

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Приоритетный национальный проект «Образование»
Национальный исследовательский университет**

Д. К. ТАГАНЦЕВ

СТЕКЛООБРАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением по
университетскому политехническому образованию в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки магистров
«Техническая физика»*

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2010

УДК 544.23
ББК 24.5 (075.8)
Т 13

Рецензенты:

Доктор физико-математических наук, профессор
СПбГПУ *А. А. Липовский*

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
ИВС РАН *А. Д. Вилесов*

Таганцев Д.К. **Стеклообразные материалы:** учебное пособие. – СПб.:
Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 204 с.

Изложены фундаментальные представления о стеклообразном состоянии вещества, основанные на различных подходах к описанию его природы – термодинамического, кинетического, реологического и структурного. Обсуждаются разные точки зрения на строение стекол. Кратко изложена кинетическая теория стеклования. Рассмотрены вопросы структурной и механической релаксации в стеклах, механизмы и основные теории вязкого течения стекол, фазовые равновесия в стеклах (кристаллизация и ликвация расплавов стекол), явления переноса в стеклах (ионный обмен и диффузия, электропроводность), а также рассмотрены вопросы химической устойчивости. Описаны методы изучения некоторых (наиболее важных) физических, химических, термодинамических и др. свойств стекол. Рассмотрены области применения стеклообразных материалов и принципы работы устройств на базе этих материалов.

Учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки магистров «Техническая физика». Оно может быть также использовано при обучении в системах повышения квалификации, в учреждениях дополнительного профессионального образования и пр.

Работа выполнена в рамках реализации программы развития национального исследовательского университета «Модернизация и развитие политехнического университета как университета нового типа, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения конкурентоспособности национальной экономики»

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Таганцев Дмитрий Кириллович, 2010

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2010

ISBN 978-5-7422-3238-4

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТЕКЛЕ.....	8
2. ПРИРОДА СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ – СТРОЕНИЕ СТЕКОЛ.....	18
2.1. Определение стеклообразного состояния.....	18
2.2. Кинетические причины стеклообразования.....	28
2.3. Строение стекла.....	40
2.3.1. Понятие о структурной единице в стекле.....	41
2.3.2. Понятие о степени порядка в стекле.....	44
2.3.3. Специфические особенности строения стекол.....	46
2.3.4. Роль ковалентных связей при стеклообразовании.....	48
3. РЕЛАКСАЦИЯ В СТЕКЛАХ.....	53
3.1. Реологические модели стекла.....	53
3.2. Структурная релаксация.....	62
4. ВЯЗКОСТЬ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ.....	69
4.1. Вводные замечания.....	69
4.2. Методы измерения вязкости.....	72
4.3. Роль вязкости в производстве стекла.....	77
4.4. Теории вязкого течения стекол.....	78
4.4.1. Теория вязкого течения стекол, основанная на концепции свободного объема.....	79
4.4.2. Активационные теории вязкого течения стекол.....	82
4.5. Понятие «длина стекла» и его связь со структурой стекол...	103
5. ФАЗОВЫЙ РАСПАД РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ.....	106
5.1. Кристаллизация расплавов стекол.....	106
5.1.1. Кинетика кристаллизации.....	106
5.1.2. Методы изучения кристаллизационной способности стекол.....	108
5.1.3. Катализируемая кристаллизация: ситаллы, их значение в технике.....	113
5.1.4. Роль кристаллизации в технологии стекловарения.....	114

5.2. Ликвация в стеклах.....	114
5.2.1. Термодинамическое объяснение явления ликвации.....	115
5.2.2. Бинодальный и спинодальный распад.....	123
6. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ.....	131
6.1. Общая теория ионной электропроводности.....	131
6.2. Электропроводность оксидных стекол.....	140
6.2.1. Вывод уравнения электропроводности стекол.....	140
6.2.2. Энергия активации.....	143
6.2.3. Ряд подвижностей.....	144
6.2.4. Общие экспериментальные закономерности.....	145
6.2.5. Проявление фазового разделения.....	148
6.2.6. Полищелочной эффект.....	150
7. ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ (обобщение материала).....	153
7.1. Практическая значимость и физико-химическая сущность...	153
7.2. Методы испытаний и классификация стекол по группам.....	154
7.2.1. Пятнаемость кислотами и водой.....	154
7.2.2. Устойчивость к влажной атмосфере.....	155
7.2.3. Влияние компонентов состава стекла на химическую устойчивость.....	156
7.2.4. Защита стекла от разрушения.....	157
8. ИОННЫЙ ОБМЕН В СТЕКЛАХ.....	158
8.1. Общие положения.....	158
8.2. Феноменологическая модель ионного обмена в стеклах.....	163
8.2.1. Постановка задачи ионного обмена.....	163
8.2.2. Кинетика ионного обмена на поверхности.....	166
8.2.3. Константа ионного обмена.....	174
8.2.4. Зависимости коэффициента диффузии от концентрации (метод Больцмана).....	180
8.2.5. Полная постановка задачи нелинейной ионообменной диффузии в стеклах.....	187
8.3. Использование ионного обмена в фотонных технологиях....	188
Библиографический список.....	202

СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

W – энергетический барьер, энергия активации

k_B – константа Больцмана

T – температура

T_c – температура стеклования

$T_{пл}$ – температура плавления

ΔT – переохлаждение

D – коэффициент диффузии

η – вязкость

σ – поверхностное натяжение

τ – время релаксации, безразмерное время

G – свободная энергия Гиббса, модуль сдвига

s – площадь поверхности

V – объем

m – масса

H – энтальпия

S – энтропия

ВВЕДЕНИЕ

Современная наука рассматривает стекло как разновидность жидкого состояния. Мы привыкли отождествлять твердое состояние с кристаллическим, поэтому такое определение стекла выглядит, на первый взгляд, парадоксальным и непонятным. То, что стекло в обычном понимании – твердое тело, сомнений нет. В кристалле, однако, существует строгая периодичность расположения атомов, нарушаемая отчасти дефектами. Наличие периодической структуры в кристаллах позволило разработать строгий математический аппарат для объяснения и описания физических и химических свойств кристаллического состояния. Объяснение ряда свойств кристаллов основано именно на присутствии кристаллической решетки, например, представления о фононах или зонная теория, объясняющая электронные (оптические и электрические) свойства кристаллов. В стеклах такая периодическая структура отсутствует, и для объяснения наблюдаемых в стеклах явлений требуется иной подход. Более того, именно из-за отсутствия периодической структуры стёкла показывают специфичные только для них свойства – вместо пластической деформации, которая присуща кристаллам, в стеклах неупругая деформация описывается законами ньютоновского течения; в отличие от кристаллов в стеклах наблюдается явление сегрегации (неоднородное распределение атомов определенного сорта), и др.

Известно, что свойства любого материала предопределены его строением (взаимным расположением атомов или молекул, характером сил, действующих между ними, динамикой движений и др. обстоятельствами). Однако наиболее важно понять, что является основным в природе стеклообразного состояния и что конкретно определяет свойства каждого стекла определенного назначения. Автор не считает возможным именно в этом пособии дать все

сведения о физико-химических свойствах стекол и математический аппарат их описания. Для этого необходимо ознакомить студентов с обширным экспериментальным материалом и дать более углубленное знание математики. Усвоение студентами данного материала предполагает знание основ физической химии, термодинамики и статистической физики. Описание процессов, происходящих в стеклах, базируется на феноменологическом подходе.

В настоящем учебном пособии более подробно рассмотрены вопросы строения стекол, исходя из теории строения жидкостей, теория их релаксационных свойств, молекулярно-кинетического описания свойств стекол, явления переноса, отдельные вопросы термодинамики и теории фазовых равновесий. Фазовые равновесия рассматриваются как в учебниках теоретической физики, так и во всех без исключения учебных дисциплинах по материаловедению. Для каждой области материаловедения значение фазовых равновесий специфично. Здесь рассмотрение строго ограничено задачами дисциплины – дать *минимум* знаний, необходимых для понимания роли фазовых равновесий при формировании стеклообразного материала. Для лучшего усвоения дисциплины в некоторых разделах настоящего учебного пособия кратко сформулированы фундаментальные основы физической химии, неравновесной термодинамики и статистической физики.

Цель настоящего учебного пособия – дать студентам основные сведения, необходимые для понимания *специфики и природы стеклообразного состояния* материи, и познакомить их с основными способами управления свойствами стекол.

Учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки магистров «Техническая физика» и других направлений, связанных с материаловедением. Оно может быть также использовано при обучении в системах повышения квалификации, в учреждениях дополнительного профессионального образования и пр.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТЕКЛЕ

Считается, что стекло было найдено человеком примерно 40000 – 50000 лет назад. Этим стеклом был *обсидиан* – природное стекло вулканического происхождения, образующееся при быстром охлаждении вулканической лавы, преимущественно при ее истечении в воды океанов и морей. Обсидиан имеет черный или темно-коричневый цвет, его приблизительный состав (масс. %) $75\text{SiO}_2 + 15\text{Al}_2\text{O}_3 + 10(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO})$. Ввиду высокого содержания кремнезема (SiO_2), обсидиан демонстрирует высокую механическую прочность и твердость, поэтому древний человек стал использовать его в качестве наконечников стрел или ножей. В природе также можно встретить стекла метеоритного происхождения (*тектиты*), состав их мало отличается от обсидиана, за исключением дополнительного присутствия в них титана. Наконец, известен еще один тип природных стекол – это стекла, которые образуются при ударе молнии в песок. Из-за их причудливой формы древний человек считал их происхождение божественным и полагал, что они обладают магической силой. Такие находки использовались шаманами и древними «лекарями» в качестве талисманов для «лечения» больных соотечественников.

Искусственные стекла известны с 3 – 4 тысячелетия до нашей эры, о чем свидетельствуют археологические раскопки в Средней Азии и Египте. Люди заметили, что после пожаров зернохранилищ, при которых развивается высокая температура и происходит сплавление золы (от сгорания зерна), состоящей из поташа (K_2CO_3), с песком (SiO_2), образуется силикатное стекло, содержащее ~ 60-70 % SiO_2 . Взяв за основу песок и поташ, и используя в качестве добавок оксиды щелочеземельных элементов (например, известь - оксид кальция), люди научились получать стекло, которое использовали для изготовления украшений, чашек и других сосудов различного

назначения. Вначале тиглями для сплавления стекломассы служили небольшие глиняные сосуды, которые не позволяли получать стекло высокого качества и в большом количестве, температуры сплавления были низкими, а изделия получали в основном прессовкой. Добавки оксидов меди, железа и других «красителей» придавали стеклоизделиям разную окраску – стекло стало использоваться для имитации драгоценных камней.

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

Однако особый толчок к распространению изделий из стекла дало изобретение стеклодувной трубки (изобрёл неизвестный автор в I веке до н. э. в Финикии). Открытие способа выдувания стекла положило начало большому периоду развития стеклоделия, продолжавшемуся до конца XIX – начала XX вв. и характеризующемуся на всём своём протяжении единством технологических приёмов, не претерпевших за это время принципиальных изменений. В соответствии с технологией и характер продукции оставался в этот период более или менее постоянным, охватывая всевозможные разновидности полых изделий, главным образом разнообразные сосуды «настольного» масштаба, а также отдельные декоративные изделия — кубки, вазы, бокалы, блюда, туалетные флаконы, осветительные приборы и т. п. Само собой разумеется, что эта однообразная по типам и назначению продукция, с точки зрения стиля, композиции и исполнения, отражала характерные особенности развития искусства и народного творчества в отдельных странах в различные эпохи.

Первыми овладели методом выдувания стеклянных изделий мастера Древнего Рима, где на протяжении нескольких веков

искусство стеклоделия находилось на большой высоте, и где были созданы стеклянные изделия, относящиеся к выдающимся образцам мирового искусства (например, находящаяся в Британском музее Портландская ваза). Надо отметить, что в римское время стекло было впервые использовано в качестве оконного материала. После падения Западной Римской империи (конец V в.) центр стеклоделия перемещается в Византию, где, в частности, быстро развивается особый вид художественного производства — выплавка цветного непрозрачного стекла (смальты) для смальтовой мозаики, сменившей в раннем средневековье античную каменную мозаику. К XIII в. центр стеклоделия практически полностью переместился в Венецию; на острове Мурано возникло изолированное цеховое производство, давшее миру шедевры, известные теперь как «венецианское стекло». Там впервые научились производить зеркальное стекло. Секреты производства тщательно охранялись, а их раскрытие каралось смертной казнью. Однако секреты производства стекла постепенно проникли в другие страны – во Францию, на Кавказ и на Балканы, а позже в Германию, Англию и др. С XI века в Германии и Франции появляются витражи.

В России стекольное дело было известно ещё в Киевской Руси, однако его интенсивное развитие начинается только с XVII века, когда близ Можайска шведом Елисеем Коэтом был построен (1635) первый в России стекольный завод. В 1668 году был построен Измайловский завод под Москвой, в 90-х гг. XVII века - завод у Тайпицких ворот в Москве. Важнейшую роль в дальнейшем развитии стеклоделия в России сыграл государственный стекольный завод, заложенный Петром I в первые годы XVIII века на Воробьевых горах под Москвой и к середине XVIII века переведённый в Петербург. Завод этот стал образцом для всех других стекольных предприятий страны, подлинной школой для русских мастеров стекольного дела и лабораторией освоения новой техники. В его работе принимали в разное время участие видные русские специалисты в области

искусства, науки и техники, в их числе М.В. Ломоносов, который сыграл выдающуюся роль в развитии научного стеклоделия в России. В 1748 году он организовал при Петербургской академии наук лабораторию, в которой проводил опыты с окрашиванием стекла, лично варил смальту, разработав палитру цветной стеклянной мозаики. В 1753 году им близ Петербурга была построена фабрика для производства цветного стекла. Из произведенной здесь смальты Ломоносов выполнил ряд мозаичных произведений, в числе которых грандиозная цветная мозаичная картина "Полтавская баталия", украшающая парадную лестницу здания Российской Академии Наук в Санкт-Петербурге.

В XIX веке потребление стекла и развитие производства стремительно выросли. Наука и технология производства стекла были намного лучше изучены, и в конце 1950-х сэр Алистэр Пилкингтон изобрёл новый революционный метод производства (флоат-процесс), по которому в наше время производится 90 % плоского стекла.

Начало применения стекла для приборостроения можно датировать XVII веком, когда Галилей (1564-1642) и, несколько позже, биолог Левенгук (1632-1723) сами изготавливали стекла и из них оптические детали для своих приборов. В Англии в 1615 году уже умели «варить» флинтное оптическое стекло в производственных условиях на основе оксида свинца, но качество его было невысоким из-за неумения перемешивать расплав. Технология изготовления стекол оптического назначения совершенствовалась в Англии, Германии и Франции. В Англии в начале XIX века была предложена технология перемешивания расплава (перемешивание «пальцем», метод Геннана). В Германии (г. Иена) в конце XIX – в начале XX века работал выдающийся ученый-технолог Отто Шотт (1851 – 1935), который заложил основы современной рецептуры оптических стекол и принципы их производства.

До I мировой войны оптические приборы привозились в Россию из-за границы. В 1913 году в Англию был командирован

И.В. Гребенщиков (впоследствии академик), который внимательно изучил методы производства оптического стекла на фирме Пилкингтон. После революции 1917 года было организовано производство оптического стекла в Петрограде (бывший Ленинградский завод оптического стекла), затем в других городах России. За прошедшие годы в России возникли многочисленные научные школы специалистов по стеклу. Россия признана мировым сообществом как партнер, внесший большой вклад в современную науку о стекле (И.В. Гребенщиков, Е.А. Порай-Кошиц, Р.Л. Мюллер, В.В. Тарасов, К.С. Евстропьев, С.В. Немилов, О.В. Мазурин и многие другие).

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

- оптическое,
- строительное (для окон, отделки интерьеров, стеклоблоков и т. д.),
- посудное или тарное (изготовление посуды и тары бытового назначения),
- химико-лабораторное (изготовление труб, колб, термометров и др. для химических производств и лабораторий),
- электротехническое, электровакуумное и светотехническое (изготовление ламп, осветительных установок, и т. п.),
- медицинское (ампулы, сосуды для переливания крови, медицинские термометры и др.),
- автостекло (стекла для оснащения автомобилей, самолетов и др.),
- художественное.

Кроме того, стекло сейчас применяют в специальных устройствах электроники и микрооптики для записи и хранения информации и для других целей. Перечисленные современные области применения стекла во многом используют тот набор составов стекол, который сложился в оптической промышленности. Причина в

том, что во всех областях применения, кроме оптики, состав стекол примерно один и тот же. Оптика использует колоссальное многообразие составов, что предопределяет и специфику структуры стекол, и специфику их технологии. По этой причине в основу настоящего учебного пособия будут положены главным образом основные классы оптических стекол.

По своему месту в науке стекло представляет особый интерес, так как оно является чрезвычайно удобным объектом для изучения особого агрегатного состояния, носящего имя «*аморфное состояние*». Напомню, что до середины XX в. было принято говорить только о четырёх агрегатных состояниях вещества: газ, жидкость, твердое тело и плазма. Сегодня общепринято рассматривать аморфное состояние как пятое (особое) агрегатное состояние, изучение которого неразрывно связано с проблемами следующих разделов естествознания:

- физика твердого тела (отсутствие кристаллической структуры в физическом описании явлений, модель нанометрического уровня упорядочения),

- физическая химия и молекулярная физика (переохлажденное неравновесное жидкое состояние материи, специфика структуры),

- математика (структуры и топология фрактальных образований),

- теория неупорядоченных самоорганизующихся систем (теория хаоса, социальные структуры, биофизика – теория нейронных сетей, и др.).

В связи с интенсивным развитием волоконно-оптических телекоммуникационных сетей, в которых носителем информации является свет (или, то же самое, фотоны), все больше возрастает потребность в специальных функциональных материалах, используемых в базовых элементах и устройствах этих сетей в качестве оптической среды, выполняющей функции передачи, модуляции, фокусировки, разветвления, усиления или генерации

несущих информацию световых сигналов. В настоящее время такие материалы принято называть материалами для фотоники или просто – фотонными материалами. Среди них главенствующую позицию после полупроводников занимают стекла и стеклообразные композитные материалы, после которых в иерархической лестнице фотонных материалов следуют кристаллы. Высокая востребованность стекол и материалов на их основе объясняется следующими факторами. В отличие от кристаллов

- стекла могут быть легко и дешево произведены в больших объемах;

- стекла легко поддаются как механической обработке, так и, будучи по своей реологической природе ньютоновскими жидкостями, могут быть либо вытянуты, либо отлиты, либо экструдированы, либо подвергнуты термическому прессованию, что позволяет получать заготовки и изделия практически любой формы (пластины, цилиндры, волокна или штабики);

- свойства (физические, химические, оптические, электрические, механические, термические и др.) стекол могут контролироваться, оптимизироваться и «настраиваться» в широком и непрерывном диапазоне путем систематического варьирования их состава;

- благодаря аморфной природе, стёкла допускают в своем составе такие сочетания компонентов, которые не образуют устойчивых стехиометрических химических форм и поэтому часто недоступны для монофазного кристаллического состояния, что, в свою очередь, дает возможность создавать оптические материалы со свойствами, недостижимыми при использовании кристаллов;

- при термообработках стёкла могут быть частично закристаллизованы, что в случае контролируемого размера и состава образующихся кристаллических зерен приводит к формированию композитного материала (в частности, оптического наноматериала с полупроводниковыми квантовыми точками или нанокристаллами

металлов и диэлектриков) с уникальными оптическими и электрическими свойствами;

- стёкла – это материал, структура которого состоит из прочного ковалентного остова (так называемой стеклообразующей матрицы или сетки, образованной прочными ковалентными химическими связями) и подсистемы ионов (в частности, так называемых элементов-модификаторов), связанных с ковалентным остовом слабыми ионными химическими связями и демонстрирующих высокие значения коэффициентов переноса (например, диффузии или ионной электропроводности), что позволяет эффективно применять процессы переноса для создания неоднородных сред с заданным пространственным распределением свойств, а сами стекла рассматривать как твердые электролиты;

- наконец, большинство оксидных стекол обладает высокой механической прочностью, химической устойчивостью и прозрачностью в оптическом диапазоне длин волн, включая телекоммуникационный диапазон.

Этот список мог бы быть продолжен. Отметим, однако, и недостатки стеклообразных материалов; главный из них - стекла аморфны и, следовательно, изотропны. Именно поэтому они не проявляют тех уникальных свойств, которые демонстрируют кристаллы. В отличие от стекол, кристаллы, в силу своей анизотропии и в зависимости от типа симметрии (например, нецентросимметричные кристаллы), демонстрируют высокие электрические нелинейности и являются хорошими пьезо-, пиро-, или сегнетоэлектриками. Кристаллы также являются материалами, демонстрирующими высокие оптические нелинейности второго порядка, что проявляется в высокой эффективности генерации второй гармоники и неупругого светорассеяния, высоких значений коэффициентов нелинейного оптического поглощения и рефракции, линейном электрооптическом отклике (эффект Поккельса) и др. Стекла, как изотропные материалы, демонстрируют квадратичный

электрооптический отклик (эффект Керра) и оптические нелинейности только третьего порядка, которые по своей природе на порядки слабее.

Однако в волоконном исполнении, когда длины оптических путей исчисляются сотнями метров и километрами, низкие значения коэффициентов оптической нелинейности материала перестают быть определяющими, так как в большинстве случаев нелинейный оптический отклик пропорционален длине оптического пути. Учитывая тот факт, что из кристаллов нельзя изготовить оптическое волокно длиной больше нескольких сантиметров, стеклообразные материалы заняли в волоконной оптике ключевую позицию как материалы, обладающие идеальными технологическими свойствами для вытяжки оптических волокон, в частности, несмотря на их низкие нелинейно-оптические коэффициенты, волокон, используемых в нелинейных оптоволоконных устройствах.

Более того, недавно было обнаружено, что как в кварцевом стекле, так и в многокомпонентных оптических стеклах и стеклокерамиках может быть создана искусственная анизотропия, соответствующая структуре с симметрией одноосного кристалла. Процедура создания искусственной анизотропии довольно проста и называется поляризацией или полингом (poling). Ее суть состоит в термообработке пластинки стекла в присутствии постоянного электрического поля с последующим ее охлаждением при приложенном электрическом поле. Поляризованные образцы демонстрируют свойства, типичные для нецентросимметричных кристаллов – эффект Поккельса, генерацию второй гармоники и др.

