Л. : Наука, 1985.
190. *Андреев Н. С.* Явления ликвации в стёклах / Н. С. Андреев, О. В. Мазурин, Е. А. Порай-Кошиц, Г. П. Роскова, В. Н. Филипович. – Л. : Наука, 1974.
191. *Мазурин О. В.* Двухфазные стёкла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин, Г. П. Роскова, В. И. Аверьянов, Т. В. Антропова ; ред. Б. Г. Варшал. – Л. : Наука, 1991.
192. *Белов Н. В.* Очерки по структурной минералогии. – М. : Наука, 1976.
193. *Shakhmatkin B. A., Vedishcheva N. M., Wright A. C.* // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2001. – 293–295, 220.
194. *Мухин Е. Я.* Кристаллизация стекол и методы её предупреждения / Е. Я. Мухин, Н. Г. Гуткина. – М. : Оборонгиз, 1960.
195. *Dietzel A., Wickert H.* // *Glastechn. Ber.* – 1956. – 29, 1.
196. *Natrup F. V., Brachet H.* // *Phys. Chem. Glasses* 41, 95 (2005).
197. *Немилов С. В., Комарова Н. В.* // *Физика и химия стекла.* – 1977. – Т. 3. – С. 568.
198. *Карапетян Г. О., Максимов Л. В., Януш О. В.* // *Физика и химия стекла.* – 1992. – Т. 18. – С. 10.
199. *Пронкин А. А., Мури И. В., Соколов И. А.* // *Физика и химия стекла.* – 2015. – Т. 41. – С. 79.
200. *Мазурин О. В.* Электрические свойства стекла. – Л. : ЛТИ, 1962.
201. *Соколов И. А.* Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа проводимости. – СПб. : СПбПУ, 2010.
202. *Гутенев М. С.* Диэлектрические свойства и структура стекла. – СПб. : СПбПУ, 2010.
203. *Стевелс Дж.* Электрические свойства стекла. – М. : Изд-во иностр. лит., 1961.

204. Мюллер Р. Л. Электропроводность стеклообразных веществ. – Л. : ЛГУ, 1968.
205. Greaves G. N. // The Physics of Non-Crystalline Solids / eds. L. D. Pye, W. C. LaCourse, H. J. Srvens. – L. : Taylor and Francis, 1992. – P. 453.
206. Wright A. C., Vedishcheva N. M. // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. – 2015. – V. 56. – P. 98.
207. Немилов С. В. // ЖПХ. – 1969. – Т. 42. – С. 55.
208. Филипович В. Н. // Физика и химия стекла. – 1980. – Т. 6. – С. 369.
209. Соколов И. А., Мурин И. В., Нараев И. Н., Пронкин А. А. // Физ. и химия стекла. – 1999. – Т. 25. – С. 593.
210. Varshhneya A. K. Fundamentals of Inorganic Glasses. Second Edition. – Sheffield : Ed by Society of Glass Technology, 2006.
211. Немилов С. В., Игнатьев А. И. // Физика и химия стекла. – 1990. – Т. 16. – С. 85.
212. Fajans K., Kreidl N. J. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1948. – V. 31. – P. 105.
213. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. – М. : Мир, 1971.
214. Mydlar M. F., Kreidl N. J. et al. // Phys. Chem. Glasses. – 1970. – V. 11. – P. 196.
215. Golubkov V. V., Bogdanov V. N. et al. // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110. – P. 4897.
216. MDL®SciGlass-7.8. – MA : Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, 2012.
217. Жилин А. А. // Физика и химия стекла. – 1975. – Т. 1. – С. 463.
218. Wright A. C., Dalba G., Rocca F., Vedishcheva N. M. // Phys. Chem. Glasses. Eur. J. Glass Technol. B. – 2010. – V. 51. – P. 233.
219. Vedishcheva N. M., Shakhmatkin B., Wright A. C. // Adv. Mater. Res. – 2008. – V. 39–40. – P. 103.
220. Biscoe J., Warren B. E. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1938. – V. 21. – P. 287.
221. Bray P. J., O'Keefe J. G. // Phys. Chem. Glasses. – 1963. – V. 4. – P. 37.
222. Borate Glasses. Structure, Properties, Applications // ed. by L. D. Pye, V. D. Fréchette, N. J. Kreidl. – NY ; L. : Plenum Press, 1978.
223. Немилов С. В. // Физика и химия стекла. – 1997. – Т. 23. – С. 3.
224. Брескер Р. И., Евстропьев К. С. // ЖПХ. – 1952. – Т. 25. – С. 905.
225. Hirayama C. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1961. – V. 44. – P. 602.
226. Imaoka M. // Advances in Glass Technology. Part I". – NY : Plenum Press. – P. 149.
227. Романова Н. В., Немилов С. В. // Неорганические матер. – 1970. – Т. 6. – С. 1322.
228. Немилов С. В., Шматок Л. К. // Неорганические матер. – 1968. – Т. 4. – С. 2166.
229. Hunold K., Brückner R. // Glastechn. Ber. – 1980. – V. 53. – P. 149.



230. Мазурин О. В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов : справочник. Т. VI. Ч. 1 / О. В. Мазурин, М. В. Стельцина, Т. П. Швайко-Швайковская. – СПб. : Наука, 1996.
231. Данилова Н. П., Дуброво С. К. // Журн. прикл. химии. – 1967. – Т. 40. – С. 992.
232. Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry. – Oxford : Clarendon Press, 1962.
233. Немилев С. В., Канчиева О. Н., Комарова Н. В. // Физика и химия стекла. – 1990. – Т. 16. – С. 541.
234. Ehrt D. // Phys. Chem. of Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B. – 2015. – V. 56. – P. 217.
235. Палкина К. К. // Неорган. матер. – 1978. – Т. 14. – С. 789.
236. Rodrigues B. P., Wondraczek L. // J. Chem. Phys. – 2014. – 140, 214501.
237. Немилев С. В., Волкова Н. Е., Аниськова И. В. // Физика и химия стекла. – 1991. – Т. 17. – С. 25.
238. Слепухин В. К. Алюмофосфатные стекла, содержащие оксиды d- и f-элементов / В. К. Слепухин, А. Д. Галактионов, В. С. Старцев [и др.]. – Екатеринбург : Изд-во Уральского отд. РАН, 2012.
239. Dotsenko A. V. Physics and Chemistry of Photochromic Glasses / A. V. Dotsenko, L. B. Glebov, V. A. Tsekhomsky. – Boca Raton : CRC Press, 1998.
240. Ширишев П. С. Особенности оптических свойств калиевоалюмообратных стекол с нанокристаллами хлоридов меди : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – СПб, 2013.
241. Бабкина А. Н. Спектрально-люминесцентные свойства фосфатных, боратных и силикатных стекол, активированных нанокристаллами и молекулярными кластерами хлорида меди : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – СПб., 2016.
242. Немилев С. В. // ЖПХ. – 1972. – Т. 45. – С. 256.
243. Иванов А. О., Евстропьев К. С. // ДАН СССР. – 1962. – Т. 145. – С. 797.
244. Немилев С. В. // ЖПХ. – 1970. – Т. 43. – С. 2602.
245. Ефимов А. М. // Свойства и разработка новых оптических стекол / ред. Е. Н. Царевский. – Л. : Машиностроение, 1977. – С. 49.
246. Ozga K., Fedorchuk A. O., Armand P. // Solid State Sci. – 2015. – V. 46. – P. 56.
247. El-Mallawany R. A. H. Tellurite glasses. Handbook. Physical Properties and Data. – Boca Raton ; Ann Arbor ; NY ; Washington : CRC Press, 2001.
248. Краевский С. Л., Салганик Ю. А., Солинов В. Ф. // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13. – С. 709.
249. Rao Bh. V. J. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1965. – V. 48. – P. 108.
250. Фирсов С. В., Рюмкин К. Е., Хопин В. Ф. и др. // Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46. – С. 787.
251. Петровский Г. Т., Евстропьев К. К., Кондратьева Б. С. // ДАН СССР. – 1966. – Т. 169. – С. 382.
252. Халилев В. Д. // Свойства и разработка новых оптических стекол / ред. Е. Н. Царевский. – Л. : Машиностроение, 1977. – С. 62.