Благодаря интенсивному развитию волоконной оптики и возможности создания в стеклах искусственной анизотропии, за несколько последних десятилетий резко увеличилось число работ, посвященных исследованиям существующих и разработкам новых функциональных стеклообразных материалов с улучшенными электрооптическими и нелинейно-оптическими свойствами.

Учитывая глобальную тенденцию перехода современных высоких технологий от электроники (носитель сигнала – электрон) к фотонике (носитель сигнала – фотон), в частности, создание оптического компьютера, с которым сейчас связывают открытие новой эры в науке, с уверенностью можно сказать, что потребность в большом количестве дешевых эффективных оптических материалов будет неуклонно расти. Представляется, что ввиду вышеперечисленных преимуществ стеклообразные материалы займут в этом переходе главенствующую роль. В этом контексте изучение фундаментальных представлений о структуре стекол и связи структуры и строения стекол с их свойствами (физическими, химическими, механическими, оптическими, электрическими и др.) целесообразно выделить в отдельную учебную дисциплину.

2. ПРИРОДА СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ – СТРОЕНИЕ СТЕКОЛ

2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Научная дискуссия о строении стекла длится уже почти 200 лет, начиная с первой формулировки, которая гласила, что стекло – это изотропное (аморфное) состояние вещества с отсутствием признаков какого-либо кристаллического или другого порядка, но способное к кристаллизации (J.N. Fuchs, первая треть XIX века). Чуть позже М.Л. Франкенгеймом (M.L. Frankenheim, 1835) была дана другая формулировка, согласно которой стекло состоит из маленьких кристалликов разного размера. Он писал: «Представляется возможным, что кажущиеся на вид совершенно некристаллическими, стекла есть, однако, агрегаты мелкодисперсных кристаллов, которые отчасти спечены друг с другом, отчасти объединены подобно строительному раствору. Если частицы очень малы, то прозрачность нарушается настолько же незначительно, насколько незначительно ее нарушает шероховатость полированного стекла, и все тело во всех прочих отношениях ведет себя как аморфное тело». К середине XIX века он обобщил свои представления о строении стекла в монографии. В начале XX века Г. Тамман (G. Tammann), ничего не говоря о структуре, определил стекло как разновидность переохлажденной жидкости с очень высокой вязкостью, что подразумевало некий порядок только на молекулярном уровне. Затем, вероятно ничего не зная о работах Франкенгейма, А.А. Лебедев (1921) предложил свою концепцию строения стекла, так называемую кристаллитную гипотезу: «Стекло не есть переохлажденная жидкость, а обыкновенный сплав, только состоящий из высокодисперсных кристаллов». Вообще говоря, как теперь стало известно, Лебедев ошибочно принял изменения коэффициента термического расширения стекол на кривых объем-температура в области

температур стеклования за фазовые переходы и на основании этого решил, что стекло состоит из мельчайших кристаллов, которые он назвал кристаллитами. Идея Лебедева оказалась весьма плодотворна и полезна для теории и практики производства оптических стекол, но просуществовала она не долго.

В 1932 году В.Х. Захариазен (W.H. Zachariasen) предложил модель неупорядоченной сетки (рис. 2.1), суть которой сводилась к полному отсутствию в стеклах среднего и дальнего порядка; порядок оставался только на молекулярном уровне (в тетраэдрах SiO_2). В некотором смысле, модель Захариазена была практически неотличима от представлений Таммана о строении стекла. Почти 30 лет модель Захариазена оставалась опорной точкой для ученых, занимающихся как фундаментальными, так и прикладными исследованиями в области науки о стекле. Только в 50-60 годы XX века Е.А. Порай-Кошиц впервые применил физические методы к изучению структуры стеклообразного состояния. Он с соавторами изучал малоугловое рассеяние рентгеновских лучей в однокомпонентных и многокомпонентных оксидных стеклах и обнаружил, что в них существуют области с повышенной электронной плотностью размером в ~ 1 нм и больше. Теоретические расчеты показали, что такими областями могли бы быть микронеоднородности флуктуационного происхождения со структурой, близкой к кристаллической. С.В. Немилов (в 1980-ые годы), проводя анализ приведенных избыточных термодинамических функций стекол (типа $\Delta S_0(0)/\Delta S_{\text{пл}}$, где $\Delta S_0(0)$ – избыточная по сравнению с кристаллом энтропия стекла при абсолютном нуле градусов, $\Delta S_{\text{пл}}$ – скачок энтропии при плавлении кристалла того же состава), подтвердил эти выводы и пришел к следующей расширенной формулировке: в стеклах существуют области упорядоченности кристаллического типа, которые не имеют фазовых границ. Несмотря на вышесказанное и большое количество новых экспериментальных данных, дискуссия

о строении стекла и природе стеклообразного состояния продолжалась и не окончена до сих пор.

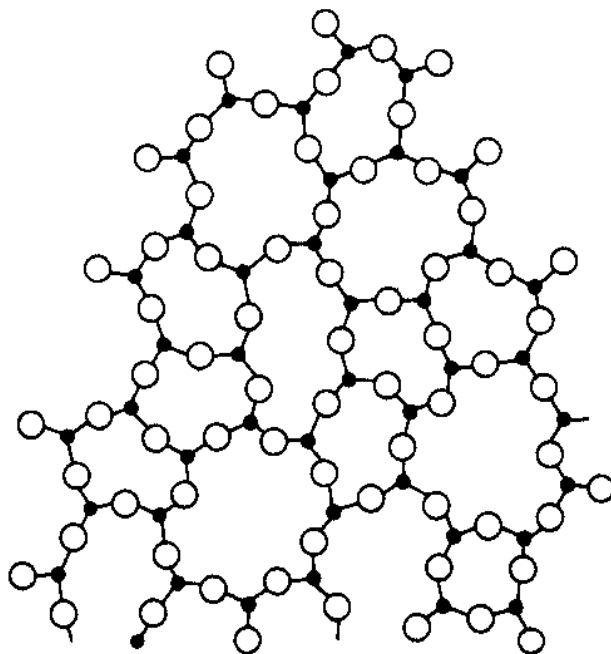


Рис. 2.1. Модель неупорядоченной сетки В.Х. Захариазена

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, 1988). Это определение использует термин «некристаллическое», что подразумевает отсутствие дальнего порядка, то есть трансляционной симметрии. Кроме того, это определение непосредственно ссылается на определенный способ получения стекла, а именно: закалка (или быстрое охлаждение) равновесного расплава (жидкости) до температур существенно ниже солидуса, что исключает из определения стеклообразные материалы, полученные другими методами, например, конденсацию из газовой

фазы, метод, основанный на использовании золь-гель превращений и др. Поэтому существует несколько иная формулировка. Стекло – любой материал неорганического или органического происхождения, у которого отсутствует дальний порядок в структуре и вязкость которого выше 10^{13} - 10^{14} Па с. Чем определяются такие значения вязкости?

Согласно молекулярно-кинетическим представлениям, в принципе все вещества могут быть получены в стеклообразном состоянии, если этому переходу не мешает кристаллизация. Однако в случае расплавленных металлов добиться значительного переохлаждения расплавленного металла и приостановки кристаллизации оказывается практически невозможно. Жидкости, склонные к стеклообразованию, должны отличаться достаточно большим характерным временем зародышеобразования и роста самих кристаллов и, следовательно, высокой вязкостью, которая снижает скорость кристаллизации. Причина различных значений вязкости у разных веществ теснейшим образом связана с химической природой материала. Известно, что наиболее склонны к стеклообразованию системы с мостиковыми ковалентными связями. Заторможенность кристаллизации веществ, склонных к стеклообразованию, объясняется замедленностью процессов перегруппировки атомов, необходимой для подготовки расплава к выделению кристаллов определенного состава и строения. Заниженная скорость таких процессов определяется высокой энергией активации смещения ковалентно увязанных атомов в поле локализованных химических и механических сил. Этим определяется большое время оседлой жизни атома (среднестатистического времени жизни атома в основном невозбужденном состоянии) и значительная вязкость у таких веществ. Подобные соображения хорошо подтверждаются сопоставлением соответствующих данных для легко кристаллизующихся ионных соединений и ковалентных соединений, легко дающих стекла. Согласно формализму теории релаксации Максвелла, время

механической релаксации вязкоупругой среды, каковой в первом приближении являются стекла, определяется соотношением $\tau = \eta/G$, где η – вязкость, G – модуль сдвига. Модуль сдвига стекол при вязкости $10^{13} - 10^{14}$ Па с составляет величины порядка 10^{10} Па, чему соответствуют времена релаксации 10^3-10^4 с. Учитывая, что закалка объемных образцов может происходить при скоростях охлаждения порядка один градус в секунду, а вязкость стекол увеличивается на порядок при понижении температуры 20-30 °С, перегруппировки атомов при температурах, ниже которых $\eta > 10^{14}$ Па с, практически прекращается. Переохлажденное состояние жидкости (при комнатной температуре) может существовать сколь угодно долго.

Термодинамика определяет стеклообразное состояние как *неравновесное* состояние метастабильной жидкости с замороженной структурой. Существенным в этом определении является то, что стеклом называют стеклообразующую систему именно в неравновесном состоянии. Поясним это с помощью зависимости термодинамических свойств стеклообразующей системы от температуры (рис. 2.2).

Для наглядности, в качестве свойства, за которым мы собираемся следить, целесообразно выбрать объем или энтропию или другое термодинамическое свойство, которое при фазовом переходе (кристаллизации/плавлении) имеет скачок. При температурах выше температуры фазового перехода (в данном случае это температура кристаллизации $T_{пл}$) система представляет собой равновесную жидкость. Будем остужать эту жидкость. Отметим, что вязкость жидкости (стеклообразующего расплава) зависит от температуры – она увеличивается при понижении температуры¹. Когда система остыла до температуры $T_{пл}$, она попадает в состояние, в котором могут сосуществовать две фазы – жидкая и твердая

¹ Обсуждению температурной зависимости вязкости стекол посвящен отдельный раздел настоящего курса, представленный ниже.

(кристаллическая), так как в при $T_{пл}$ свободные энергии жидкости и кристалла равны. Наиболее распространенный сценарий при дальнейшем охлаждении состоит в том, что система кристаллизуется, а ее объем уменьшается скачком. Так как у твердого тела (кристаллов) коэффициент термического расширения меньше, чем у жидкости того же состава, наклон зависимости объема системы от температуры тоже меньше, что связано с тем, что амплитуды тепловых колебаний атомов становятся ограничены характерными размерами межатомных расстояний решетки и появлением новых упругих взаимодействий. На рис. 2.2 этот сценарий обозначен штрихпунктирном.

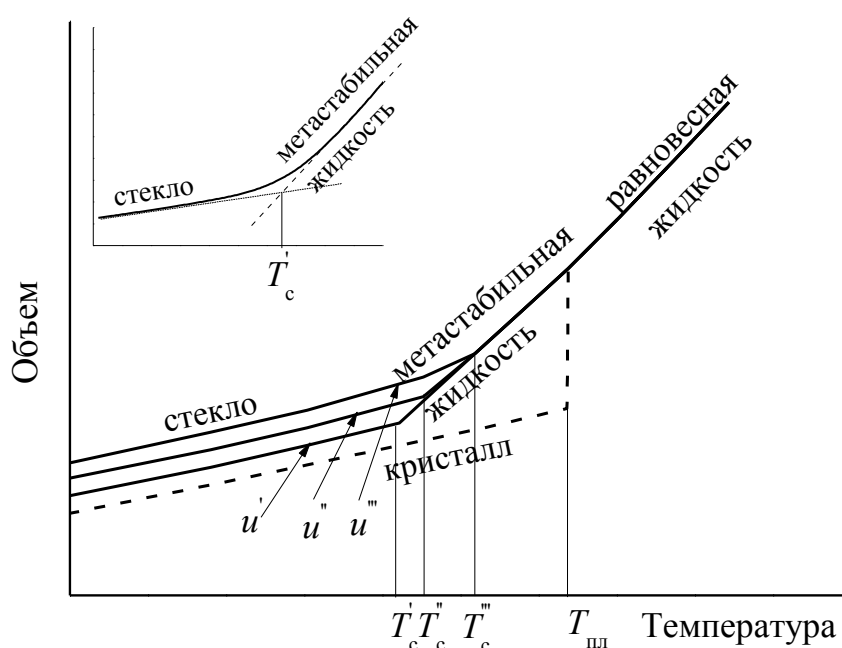


Рис. 2.2. Изменение объема стеклообразующей системы при ее охлаждении со скоростями u' , u'' и u''' ($u' < u'' < u'''$)

Однако существует и другой сценарий. На рис. 2.2 он изображен сплошными линиями. При небольших переохлаждениях свободные энергии жидкого и твердого состояния могут отличаться

на очень маленькую величину – меньшую, чем среднеквадратичная флуктуация свободной энергии системы – и система может оставаться в жидком состоянии, так как переходы «жидкость-кристалл» и наоборот практически равновероятны. По мере понижения температуры разность между свободными энергиями жидкого и твердого состояния растет, поэтому вероятность перехода из кристаллического состояния в жидкое состояние по мере дальнейшего снижения температуры падает. Однако для инициации процесса кристаллизации нужен «внешний толчок» – большая тепловая флуктуация (или присутствие какой-либо неоднородности, например, пылинки, неровности стенки сосуда, др.), которая приводит к образованию устойчивого (критического) кристаллического зародыша. Учитывая тот факт, что понижение температуры ведет к снижению интенсивности тепловых флуктуаций, кристаллизация может не произойти. В таком состоянии система представляет собой переохлажденную жидкость, которая с точки зрения термодинамики находится в метастабильном состоянии. По формальным признакам метастабильное состояние следует считать равновесным, так как дифференциал свободной энергии такого состояния равен нулю. По мере дальнейшего снижения температуры (то есть увеличения вязкости) переохлажденная жидкость может находиться в равновесном состоянии до тех пор, пока температура (вязкость) не достигнет таких значений, при которых время релаксации ($\tau = \eta/G$) станет больше времени нахождения системы при этой температуре (напомним, что в нашем модельном опыте температура все время понижается). Эта температура называется *температурой стеклования* T_c . При температурах ниже T_c с уверенностью можно утверждать, что заметная релаксация структуры и механических напряжений не происходит в разумные временные пределы. При температурах на 70-100 °С ниже T_c вязкость типичного переохлажденного расплава стеклообразующей системы достигает 10^{16} - 10^{17} Па с, что согласно оценкам, сделанным по формуле $\tau = \eta/G$,

дает время релаксации $10^6 - 10^7$ с, т.е. 300-3000 часов. При комнатных температурах вязкость стекол составляет величины на 10 порядков больше, а времена релаксации - миллионы лет. Это значит, что не только не произойдет кристаллизация, но и переохлажденная ниже T_c жидкость никогда не достигнет равновесного состояния, так как именно структурная и механическая релаксация – это единственный механизм, позволяющий системе достичь своего термодинамического и механического равновесия. Таким образом, переохлажденная ниже T_c жидкость представляет собой неравновесную систему, которую можно представить себе как мгновенную фотографию этой жидкости, когда она находилась при T_c (когда релаксация структуры еще проходила). Стеклообразующую систему именно в таком состоянии мы называем *стеклом*. Образно выражаясь, стекло можно еще назвать жидкостью с «замороженной» структурой.

Легко понять природу перегиба на зависимостях «свойство-температура» в области T_c . На рис. 2.2 наклон зависимости объема от температуры выше T_c складывается из двух слагаемых: одно связано с изменением равновесной структуры метастабильной жидкости (перестройкой структурных элементов, образованием или разрушением структурных форм, например, цепочек или колец, изменением координационных чисел др.) при понижении температуры, а второе – с известным эффектом термического расширения (изменением амплитуды тепловых колебаний атомов и их ангармонизмом). Ниже T_c изменения структуры при понижении температуры уже не происходят, поэтому изменение объема с температурой происходят только благодаря второму слагаемому. В кристаллах первое слагаемое отсутствует, поэтому наклоны зависимости объема от температуры стекла и кристалла практически неотличимы (см. рис. 2.2, штрих-пунктир для кристалла и сплошные линии для стекла в области ниже T_c нарисованы параллельно).

Очевидно, что чем выше скорость охлаждения системы, тем быстрее система проходит область температур, где релаксация еще

возможна. Поэтому T_c зависит от скорости охлаждения (закалки) расплава стеклообразующей системы. Чем выше скорость закалки, тем выше T_c , что проиллюстрировано на рис. 2.2 несколькими зависимостями объема от температуры в области ниже T_c . Скорости охлаждения u' соответствует температура стеклования T_c' , скорости u'' – T_c'' и т. д., при этом выполняется условие: если $u' < u''$, то $T_c' < T_c''$. Таким образом, температура стеклования не является материальной константой для данной стеклообразующей системы, а она зависит от условий получения стекла. На практике зависимости «свойство-температура» (на рис. 2.2 это «объем-температура») в области стеклования не имеют резкого излома, а имеют плавный перегиб, как это показано на врезке к рисунку, поэтому значение температуры стеклования не может быть определено точно. Формально, значение T_c принято определять как температуру, соответствующую точке пересечения экстраполированных (линейной функцией) зависимостей «свойство-температура» для стекла (экстраполяция к более высоким температурам) и метастабильной жидкости (экстраполяция к более низким температурам). Врезка на рис. 2.2 иллюстрирует процедуру отыскания T_c .

Вместе с тем в науке о стекле используется весьма полезный термин: «фиктивная температура, T_f ». Он был введен в 1926 г. американским ученым Тулом (Tool) как условное обозначение той температуры, при которой в процессе охлаждения структура метастабильной жидкости перестала изменяться («последняя температура» существования внутренне равновесной метастабильной жидкости). Позднее её называли также «структурной температурой», что ближе к её физическому смыслу.

В. Козманн (Walter Kauzmann, США) в 1948 г. эмпирически показал, что между T_c и значением нормальной температуры плавления $T_{пл.}$ существует приближенное соотношение: $T_c/T_{пл.} \approx 2/3$. Это правило чрезвычайно полезно для практики. В табл. 2.1 приведены примеры величин отношения $T_c/T_{пл.}$. За значение T_c

принято значение температуры, соответствующей вязкости 10^{12} Па с. Среднее значение $T_c/T_{пл}$ здесь составляет 0.65.

Таблица 2.1

Правило "2/3" Козманна на примере простых соединений

Соединение	$T_{пл.}, K$	$\eta, Pa \cdot s,$ при $T_{пл}$	T_c, K	$T_c/T_{пл.}$
SiO ₂	1998	$\sim 10^7$	1500	0.75
GeO ₂	1390	$7 \cdot 10^5$	853	0.61
B ₂ O ₃	723	$1 \cdot 10^5$	550	0.76
P ₂ O ₅	853	$5 \cdot 10^6$	573	0.63
As ₂ O ₃	585	$1 \cdot 10^6$	420	0.72
BeF ₂	823	$> 10^6$	523	0.64
Na ₂ B ₄ O ₇	1015	$10^{1.70}$	720	0.71
глицерин	291	$10^{1.20}$	183	0.63
Селен	494	$10^{1.3}$	300	0.61
<i>o</i> -терфенил	329	0.296	244	0.74
C ₂ H ₅ OH	159	1.34	90	0.57
H ₂ O	273	~ 0.01	~ 135	0.5

Существует иное, альтернативное определение стеклообразного состояния, а именно: это состояние, имеющее геометрическую структуру жидкости и механические свойства твердого тела. Такое определение предполагает выполнение двух физических условий, связанных с понятиями собственно структуры и подвижности: 1) в системе должен отсутствовать дальний порядок, никакие ограничения в отношении ближнего порядка не вводятся; 2) движение эффективных кинетических единиц настолько замедленно (ограничено временами релаксации $\tau > 10^2$ с), что за время механического воздействия структура системы не меняется.

2.2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ

Почему же можно получить относительно устойчивую переохлажденную жидкость при $T < T_{пл}$? Чтобы объяснить это, для начала найдем качественную связь между скоростью роста кристалла и температурой. Рассмотрим потенциал парных атомных взаимодействий Леннарда-Джонса

$$E(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6},$$

где A и B – постоянные, $E(r)$ – потенциальную энергию системы, состоящей из двух связанных химической (или какой-то другой) связью атомов, r – расстояние между этими атомами. Этот потенциал часто используется для подобных описаний, поскольку наиболее близко отражает действительность, хотя существуют и другие потенциалы. В нашем случае это не имеет принципиального значения. Итак, потенциал Леннарда-Джонса отражает потенциальную энергию $E(r)$ системы двух взаимодействующих атомов в зависимости от расстояния между этими атомами r . Когда речь идет о процессе на поверхности (рост кристалла происходит путем присоединения нового атома к уже существующей поверхности), можно считать, что один из атомов имеет только одного «соседа», с которым он связан химической связью. Потенциал Леннарда-Джонса состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое показывает изменение потенциальной энергии системы, связанное с силами отталкивания этих атомов, а второе – изменение потенциальной энергии, связанное с работой сил притяжения между ними. Силы отталкивания – близкодействующие; они возникают при очень близком контакте атомов и «деформации» электронных оболочек при сближении атомов. Силы притяжения связаны с наличием связи (химической) между атомами. Зависимость $E(r)$ представлена на рис. 2.3.