253. Дёмкина Л. И. Новые оптические стёкла / Л. И. Дёмкина, В. Н. Полухин, Л. Н. Урусовская, З. Н. Щеглова // Оптическое стекло. Труды ГОИ. – Т. 34. Вып. 170. – 1972. – С. 107.
254. Vason R., Fanelli R. // J. Amer. Chem. Soc. – 1943. – V. 65. – P. 639.
255. Виноградова Г. З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. – М. : Наука, 1984.
256. Немилов С. В. Физика и химия стекла 5, 398 (1979).
257. Немилов С. В., Айо Л. Г. // Физика и химия стекла. – 1977. – Т. 3. – С. 92.
258. Немилов С. В., Петровский Г. Т. // ЖПХ. – 1963. – Т. 36. – С. 1909.
259. Айо Л. Г., Кокорина В. Ф. // Оптико-механ. пром-сть. – 1961. – № 6. – С. 48.
260. Немилов С. В. // ЖПХ. – 1964. – Т. 37. – С. 1020.
261. Айо Л. Г., Кокорина В. Ф. // Оптико-механ. пром-сть. – 1963. – № 2. – С. 36.
262. Немилов С. В. // ЖПХ. – 1964. – Т. 37. – С. 1699.
263. Кокорина В. Ф. Стеклообразное состояние. – Л. : Наука, 1971. – С. 87.
264. Ефимов А. М., Кокорина В. Ф. Стеклообразное состояние. – Л. : Наука, 1965. – С. 177.
265. Phillips J. C. // J. Non-Cryst. Solids. – 1981. – V. 43. – P. 37.
266. Kokorina V. F. Glasses for Infrared Optics. – Boca Raton ; NY ; London ; Tokyo : CRC Press, 1995.
267. Айо Л. Г., Кокорина В. Ф. // Оптико-механич. пром-сть. – 1961. – № 4. – С. 39.
268. Айо Л. Г., Ефимов А. М., Кокорина В. Ф. // Оптическое стекло : сб. тр. / под ред. Е. Н. Царевского. – Л. : Машиностроение, 1972. – С. 94.
269. Zakery A., Elliott S. R. // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – V. 330. – P. 1.
270. Berkes J. S., Ing S. W., Hillegas W. J. // J. Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – P. 4908.
271. Zhdanov V. G., Kolomiets B. T., Lyubin V. M., Malinovskii V. K. // Phys. Status Solidi. – 1979. – V. 52. – P. 621.
272. Tanaka K. // Science. – 1997. – V. 277, № 5333. – P. 1786.
273. Таганцев Д. К., Немилов С. В. // Физика и химия стекла. – 1989. – Т. 15. – С. 397.
274. Таганцев Д. К. // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13. – С. 839.
275. Yannopoulos S. N., Trunov M. L. // Phys. Stat. Sol. – 2009. – V. 246. – P. 1773.
276. Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т. // Известия АН СССР. Сер. физ. – 1956. – Т. 20. – С. 1496.
277. Немилов С. В. // Физика и химия стекла. – 1977. – Т. 3. – С. 423.
278. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. – М. : Химия, 1978.
279. Козырева Р. П., Коротнева Л. А., Рупышев В. Г., Чегодаева А. Д. Полимеры и сополимеры стирола оптического назначения. – М. : НИИТЭХИМ, 1984.
280. Барашков Н. Н., Сахно Т. В., Хახель О. А. Полимеры в волоконной оптике. – М. : НИИТЭХИМ, 1995.

281. Полимеры-2003 : сб. статей / под ред. А. А. Берлина [и др.] – М. : Ин-т хим. физ. РАН, 2003.
282. *Suryanarayana C., Inoue A.* Bulk Metallic Glasses. – Boca Raton : London : NY : CRC Press, 2011.
283. *Greer A. L.* // Science. – 1995. – V. 267, № 5206. – P. 1947.
284. *Wang W. H., Dong C., Shek C. H.* // Mater. Sci. and Eng. – 2004. – P. 44, 45.
285. *Wang W. H.* // Progr. Mater. Sci. – 2012. – V. 57. – P. 487.
286. *Klement W., Willens R. H., Duwez P.* // Nature. – 1960. – V. 187, № 4740. – P. 869.
287. *Yamamoto T., Hayashi K., Seki I., Suzuki K., Ito M.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2013. – V. 46. – P. 359.
288. *Chonik V. A.* // Metals. – 2015. – V. 5. – P. 504.
289. *Лухачев В. А., Шудегов В. Е.* Принципы организации аморфных структур. – СПб. : СПбГУ, 1999.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА 1. СТЕКЛО В ЖИЗНИ ОБЩЕСТВА .....</b>	<b>6</b>
1.1. Обнаружение стекла человеком и его первые применения .....	6
1.2. Начало применения стекла в приборостроении .....	7
1.3. Области современного применения стекла .....	7
1.4. Стекло в современной науке .....	8
<b>ГЛАВА 2. ПРИРОДА СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ (ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА).....</b>	<b>10</b>
2.1. Отличительные признаки стекла и различные определения стеклообразного состояния. ....	10
2.2. Строение стекла по данным дифракционных исследований. ....	11
2.2.1. Дифракция кристаллами .....	11
2.2.2. Рассеяние излучений стёклами и жидкостями .....	12
2.2.3. Функция радиального распределения .....	13
2.2.4. Понятие о структурной единице .....	14
2.3. Упорядочение в неупорядоченных системах .....	15
2.3.1. Ближний порядок .....	15
2.3.2. Средний порядок .....	15
2.3.3. Дальний порядок .....	16
2.4. Кристаллитная теория строения стекла и гипотеза беспорядочной сетки .....	16
2.5. Современные методы изучения строения стекла .....	17
<b>ГЛАВА 3. ТЕОРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ .....</b>	<b>20</b>
3.1. Природа взаимодействия в конденсированных системах .....	20
3.1.1. Ионное взаимодействие .....	20
3.1.2. Взаимодействие в металлах .....	21
3.1.3. Ковалентное взаимодействие .....	21
3.1.4. Водородные связи .....	22
3.1.5. Взаимодействия Ван-дер-Ваальса .....	23
3.2. Энергия химических связей .....	24
3.3. Основные особенности строения жидкостей .....	25
3.3.1. Непостоянство молекулярных координат во времени .....	25
3.3.2. Наличие пустот структуры (дырок) .....	25
3.3.3. Непостоянство взаимной ориентации молекул .....	25
3.3.4. Структурные параметры жидкости .....	25
3.3.5. Активационная природа структурных изменений в жидкостях .....	26
3.3.6. Зависимость энергии активации от вида химического взаимодействия .....	27
3.4. Проявление стеклования на свойствах жидкости .....	28