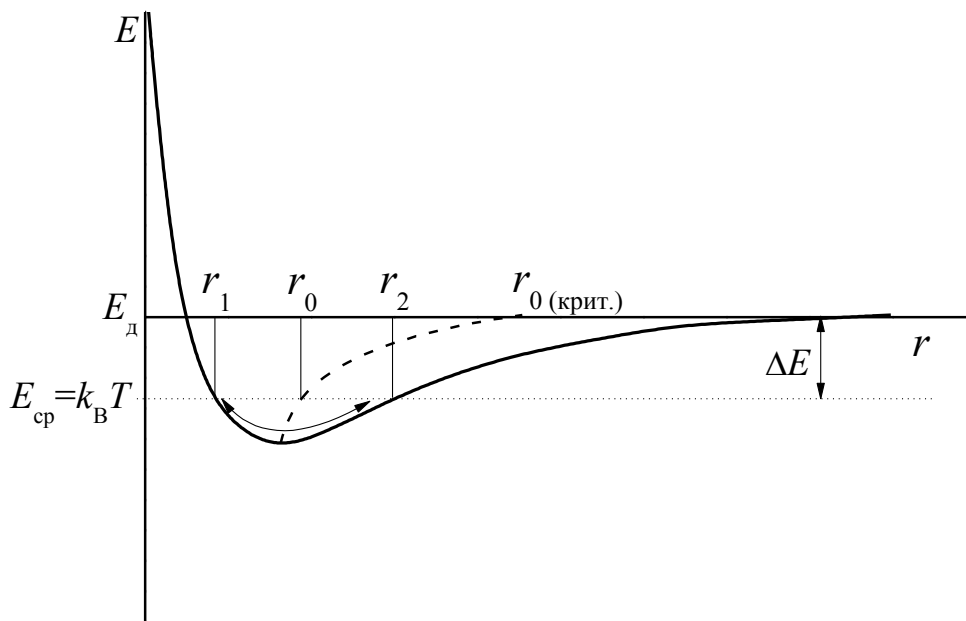


Рис. 2.3. Потенциал двухатомного взаимодействия Леннарда-Джонса

Как известно, атомы в узлах структуры твердого тела находятся в постоянном тепловом движении – они колеблются вокруг своих равновесных положений, при этом их потенциальная энергия в каждый момент описывается потенциалом взаимодействия – в нашем случае это потенциал Леннарда-Джонса. Как видно из рис. 2.3, при амплитуде, равной $(r_2 - r_1)$, среднее расстояние между атомами равно r_0 (положение r_0 определяется как середина отрезка $[r_2, r_1]$). Средняя энергия тепловых колебаний может быть представлена как квадрат амплитуды этих колебаний. На рис. 2.3 кривой стрелкой выделен кусок потенциальной кривой, по которой меняется энергия колеблющегося атома при его средней тепловой (статистической) энергии $E_{\text{ср}}$, которая в первом приближении пропорциональна $k_B T$ (k_B – константа Больцмана), то есть $E_{\text{ср}} \sim k_B T$. С ростом температуры средняя энергия колебаний растет, при этом амплитуда колебаний увеличивается и, вследствие асимметрии (или, как еще говорят, ангармонизма) потенциальной кривой, среднее межатомное расстояние r_0 тоже растет. «Траектория», по которой изменяется r_0 с ростом температуры, показана штрихпунктиром. Наконец, при

некоторой критической температуре средняя энергия достигает значения E_d , которому соответствует критическое значение среднего межатомного расстояния r_0 (крит.), при котором мгновенное расстояние между колеблющимися атомами в наиболее удаленном друг от друга положении таково, что их энергия взаимодействия (притяжения) практически становится равной нулю. Связь рвется, молекула распадается. Эта критическая энергия (E_d) называется энергией диссоциации.

Как уже упоминалось $E_{\text{ср}} \sim k_B T$, и, следовательно, при $k_B T < E_d$ разрыва связи происходить не должно. Однако всегда существуют тепловые флуктуации, благодаря которым вероятность разрыва существует. Найдем, какова вероятность того, что при температуре T атомы со средней энергией $E_{\text{ср}}$ окажутся в состоянии с $E = E_d$. Ответ на этот вопрос дает статистическая физика. Так как число атомов в системе зафиксировано, используем статистическое распределение частиц по энергиям, введенное Больцманом. Согласно законам статистической физики, отношение вероятности того, что при температуре T атом находится в состоянии с энергией E_d к вероятности того, что он находится в состоянии с энергией $E_{\text{ср}}$ равна $\exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})$, где $\Delta E = E_d - E_{\text{ср}}$ (см. рис. 2.3).

В твердом теле атомы в узлах решетки находятся в постоянном тепловом движении, которое проявляется в том, что они колеблются. Собственные характеристические частоты этих колебаний ν_0 (так называемые фононные частоты) могут быть определены методами ИК и комбинационной спектроскопии и составляют величины порядка 10^{12} с^{-1} . Эта частота не зависит от температуры, а определяется упругими постоянными решетки; от температуры зависит только амплитуда колебаний. По физическому смыслу эта частота показывает число попыток атома преодолеть («забраться на») энергетический барьер, а произведение вида $\nu_0 \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})$

пропорционально числу удачных попыток в единицу времени, в которых энергия частица достигла величины ΔE , необходимой для диссоциации (фактически, для разрыва химической связи и отрыва от решетки), то есть величина $\nu_0 \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})$ пропорциональна скорости диссоциации – доминирующей причине, препятствующей росту кристалла. Понижение температуры расплава ниже $T_{пл}$, которой соответствует средняя тепловая энергия, равная E_d , приводит к росту величины барьера ΔE , что, в свою очередь, приводит к снижению скорости диссоциации, и, как результат этого, к повышению скорости роста кристалла. Введём понятие «переохлаждение» ΔT как положительную величину, равную $(T_{пл} - T)$, где T – текущая температура (всегда меньше $T_{пл}$), тогда на зависимости скорости роста кристаллов ν_k от величины переохлаждения должен наблюдаться ускоренный рост (на рис. 2.4 эта кривая 1).

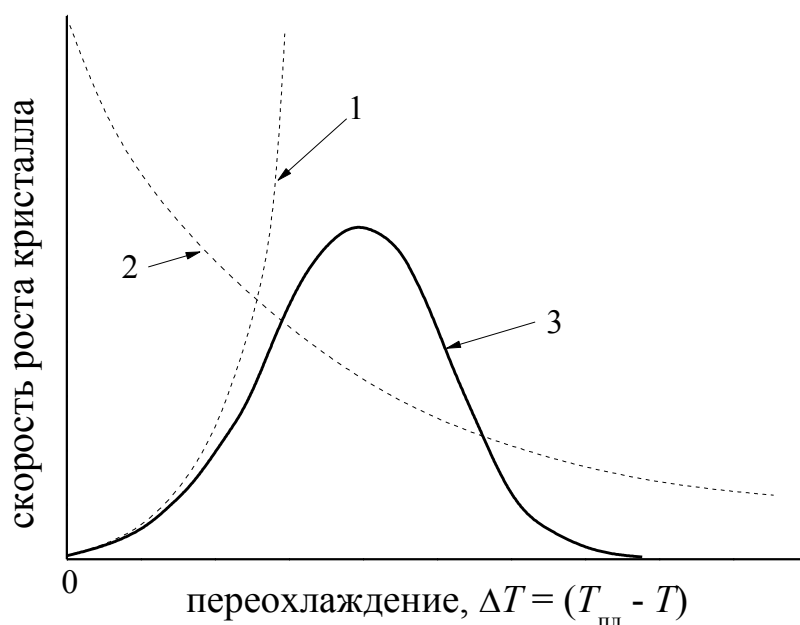


Рис. 2.4. Зависимость скорости роста кристаллов от величины переохлаждения расплава ΔT

Однако скорость роста кристаллов не может бесконечно расти при росте величины переохлаждения. Причина этому – возникающие при снижении температуры кинетические ограничения, связанные с поставкой «строительного материала» (атомов, из которых строится кристалл) для роста кристаллов и увеличением вязкости расплава. Механизмом поставки строительного материала является процесс диффузии. Диффузия – это активационный процесс, и зависимость его скорости от температуры определяется коэффициентом диффузии $D(T)$, в который также входит фактор Больцмана:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{W_D}{k_B T}\right), \text{ где } W_D \text{ – энергия активации процесса диффузии,}$$

а D_0 – константа, в которую входит частотный фактор ν_0 и масштабный фактор, определяемый размером диффундирующей частицы (см. раздел 4.4.2). Как видно из выражения для коэффициента диффузии, скорость диффузии при снижении температуры должна падать. На рис. 2.4 (кривая 2) схематически показан вид зависимости коэффициента диффузии от величины переохлаждения. В результате конкуренции процессов роста кристаллов и диффузии, начиная с некоторого значения величины переохлаждения, реальная скорость роста кристаллов начинает замедляться, а затем уменьшаться. Результирующая зависимость скорости роста кристаллов от величины переохлаждения имеет форму колокола (кривая 3 на рис. 2.4). Увеличение вязкости с ростом ΔT также должно приводить к замедлению роста кристаллов; влияние вязкости на форму «колокола» скорости роста кристаллов обсуждается в разделе 2.3.4.

При рассмотрении описанного выше процесса роста кристалла подразумевалось, что в системе уже существуют кристаллические образования, на поверхности которых происходит рост. Процессу роста кристаллов должен предшествовать процесс образования устойчивых кристаллических зародышей, которые при температурах выше $T_{пл}$ ($\Delta T \leq 0$) отсутствуют. Каковы же причины возникновения

зародышей, что такое устойчивый зародыш, и как зависит скорость образования зародышей от температуры – это вопросы нашего дальнейшего рассмотрения.

Что такое устойчивый кристаллический зародыш? Рассмотрим зависимости свободной энергии Гиббса жидкости (расплава) $G_{\text{ж}}$ и твердого тела (кристалла) $G_{\text{к}}$ того же состава от температуры (рис. 2.5). Мы выбрали свободную энергию Гиббса, предполагая, что изменение температуры происходит при постоянном давлении. Свободная энергия Гиббса определяется выражением $G = H - TS$, где H – энтальпия, а S – энтропия. (Здесь мы будем использовать термодинамические функции, рассчитанные на единицу объема.) Из общих законов термодинамики известно, что с ростом температуры свободные энергии жидкости и соответствующего кристалла падают. Согласно представлениям статистической термодинамики, энтропия является мерой беспорядка в системе. Из самых общих соображений, в жидкости структурный беспорядок выше, чем в кристалле, поэтому наклон зависимости $G(T)$ в жидкости больше, чем в кристалле. Другими словами, коэффициент (то есть S) при температуре в выражении для свободной энергии Гиббса жидкости $S_{\text{ж}}$ больше, чем для кристалла $S_{\text{к}}$, причем при $T_{\text{пл}}$ жидкая и твердая фазы могут сосуществовать, что может быть выражено равенством $G_{\text{к}} = G_{\text{ж}}$. Опираясь на эти несложные качественные соображения, легко представить ход температурных зависимостей свободных энергий Гиббса жидкости и кристалла в области температуры фазового перехода $T_{\text{пл}}$ на одном графике (рис. 2.5).

При температурах, близких к $T_{\text{пл}}$ (как выше, так и ниже $T_{\text{пл}}$), в результате тепловых флуктуаций концентрации и плотности расплава, то в одном, то в другом месте могут возникать и исчезать небольшие фрагменты кристаллической структуры, которые мы далее будем называть кристаллическими зародышами или просто *зародышами*. Наша задача – определить условия, при которых

зародыш становится устойчивым, то есть после образования (в результате тепловой флуктуации) он уже не исчезнет.

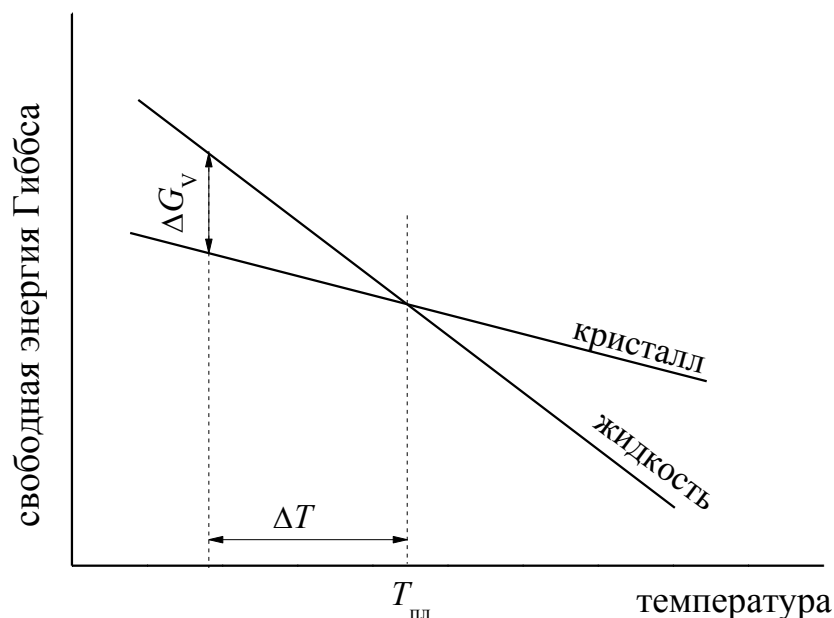


Рис. 2.5. Зависимости свободной энергии Гиббса единицы объема жидкости $G_{ж}$ и кристалла $G_{к}$ того же состава от температуры

Как видно из рис. 2.5, при некотором положительном переохлаждении ΔT образование зародыша должно сопровождаться выигрышем в свободной энергии, который пропорционален величине ΔG_v и объему зародыша; обозначим этот выигрыш как G_v . В то же время идет конкурирующий процесс, связанный с работой по образованию поверхности зародыша, которая приводит к проигрышу в свободной энергии G_s , равному произведению величины поверхностного натяжения σ на площадь поверхности зародыша. Если зародыш имеет форму куба с размером ребра r , выигрыш в свободной энергии G_v равен величине $r^3 \Delta G_v$ (то есть $G_v = - r^3 \Delta G_v$), а проигрыш $G_s = 6r^2 \sigma$. Сумма этих вкладов дает нам величину общего изменения свободной энергии ΔG при образовании кубического

зародыша с длиной ребра r , то есть $\Delta G = -r^3 \Delta G_V + 6r^2 \sigma$; эта зависимость изображена на рис. 2.6.

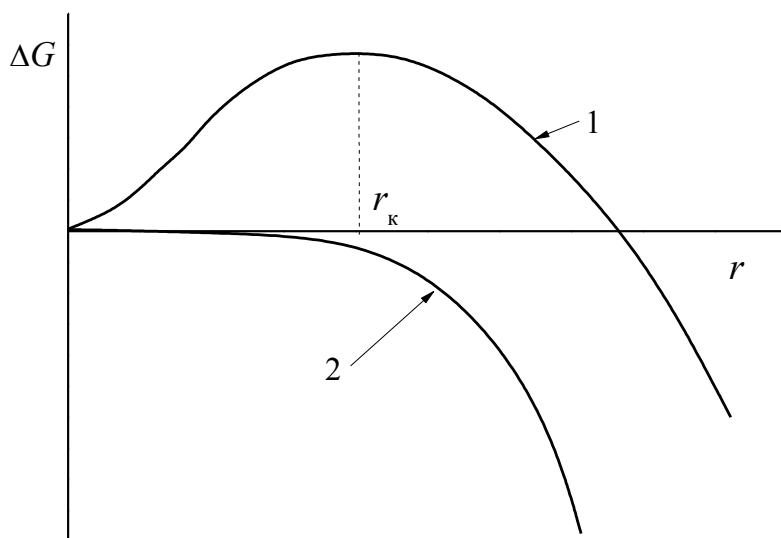


Рис. 2.6. Зависимость величины свободной энергии образования зародыша ΔG от его размера r , при отношений $6\sigma/\Delta G_V$, равном 10 (кривая 1) и 1 (кривая 2)

Вернемся к рис. 2.5. Как видно из этого рисунка, величина $\Delta G_V \sim \Delta T$; при небольших величинах переохлаждения можно использовать знак равенства, то есть $\Delta G_V = \alpha \Delta T$, где α – постоянный коэффициент пропорциональности. Тогда выражение для ΔG приобретает следующий вид

$$\Delta G = -r^3 \alpha \Delta T + 6r^2 \sigma. \quad (2.1)$$

Теперь найдем такое значение r , больше которого дальнейший рост зародыша энергетически выгоден, то есть приводит к уменьшению суммарной свободной энергии ΔG . На графике на рис. 2.6 этот размер хорошо виден, а его значение обозначено как r_k (r_k – линейный размер критического зародыша). Очевидно, что размер критического зародыша определяется условием максимума на

зависимости $\Delta G(r)$, то есть первая производная $\Delta G(r)$ по r должна быть равна 0. Продифференцировав выражение (2.1):

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = -3r^2\alpha\Delta T + 12r\sigma$$

и приравняв производную нулю ($0 = -3r_k^2\alpha\Delta T + 12r_k\sigma$), находим выражение для размера критического зародыша

$$r_k = \frac{4\sigma}{\alpha\Delta T}. \quad (2.2)$$

Как видно из рис. 2.6, форма графика зависимости $\Delta G(r)$ зависит от соотношения удельной объемной энергии и поверхностной энергии (от отношения $6\sigma/\Delta G_v$). Поэтому целесообразно проверить условие того, что найденный размер критического зародыша действительно соответствует условию максимума (а не минимума) на зависимости $\Delta G(r)$. В максимуме вторая производная функции должна быть отрицательной: $d^2(\Delta G)/dr^2 = -6r\alpha\Delta T + 12\sigma < 0$, то есть условие максимума будет выполняться при $r > 2\sigma/\alpha\Delta T$. Найденное выше выражение для критического размера зародыша (2.2) удовлетворяет этому неравенству.

Найдем, какова должна быть флуктуация свободной энергии, чтобы образовался устойчивый зародыш, то есть зародыш с $r \geq r_k$. Подставив выражение (2.2) для r_k на место r в (2.1), мы получим выражение для критической флуктуации свободной энергии

$$\Delta G_k = -\frac{64\sigma^3}{\alpha^3\Delta T^3}\alpha\Delta T + 6\frac{16\sigma^2}{\alpha^2\Delta T^2}\sigma = \frac{32\sigma^3}{\alpha^2}\frac{1}{\Delta T^2} = a\frac{1}{\Delta T^2}. \quad (2.3)$$

Здесь величина $32\sigma^3/\alpha^2$ обозначена буквой a , чтобы выделить нагляднее зависимость ΔG_k от величины переохлаждения ΔT . Физический (а точнее, кинетический) смысл величины ΔG_k – это флуктуация свободной энергии, необходимая для образования

устойчивого зародыша (другими словами – энергия активации образования зародыша). Вероятность такой флуктуации (или образования устойчивого зародыша) определяется фактором Больцмана, то есть она $\sim \exp(-\frac{\Delta G_k}{k_B T})$. Этот фактор отбирает из всех

попыток образования зародышей только те, которые удались, то есть скорость образования *устойчивых* зародышей (число устойчивых зародышей, образующихся в единицу времени) будет пропорциональна величине $\exp(-\frac{\Delta G_k}{k_B T})$. Однако $\Delta G_k \sim (\Delta T)^{-2}$, причем

с ростом ΔT (то есть при снижении температуры) ΔG_k падает быстрее, чем $k_B T$, так как ΔG_k зависит от температуры квадратично. В итоге, показатель экспоненты $\Delta G_k/k_B T$ с ростом ΔT (уменьшением температуры) будет уменьшаться, следовательно, величина $\exp(-\frac{\Delta G_k}{k_B T})$ будет увеличиваться. Зависимость скорости образования

зародышей от величины переохлаждения ΔT должна показывать ускоренный рост.

Однако активный рост устойчивых зародышей может происходить при условии $d^2(\Delta G)/dr^2 < 0$ (вблизи максимума на кривой $\Delta G(r)$) – чем больше величина флуктуации, тем быстрее уменьшается свободная энергия и поэтому небольшая флуктуация имеет тенденцию к спонтанному дальнейшему развитию. При условии $d^2(\Delta G)/dr^2 > 0$ ситуация обратная – небольшая флуктуация имеет тенденцию к затуханию (флуктуация неустойчива и с большей вероятностью «рассосется»). Поэтому интенсивный рост кристаллических зародышей следует ожидать при достижении переохлаждений, при которых $d^2(\Delta G)/dr^2 < 0$, и которые, как было показано выше, определяются неравенством $r > 2\sigma/\alpha\Delta T$. Из рис. 2.6 видно, что при больших величинах переохлаждения (кривая 2), то есть малых величинах отношения $6\sigma/\Delta G_v$ (или $6\sigma/\alpha\Delta T$), размеры

критического зародыша малы, а области затухающих флуктуаций, где $d^2(\Delta G)/dr^2 > 0$, практически отсутствует. При небольших переохлаждениях ($6\sigma/\alpha\Delta T > 1$) размер критического зародыша становится заметным (рис. 2.6, кривая 1) и появляется область затухающих флуктуаций – в этой области переохлаждений образование устойчивых зародышей практически не происходит. Эти качественные рассуждения позволяют начать рисовать кривую зависимости скорости образования устойчивых зародышей от величины переохлаждения не с нуля, а с некоторого ненулевого значения ΔT_0 .

Наконец, при больших переохлаждениях снижается интенсивность тепловых флуктуаций, а также должны появиться кинетические ограничения в скорости образования устойчивых зародышей, связанные, в основном, с увеличением вязкости расплава при снижении температуры. Напомним, что вязкость определяет среднюю скорость относительного перемещения атомов (групп атомов), без которого невозможна их локальная перегруппировка для образования регулярной структуры (кристаллического зародыша). Таким образом, вся кривая, описывающая зависимость скорости образования устойчивых зародышей от величины переохлаждения, должна иметь форму колокола, сдвинутого относительно начала координат на некоторую величину ΔT_0 .

Очевидно, что, особенно в случае многокомпонентных нестехиометрических расплавов, когда состав кристаллических зародышей может не совпадать с брутто составом расплава, уменьшение коэффициента диффузии отдельных атомов с ростом ΔT также может снижать скорость зародышеобразования. Однако энергия активации процесса диффузии (перемещение отдельных атомов) всегда меньше энергии активации вязкого течения (относительное перемещение группы атомов). Поэтому кинетические ограничения, связанные с уменьшением коэффициента диффузии при увеличении величины переохлаждения, для случая роста устойчивого

зародыша проявляются при больших переохлаждениях. Учитывая все выше сказанное, теперь мы можем изобразить на одном графике относительное расположение зависимостей скорости роста кристаллов и скорости образования устойчивых зародышей (см. рис. 2.7). Такие зависимости называются кинетическими кривыми Таммана. Рассмотрим их подробнее с точки зрения стеклообразования.

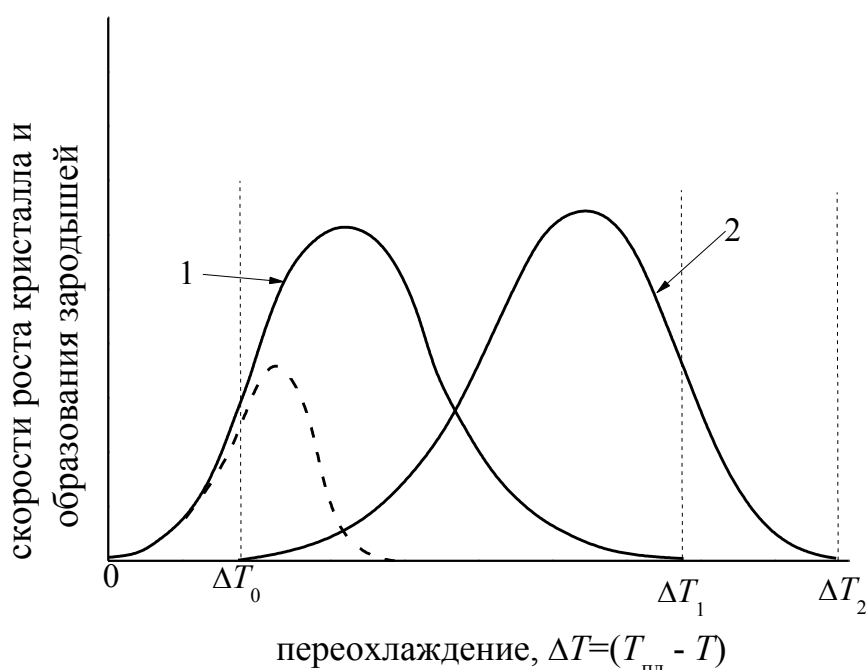


Рис. 2.7. Зависимости скорости роста кристаллов (кривая 1) и образования устойчивых зародышей (кривая 2) от величины переохлаждения расплава ΔT

Легко видеть, что только в области переохлаждений, лежащих в интервале $[\Delta T_0, \Delta T_1]$, отсутствуют принципиальные кинетические ограничения для кристаллизации, так как при таких температурах обеспечиваются благоприятные условия как для образования устойчивых зародышей, так и для их дальнейшего роста. В интервале $[0, \Delta T_0]$ кристаллизация расплава практически не происходит,

поскольку в переохлажденном до таких температур расплаве отсутствуют благоприятные условия для возникновения устойчивых кристаллических зародышей. В интервале $[\Delta T_1, \Delta T_2]$ кристаллизация также не будет происходить, поскольку, несмотря на благоприятные условия для возникновения зародышей, их дальнейший рост сильно заторможен кинетическими ограничениями, связанными с высокой вязкостью расплава. Возможность стеклообразования обусловлена шириной области $[\Delta T_0, \Delta T_1]$ и тем, насколько быстро при охлаждении расплава возможно преодолеть эту область. Последнее, в свою очередь, объясняет тот факт, что некоторые вещества могут быть получены в стеклообразном состоянии только в виде тонких пластин, так как скорость остывания расплава ограничена, в основном, теплопроводностью, а отдача тепла может происходить только через поверхность. Быстрое изменение температуры может происходить только вблизи поверхности расплава, поэтому если область $[\Delta T_0, \Delta T_1]$ широка, то в объемных (толстых) образцах стеклообразование наблюдается только в поверхностных слоях.

2.3. СТРОЕНИЕ СТЕКЛА

Неоднократно делались попытки выяснить, какими структурными и физическими признаками должны обладать стеклующиеся вещества; почему некоторые жидкости при охлаждении не кристаллизуются, а превращаются в стекло, тогда как другие жидкости при соответствующих условиях могут быть получены как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии. Ответ на этот вопрос могли бы дать кинетические кривые Таммана. Действительно, чем уже область $[\Delta T_0, \Delta T_1]$, тем выше склонность вещества к стеклообразованию. А чем же определяется ширина этой области? Для ответа на этот вопрос необходимо ввести несколько новых понятий. Для наглядности будем рассматривать структуру кварцевого стекла (аморфный SiO_2) – наипростейший классический пример однокомпонентного вещества в стеклообразном состоянии.

2.3.1. Понятие о структурной единице в стекле

Оказывается, что ближайшее окружение атома кремния составляют четыре атома кислорода, расположенные вокруг него по вершинам практически правильного тетраэдра. Это число ближайших соседей 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). Таким образом, в кристалле и в стекле одинаковые *структурные единицы* – тетраэдры. Пространственно они выглядят, как показано на рис. 2.8; 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 рис. 2.9.

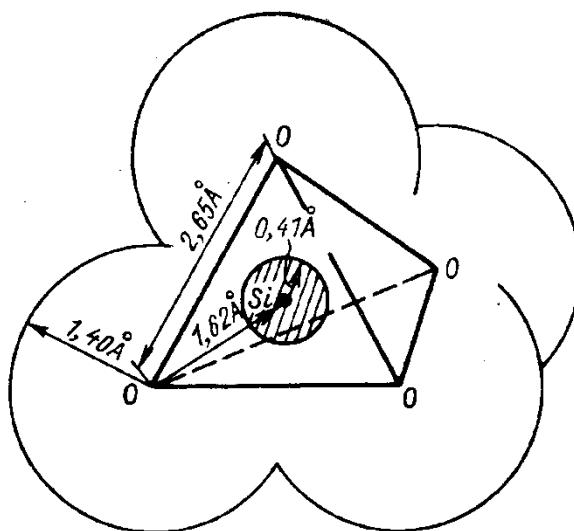


Рис. 2.8. Тетраэдр SiO_4 в структуре кристаллического и стеклообразного кремнезёма. Большие атомы кислорода находятся в вершине тетраэдра, касаясь друг друга. Атом кремния маленький, он расположен в середине тетраэдра. Указаны расстояния между центрами атомов, они такие же и в ковалентной модели кристаллического кварца

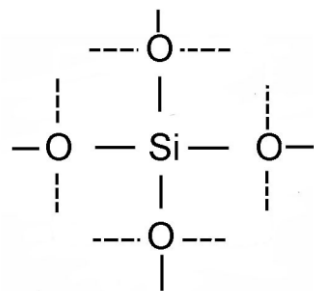


Рис. 2.9. Структурная единица стеклообразного кремнезёма на плоскости. Пунктиром показано, что каждый атом кислорода принадлежит соседнему тетраэдру. Каждый тетраэдр имеет общими с соседними тетраэдрами только вершины

Кварцевое стекло (аморфный SiO_2), по Захариазену и Уоррену, состоит из непрерывной и беспорядочной пространственной сетки, образованной тетраэдрами SiO_4 , которые связаны между собой мостиковыми атомами кислорода, расположенными в углах тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Нарушение периодической структуры осуществляется благодаря гибкости мостиковых связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, через которые соединены вершины тетраэдров.

Напомним, что при рассеянии монохроматического рентгеновского (или нейтронного) излучения кристаллами действуют условия дифракции (закон Вульфа-Брэгга) $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$, где d – межплоскостное расстояние кристаллической структуры, θ – угол между падающим лучом и отражающими плоскостями, λ – длина волны электромагнитного излучения, n – целое число, рис. 2.10.

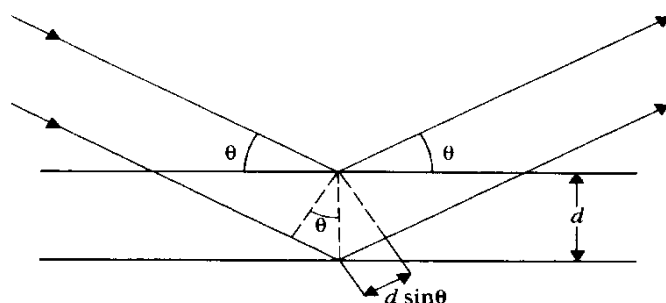


Рис. 2.10. Возникновение разности хода волн при отражении от соседних атомных плоскостей кристалла (к пояснению закона Вульфа-Брегга)

Это приводит к тому, что излучение, пройдя через периодическую структуру, рассеивается только в строго определенных направлениях – под углами, удовлетворяющими соотношению Вульфа-Брэгга. Если образец приготовлен в виде порошка, на экране, установленном за образцом, наблюдается система отдельных (кольцевидных) полос – рис. 2.11, *а*. По интенсивности и диаметру этих колец (которые однозначно связаны с углами отклонения излучения от первоначального направления) полос можно судить о симметрии кристаллической решетки. Другие методы регистрации рассеяния (диаграммы рассеяния монокристаллическими образцами кристаллов – лауэграммы) позволяют рассчитать атомные координаты и воспроизвести графически все атомные положения. На этих результатах основаны структурная кристаллография и кристаллохимия.

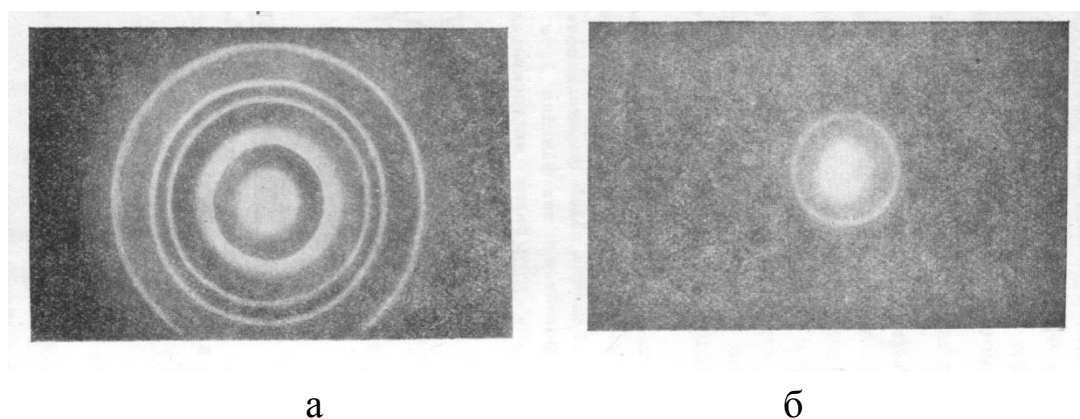


Рис. 2.11. Дифракционная картина при рассеянии рентгеновского излучения на кристалле (*а*) и стекле того же состава (*б*)

При рассеянии излучения стеклом или жидкостями вместо совокупности колец в этой же области углов наблюдается гало – рис. 2.11, *б*. На зависимостях интенсивности излучения от угла рассеяния это выражается в виде размытого максимума (гало) вместо совокупности узких максимумов для кристалла, рис. 2.12. 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. Это и является причиной того, почему гало располагаются на месте наиболее тесной совокупности линий, характерных для кристаллической решетки. В связи с этим возникает вопрос о радиусе корреляции порядка в стеклообразной структуре и необходимости введения критериев, по которым можно судить о степени ее упорядоченности. Очевидно, что пространственная структура стекла образована структурными единицами, соединенными таким образом, что кристаллическая структура не образуется, но элементы некоторого порядка существуют.

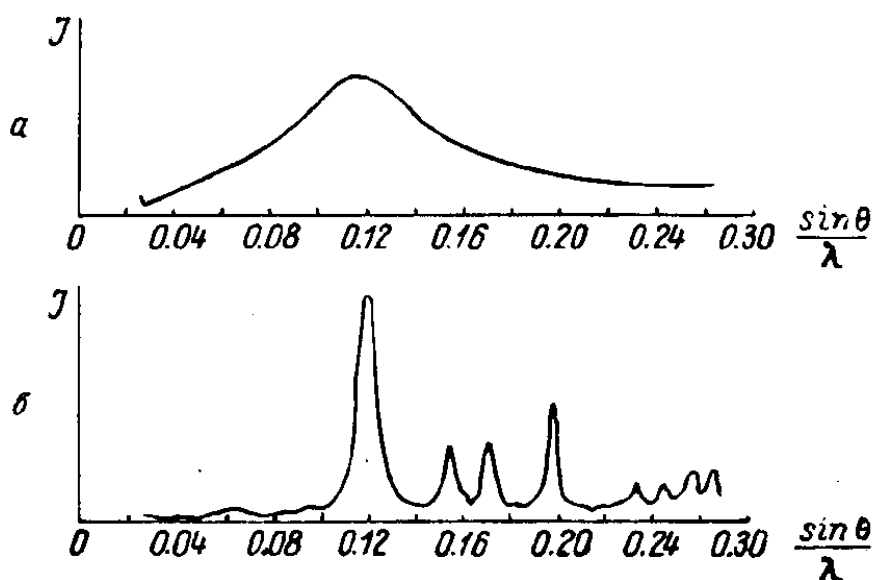


Рис. 2.12. Зависимости интенсивности излучения от угла рассеяния для стекла (а) и кристалла (б). При переходе от кристалла к стеклу на месте совокупности дифракционных линий кристалла возникает гало

2.3.2. Понятие о степени порядка в стекле

В качестве критериев порядка вводятся представления о ближнем, среднем и дальнем порядке.

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

Средний порядок: Этот масштаб подразумевает радиус в пределах от $\sim 3\text{-}5$ до 10 \AA . Расположения атомов в этой области по отношению к первоначально выбранному атому ещё коррелируют с их расположением в кристалле, но отклоняются от структуры правильного кристалла и не могут быть воспроизведены операциями трансляции (симметрии). Это обстоятельство объяснимо тем, что элементы беспорядка в структуру вносятся изменениями величин углов мостиковых связей Si–O–Si, которые непостоянны и обладают гибкостью, в то время как углы O–Si–O внутри тетраэдра (структурной единице стекла) сохраняются постоянными.

Дальний порядок: Существует только в кристаллах. Искажения, обусловленные гибкостью мостиковых связей, постепенно накапливаются и при расстояниях от выбранного атома более $\sim 15 \text{ \AA}$ (для кварцевого стекла) всякая корреляция атомных расположений исчезает. Говорят, что дальний порядок в стеклах отсутствует (отсутствует трансляционная симметрия). Понятие дальнего порядка – неотъемлемая часть физической теории кристаллов. Его отсутствие в стеклах 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, измеряя ее в единицах длины. В оксидных и в халькогенидных стеклах эти размеры будут отличаться примерно в 1.5 – 2 раза, потому что размер атомов кислорода и атомов халькогена (серы, селена) отличаются во столько же раз.

2.3.3. Специфические особенности строения стекол

Отсутствие дальнего порядка и присутствие ближнего (структурных единиц) проявляется в специфических особенностях строения стекол (и жидкостей). Вот некоторые из них:

1. Наличие пустот структуры (дырок).

Напомним, что стекло – это «замороженная» жидкость (выше T_c она метастабильна и равновесна, ниже T_c – просто, неравновесное жидкое состояние). Поскольку удельный объем жидкости при температуре плавления практически всегда больше объема соответствующего кристалла², необходимо предположить, что даже при сохранении среднего координационного числа в жидкости таким же, как в кристалле, часть молекулярных положений окажется незанятой. В жидкостях существует не занятое молекулами пространство, называемое «свободным» объемом, незанятые места иногда 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 процессы диффузии, вязкого течения и ионной электропроводности в стеклах.

2. 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 можно найти так же определенное количество соседей. Если их пронумеровать, то через некоторое время номера в ближайшем окружении изменятся. В

² Исключением является вода. Это единственное вещество, у которого плотность твердой фазы (льда) меньше плотности жидкой фазы (Лед, как известно, плавает на поверхности воды).

ближайшее окружение попадут молекулы из второй координационной сферы и наоборот. Молекулы «справа» окажутся «слева» и т. д. При комнатной температуре такие перемещения редки, однако при температурах близких к T_c они случаются часто. Доказательство тому являются, в частности, вязкое течение стекол и высокие коэффициенты ионной диффузии в стеклах.

3. Обобщенные структурные параметры.

В каждый момент времени структура жидкости характеризуется набором молекулярных координат и векторов, задающих положение соседей каждой молекулы. Эти наборы представляют совокупность структурных параметров и обозначаются как ξ_1, ξ_2, ξ_3 и т. д. Если все параметры структуры взаимосвязаны и каждый может быть выражен один через другой (другие), то возможен только один структурный параметр. Однако реально существует больше чем 1 независимый структурный параметр, поскольку один набор характеристик структуры не охватывает другого набора, и они могут меняться независимо. В общем случае ξ является функцией давления, температуры и времени, т. е. $\xi = \xi(P, T, t)$. Формализм, основанный на понятии структурных параметров, чрезвычайно важен при термодинамическом описании жидкости, когда во времени меняются давление и температура, в частности, при описании явления стеклования.

4. Активационная природа структурных изменений в стеклах.

Все изменения в структуре стекла (как жидкости) происходят при наличии межатомных взаимодействий. Последние приводят к тому, что перемещение структурных единиц («молекул») в соседнее положение даже без изменения уровня энергии в этом новом положении, потребует совершения определенной работы для преодоления барьера потенциальной энергии. Этот барьер появляется посередине между равновесными положениями, поскольку при любом смещении из каждого равновесного положения потенциальная энергия атома (молекулы) возрастает (см. рис. 2.3).

Выше было введено понятие «время релаксации» τ . Согласно Я. Френкелю, время релаксации может интерпретироваться, как время «оседлой» жизни, то есть время, которое атом (или иная структурная единица) проводит в основном состоянии. Если для перехода из одного состояния в другое необходимо преодолеть энергетический барьер (то есть процесс активационный), то время оседлой жизни связано с высотой этого барьера простым соотношением:

$$\tau = \tau_0 \exp(W/k_B T), \quad (2.4)$$

где W – высота барьера, а величина обратная к τ_0 (то есть $1/\tau_0$) имеет смысл частоты (число попыток в единицу времени преодолеть этот барьер). Очевидно, что величина $1/\tau = 1/\tau_0 \exp(-W/k_B T)$, обратная к τ , характеризует скорость процесса.

Допустим, что каким-либо внешним воздействием система выведена из равновесного состояния. Процесс стремления к равновесному состоянию, который как раз и называется релаксационным процессом, характеризуется временем релаксации. Ниже будет показано, что время релаксации показывает, какое время требуется для уменьшения наведенного возмущения (например, механических напряжений после мгновенной деформации стекла) в e раз (e – основание натуральных логарифмов).

Основные начала теории активации были разработаны Аррениусом, Вант Гоффом, Эйрингом и др. Разработке элементарных начал кинетической теории жидкостей мы обязаны советскому физику Я.И. Френкелю.

2.3.4. Роль ковалентных связей при стеклообразовании

Однако вернемся к вопросу, поставленному в начале этого раздела. Какими структурными и физическими признаками должны обладать стеклующиеся вещества и почему некоторые жидкости при охлаждении не кристаллизуются, а превращаются в стекло, тогда как другие жидкости при соответствующих условиях могут быть

получены как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии? Ответ на этот вопрос могли бы дать кинетические кривые Таммана. Действительно, чем уже область $[\Delta T_0, \Delta T_1]$, тем выше склонность вещества к стеклообразованию. А чем же определяется ширина этой области?

Существенным моментом здесь является очевидное обстоятельство (о котором уже говорилось выше), состоящее в том, что при образовании кристаллов объем занимаемый количеством вещества в некристаллическом состоянии больше его объема в кристаллическом состоянии. Поэтому образование кристаллов в вязкоупругой среде сопровождается появлением механических напряжений и дополнительным увеличением свободной энергии системы. Если эта накопленная энергия превысит общий выигрыш в энергии системы за счет образования кристаллов, процесс кристаллизации остановится. Единственным механизмом «снятия» (релаксации) этих механических напряжений является вязкое течение. Поэтому положение правого крыла кривой для скорости роста кристаллов может существенным образом зависеть от вязкости расплава при $T_{пл}$. На рис. 2.7 штрихпунктиром показано, что произойдет с кривой скорости роста кристалла (с кривой 1), если вязкость расплава повысится. Из рисунка видно, что повышение вязкости расплава приводит к уменьшению размеров области кристаллизации $[\Delta T_0, \Delta T_1]$, или, другими словами, к увеличению склонности расплава к стеклообразованию.

Из многочисленных литературных данных известно, что вязкость жидкостей сильно зависит от природы химических связей, удерживающих жидкость в пределах ее поверхности. Наиболее слабым является взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Его энергия составляет 0.4 – 6 кДж на моль взаимодействующих частиц. Энергия водородных связей составляет около 38 кДж на один моль связей. Энергия ковалентных связей меняется в широких пределах – от ~ 170

до ~ 420 кДж на один моль связей. Энергия ионных связей близка к этим значениям.

Основное различие между ионными и ковалентными связями состоит в величине упругих постоянных связей. При одинаковых значениях энергии самих связей потенциал ионного взаимодействия характеризуется меньшими значениями 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. Тогда очевидно, что величина потенциального барьера W для перемещения структурных единиц (поставки «строительного материала», необходимого для роста кристалла), тем больше, чем круче изменяется потенциальная энергия при изменении межатомных расстояний и чем больше энергия межатомного взаимодействия (см. рис. 2.13). Поэтому часто говорят, что ионное взаимодействие – дальнедействующее, а ковалентное – близкодействующее. Для осуществления одного акта вязкого течения необходимо, чтобы атом далеко отошел от своего равновесного положения (механизмы вязкого течения будут рассмотрены в последующих разделах), что легче осуществляется в жидкостях, связанных ионными связями. Это различие впоследствии окажется очень существенным при рассмотрении поведения щелочных ионов и атомов, образующих сетку стекла. Ввиду выше сказанного очевидно, что вещества, склонные к стеклообразованию, должны иметь связи с высокой степенью ковалентности. Это подтверждается практикой.

Вода или легкие спирты – жидкости, в которой молекулы связаны друг с другом слабыми водородными связями, – имеют вязкость при $T_{пл}$ на 2-3 порядка меньшую, чем вязкость типичных оксидов, из которых можно получить стекло, при их температурах плавления. Стеклообразную воду удалось получить только в виде микрокапель, живущих в стеклообразном состоянии несколько минут. Оксиды, из которых с уверенностью можно получить стекло в

больших объемах, принято называть «стеклообразователями». К таким оксидам относятся такие ковалентные соединения, как SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 и B_2O_3 , и несколько других, редко использующихся на практике. Структура этих оксидов представляет собой двух- или трехмерную сетку, построенную из связей с высокой степенью ковалентности. Другие вещества, такие, как оксиды щелочных и щелочноземельных металлов Na_2O , MgO , CaO , которые сами по себе не образуют стекла, но могут быть введены в состав кварцевого стекла, принято называть «модификаторами».

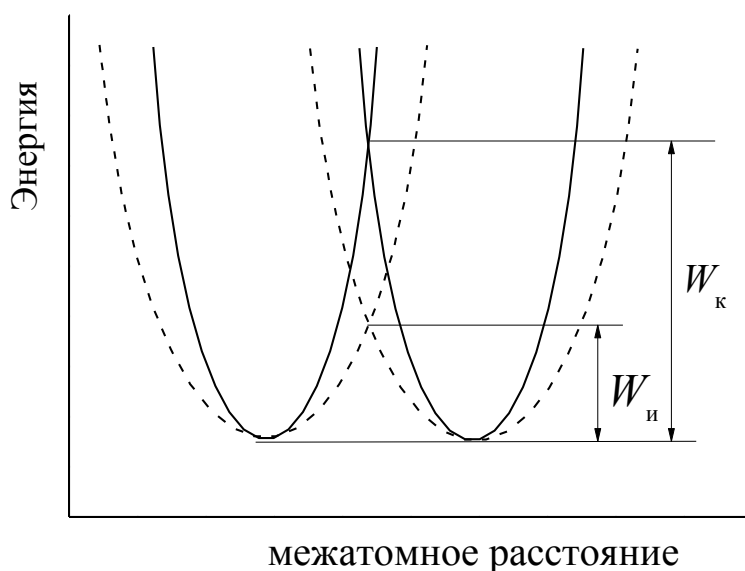


Рис. 2.13. Величины потенциальных барьеров W при ковалентном (сплошные линии) и ионном (штрих-пунктир) взаимодействиях

В связи с обсуждением вопросов стеклообразования, уместно вспомнить известное «правило Оствальда» (конец XIX века, Германия), которое гласит: «при переходе от неравновесного состояния к равновесному состоянию система последовательно переходит весь ряд метастабильных (неустойчивых) состояний, разделяющих начальное и конечное состояния». Это правило имеет

исключительно значение для материаловедения. Например, при неравновесной конденсации пара на холодную подложку образуется неупорядоченный (аморфный) слой. При его отжиге структура слоя должна сначала переходить в состояние, отвечающее переохлажденной жидкости, затем последовательно в кристаллические состояния со структурой тех фаз, которые устойчивы при равновесной последовательности кристаллизации. Некоторые промежуточные состояния могут исчезать очень быстро, и их можно экспериментально не заметить. В этом смысле стёкла – это такое состояние вещества, которое находится в одном из этих промежуточных состояний и удерживается в нем из-за кинетических ограничений – в первую очередь, с высоким значением вязкости расплавов при $T_{пл}$.