3.5. Соотношение температур стеклования и плавления (правило «2/3» Кауцмана) .....	30
3.6. Время релаксации структуры и его зависимость от температуры .....	31
3.7. Модель Максвелла и соотношение Максвелла .....	32
3.8. Упруговязкое поведение жидкости при периодическом воздействии .....	34
3.9. Основы кинетической теории стеклования .....	35
3.9.1. Стеклование при линейном охлаждении или нагревании (теория Волькенштейна и Птицына) .....	35
3.9.2. Экспериментальное определение $T_g$ .....	38
3.9.3. Стеклование при периодическом воздействии (теория Леонтовича и Мандельштама) .....	40
3.9.4. Взаимное соответствие обоих вариантов кинетической теории стеклования .....	42
3.10. Вязкость при температуре стеклования, рассчитанная на основании уравнения Максвелла и кинетической теории .....	44
<b>ГЛАВА 4. ВЯЗКОСТЬ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ .....</b>	<b>47</b>
4.1. Вводные замечания .....	47
4.2. Определение коэффициента вязкого течения .....	47
4.3. Основные сведения о вязкости газов .....	48
4.4. Вязкость расплавов стёкол: диапазоны изменений и методы измерений .....	49
4.4.1. Общий характер температурной зависимости .....	49
4.4.2. Общая характеристика методов измерения вязкости .....	51
4.5. Понятие о реологии и неньютоновских типах течения .....	53
4.6. Механизм вязкого течения и структура стёкол и расплавов .....	56
4.6.1. Общее уравнение температурной зависимости вязкости .....	56
4.6.2. Активационные параметры вязкого течения .....	58
4.6.3. Природа атомов, преодолевающих потенциальный барьер .....	61
4.6.4. Свободная энергия активации и прочность химических связей .....	63
4.6.5. Связь модуля сдвига и температуры стеклования .....	65
4.6.6. Связь энтропии активации вязкого течения со структурой стёкол .....	66
4.6.7. Другие подходы к характеристике температурной зависимости вязкости .....	68
4.6.8. Природа температурной зависимости вязкости .....	70
4.7. Роль вязкости в производстве стекла .....	76
<b>ГЛАВА 5. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ .....</b>	<b>77</b>
5.1. Термодинамические особенности метастабильной жидкости .....	77
5.2. Работа образования зародыша кристаллизации .....	78
5.3. Кривые Таммана .....	79

5.3.1. Скорость зарождения и кривая зарождения .....	79
5.3.2. Скорость роста и кривая роста .....	80
5.4. Методы изучения кристаллизационной способности и её характеристики .....	82
5.4.1. Дифференциальный термический анализ .....	82
5.4.2. Политермический метод и диаграммы кристаллизационной способности .....	84
5.4.3. Фазовый состав кристаллов .....	85
5.4.4. Типы кристаллизации .....	85
5.4.5. Скорость кристаллизации .....	86
5.4.6. Ситаллы, их значение в технике .....	87
5.5. Роль кристаллизации в технологии стекловарения .....	88
<b>ГЛАВА 6. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И СООТНОШЕНИЯ</b>	
<b>ТЕРМОДИНАМИКИ .....</b>	<b>89</b>
6.1. Предмет термодинамики .....	89
6.2. Термодинамическая система, виды систем .....	89
6.3. Параметры состояния, параметры процессов .....	90
6.4. Функции и функционалы состояния .....	90
6.5. Виды процессов .....	91
6.6. Внутренняя энергия, теплота и работа .....	91
6.7. Максимальная работа при различных процессах .....	92
6.8. Законы (начала) термодинамики и термодинамические функции .....	93
6.8.1. I закон термодинамики .....	93
6.8.2. II закон термодинамики; энтропия как функция состояния .....	93
6.8.3. Термодинамические функции, важные для материаловедения .....	95
6.8.4. Соотношения, важные для практических расчётов .....	95
6.8.5. III закон термодинамики (тепловая теорема Нернста) .....	96
6.8.6. Статистический смысл отличной от нуля энтропии при абсолютном нуле .....	97
6.9. Производные термодинамических потенциалов и фазовые переходы .....	98
6.9.1. Первые производные термодинамических потенциалов, их физический смысл .....	98
6.9.2. Вторые производные термодинамических потенциалов (соотношения Максвелла), их физический смысл .....	99
6.9.3. Фазовые переходы I и II рода .....	99