3. РЕЛАКСАЦИЯ В СТЕКЛАХ

3.1. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СТЕКЛА

Реология – наука о течении и деформациях вещества. Течение и деформации появляются в результате движения частиц тела относительно друг друга. Раздел физики, который рассматривает движение тел, называется механикой.

Теоретическая механика имеет дело с материальной точкой, с системой материальных точек, с абсолютно твёрдым телом и с системой абсолютно твёрдых тел. Во всех этих случаях свойства материала, из которого состоят тела, не рассматриваются. Когда изучают движение планет вокруг солнца, то планеты считаются материальными точками, и только масса планет играет роль при решении задачи. Для постановки задачи безразлично, состоят ли планеты из воды, из резины или из глины, хотя механические свойства этих материалов различны: вода – жидкая, резина – упругая, а глина – пластичная. Движения всех таких тел, если они движутся как целое, одинаковы.

Однако, если рассматривать перемещение отдельных частей таких тел друг относительно друга, то получатся совсем другие результаты. Под действием сил они деформируются. Одни тела упруги, то есть деформация, имея определённую величину под действием определённой силы, полностью исчезает после прекращения действия силы. Другие пластичны, то есть наблюдается остаточная деформация после того, как силы перестали действовать. Третьи тела текут, то есть деформация непрерывно возрастает без предела под действием постоянной силы. Занимаясь реологическими проблемами, мы не интересуемся движением тела, как целого, а рассматриваем относительное перемещение частей (частиц), из которых состоит тело.

Простые однородные тела можно представить в виде комбинации упругих и вязких реологических элементов. Упругие элементы характеризуются тем, что величина деформации тела является линейной функцией нагрузки (напряжений). Схематически такой элемент может быть представлен в виде пружины. При приложении нагрузки пружина деформируется (растягивается), при снятии нагрузки – принимает свою первоначальную форму. Такой вид деформации называется упругой деформацией. Вязкие элементы характеризуются законом, при котором линейной функцией нагрузки является величина скорости деформации. Схематически такой элемент может быть представлен в виде поршня, цилиндр которого наполнен жидкостью. При приложении постоянной нагрузки поршень начинает двигаться с постоянной скоростью, при снятии нагрузки движение поршня прекращается, а тело сохраняет новую форму, приобретенную в результате действия нагрузки. Такой вид деформации называется вязкой деформацией или неупругой деформацией. Предполагается, что идеализированные тела несжимаемы, то есть при приложении нагрузки их объем не меняется. Поэтому при рассмотрении идеализированных тел актуальны только тангенциальные силы, приводящие к появлению сдвиговых напряжений и деформаций (упругих и неупругих). Неупругая деформация (или, как еще говорят, вязкое течение) простых несжимаемых изотропных тел, к которым относятся стекла, описывается законом Ньютона:

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{du_x}{dt} \right) = \frac{1}{\eta} P, \quad (3.1)$$

где P – тангенциальная сила F приложенная к площадке с площадью s ($P = F/s$), u_x – смещение слоя в направлении действующей силы (величина сдвиговой деформации), $du_x/dt = v$ – скорость деформации, η – коэффициент вязкого течения (или коэффициент сдвиговой вязкости). Величина, обратная коэффициенту вязкого течения, то есть

$1/\eta$, называется текучестью. Рис. 3.1 иллюстрирует взаимное расположение направлений силы, деформации и скорости деформации. Жидкости, подчиняющиеся закону Ньютона, называются *ньютоновскими жидкостями*.

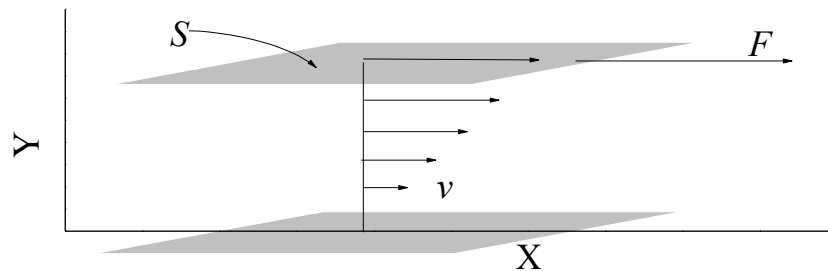


Рис. 3.1. Иллюстрация к определению коэффициента вязкого течения

С молекулярно-кинетической точки зрения необратимое изменение формы жидкости (ее вязкое течение) может происходить при перемещении ее частиц (структурных единиц) относительно друг друга. Введенные выше понятия позволяют подойти к вопросу об определении реологической модели стекла, намеченной еще Максвеллом и основанной на комбинации вязкого течения с упругой деформацией сдвига, обусловленными теми же самыми тангенциальными напряжениями. Если бы частицы жидкости не могли или, вернее, не успевали, вследствие слишком быстрого изменения направления действующей силы, перескакивать из одних положений в другие, лежащие преимущественно в этом направлении, то действие касательного напряжения сводилось бы к упругой деформации сдвига, обусловленной незначительным смещением положений равновесия частиц в каждом слое жидкости по отношению к соседним слоям, совершенно так же, как в обыкновенном твердом теле, в котором выполняется закон Гука для сдвиговой упругой деформации

$$\frac{du_x}{dy} = \frac{1}{G} P, \quad (3.2)$$

где G – модуль сдвига. Дифференцируя это уравнение по времени и введя обозначение $du_x/dt = v'$, это уравнение можно переписать в виде

$$\frac{dv'}{dy} = \frac{1}{G} \frac{dP}{dt}. \quad (3.3)$$

С другой стороны, при неизменном направлении силы P в течение времени, достаточно большого в сравнении со временем оседлой жизни частиц τ , жидкость, помимо этой упругой деформации, должна испытывать вязкое течение со скоростью v'' , определяемой законом Ньютона (3.1), который перепишем как

$$\frac{dv''}{dy} = \frac{1}{\eta} P. \quad (3.4)$$

Полная скорость смещения слоев жидкости v равна, очевидно, сумме v' и v'' ($v = v' + v''$). Мы получаем, таким образом, следующее уравнение для результирующего движения «твердо-текучего» тела:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{1}{G} \frac{dP}{dt} + \frac{1}{\eta} P. \quad (3.5)$$

К этому уравнению и сводится содержание максвелловской «релаксационной теории упругости». Название ее вытекает из того обстоятельства, что, согласно уравнению (3.5), «упругое» (точнее, «упруго-вязкое») напряжение P при внезапной остановке движения не сохраняет того значения, которое соответствует мгновенной величине упругой деформации, как в обычной теории упругости, и не обращается сразу в нуль, как этого требует обычная (макроскопическая) теория вязкости, но постепенно падает до нуля от исходного значения P_0 в момент $t = 0$. Закон этого спадания определяется дифференциальным уравнением

$$\frac{1}{G} \frac{dP}{dt} + \frac{1}{\eta} P = 0, \quad (3.6)$$

к которому сводится уравнение (3.5) при $v = 0$. Решение его при условии $P = P_0$ в начальный момент ($t = 0$) имеет вид

$$P = P_0 \exp(-t/\tau), \quad (3.7)$$

где

$$\tau = \eta/G. \quad (3.8)$$

Таким образом, спадание напряжения после остановки деформации на определенном значении происходит по экспоненциальному закону так, что в течение времени τ оно уменьшается в $e = 2,7$ раз. Это явление носит название «релаксации напряжения», а время τ называется «временем релаксации».

Реологическая модель такого тела может быть представлена последовательным соединением упругого и вязкого элементов, как это показано на рис. 3.2. Действительно, при таком соединении скорости упругой и вязкой деформации при приложенной силе складываются, как это и предполагалось при выводе выражения (3.7). Реологическое тело, представленное реологической моделью на рис. 3.2, называется телом Максвелла.

При мгновенном действии силы (в направлении стрелки) вязкая жидкость не успеет протечь между стенками цилиндра и поршня и вязкий вид деформации не будет реализован, но пружинка растянется. Тело проявит только свои *упругие* свойства. При медленном (или статическом) действии при растянутой пружине проявится только *вязкая* деформация, а упругая окажется при этом уже исчерпанной. Если задать некоторое растягивающее напряжение (оно в предыдущем уравнении соответствует напряжению P_0) и не влиять на это напряжение, то его релаксация будет описываться приведенным выше уравнением экспоненты. Поскольку связь между вязкостью и

упругостью predeterminedена уравнением Максвелла, в итоге первоначально созданное напряжение полностью исчезнет за счет протекания релаксационного процесса. Его скорость будет определена только механизмом вязкого течения.

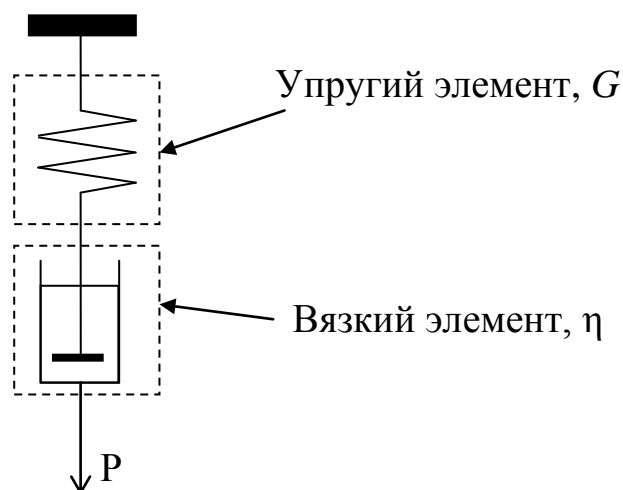


Рис. 3.2. Реологическая модель стекла (тело Максвелла)

В теории Максвелла время релаксации оставалось совершенно формальной величиной. С молекулярно-кинетической точки зрения представляется естественным отождествить его со временем «оседлой жизни» частиц. Это обстоятельство не только явствует из существа дела, но подтверждается рассмотрением действия силы переменного направления, например, колеблющейся гармонически по закону $P = A \exp(i \omega t)$. Правая часть уравнения (3.5) сводится при этом к $(\frac{1}{G} i \omega + \frac{1}{\eta}) A e^{i \omega t} = \frac{1}{\eta} (1 + i \omega \tau) P$. Если произведение $i \omega \tau$ мало в сравнении с 1, то есть, если период колебания силы ($2\pi/\omega$) велик по сравнению со временем релаксаций τ , то вторым членом в скобках можно пренебречь; при таких условиях колебательное движение рассматриваемого тела имеет преимущественно вязкий характер, лишь в незначительной степени осложняясь упругой деформацией. В противоположном случае, если $\omega \tau \gg 1$, то есть $2\pi/\omega \ll \tau$, можно, наоборот, пренебречь единицей в сравнении с $i \omega \tau$, так что правая

часть уравнения (3.5) сводится к $1/G(dP/dt)$, и колебательное движение тела принимает преимущественно упругий характер, лишь слегка осложненный намечающимся (но не развивающимся) вязким течением. Отсюда ясно, что максвелловское время релаксации представляет собой не что иное, как среднее время оседлой жизни частиц (уравнение (2.4)) $\tau = \tau_0 \exp(W/k_B T)$. Подставляя это выражение в формулу (3.8), получаем $\eta = G\tau = G\tau_0 \exp(\frac{W}{k_B T})$, из которого в

явном виде следует, что вязкость является функцией температуры. На рис. 3.3 показана зависимость величины деформации от времени при постоянной нагрузке для тела Максвелла (сплошная линия).

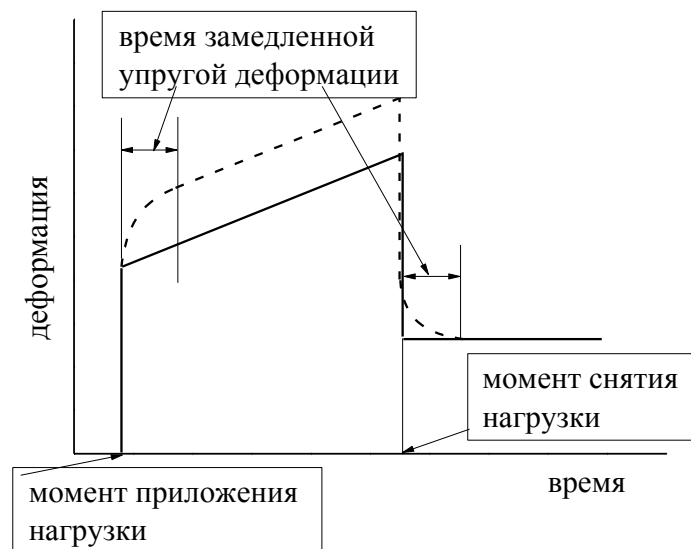


Рис. 3.3. Зависимость деформации от времени при постоянной нагрузке для тела Максвелла (сплошная линия) и тела Бюргера (штрих-пунктир)

В момент приложения нагрузки происходит мгновенное растяжение упругого элемента (пружины, см. рис. 3.2), после чего вся нагрузка передается вязкому элементу (поршню); начинается неупругая (вязкая) деформация с постоянной скоростью. После снятия нагрузки, пружина мгновенно стягивается, а вязкая деформация останавливается. Однако в реальных стеклах наблюдается явление замедленной упругой деформации, которая

проявляется в дополнительных участках на кривой «деформация-время». На рис. 3.3 (штрихпунктирная кривая) эти участки обозначены криволинейной зависимостью. Реологическая модель такого тела может быть представлена как комбинация тела Максвелла и тела Кельвина. Тело Кельвина представляет собой параллельное соединение упругого и вязкого элемента. Комбинация в виде последовательного соединения тела Максвелла и тела Кельвина образует так называемое тело Бюргера (рис. 3.4).

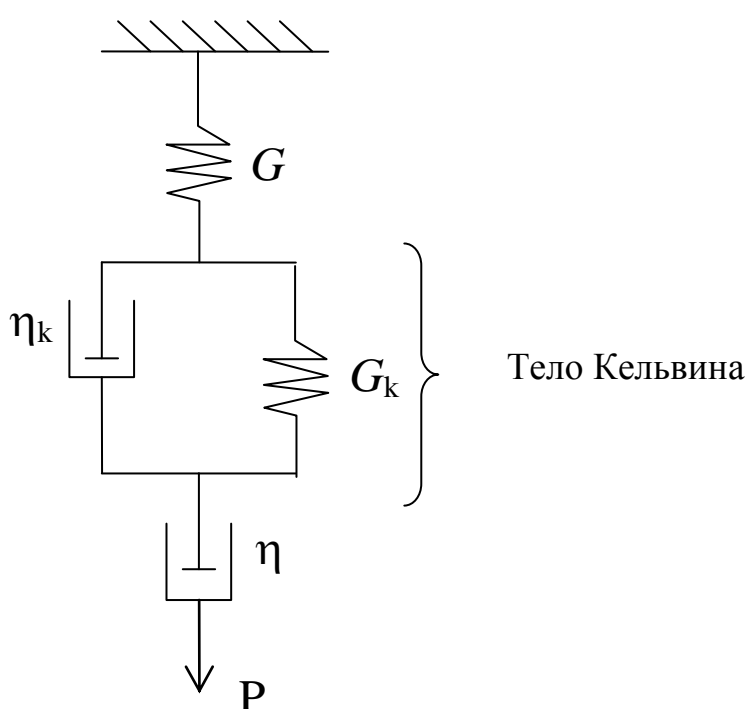


Рис. 3.4. Реологическая модель стекла (тело Бюргера)

В теле Кельвина одинаковая нагрузка приложена и к упругому и к вязкому элементу, что делает невозможным мгновенное растяжение пружины G_k . В конечном итоге эта пружина должна растянуться на величину, которая задается законом Гука для тела с упругим модулем G_k . При этом деформация вязкого элемента прекратится, так как нагрузка P будет полностью скомпенсирована возвращающей силой пружины. Наступает механическое равновесие, деформация тела Кельвина прекращается. Тело Максвелла в сочетании с телом

Кельвина (то есть тело Бюргера) должно продемонстрировать зависимость деформации от времени, изображенную штрихпунктиром на рис. 3.3. Тело Бюргера после приложения нагрузки мгновенно деформируется на некоторую величину, благодаря упругому элементу тела Максвелла (пружина G). Затем одновременно будет протекать вязкая деформация вязкого элемента тела Максвелла (поршень η) и замедленная упругая деформация тела Кельвина. После того как упругий элемент тела Кельвина растянется на столько, чтобы возвращающая сила пружины G_k скомпенсировала нагрузку P , деформация тела Бюргера будет происходить только благодаря вязкому элементу тела Максвелла. В этот момент деформацию тела Бюргера можно считать чисто вязкой. При снятии нагрузки упругий элемент тела Кельвина начнет сжиматься до ненапряженного состояния; снова будет наблюдаться замедленная упругая деформация (только обратного знака). Опуская подробный вывод уравнения деформации тела Бюргера, выпишем окончательный результат:

$$\frac{du}{dt} = \frac{P}{\eta} \left[1 + \frac{\eta}{\eta_k} \exp\left(-\frac{G_k}{\eta_k} t\right) \right].$$

Здесь u – перемещение конца стрелки P . При больших t экспоненциальный член в квадратных скобках обращается в нуль; с этого момента деформация тела определяется только вязкостью η . Значение именно этой вязкости принимается за вязкость стекла. Экспериментально вязкость стекол определяется в опытах, в которых измеряется скорость сдвиговой деформации образца (строго определенной формы) при постоянной нагрузке. Вязкость рассчитывается по найденной скорости с учетом форм-фактора образца, который зависит от условий постановки опыта (растяжение нити, прогиб бруска, погружение твердого цилиндрического индентора и др.). Для получения правильного результата измерений

вязкости необходимо дождаться, чтобы измеряемая скорость деформации перестала меняться со временем.

Сегодня модель Бюргера рассматривается как наиболее адекватно отражающая реологические свойства стекол. Однако представляет определенные трудности сказать что-либо о происхождении замедленно-упругой деформации стекол. Возможно, причина обусловлена присутствием в стеклах так называемого «свободного объема». Известно, что плотность стекол меньше, чем соответствующих кристаллов. При растяжениях (сжатиях) сетки стекла в результате приложения нагрузки, структурные единицы стекла, имеющие «пустое» окружающее пространство, могут заполнить его сближаясь. В результате плотность стекла может увеличиваться. Об этом косвенно свидетельствуют данные по измерению коэффициента Пуассона – для многих стекол он меньше 0,5. Это заполнение «пустоты» может происходить путем перемещения структурных единиц в разных направлениях, включая направления, несовпадающие с направлением действующей силы (нагрузки). Любые относительные перемещения структурных единиц контролируются вязкостью стекла. Возможно, замедленная упругая деформация стекол связана с этими перемещениями, которые подготавливают всю структуру в целом к ламинарному течению. При снятии нагрузки, положения структурных единиц, которые они заняли под нагрузкой, опять становятся неравновесными (исчезла сила, уравнивавшая их в присутствии нагрузки) – процесс замедленной упругой деформации идет в обратном направлении.

3.2. СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Выше мы определили стекло как неравновесное состояние переохлажденной жидкости. В процессе изотермической обработки стекла его свойства будут изменяться, пока его состояние не перейдет в состояние метастабильной жидкости (равновесное), соответствующее этой температуре. В этом суть процесса

структурной релаксации. На рис. 3.5 представлен увеличенный фрагмент зависимости объема стеклообразующей системы от температуры в области T_c (фрагмент рис. 2.2); процесс структурной релаксации – это переход в направлении стрелки.

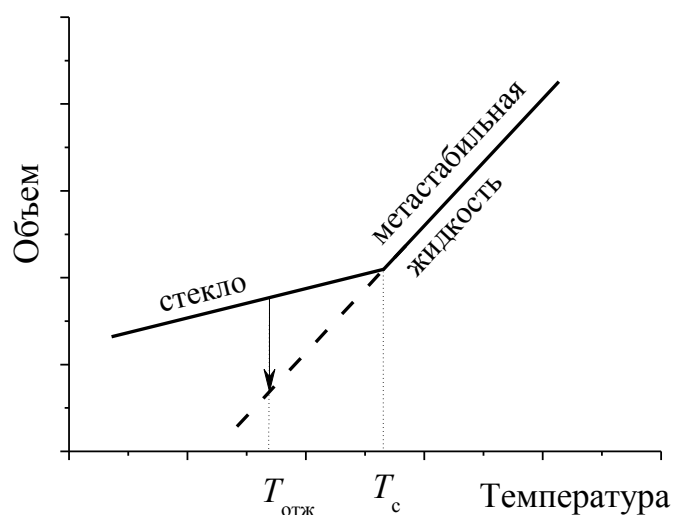


Рис. 3.5. Изменение объема стекла при отжиге

Метастабильная жидкость при каждой температуре имеет равновесную структуру, которая определяется набором определенных химических и структурных форм (кольца, цепочки, координационные числа др.), которые могут образовывать компоненты стеклообразующей системы. В метастабильном состоянии (в состоянии метастабильной жидкости) система термодинамически равновесна, то есть дифференциал свободной энергии системы равен 0. Стекло же имеет структуру, которая была равновесна при температуре T_c . При температуре $T_{отж}$ (температуре отжига) стекло будет стремиться попасть в ближайшее равновесное состояние – в состояние метастабильной жидкости. Для этого необходимо, чтобы в объеме стекла происходили структурные перестройки, что с очевидностью будет приводить к возникновению локальных механических напряжений, которые в *вязкоупругой* среде (в стекле) будут релаксировать по механизму максвелловской релаксации.