<b>ГЛАВА 7. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ КАК ОСНОВА СИСТЕМНОГО ПОДХОДА К КЛАССАМ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ.....</b>	<b>102</b>
7.1. Понятия «фазовые равновесия», «компонент», «диаграмма состояния» и др. Работы Гиббса и Розебома. Значение диаграмм состояния в современном материаловедении. ....	102
7.2. Понятие химического потенциала. Условия равновесия фаз. Правило фаз Гиббса. ....	103
7.3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы. ....	104
7.4. Эвтектики (двухкомпонентные системы). Линии ликвидуса и солидуса. Значение эвтектик в материаловедении . ....	105
7.5. Твёрдые растворы (двухкомпонентные системы). Значение твёрдых растворов в материаловедении. ....	108
7.6. Ограниченные твёрдые растворы . ....	110
7.7. Упорядоченные твёрдые растворы . ....	111
7.8. Полная несмешиваемость в жидком и твёрдом состояниях . ....	112
7.9. Системы с расслаиванием в жидком состоянии («жидкость – жидкость»). Стабильное и метастабильное расслаивание . ....	112
7.10. Системы с образованием химического соединения (двухкомпонентные системы, конгруэнтное плавление) . ....	114
7.11. Системы с образованием химического соединения (двухкомпонентные системы, инконгруэнтное плавление). ....	114
7.12. Трёхкомпонентные системы (принципы изображения, концентрационный треугольник Гиббса). ....	115
7.13. Комбинации элементов диаграмм состояния. Физико-химический анализ. Роль диаграмм состояния в исследовании стеклообразных систем. ....	117
<b>ГЛАВА 8. ТЕРМОДИНАМИКА СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ .....</b>	<b>119</b>
8.1. Термодинамические переменные, используемые при математическом описании стеклования. ....	119
8.2. Математическое описание избыточной свободной энергии лабильной системы. ....	122
8.2.1. Поверхности свободной энергии стекла и метастабильной жидкости . ....	122
8.2.2. Математическое условие, налагаемое на изменения вторых производных термодинамического потенциала в точке стеклования . ....	124
8.2.3. Соотношение Пригожина – Дефея и его экспериментальная проверка. ....	125
8.2.4. Термодинамический инвариант стеклообразного состояния. ....	128

8.2.5. Сравнение вкладов в полную энергию вещества энергии химических связей и энергии, обусловленной упорядочением или разупорядочением.....	135
8.3. Следствия, вытекающие из соотношений термодинамики стеклообразного состояния.....	138
8.3.1. Генетическая предопределенность и самоорганизация динамики внутренних движений в стекле.....	138
8.3.2. Решение парадокса Кауцмана.....	141
8.3.3. Влияние давления на термодинамические свойства и структуру стёкол.....	142
8.3.4. Энтропия генетически неупорядоченных систем и проблемы естествознания.....	143
<b>ГЛАВА 9. СИСТЕМА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОСТЯХ И СТЁКЛАХ; ИХ ВЗАИМНАЯ СВЯЗЬ .....</b>	<b>146</b>
9.1. Внутреннее трение. Основные виды релаксационных процессов в стёклах.....	146
9.2. Расчёт температур максимума $\alpha$ -релаксации на основании уравнения Максвелла. Соотношения между потенциальными барьерами ионной, $\beta$ - и $\alpha$ -релаксации .....	149
9.3. Ионная проводимость и ионная релаксация.....	151
9.3.1. Природа ионной проводимости и диффузии в стёклах.....	152
9.3.2. Соотношение Максвелла для проводимости диэлектриков ...	156
9.3.3. Соотношение Максвелла как основа связи внутреннего трения и проводимости .....	157
9.3.4. Интерпретация ионной проводимости стекол как релаксационного процесса.....	159
9.4. Релаксация структуры в области высоких температур и отжиг стёкол.....	160
9.5. Релаксация структуры при возвратном изменении температуры (кроссовер-эффект).....	163
9.6. Особенности релаксационных явлений при переходе через температуру стеклования.....	166
9.7. Общие принципы расчёта изменения свойств при изменении температуры в области отжига на основании моделей .....	168
9.8. Релаксационные процессы в стёклах при низких температурах; роль немостиковых атомов.....	171
9.8.1. Физическое старение стекол при комнатной температуре: факты.....	171
9.8.2. Обобщенное описание всей совокупности данных по старению оксидных стекол .....	172
9.8.3. Расчёт изменения показателя преломления стёкол за длительные периоды времени .....	174
9.8.4. Соответствие релаксационных каналов старения спектрам внутреннего трения.....	175