Поэтому естественно ожидать, что полученные выше релаксационные уравнения описывают не только механическую релаксацию, но и структурную релаксацию, вообще говоря, релаксацию любого свойства L , связанного со структурой.

Если бы в области температур стеклования был бы справедлив максвелловский закон релаксации (с одним постоянным временем релаксации): $L(t) = L_0 \exp(-t/\tau)$, где $\tau = \eta/G_c$, G_c – некая величина, которую называют структурным модулем, который, ввиду сказанного выше, и по смыслу и по величине должен совпадать с упругим модулем сдвига, то никаких проблем в современной теории стеклования не было бы.

Однако модель максвелловской релаксации механических напряжений (3.7) тоже является идеализацией. Это соотношение может рассматриваться как первое приближение к решению проблемы, тем более что при аппроксимации экспериментальных релаксационных кривых обнаруживается, что структурный модуль действительно совпадает с модулем сдвига. На самом деле экспериментальные данные описываются более точно соотношением Кольрауша (дробной экспонентой) $L(t) = L_0 \exp(-t/\tau)^\beta$, в котором появляется дробный показатель экспоненты, характеризуемый коэффициентом $0 < \beta \leq 1$. При $\beta = 1$ получается простая экспонента, или соотношение Максвелла. Появление дробной экспоненты при описании кинетических закономерностей часто указывает на присутствие нескольких путей для релаксации структуры, каждый из которых характеризуется своим временем релаксации, то есть существует спектр времен релаксации. В пользу такого предположения говорят данные по T_c , определенным разными методами (по измерениям коэффициента термического расширения, по данным дифференциального термического анализа, по температурной зависимости вязкости или показателя преломления). Оказывается, что T_c , определенные разными методами, несколько отличаются. Причин может быть несколько, но наиболее вероятных

две: 1) за разные свойства стекла ответственны разные структурные единицы (относительное расположение тетраэдров, положения атомов модификаторов и щелочных катионов, координационные числа атомов др.), 2) «замороженные» флуктуации концентрации и порядка (о которых пойдет речь в последующих разделах). Основная идея, объясняющая существование спектра времен релаксаций, состоит в том, что различным фрагментам стеклообразующей сетки стекла, отличающимся по составу и структуре, можно приписать свое время релаксации. Окончательная причина появления $\beta < 1$ до конца не выяснена. Из-за того, что время структурной релаксации не единственное, структура стекла замораживается в некотором интервале температур, а само стеклование размыто.

Доминирующий механизм структурной релаксации в процессе отжига близок к таковому при вязком течении. (В последующем мы увидим, что в вязком течении принимают участие атомы кислорода, перескакивающие на большие расстояния, примерно равные расстояниям между положениями равновесия в структурном полиэдре.) Несмотря на присутствие дробной экспоненты в уравнении структурной релаксации, с технической точки зрения релаксация свойств стекла при его отжиге вблизи T_c успешно описывается уравнением простой экспоненты (уравнением Максвелла), которое используется для оценки времени достижения равновесного состояния в процессе отжига.

В процессе изотермической обработки свойства стекла будут изменяться до тех пор, пока стеклообразующая система не достигнет равновесного состояния (метастабильной жидкости), соответствующего температуре обработки. Как уже упоминалось выше, температура такого процесса называется температурой стабилизации (или отжига), а сам процесс – структурной стабилизацией (иногда, тонким отжигом). Пусть стекло уже получено и мы производим его изотермическую обработку при температуре отжига $T_{отж}$ (рис. 3.5). Стекло постепенно переходит в метастабильное

состояние. В этом процессе происходит изменение свойств от значений, соответствующих закаленному при этой температуре состоянию, до значений, отвечающих метастабильной жидкости при той же температуре (это изменение показано стрелкой на рис. 3.5).

Характеристическое время, необходимое для достижения некоторым свойством своего равновесного значения, t_M , рассчитывается с хорошей точностью на основании значения вязкости, которое соответствует равновесному состоянию, η_∞ , и модуля G_c , значение которого достаточно близко к значению модуля сдвига. Формула расчета t_M вытекает из уравнения Максвелла:

$$\lg t_M \geq \lg \eta_\infty - \lg G_c + 0,6. \quad (3.9)$$

Время релаксации соответствует уменьшению различия текущей величины свойства и величины свойства равновесного (предельного) состояния в e раз. Для практически полного завершения процесса необходимо время t_M , лишь в несколько раз (например, в 4 раза) превышающее время релаксации (причина появления слагаемого 0,6). В этом случае полнота приближения к равновесию составит 98 %.

Структурная стабилизация (тонкий отжиг) стекол может проводиться в области температур не больше, чем на 120-160 °С ниже T_c . Почему? Равновесная вязкость неорганических стекол вблизи T_c меняется на один порядок при изменении температуры на 30-50 °С (в среднем на 40 °С). Учитывая, что при T_c равновесная вязкость стекол составляет величину порядка 10^{13} Па с, структурный модуль практически не зависит от температуры и равен $\sim 10^{10}$ Па, можно грубо оценить насколько увеличивается время отжига t_M (или структурной релаксации τ) при снижении температуры отжига на 120-160 °С ниже T_c . Согласно (3.9), время отжига при T_c равно ~ 4000 с (1 час), тогда при температурах на 120-160 °С ниже T_c ($\eta \sim 10^{16}$ Па с) получаем $t_M \sim 45$ суток. При снижении температуры отжига еще на 40 °С, время отжига увеличится еще на порядок, то есть станет

больше одного года. Вести стабилизацию структуры стекла больше одного года – большая технологическая проблема.

В то же время, имеются данные о том, что объем стекла может релаксировать при комнатной температуре, - так называемый процесс старения стекол. Однако амплитуда изменений свойств в этом процессе составляет доли процентов от тех изменений, которые происходят в области T_c . Первым, кто описал этот процесс, был Джоуль. В течение около 40 лет он записывал (в градусах Фаренгейта) положение нуля термометра, в котором шарик был сделан из стекла. При усадке объема размер шарика уменьшается, и термометр показывает для температуры таяния льда (всегда 0 °С) завышенные значения. Рис. 3.6 иллюстрирует его наблюдения.

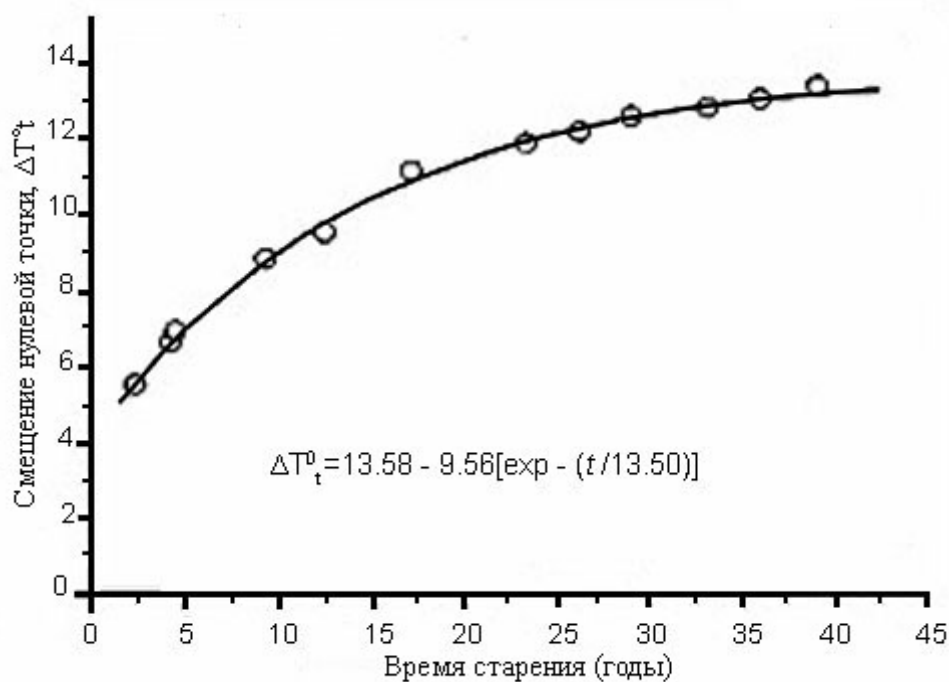


Рис. 3.6. Смещение нулевой точки термометра в зависимости от времени t , истекшего от момента его изготовления по данным Джоуля (из работы С.В. Немилова)

В отличие от релаксации в области высоких температур (где происходит обычный отжиг), здесь процесс всегда описывается

простым экспоненциальным законом, но времена релаксации, которые реально определяют скорость этого процесса, очень велики (недели, месяцы, года, десятки лет). Данные Джоуля описываются законом экспоненты при времени релаксации 13,5 лет.

Оказывается, в стекле при комнатной температуре одновременно протекают несколько процессов с большими и сильно отличающимися временами релаксации. Дискретный набор времен релаксации τ_i рассчитывается исходя из температуры стекла $T_{13,5}$, определяемой как соответствующую вязкости $10^{13,5}$ П, следующим соотношением:

$$\lg \tau_i = \gamma_i / T_{13,5} + b.$$

Дискретные коэффициенты γ_i зависят от i , но b всегда постоянная величина, равная -12 (это – логарифм обратной частоты термических колебаний, выраженной в с^{-1}). В результате, из-за дискретности коэффициентов γ_i соседние времена τ_1, τ_2 , и т. д. для любого рассматриваемого стекла отличаются на 1,3–1,5 порядка величины. Механизм этих процессов состоит в весьма *незначительных* смещениях атомов кислорода в более устойчивые положения (более выгодные по энергии) в той структуре, которая возникла в процессе высокотемпературного отжига. Предполагается, что конечное число каналов релаксации i (не более 4-5) предопределено конечным числом направлений смещений атомов кислорода в правильное расположение, близкое к таковому в кристалле.

Данные Джоуля соответствуют той стадии, когда самые быстрые процессы уже прошли, а скорость старения определялась самым медленным из возможных для наблюдения процессом. На основании изложенных представлений о старении стекол удастся рассчитать прирост показателя преломления при хранении стекла в течение нескольких десятков лет с погрешностью не более 2×10^{-6} .

4. ВЯЗКОСТЬ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

4.1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Для чего нам нужна вязкость? Времена структурной и механической релаксации определяют реальные скорости процессов отжига, процессов, происходящих при варке стекла (например, скорость выхода пузырей из стекломассы на поверхность) и других. Однако нахождение характеристических времен этих процессов (обратных скоростям) чрезвычайно сложно из-за экспериментальных и теоретических трудностей. Выше мы видели, что время релаксации, определяющее скорость процессов отжига, равно вязкости, деленной на модуль сдвига. Несмотря на приближенный характер этого и подобных соотношений, они пригодны для практических оценок. Поскольку модуль сдвига при переходе от твердого стекла при 20 °С к стеклу при T_c уменьшается всего на несколько процентов, а при переходе к состоянию маловязкой жидкости не более чем вдвое, можно с достаточной надежностью для практических целей судить об изменении скоростей соответствующих процессов по температурной зависимости вязкости. Опираясь последней в логарифмическом масштабе, мы, таким образом, никогда не впадаем в большую ошибку. Поэтому вся технология варки стекла, выработки и его отжига строится на температурной зависимости вязкости. Измерить вязкость не представляет труда.

Коэффициент сдвиговой вязкости η был определен выше как величина, характеризующая среду, для которой справедлив закон Ньютона (3.1)

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{du_x}{dt} \right) = \frac{1}{\eta} \frac{F}{s}, \quad (4.1)$$

где F – тангенциальная составляющая силы, приложенной к площадке с площадью s , u_x – смещение слоя жидкости, лежащего в плоскости приложения тангенциальной составляющей силы, в направлении ее

действия x и расположенного на высоте y (или проще, величина сдвиговой деформации), du_x/dt – скорость перемещения этого слоя в направлении действующей силы (или скорость сдвиговой деформации). Величина, обратная коэффициенту вязкого течения в уравнении (4.1), то есть $1/\eta$, называется текучестью. Рис. 3.1 иллюстрирует взаимное расположение направлений силы, деформации и градиента скорости деформации. Перегруппировав (4.1), коэффициент сдвиговой (динамической) вязкости (далее просто вязкость или коэффициент вязкости) может быть представлен как

$$\eta = \frac{F}{s(dv/dy)}, \quad (4.2)$$

где $v = du_x/dt$. (Пояснение к определению вязкости: Известно, что течение реки имеет максимальную скорость посередине. Здесь градиенту скорости соответствует направление «от берега к середине», это направление есть ось y , а направлению скорости – направление течения реки, которому соответствует ось x .)

Размерность η есть $L^{-1}MT^{-1}$ (L , M , и T – длина, масса, время). В системе CGSE вязкость измеряется в пуазах (П). В системе СИ, где сила измеряется в Ньютонах, длина в метрах, масса в кг, а время – в секундах, единица вязкости называется Па·с (Паскаль × секунда). Давление здесь измеряется в Паскалях, а для нахождения вязкости нужно величину давления (размерность модуля сдвига) умножить на время релаксации (размерность – секунды). $10\text{П} \equiv 1 \text{ Па с}$ (часто знак умножения опускают).

Если F/s обозначить как P , а градиент скорости как $\dot{\epsilon}$, то закон Ньютона записывается в виде $\eta = P/\dot{\epsilon}$; такая форма записи принята в научной литературе.

В современной литературе допускается выражение вязкости в пуазах, поэтому ниже будут использоваться обе единицы, так как многие графики, взятые из литературы, выражают вязкость в пуазах.

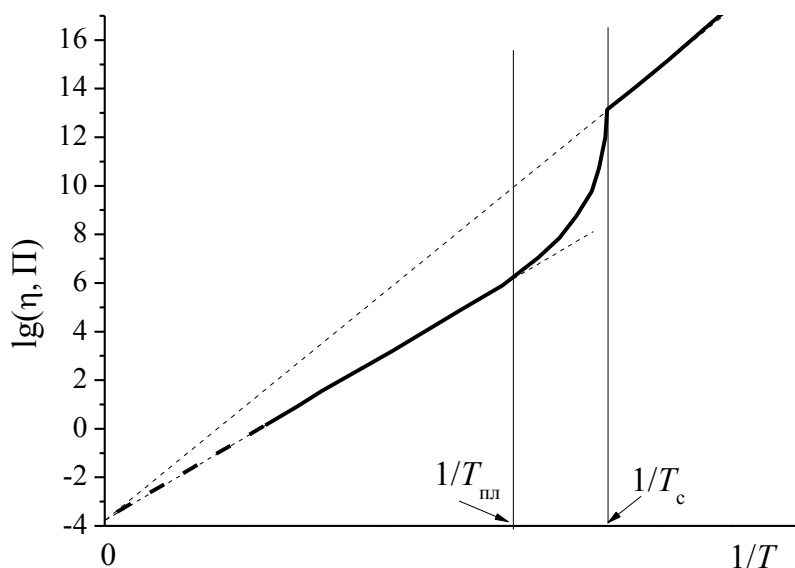


Рис. 4.1. Типичная зависимость вязкости стекла от температуры

Зависимость вязкости стекол от температуры имеет весьма сложный вид. На рис. 4.1 показан общий вид этой зависимости в координатах $\lg\eta$ от $1/T$ в широком интервале температур. Внимание большинства исследователей сосредоточено на описании зависимости $\lg\eta$ от $1/T$ в области, где эта зависимость имеет существенное отклонение от линейности. На рис. 4.1 эта область заключена между температурой плавления $T_{пл}$ и температурой стеклования T_c . Как упоминалось выше, в этой области температур стеклообразующая система представляет собой переохлажденную жидкость и существует в метастабильном состоянии. Ниже температуры стеклования система находится в неравновесном состоянии и является тем, что принято называть стеклом.

Вязкость стекол соответствует вязкости материала с замороженной структурой. Поскольку последняя может меняться во времени, приближаясь к равновесной, вязкость тоже меняется. Вязкость стекла подразумевает такой способ измерений или такое условие сопоставления, при которых структура стекла остается постоянной. Если принять вязкость при температуре стеклования

равной, к примеру, 10^{13} П, вязкость стекла (ниже T_c) должна соответствовать бóльшим значениям. Вязкость метастабильной жидкости выше T_c меньше значения, принятого для T_c и при температуре плавления уменьшается до значений, которые могут быть любыми. Соответственно, пределы измеряемых значений вязкости расплавов стекол находятся между $\sim 10^{16}$ П и 10^0 П, хотя при температуре плавления вязкость может быть и ниже последнего значения. В областях, где температура стеклообразующей системы больше $T_{пл}$ и меньше T_c , обычно выполняется экспоненциальный закон температурной зависимости: $\lg \eta = A + B/T$. На рис. 4.1 эти линейные области показаны штрихпунктиром. Для стекол одного типа, например, *всех оксидных* стекол, значение A для обеих областей соответствует $-3,6 \pm 0,1$, однако, значение B для области $T < T_c$ намного больше его значения в области $T > T_{пл}$ (последняя - область температуры плавления или несколько выше неё).

Указанный выше диапазон измеряемых значений вязкости (16 порядков) очень велик и поэтому измерения температурных зависимостей вязкости стеклообразующих систем в полном диапазоне сталкиваются с определенными трудностями. Приходится использовать несколько методов, использующих разные принципы измерения скоростей вязкой деформации.

4.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

В области температур, близких к температуре стеклования, применяют различные методы, использующие деформацию образцов правильной геометрической формы. Например, существуют методы растяжения нити, пружины, центрального прогиба бруска и др. Эти методы позволяют измерить вязкость в интервале $10^8 - 10^{16}$ П.

Основой всех этих методов является *теория упругости*, позволяющая рассчитать величину деформации, исходя из размеров и формы образца и величины приложенной силы. Для того, чтобы перейти к вязкости, нужно в этих выражениях заменить величину

деформации на скорость деформации, и все модули упругости, входящие в эти выражения (обычно это только модуль Юнга), представить через модуль сдвига, используя известные соотношения, в которые входит коэффициент Пуассона. Сам коэффициент Пуассона μ следует положить равным 0,5 (условие вязкого течения несжимаемой ньютоновской жидкости), и, в конце концов, модуль сдвига заменить вязкостью. Этот способ расчёта соответствует теоретической совместимости теории упругости и гидродинамики и известен еще с начала XX века.

Рассмотрим вариант метода, состоящий в растяжении вертикально расположенной нити из стекла, находящейся в жаровом пространстве печи без градиента температур. При длине нити l и радиусе ее r под действием приложенной силы mg (m – масса приложенного груза, g – ускорение силы тяжести) развивается упругая деформация, рассчитываемая по уравнению $\Delta l = \frac{mgl}{Es}$, где E – модуль Юнга, а $s = \pi r^2$ – площадь сечения нити. Помня, что $E = 2G(1 + \mu)$, что коэффициент Пуассона нужно положить равным 0,5 и произведя все замены, указанные выше, получаем для расчета вязкости выражение $\eta = \frac{mgl}{3\pi r^2(\Delta l / \Delta t)}$, в котором $\Delta l / \Delta t$ является стационарной скоростью удлинения.

В настоящее время во всех странах широко применяется метод вдавливания жестких стальных инденторов с плоским основанием в размягченную пластину стекла. Этот метод в качественном варианте известен ещё с 40-х годов XX века, когда измеряли время вертикального погружения толстой платиновой проволоки на определенную глубину в стекломассу. Позже применяли вдавливание инденторов со сферическим или коническим основанием. В СССР в начале 60-х (ГОИ), а затем в Японии и других странах получил распространение метод вдавливания индентора, имеющего форму цилиндра (см. рис. 4.2).

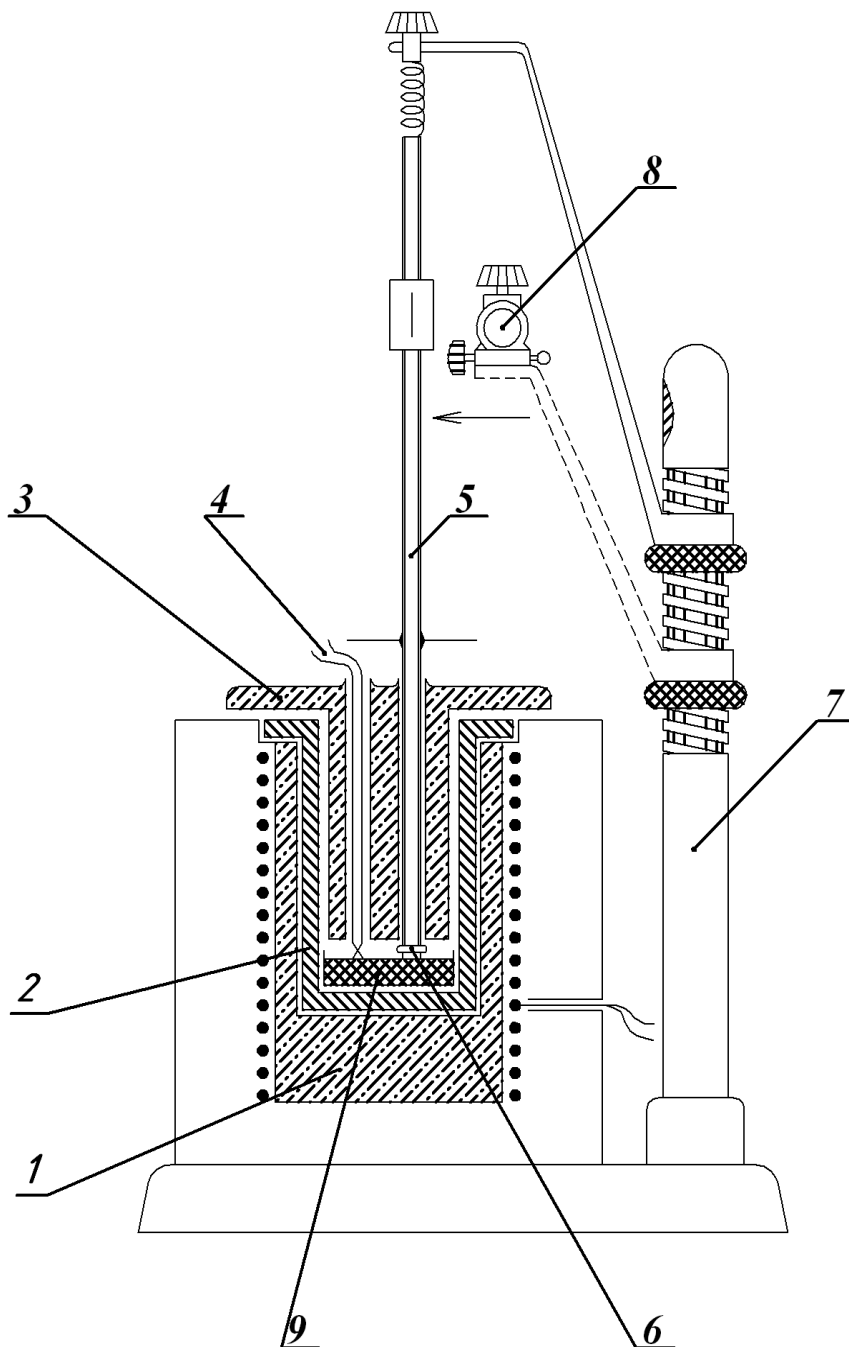


Рис. 4.2. Схема вискозиметра для измерений вязкости по методу вдавливания индентора в поверхность стекла. 1 - печь; 2 - стальной стакан; 3 - крышка с отверстиями для термопары (4) и подвеса (5), заканчивающегося стальным индентором (6); 7 – подвижный кронштейн, к которому подвешен подвес и в котором укреплен осветитель шкалы подвеса; 8 – микроскоп для наблюдений смещений шкалы и всего подвеса, происходящих из-за вдавливания индентора 6 в поверхность образца 9

Использование инденторов со сферическим или коническим основанием создаёт дополнительные 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.

Метод вдавливания индентора с цилиндрическим основанием весьма прост, поскольку не требует точной формы образца, важна только примерная параллельность сторон пластины стекла при наличии на одной из них мелкой шлифовки, точный размер должен быть известен только для диаметра индентора. В этом методе используются решения теории упругости, описывающие внедрение жесткого штампа в полубесконечную пластину (или теория оснований в строительстве, решения те же). Метод позволяет измерять вязкость в интервале от 10^{12} до 10^4 П.

Измерения вязкости в области жидкого состояния стекол 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 важно, чтобы существовал зазор между стенками и поверхностью вращающегося тела.

В расплаве находится спай термопары (Pt-PtRh), сам расплав в тигле помещается в безградиентную зону печи. Производится либо вращение тела с постоянной скоростью и фиксируется усилие, необходимое для такого вращения, либо по углу закручивания стального подвеса (система «шар в тигле», как на рис. 4.3), либо по записи мощности, потребляемой электромотором для такого вращения. Возможно получение абсолютных значений, если имеется решение для данной конфигурации прибора соответствующей гидродинамической задачи. Чаще всего используют стандартные калибровочные жидкости и находят постоянные прибора.

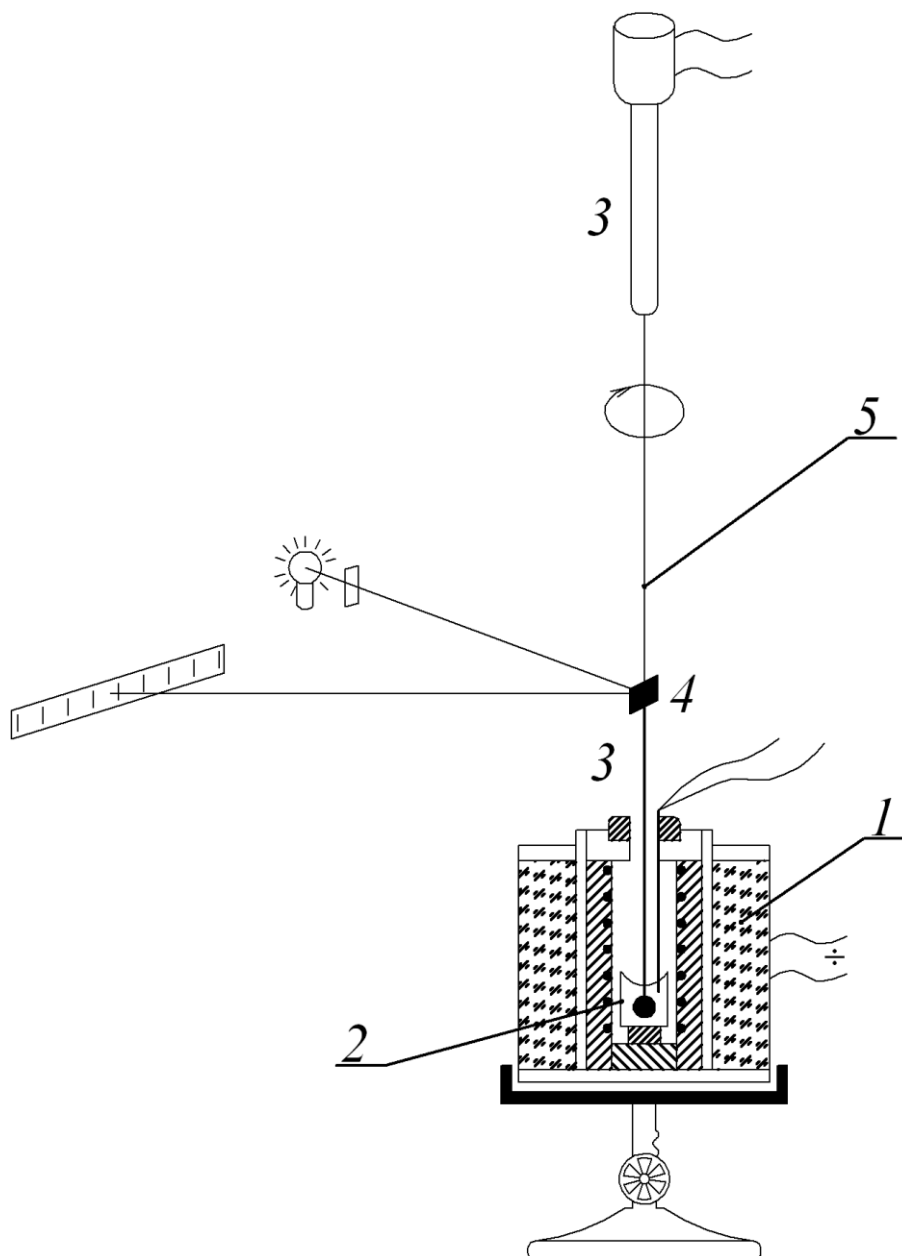


Рис. 4.3. Схематическое устройство вискозиметра для измерений вязкости расплавов стекол. 1 – печь, в жаровом пространстве которой находится тигель 2 с расплавленным стеклом. Внутри тигля находится спай термопары, измеряющей температуру стекломассы. На подвесе 3 укреплены: платиновый шар, опущенный в стекломассу, зеркало 4, позволяющее с помощью осветительной системы регистрировать угол закручивания стальной нити 5, к которой прикреплен шар.

Мотор (не показан на схеме) приводит подвес во вращение с постоянным усилием. Внизу расположена механическая система ручного подъема (опускания) печи

Этот метод в наиболее распространенных вариантах охватывает диапазон значений вязкости от $10^{4.5}$ до 10^0 П. Заметим, что распространенные методы измерения малых значений вязкости (истечение жидкости через капилляр, перемещение сферической частицы под действием силы тяжести в широком цилиндре, и др.), для измерений вязкости расплавов стекол не используются ввиду трудности выполнения соответствующих отсчетов из-за высоких температур наблюдений.

4.3. 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.

Таблица 4.1

Значения вязкости при проведении различных технологических процессов

Технологический процесс	Характерные значения вязкости в пуазах
варка и осветление стекла	$10^2 - 10^0$
отливка из тигля	$10^3 - 10^4$
прессовка	$10^5 - 10^4$
вытяжка волокон (световодов)	$10^7 - 10^8$ (иногда, при повторной перетяжке 10^9)
отжиг, верхняя граница	10^{13} (иногда $10^{12.5}$)
отжиг, нижняя граница	10^{16}
нижняя граница тонкого отжига (практикуется редко)	10^{21}

В табл. 4.1 даны ориентировочные значения вязкости, которые могут несколько меняться в зависимости от выбранной технологии,

состава стекла, его кристаллизационной способности и прочих обстоятельств. Однако нужно заметить, что получение бесшвильной отливки из тигля всегда требует отлива целой большой «каплей», то есть при наибольшем из возможных значений вязкости. Меньшие вязкости приведут к образованию свилей.

Значения вязкости важны также при получении материалов с включениями нанометрических размеров (ситаллов, фотохромных стекол и пр.).

4.4. ТЕОРИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СТЕКОЛ

Существует большое количество эмпирических закономерностей, описывающих температурную зависимость вязкости. Среди них наиболее распространены:

уравнение Фогеля-Фульчера-Таммана – $\eta = A \exp\left(\frac{B}{T-C}\right)$

уравнение Уотертона – $\eta = A \exp\left[\frac{B}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right)\right]$

уравнение Корнелиссена с соавторами – $\eta = A \exp\left(\frac{B}{T^C}\right)$

уравнение Дженкеля – $\eta = A \exp\left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp\left(\frac{D}{T}\right)\right]$

и др., где А, В, С и D – постоянные. Существенный недостаток всех эмпирических зависимостей – отсутствие в их основе микроскопической модели. Это обстоятельство не позволяет судить о природе процесса вязкого течения, что очень важно, когда вязкость выступает в качестве индикатора явлений, происходящих в стекле вследствие какого-либо внешнего воздействия или структурных изменений в системе. Известные варианты теоретического описания зависимостей вязкости от температуры сводятся к двум моделям – модели, основанной на концепции свободного объема, и активационной.

4.4.1. Теория вязкого течения стекол, основанная на концепции свободного объема

В основе молекулярно-кинетической теории вязкого течения стекол, основанной на концепции свободного объема, лежит предположение о том, что вязкое течение осуществляется только благодаря наличию в стекле некоторого объема V_c , не занятого молекулами. Эмпирическая проверка этого предположения на примере неорганических неассоциированных жидкостей показала, что действительно $\eta = \frac{A}{V - V_0}$, где A – эмпирическая постоянная, V – объем стекла (зависит от температуры), V_0 – объем при 0 °К. Однако, наиболее широкое распространение получила другая зависимость (уравнение Дулитла):

$$\eta = A \exp\left(\frac{BV_0}{V_c}\right), \quad (4.3)$$

где A и B – постоянные, которое более точно описывает экспериментальные данные.

Уравнение Дулитла может быть выведено, руководствуясь лишь энтропийными соображениями. При выводе уравнения Дулитла считалось, что кинетические единицы (частицы) – твердые сферы, а их относительное перемещение приводит к вязкому течению, причем частицы перемещаются скачками. Перескок определяется вероятностью образования в непосредственной близости от частицы достаточного свободного объема, куда она может переместиться. Долю частиц, располагающих минимальным или большим свободным объемом, находили из соображений максимума энтропии системы, когда в ней присутствует некоторая концентрация микропустот. Окончательное выражение отличается от уравнения Дулитла множителем $T^{-1/2}$ и имеет вид

$$\eta / \sqrt{T} = a \exp\left(b \frac{V_0}{V_c}\right),$$

где a – предэкспоненциальный множитель, куда входят диаметр и масса кинетической единицы, b – коэффициент, учитывавший перекрытие свободных микропустот. Величина V_0 в этом уравнении приобретает смысл объема кинетической единицы. Оценки, сделанные на базе этой формулы, показывают, что кинетическая единица вязкого течения в силикатных стеклах – группа SiO_4 , а в щелочно-боратных – BO_4 . Величину V_c/V_0 – принято обозначать буквой f ; она представляет собой долю флуктуационного свободного объема.

Основной задачей теории вязкого течения является установление и выяснение причин зависимости вязкости от температуры. В применении к концепции свободного объёма задача сводится к определению зависимости f от температуры.

Для определения зависимости f от T пользуются дырочной теорией жидкости Я. Френкеля, в основе которой лежат представления о квазикристаллической структуре жидкости. В квазикристаллическом представлении объем жидкости подразделен на ячейки, причем число ячеек больше числа молекул N , то есть имеется N_d пустых ячеек «дырок». Для нахождения связи f с температурой доля флуктуационного свободного объема фактически отождествляется с равновесной концентрацией квазирешеточных микропустот N_d/N , где N и N_d – число частиц и число микропустот соответственно. Это справедливо, если считать, что для элементарного перескока объем необходимой микропустоты v_d примерно равен объему частицы v_0 . Тогда, следуя Френкелю, и полагая $v_d \cong v_0$, имеем

$$f = \frac{V_d}{V_0} \exp\left(-\frac{E_d + v_d P}{k_B T}\right), \quad (4.4)$$

где E_d – энергия образования микропустот при внешнем давлении $P = 0$, $V_d = N_d v_d$, а $V_0 = N v_0$. Подставив (4.4) в (4.3) получим выражение для температурной зависимости вязкости

$$\eta = A \exp \left[\frac{BV_0}{V_d} \exp \left(\frac{E_d + v_d P}{k_B T} \right) \right].$$

При более строгом рассмотрении это уравнение имеет вид

$$\eta = A \exp \left[\frac{BV_0}{V_d} \exp \left(\frac{E_d + v_d P}{k_B T} \right) - 1 \right].$$

Существуют и другие подходы к описанию температурной зависимости свободного объёма, однако в основе вывода уравнений температурной зависимости вязкости, в большинстве случаев, лежит уравнение Дулитла. Следует отметить, что уравнение Дулитла выводится из предположения, что частица в своем движении совершает "прыжки", поэтому теории вязкого течения, основанные на концепции свободного объёма, содержат в себе противоречие, связанное с тем, что в них не вводится понятие активации, хотя оно и подразумевается. Основным же недостатком теории, основанной на концепции свободного объёма, является их оторванность от валентной структуры стекла. Действительно, в большинстве случаев сетка стекла увязана направленными ковалентными связями. Интуитивно понятно, что для необратимой (вязкой) деформации такой сетки необходимо, чтобы атомы обменивались местами и, следовательно, происходило перераспределение связей. Поэтому для процесса вязкого течения важно знать, какова энергия межатомного взаимодействия, какова пространственная увязанность стеклообразующего каркаса, есть ли в стекле ненасыщенные связи, дефекты или примеси. Все эти факторы теории вязкого течения, основанные на концепции свободного объёма, учесть не могут, так как в них для описания процесса вязкого течения используется слишком обобщенное понятие свободного объёма, величина которого зависит от совокупности этих факторов. Это обстоятельство делает невозможным учесть в этих теориях особенности строения стекла. В

этом направлении наиболее успешно развивается активационный подход к проблеме вязкого течения, логическим завершением которого на сегодняшний день является валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей С.В. Немилова, для которой предпосылками служили идеи, разработанные Эрингом, Френкелем, Адамом и Гиббсом, Мюллером, Филипповичем и др. В следующем разделе мы обобщим эти предпосылки и подробно рассмотрим валентно-конфигурационную теорию вязкого течения стекол.

4.4.2. Активационные теории вязкого течения стекол

Активационные теории вязкости жидкостей основаны на механизме теплового движения в жидкостях. Согласно закону статистической физики о распределении числа молекул по энергиям (или скоростям), данный атом случайно набирает от своих соседей избыточную кинетическую энергию в результате тепловых флуктуаций, которая позволяет ему перескочить через энергетический барьер (см. рис. 2.13), разделяющий два его равновесных положения в пространстве, после чего избыток энергии он отдает своим новым соседям. Первый этап этого перехода аналогичен испарению, причем скрытая теплота испарения равна высоте барьера. Относительное число атомов, которые «испаряются» в единицу времени, то есть вероятность отрыва атома от соседей, пропорционально функции $\exp(-W/k_B T)$. Выше было показано, что эта величина должна быть пропорциональна обратному значению времени оседлой жизни атома в исходном положении: чем меньше вероятность «испарения» атома, тем больше длительность данного состояния, то есть промежуток времени τ , в течение которого частица находится в нем. Поэтому $1/\tau = \text{const} \exp(-W/k_B T)$, или

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right). \quad (4.5)$$

Ясно, что коэффициент τ_0 должен иметь размерность времени. Применяя эту формулу к случаю $W = 0$, легко оценить порядок величины τ_0 . Время τ должно быть такого порядка, чтобы, двигаясь со средней тепловой скоростью v_x в данном направлении x , атом прошел бы за это время расстояние от центра потенциальной ямы до ее вершины, то есть половину расстояния между двумя минимумами δ . Следовательно, $\tau_0 = \delta/2v_x$. Средняя кинетическая энергия атомов равна тепловой энергии $mv_x^2/2 = k_B T/2$, откуда $v_x = (k_B T/m)^{1/2}$, где m – масса атома (частицы). При комнатной температуре средняя скорость теплового движения v_x имеет порядок величины $v_x \cong 10^{3-4}$ см/с, а $\delta \cong 10^{-8}$ см, откуда получаем $\tau_0 \cong 10^{-12}-10^{-13}$ с. Оказывается, что время τ_0 имеет порядок периода собственных колебаний атома, когда он находится вблизи дна потенциальной ямы.

Теперь можно рассчитать среднюю мгновенную скорость блуждания частиц жидкости, как отношение $v = \delta/\tau$, которая значительно меньше скорости теплового движения. Частица перемещается по зигзагообразной линии, которая складывается из прямолинейных отрезков – «длин свободного пробега» λ , примерно равных $\lambda \cong \delta$. Как известно, в физическом смысле, коэффициент диффузии D показывает, насколько быстро в результате хаотического движения частица удаляется от своего первоначального положения в выбранном направлении, то есть $D = v\lambda/6$; чем больше средняя скорость частицы и чем большее расстояние она «пролетает» между двумя оседлыми состояниями (в газе, столкновениями), тем больше коэффициент диффузии. Множитель 6 возникает из-за того, что имеется 6 направлений, в которых может перемещаться частица (верх-низ, право-лево и назад-вперед), а нас интересует только выбранное направление. Поэтому, учитывая, что $\lambda \cong \delta$, мы получаем следующее выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau},$$

которое известно, как формула Смолуховского-Эйнштейна. Зависимость D от температуры определяется, следовательно, температурной зависимостью времени оседлой жизни частицы, и согласно (4.5) коэффициент диффузии можно представить в виде

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right). \quad (4.6)$$

При рассмотрении текучести жидкости Френкель исходил из подвижности отдельных частиц, то есть средней скорости, которую приобретает любая из них по отношению к окружающим, если на нее действует внешняя сила. Очевидно, что текучесть жидкости ($1/\eta$) должна быть пропорциональна подвижности ξ образующих ее частиц. Подвижность определяется через линейную связь скорости частицы v ,двигающейся в вязкой среде, и внешней силой действующей на нее силой F , то есть $v = \xi F$. Линейная связь возникает в тот момент, когда при некоторой скорости вынуждающая сила сравнивается с силой вязкого сопротивления (силой трения) среды, которая, в свою очередь, пропорциональна скорости движения частицы. Можно показать, что подвижность связана с коэффициентом диффузии соотношением $\xi = D/k_B T$ (соотношение Эйнштейна), и поскольку подвижность пропорциональна коэффициенту диффузии, вязкость жидкостей η должна быть обратно пропорциональна коэффициенту диффузии $\eta \sim 1/D$, то есть вязкость жидкости как функция температуры должна определяться формулой вида

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right), \quad (4.7)$$

где η_0 – коэффициент пропорциональности с размерностью вязкости. Наиболее просто эта формула может быть выведена следующим образом. Рассмотрим одну из частиц жидкости как шарик с радиусом r_0 и определим сопротивление F , которое он испытывает со стороны

окружающей жидкости при движении относительно нее со средней скоростью v , по известной формуле Стокса: $F = 6\pi r_0 \eta v$. Переписывая эту формулу в виде $v = \xi F$, где $\xi = 1/6\pi r_0 \eta$, и сравнивая последнюю с соотношением Эйнштейна $\xi = D/k_B T$, получаем

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi r_0 D}.$$

При подстановке коэффициента диффузии из (4.6) и, полагая, что частицы имеют размер порядка межатомного расстояния между ними, то есть $\delta = r_0$, формула вязкости принимает вид

$$\eta = \frac{k_B T \tau_0}{\pi V} \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right), \quad (4.8)$$

где V – объем частицы δ^3 . Учитывая, что $\tau_0 = 1/\omega_0$, где ω_0 – частота тепловых колебаний, а величина $h\omega_0$ в первом приближении определяется средней тепловой энергией, то есть $h\omega_0 = k_B T$, где h – постоянная Планка, выражение (4.8) можно переписать в виде

$$\eta = \frac{h}{\pi V} \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right). \quad (4.9)$$

Ценность данного уравнения состоит в том, что мы определили предэкспоненциальный множитель. Такой же результат можно получить при молекулярном рассмотрении процесса вязкого течения.

Механические и реологические свойства стекол имеют общую структурную основу 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 следующему.

Предполагается, что в жидкости существуют незанятые молекулярные положения-дырки (рис. 4.4). Под действием приложенного к молекуле сдвигового напряжения f (в направлении x) потенциальный барьер W , который могла бы преодолеть молекула при перескоке в соседнее незанятое положение, уменьшается на некоторую величину ΔW в направлении действующей силы x и возрастает настолько же в противоположном направлении.

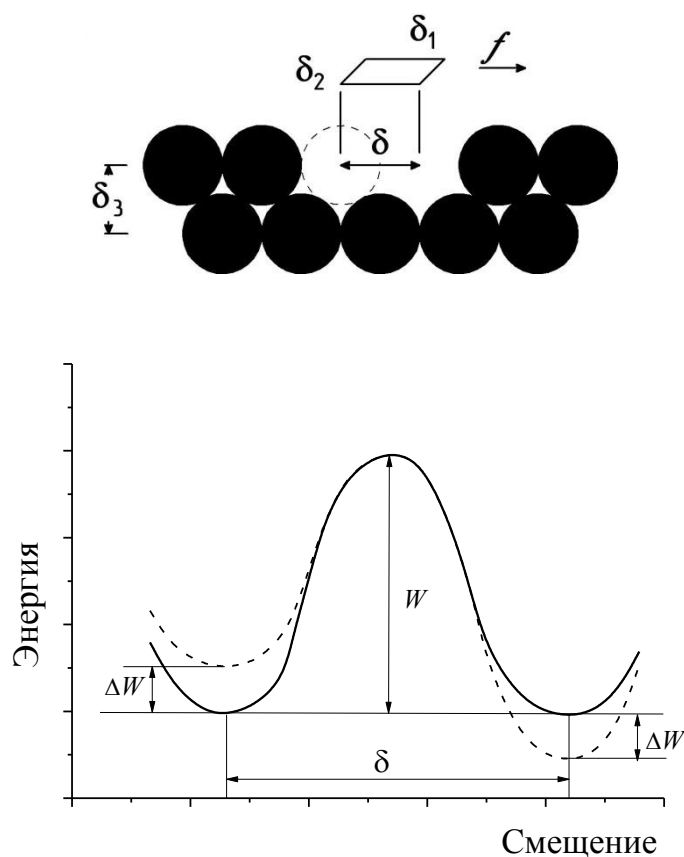


Рис. 4.4. Молекулярный механизм вязкого течения молекулярных жидкостей и стеклообразующих силикатных расплавов.
Пояснения см. в тексте

Выделим в жидкости в направлении градиента возникающей скорости смещений молекул определенные слои, причем расстояния между центрами молекул в соседних слоях равны δ_3 . Мы можем для простоты положить размеры молекул равными этим расстояниям:

$\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta$ (молекула уподобляется шару, вписанному в куб). Тогда при перескоке молекулы слева направо этому процессу будет соответствовать преодоление барьера величиной $W - \Delta W$, а процессу перескока справа налево будет соответствовать барьер $W + \Delta W$.