9.9. Взаимная связь ионной проводимости оксидных стекол и вязкости в широком интервале температур .....	175
9.9.1. <i>Возможность моделирования ионной проводимости в терминах теории упругости</i> .....	176
9.9.2. <i>Условие выполнения соотношения Литтлтона</i> .....	177
9.10. Физические причины взаимосвязи различных релаксационных процессов в расплавах и стёклах .....	178
<b>ГЛАВА 10. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ СТЁКОЛ</b>	
<b>В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ</b> .....	<b>180</b>
10.1. Значение процессов химического взаимодействия материала с окружающей средой в материаловедении .....	180
10.2. Моделирование процессов взаимодействия твёрдого тела с окружающей средой .....	181
10.3. Принципы сопоставления экспериментальных и теоретических значений скорости растворения тела в жидкости .....	183
<b>ГЛАВА 11. КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО</b> .....	<b>187</b>
11.1. Диаграмма состояния: фазы кремнезёма, фазовые переходы .....	187
11.2. Строение элементарных ячеек кварца и кристобалита .....	188
11.3. Структурные единицы и характер химических связей в кремнезёме .....	188
11.4. Технология получения кварцевого стекла (КИ и КУ) .....	190
11.4.1. <i>Электротермический способ (КИ)</i> .....	190
11.4.2. <i>Газопламенный способ (КИ)</i> .....	191
11.4.3. <i>Синтез из газовой фазы, КУ (паросинтетический)</i> .....	192
11.5. Структура кварцевого стекла. Распределение валентных углов. Природа избыточной энергии кварцевого стекла .....	193
11.6. Упругие постоянные связей. Модель двухъямного потенциала как основа объяснения аномалий свойств. «Полиморфизм» кварцевого стекла .....	194
11.7. Свойства кварцевого стекла .....	195
11.7.1. <i>Вязкость и влияние на нее примесей</i> .....	195
11.7.2. <i>Кристаллизационная способность</i> .....	197
11.7.3. <i>Термическое расширение. Термостойкость</i> .....	197
11.7.4. <i>Упругие свойства</i> .....	198
11.7.5. <i>Прочность, трещины Гриффитца</i> .....	198
11.7.6. <i>Теплоемкость</i> .....	200
11.7.7. <i>Теплопроводность</i> .....	201
11.7.8. <i>Электропроводность</i> .....	202
11.7.9. <i>Особенности релаксации свойств в области температур отжига</i> .....	202
11.7.10. <i>Химическая устойчивость</i> .....	203
11.7.11. <i>Оптические свойства (пропускание и показатель преломления)</i> .....	203

11.7.12. Дефекты структуры, их происхождение и спектроскопические проявления.....	204
11.8. Области применения кварцевого стекла .....	206
<b>ГЛАВА 12. СИЛИКАТНЫЕ КРОНЫ. ....</b>	<b>207</b>
12.1. Двухкомпонентные щёлочно-силикатные системы как основа силикатных кронов .....	207
12.1.1. Области стеклообразования в двухкомпонентных щёлочносиликатных системах. ....	207
12.1.2. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (диаграммы состояния) .....	208
12.1.3. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (диаграммы состояния) .....	208
12.1.4. Система $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (диаграммы состояния) .....	209
12.1.5. Структурные единицы, их взаимоотношения, структурные мотивы каркаса .....	210
12.1.6. Сопоставление областей фазового разделения «жидкость – жидкость» .....	213
12.2. Кристаллизационная способность и ее связь с диаграммой состояния .....	214
12.3. Зависимость вязкости, «длины» щелочно-силикатных расплавов от их состава и строения .....	216
12.4. Зависимость температуры стеклования $T_g$ от размера щелочного катиона .....	218
12.5. Зависимость вязкости и температуры стеклования от проявления расслаивания .....	219
12.6. Электрические свойства щёлочно-силикатных стёкол и их значение в материаловедении стеклообразных материалов .....	222
12.6.1. Числа переноса .....	222
12.6.2. Зависимость электропроводности от состава .....	223
12.6.3. Энергия активации электропроводности .....	224
12.6.4. Полищелочной эффект .....	226
12.7. Плотность и механические свойства щёлочно-силикатных стёкол .....	228
12.8. Особенности релаксационных процессов при высоких температурах .....	229
12.9. Химическая устойчивость стёкол, содержащих оксиды щелочных металлов .....	229
12.10. Оптические свойства щелочно-силикатных стёкол .....	232
12.11. Двойные системы с оксидами щелочноземельных металлов .....	232
12.11.1. Области стеклообразования и области расслаивания .....	232
12.11.2. Типичные соединения и структурные единицы .....	233
12.11.3. Вязкость, зависимость $T_g$ от радиуса катиона .....	234
12.11.4. Электрические свойства (общая характеристика) .....	234
12.11.5. Показатель преломления .....	234

12.12. Системы $R_2O-R'O-SiO_2$ . . . . .	235
12.12.1. Общая характеристика областей стеклообразования . . . . .	235
12.12.2. Специфика изменений состава для стёкол различного назначения . . . . .	236
12.12.3. Основные принципы технологических процессов производства . . . . .	236
<b>ГЛАВА 13. СИЛИКАТНЫЕ ФЛИНТЫ . . . . .</b>	<b>240</b>
13.1. Общие сведения о флинтах . . . . .	240
13.2. Система $PbO-SiO_2$ . . . . .	240
13.2.1. Область стеклообразования . . . . .	240
13.2.2. Диаграмма состояния . . . . .	240
13.3. Свойства и структура стёкол системы $PbO-SiO_2$ . . . . .	241
13.3.1. Плотность . . . . .	241
13.3.2. Показатель преломления . . . . .	242
13.3.3. Вязкость . . . . .	242
13.3.4. Электрические свойства . . . . .	243
13.3.5. Химическая устойчивость . . . . .	243
13.3.6. Механические свойства . . . . .	243
13.3.7. Структурная роль оксида свинца в этих стёклах . . . . .	244
13.3.8. Микронеоднородная структура стёкол системы $PbO-SiO_2$ . . . . .	245
13.4. Стёкла группы силикатных флинтгов – общие характеристики составов и оптических свойств. Особенности окраски стёкол с высоким показателем преломления . . . . .	245
13.5. Принципы производства . . . . .	247
<b>ГЛАВА 14. БОРОСИЛИКАТНЫЕ И ЛАНТАНОВЫЕ КРОНЫ И ФЛИНТЫ . . . . .</b>	<b>248</b>
14.1. Боратные стёкла . . . . .	248
14.1.1. Борный ангидрид . . . . .	248
14.1.2. Диаграммы состояния щёлочно-боратных систем на примере системы $Na_2O-B_2O_3$ . . . . .	249
14.1.3. Структурные единицы и характер химических связей в борном ангидриде и в щёлочно-боратных стёклах . . . . .	250
14.1.4. Зависимость доли атомов бора в четверной координации ( $N_4$ ) от состава стёкол . . . . .	251
14.1.5. Свойства боратных стёкол и их расплавов, проявление изменения координации бора на свойствах . . . . .	253
14.1.6. Применение боратных стёкол . . . . .	256
14.1.7. Диаграммы состояния систем с оксидами двухвалентных металлов, области стеклообразования в двойных системах . . . . .	256
14.1.8. Фазовое разделение «жидкость – жидкость» в двойных боратных системах и способы управления этим явлением . . . . .	257
14.2. Боросиликатные стёкла . . . . .	258

14.2.1. Метастабильное фазовое разделение в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .....	258
14.2.2. Технология «Викор», стёкла типа «Пайрекс» и др.....	259
14.2.3. Практические составы боросиликатных кронов и особенности их свойств.....	260
14.2.4. Основы технологии производства.....	262
14.3. Алюмообратные, алюмосиликатные и борнолантановые стёкла.....	262
14.3.1. Области стеклообразования в системах $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	262
14.3.2. Общая характеристика свойств стёкол систем $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	262
14.3.3. Области стеклообразования в системах $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ ; общая характеристика оптических и других свойств.....	263
14.3.4. Практические составы лантансодержащих стёкол (ОФ, СТК, ТБФ), особенности физико-химических свойств и основы производства.....	264
14.3.5. Структурная роль алюминия в силикатных и алюмосиликатных стёклах.....	265
<b>ГЛАВА 15. ФОСФАТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ И ЦВЕТНЫЕ СТЁКЛА.</b> .....	<b>269</b>
15.1. Оксиды фосфора, их структура и свойства.....	269
15.2. Состояние фосфорного ангидрида в стёклах. Способы введения $\text{P}_2\text{O}_5$ в состав стекла, особенности варки фосфатных стёкол.....	270
15.3. Двухкомпонентные фосфатные системы. Диаграммы состояния, основные химические соединения, структурные единицы, стеклообразование, особенности изменения свойств в зависимости от состава.....	270
15.4. Система $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Области применения фосфатных стёкол.....	273
15.4.1. Фосфатные кроны.....	274
15.4.2. Специальные светофильтры.....	275
<b>ГЛАВА 16. СПЕЦИАЛЬНЫЕ КЛАССЫ ОПТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ СТЁКОЛ.</b> .....	<b>278</b>
16.1. Германатные стёкла.....	278
16.1.1. Диоксид германия. Свойства и структура кристаллических модификаций и стекла.....	278
16.1.2. Двухкомпонентные германатные системы; изменение координационного числа атомов германия.....	280
16.1.3. Специальные стёкла с двуокисью германия и другими оксидами редких элементов; специфика их свойств и технологии.....	282

16.1.4. Двуокись германия в градиентной оптике. ....	282
16.2. Теллуритные, ванадатные и другие стёкла. ....	283
16.2.1. Теллуритные стёкла: специфика структуры, свойств и технологии. ....	283
16.2.2. Ванадатные стёкла. ....	285
16.2.3. Титанатные и ниобатные стёкла и стеклокристаллические материалы. Структурная роль диоксида титана в силикатных стёклах. ....	285
16.2.4. Стёкла, содержащие $As_2O_3$ , $Sb_2O_3$ , $Bi_2O_3$ и другие оксиды. ....	287
<b>ГЛАВА 17. ФТОРОСОДЕРЖАЩИЕ ОПТИЧЕСКИЕ СТЁКЛА. ....</b>	<b>289</b>
17.1. Стеклообразный фтористый бериллий, фторобериллатные стёкла, особенности их технологии и свойств. Анионная проводимость стёкол. ....	289
17.2. Стёкла на основе фторидов металлов и других галогенидов, области применения. ....	290
17.3. Оксифторидные оптические стёкла: особенности их свойств и технологии. ....	291
<b>ГЛАВА 18. ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЁКЛА. ....</b>	<b>293</b>
18.1. Элементы VI группы в стеклообразном состоянии (структура, свойства, характер химических связей). ....	293
18.1.1. Сера. ....	293
18.1.2. Селен. ....	294
18.1.3. Теллур и полоний. ....	295
18.2. Двойные системы. ....	295
18.2.1. Система S–Se. ....	295
18.2.2. Система S–As. ....	295
18.2.3. Система Se–As. ....	297
18.2.4. Система Se–Ge. ....	298
18.3. Основные структурные особенности соединений $As_2X_3$ и их соотношение с пропусканием. ....	300
18.3.1. Изменение ближнего порядка в халькогенидах $As_2X_3$ . ....	300
18.3.2. Изменение границы пропускания в соединениях $As_2X_3$ . ....	301
18.4. Тройные системы. Области стеклообразования, общая характеристика свойств. Практическое использование. ....	302
18.5. Системы с галогенами, практическое использование таких стекол. ....	304
18.6. Общая характеристика физико-химических свойств халькогенидных стёкол. ....	305
18.7. Место халькогенидных стекол в группе стёкол, прозрачных в ИК-области. ....	307
18.8. Спектры пропускания стёкол и идентификация полос поглощения. Способы очистки материалов. ....	308

18.9. Оптические постоянные халькогенидных стекол (диаграмма Аббе), типичные марки оптических стекол .....	310
18.10. Основы технологии промышленного изготовления халькогенидных стёкол .....	312
18.11. Области применения как оптических материалов .....	313
18.12. Фотоструктурные превращения и их проявление на свойствах .....	314
18.13. Халькогенидные стекла в электронике (краткие сведения) .....	316
<b>ГЛАВА 19. СТЁКЛА НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....</b>	<b>318</b>
19.1. Общая характеристика классов органических низко и высокомолекулярных стёкол .....	318
19.2. Общая характеристика свойств стёкол этих классов и связь свойств с молекулярной структурой .....	319
19.2.1. Низкомолекулярные вещества .....	319
19.2.2. Стеклообразные кристаллы .....	320
19.2.3. Стеклообразные полимеры .....	321
19.3. Полимерные стёкла в оптических применениях .....	322
19.3.1. Основные типы процессов полимеризации и химическое разнообразие полимеров .....	322
19.3.2. Главные технологические этапы получения полимерных стекол .....	323
19.3.3. Общая характеристика физико-химических свойств полимерных стёкол в сравнении с оксидными .....	324
19.3.4. Способы модификации свойств (механических, оптических, спектральных) .....	325
19.3.5. Кронфлинтвые пары .....	325
19.3.6. Полимерные стекла в линзовой оптике, волоконной оптике и в самофокусирующихся оптических элементах .....	326
19.3.7. Полимеры в офтальмологической практике .....	327
<b>ГЛАВА 20. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТЁКЛА .....</b>	<b>328</b>
20.1. Определение класса .....	328
20.2. Способы получения .....	328
20.3. Области стеклообразования (примеры систем, образующих металлические стёкла) .....	330
20.4. Принципы организации структуры и отличительные особенности свойств .....	331
20.5. Общая характеристика свойств, возможных областей применения в современной технике .....	332
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>336</b>

*Сергей Владимирович НЕМИЛОВ*  
**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ СТЕКОЛ**

*Учебное пособие*  
Издание второе, исправленное  
Научный редактор Н. В. Никоноров

Редакцией  
естественнонаучной литературы

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.  
Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 30.11.18.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 29,25. Тираж ... экз.  
Заказ № 142-18.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские технологии»  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.