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

$$u = \delta \omega_0 \left[\exp\left(-\frac{W - \Delta W}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{W + \Delta W}{k_B T}\right) \right]. \quad (4.10)$$

Здесь произведение единичного смещения δ и частоты термических колебаний ω_0 дает скорость, осуществляемую при каждом перескоке, а квадратные скобки – вероятность того, что перескоки слева направо происходят чаще, чем справа налево, то есть *вероятность* события «успешного» перескока. Приведенное выражение соответствует происходящему в действительности приросту скорости на высоте δ (градиент), поскольку нижний слой неподвижен.

Очевидно, что величина ΔW определяется той дополнительной работой, которую совершает приложенная к частице сдвиговая сила при ее перемещении на расстояние $\delta/2$ (от равновесного исходного положения до высшей точки барьера). Обозначим буквой F силу, приложенную к площадке стекла площади s , и положим, что на этой площадке имеется N частиц, каждая из которых занимает площадь δ^2 , тогда сила, приложенная к одной частице, определяется как $f = F/N$, при этом искомая работа, равная ΔW , будет равна $f\delta/2$ или $\Delta W = \frac{\delta F}{2 N}$.

Используя закон Ньютона (4.2), который в наших обозначениях имеет вид $\eta = F/(s\nabla u)$, разлагая экспоненты в (4.10) в ряд ($e^a = 1 + a + \dots$) при условии, что ΔW мало, и учитывая, что $\nabla u = u/\delta$, получаем

$$\eta = \frac{k_B T}{\omega_0 \delta^3} \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right).$$

Среднюю частоту термических колебаний ω_0 в направлении перемещения можно, как и раньше, считать равной $\omega_0 = k_B T/h$. Если $\delta^3 = V$ – объем перемещающейся частицы, то

$$\eta = \frac{h}{V} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right).$$

Мы получили выражение, которое с точностью до множителя $1/\pi$ совпало с (4.9). Присутствие этого множителя связано с шарообразной формой рассматриваемых в формуле Стокса частиц. Переходя к молярным величинам: $N_A k_B = R$, $N_A \delta^3 = V_a$ – объем моля частиц, преодолевающих потенциальный барьер (так называемый активационный объем) и $N_A W = E_\eta$ – энергия активации вязкого течения, имеем

$$\eta = \frac{N_A h}{V_a} \exp\left(\frac{E_\eta}{k_B T}\right), \quad (4.11)$$

где N_A – число Авогадро. Таким образом, величина предэкспоненциального сомножителя $\eta_0 = N_A h/V_a$ рассчитывается весьма просто, и она является величиной, обратно пропорциональной активационному объему. Легко убедиться, что при размере $\delta = 3 \text{ \AA}$, который соответствует расстоянию между двумя соседними атомами кислорода в оксидных стеклах, получается значение $\lg \eta_0 = -3,61$. При размере $\delta = 4,3 \text{ \AA}$, который соответствует расстоянию между двумя соседними атомами серы в халькогенидных стеклах, расчетное значение $\lg \eta_0$ равно $-4,9$. Эти расчетные значения $\lg \eta_0$ совпадают со значениями, найденными для стекол этого типа экспериментально. Для стекол другой природы значения $\lg \eta_0$, рассчитанные по величине δ и найденные экспериментальные, также совпадают.

Физический смысл отношения h/δ^3 становится ясен, если вспомнить, что вязкое течение – это одно из явлений переноса, а именно, переноса импульса. Напомним, что известно всего четыре

явления переноса: перенос массы (диффузия), перенос энергии (теплопроводность), перенос заряда (электропроводность) и перенос импульса (вязкость). Согласно соотношению неопределенностей $\Delta p \cdot \Delta q = h$ величина изменения импульса $\Delta p = h/\Delta q$ сопряжена с размером области Δq , в которой измеряется импульс. Если этот размер соответствует размеру молекулы δ , то отношение h/δ^3 можно рассматривать как величину импульса, переносимого через площадь, соответствующую площади, занимаемой молекулой, то есть δ^2 .

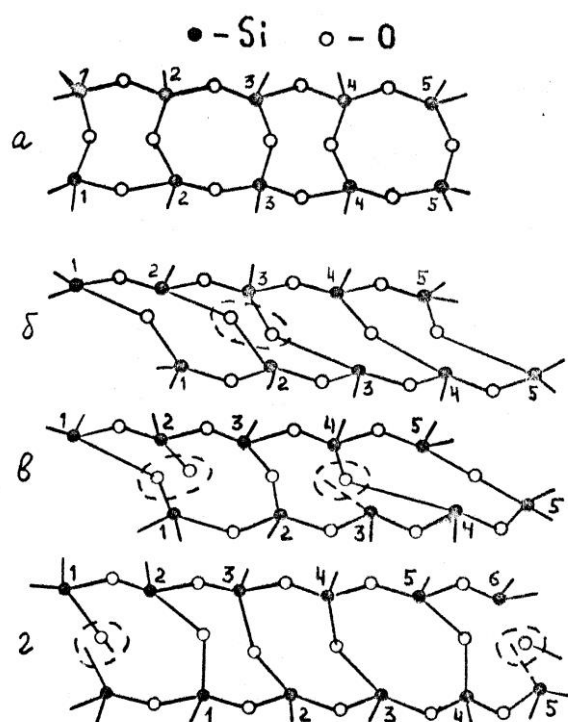


Рис. 4.5. Механизм вязкого течения стекол по Мюллеру

Неорганические и полимерные стекла отличаются тем, что в них существует пространственная сетка направленных ковалентных или ионно-ковалентных связей мостикового типа. Механизм вязкого течения расплавов таких стекол, согласно гипотезе Р.Л. Мюллера, состоит в *переключении мостиковых связей*, которые обмениваются местами, и происходит локальный сдвиг после преодоления потенциального барьера. На рис. 4.5 показано, как локальная упругая деформация растягивает направленные химические связи. Последние

в результате термических колебаний перестраиваются в новом порядке, и мостиковые атомы кислорода меняют своих «хозяев», происходит сдвиг. На рис. 4.5 показана схема переключения связей, в которой исходно не задействованы немостиковые атомы кислорода (аналоги «дырок» в дырочной теории строения жидкости Я. Френкеля), однако существуют схемы с участием немостиковых атомов. Вывод Мюллером формулы для вязкости принципиально не отличался от приведенной выше схемы. Формула, полученная Мюллером, имела следующий вид (в оригинальных обозначениях):

$$\eta = \frac{nk_B T \Delta y}{\omega_0 \delta^2} \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right),$$

где Δy – величина единичного смещения структурного узла, δ – линейный размер структурного узла (по Мюллеру $\Delta y = \delta$), ω_0 – частота термических колебаний (10^{12} - 10^{13} с⁻¹), n – число ковалентных связей на 1 см² сечения стекла, E_η – энергия активации вязкого течения. Немиловым было показано, что теоретическое значение предэкспоненциального множителя в такой схеме совпадает с уже нам известным, если величину n представить как

$$n = \left(\frac{N_A z \rho}{M}\right)^{2/3},$$

где z – число связей на структурный узел, ρ – плотность, M – молекулярный вес структурного звена. Тогда предэкспоненциальный множитель в выражении для вязкости можно упростить, при этом уравнение вязкости Мюллера приобретает уже известный вид:

$$\eta = \frac{N_A h}{V_s} \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right),$$

где $V_s = \delta^3$ ($=V_a$) имеет смысл мольного объема структурного звена.

Как видно из рис. 4.1, зависимость логарифма вязкости от обратной температуры в интервале вязкостей от 10 до 10^{13} П имеет сильное отклонение от линейной. Эффективная (кажущаяся) энергия активации H_η , которую определяют по тангенсу наклона этой зависимости и рассчитывают как $H_\eta = R \left(d \lg \eta / d \frac{1}{T} \right)$, зависит от температуры. Современная активационная теория, как и теория абсолютных скоростей реакции, разделяет кажущуюся энергию активации на слагаемые: свободную энергию активации и энтропийный член $H_\eta = E_\eta + TS_\eta$.

Величина S_η в общем случае может зависеть от температуры, причем было показано, что $S_\eta = -dE_\eta/dT$. Поскольку при такой постановке вопроса величина S_η формально попадает в расчетное экспериментальное значение сомножителя A_p в уравнении вязкости $\eta = A_p \exp(E_\eta/RT)$, пренебрежение различием между кажущейся энергией и свободной энергией активации в общем случае недопустимо, так как вязкость равна произведению предэкспоненциального и экспоненциального сомножителей. Тогда основное уравнение вязкости запишется как

$$\eta = \frac{N_A h}{V_a} \exp\left(\frac{E_\eta(T)}{RT}\right), \quad (4.12)$$

где $E_\eta(T)$ - свободная энергия активации вязкого течения.

Немиловым было выведено простое соотношение: $GV_a = E_\eta$ (G – модуль сдвига, E_η - свободная энергия активации при размягчении), позволяющее оценить величину V_a . Оказалось, что V_a соответствует объему мостиковых атомов -O-, -S-, -Se-, -F-. Этот результат подтверждает основную идею Мюллера о решающей роли мостиковых атомов в процессе элементарных актов вязкого течения.

Величину S_η принято называть энтропией активации, так как она находится таким же способом, как и термодинамическая энтропия ($dE_\eta/dT = -S_\eta$). Как видно из (4.12), S_η указывает меру расхождения

теоретически ожидаемого предэкспоненциального сомножителя и его экспериментального значения:

$$\eta = \frac{N_A h}{V_a} e^{\frac{E_\eta}{RT}} = \frac{N_A h}{V_a} e^{\frac{H_\eta - TS_\eta}{RT}} = \left(\frac{N_A h}{V_a} e^{-\frac{S_\eta}{R}} \right) e^{\frac{H_\eta}{RT}}, \quad (4.13)$$

Было показано, что значение S_η в области размягчения (10^{13} - 10^{10} П) зависит от координационного числа центрального атома структурного полиэдра. Согласно этой корреляции, в области температур, соответствующих вязкости 10^{13} - 10^{10} П, величина S_η для стекол разной природы определяется пространственным характером ковалентной увязанности структурных единиц. С переходом от четырех мостиковых связей, приходящихся на центральный атом полиэдра (тетраэдр), к трем связям (треугольники, пирамида), а затем к молекулярным цепочкам, значение S_η возрастает от 10 – 40 энтр. ед. до ~ 200 энтр. ед. Как будет показано при выводе основного уравнения валентно-конфигурационной теории вязкого течения, это эмпирическое правило имеет теоретическое обоснование.

Трудность теоретического описания вязкости состоит в нахождении и анализе причин температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения. Адам и Гиббс статистическим путем вывели соотношение, позволяющее выразить вязкость уравнением $\eta = A \exp(\Phi \Delta\mu / k_B T)$, где Φ – число частиц в локальной области кооперативной перестройки, при которой становится возможным сдвиг, $\Delta\mu$ - потенциальный барьер, препятствующий кооперативному преобразованию структуры, то есть энергия активации целиком относится к энергии необходимой для конфигурационного преобразования структуры. Эту энергию часто называют *потенциалом конфигурационных изменений порядка*. Теория Адама и Гиббса качественно правильно описывает температурную зависимость вязкости, но не дает хорошего количественного согласия с экспериментом. В других теориях не

делается различия между кажущейся и свободной энергией активации и, видимо, поэтому количественного согласия теории и эксперимента не получается.

Филиповичем и Калининой была высказана идея о разделении свободной энергии активации вязкого течения на две составляющие - энергию переключения связи и энергию, требующуюся для изменения взаимных ориентаций целых групп атомов вокруг места переключения. Ими было предложено рассчитать флуктуационное приращение энтальпии таких комплексов по теплоёмкости. По оценке авторов, число атомов в комплексе около 140. Немиловым также было показано, что удовлетворительное согласие теории в рамках активационного подхода и эксперимента может быть получено при учете потенциала конфигурационных изменений порядка лишь как составляющей свободной энергии активации вязкого течения. Существенной чертой этой модели является то, что потенциал конфигурационного преобразования порядка, рассчитываемый независимо по данным теплоемкости или энтропии, относится к вполне определенному числу атомов - структурных звеньев. Немиловым было показано, что приращение конфигурационной энтропии, отнесенной к числу молей структурных звеньев (мостиковых атомов), содержащихся в моле вещества (M) в интервале температур от T до $T_{пл}$, пропорционально средней энтропии активации вязкого течения в области температуры T для стекол разной природы (T - температура опыта). Смысл коэффициента пропорциональности между этими величинами (обозначим его Z) очевиден: Z - число соединительных звеньев в области конфигурационной перестройки структуры. Экспериментальные данные показывают, что эта область включает в себя 92,5 структурных звена ($Z = 92,5$).

Кроме того, было показано, что концентрация энергии при конфигурационных изменениях в некоторой значительной локальной области (100 атомов) предопределяет бóльшую продолжительность существования такой области относительно времени единичного

атомного перескока. Таким состоянием должна отвечать равновесная функция распределения частиц по энергиям. Это указывает на то, что применение математического аппарата теории абсолютных скоростей реакций к процессу вязкого течения переохлажденных жидкостей следует считать оправданным.

В валентно-конфигурационной теории вязкого течения С.В. Немилов объединил описанные выше представления об атомном механизме вязкого течения, идею о разбиении свободной энергии активации вязкого течения на два слагаемых и способ расчета конфигурационной составляющей энергии активации вязкого течения из независимо определяемых данных по температурной зависимости теплоемкости или энтропии. На этой теории мы остановимся несколько подробнее, так как она наиболее точно описывает экспериментальные данные по температурным зависимостям вязкости для широкого класса стеклообразных систем.

При выводе основного соотношения валентно-конфигурационной теории вязкого течения свободную энергию активации в уравнении (4.12) представляют в виде суммы:

$$E_{\eta}(T) = E_{\eta}^0 + E_{\eta}^k(T), \quad (4.14)$$

где E_{η}^0 - потенциал переключения мостиковой связи (по Мюллеру), E_{η}^k - потенциал конфигурационного преобразования в области кооперативной перестройки структуры (области вокруг места переключения). Здесь зависимость экспериментальной свободной энергии активации от температуры определена последним слагаемым, а потенциал переключения связи можно считать постоянным или приблизительно постоянным. Величина $E_{\eta}^k(T)$ выражается как

$$E_{\eta}^k(T) = ZN_A \Delta\mu, \quad (4.15)$$

где $\Delta\mu$ – флуктуационное приращение термодинамического потенциала, приходящееся на одно структурное звено.

В предположении, что E_η^0 и Z не зависят от температуры, энтропия активации вязкого течения (S_η) равна

$$S_\eta = -\frac{dE_\eta}{dT} = -\frac{dE_\eta^k}{dT} = -ZN_A \frac{d\Delta\mu}{dT} = ZN_A \Delta s^k, \quad (4.16)$$

где Δs^k - флуктуационное изменение конфигурационной энтропии, приходящееся на единичное структурное звено, обуславливающее беспорядок жидкости.

Термодинамические данные, однако, позволяют пользоваться только молярными величинами, поэтому для расчета приращений, обусловленных теми или иными структурными звеньями, необходимы сведения о структуре вещества.

Зная число соединительных звеньев, способных приводить к изменению порядка, приходящихся на молекулу, можно рассчитать Δs^k и $\Delta\mu$ из молярного приращения конфигурационных энтропии (ΔS^k) и свободной энергии (ΔG^k):

$$\Delta s^k = \frac{\Delta S^k}{\Omega N_A} \quad \text{и} \quad \Delta\mu = \frac{\Delta G^k}{\Omega N_A}, \quad (4.17)$$

где Ω – число соединительных звеньев, способных приводить к изменению порядка, приходящихся на молекулу вещества. Конфигурационной энтропией при заданной температуре в интервале $[T_c, T_{пл}]$ называют разность между энтропией системы, находящейся в кристаллическом состоянии, ее энтропии, когда система находится в состоянии метастабильной жидкости. Иногда в конфигурационную энтропию не включают так называемую «замороженную» энтропию, то есть энтропии стекла при абсолютном нуле. Конфигурационную свободную энергию можно найти путем интегрирования конфигурационной энтропии от T_c до заданной температуры.

При известных значениях приращений молярных конфигурационной энтропии, свободной энергии или других функций, отношение каждой из них к Ω определяет соответствующие приращения, приходящиеся на моль соединительных звеньев, которых в структурной единице стекла («молекуле») Ω штук, а произведение вида $(\Delta S^k/\Omega)Z$ определяет приращение этих функций в области кооперативной перегруппировки из Z звеньев.

При заданных температуре и давлении флуктуационное приращение энтропии метастабильной жидкости ΔS^k численно равно минимально необходимому приросту конфигурационной энтропии системы в интервале температур $T - T_{пл}$, при постоянстве давления: $\Delta S^k = S^k(T_{пл}) - S^k(T)$, где $T_{пл}$ - температура, начиная с которой вязкость становится безэнтропийной, то есть экспериментальный предэкспоненциальный множитель в уравнении вязкого течения приближается к своему теоретическому значению $N_A h / V_a$. Это определение - способ перехода от термодинамических значений конфигурационной энтропии к ее флуктуационным изменениям, необходимым при активации вязкого течения. Физический смысл этого определения состоит в том, что степень локального разупорядочения в области кооперативной перегруппировки за счет термических движений при температуре T должна стать такой же, как в жидкости при температуре $T_{пл}$.

Соотношение (4.12) может быть применено к описанию температурной зависимости самой вязкости, если $E_\eta(T)$ и ее температурные коэффициенты определены уравнениями (4.14), (4.15) и (4.16). При этом предполагается, что флуктуации конфигурационной энтропии и свободной энергии могут определить ход кривой вязкости выше $T_{пл}$. Используя возможность расчета $E_\eta(T)$ и её температурного коэффициента ниже $T_{пл}$, можно найти соотношение для теоретического хода вязкости в области переохлаждения (в интервале $T - T_{пл}$) при привязке теоретической

кривой к эксперименту лишь в одной точке – при $T_{пл}$. В точке $T_{пл}$ должно быть известно значение $E_{\eta}(T_{пл})$.

Учитывая вышесказанное, выражение (4.12) может быть записано как

$$\ln \eta = \ln \frac{N_A h}{V_a} + \frac{E_{\eta}(T_m)}{RT} + \frac{\Delta E_{\eta}^k(T)}{RT},$$

где $\Delta E_{\eta}^k(T)$ определяется расчётом из термодинамических данных, при учете (4.17) как

$$\begin{aligned} \Delta E_{\eta}^k(T) &= \int_T^{T_m} \Delta S_{\eta}^k(T) dT = \frac{Z}{\Omega} \int_T^{T_m} \Delta S^k(T) dT = \\ &= \frac{Z}{\Omega} \int_T^{T_m} [S^k(T_m) - S^k(T)] dT = \\ &= \frac{Z}{\Omega} \int_T^{T_m} \left[\int_T^{T_m} C_P^k(T) d \ln T \right] dT \end{aligned} \quad , \quad (4.18)$$

где $C_P^k(T)$ - молярная конфигурационная теплоёмкость, ($T_m \equiv T_{пл}$).

Немиловым был проведен расчет температурных зависимостей вязкости для веществ самой разной природы: от стеклообразного кремнезёма до одноатомных спиртов. Оказалось, что для всех этих веществ (18 веществ) вязкость в интервале её изменения до 15 порядков находится в хорошем количественном согласии с экспериментом. В расчетах свободной энергии активации вязкого течения использовался только один подгоночный параметр Z – число структурных звеньев, содержащихся в области локального изменения структуры. Величина Z для всех рассмотренных веществ составляла ~ 100 с преобладающим значением 92,5. Второй параметр Ω - число связей «молекул стекла» или структурного узла, способных к искажениям, рассчитывается из рентгеноструктурных данных или на основе наглядных структурно-химических соображений. Наличие

этого параметра объясняет описанное выше эмпирическое правило о соответствии абсолютного значения энтропии активации вязкого течения и вида структурной увязанности сетки стекла.

Таким образом, валентно-конфигурационная теория вязкого течения объединяет наиболее важные моменты теоретических представлений о механизме вязкого течения Мюллера, Адама и Гиббса, Филиповича и Калининой, Немилова и теории абсолютных скоростей реакций. Она правильно описывает температурную зависимость вязкости для широкого класса веществ. В отличие от других теорий она имеет только один подгоночный параметр.

Наряду с валентно-конфигурационной теорией существует вакансионно-диффузионная теория вязкого течения, которая тоже является активационной. Существенное отличие этой теории заключается в том, что в ее основе лежит предположение о том, что в результате тепловых флуктуаций в стекле могут происходить разрывы связей между соседними атомами с образованием пары атомов с ненасыщенными валентными связями. Согласно Филиповичу, эти атомы могут влиять на своё окружение - приводить к разрыву соседних химических связей с образованием двух новых ненасыщенных связей. Одна из вновь образовавшихся связей может прореагировать с ненасыщенной связью, возникшей в результате тепловых флуктуации. Происходит своего рода активационный процесс – переключение связи.

Равновесное количество ненасыщенных связей n зависит от температуры. По Филиповичу, оно равно

$$n = (N - 2n) \exp\left(-\frac{\varphi'}{k_B T}\right);$$

$$\varphi' = \varphi + n \frac{\partial \varphi}{\partial n}.$$

Здесь N - число мест, где может находиться ненасыщенная связь (по Филиповичу это вершины тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$ в кварцевом стекле),

$\varphi = \varepsilon - Ts + Pv$, где φ , ε , s , v – соответственно, изменение термодинамического потенциала, энергия, энтропия и объём стекла, обусловленные разрывом связи и диффузией по стеклу ненасыщенной связи. На любую ненасыщенную связь, если она находится в вершине тетраэдре $\text{SiO}_{4/2}$, может переключиться соседняя ненасыщенная связь. При учете того, что вероятность нахождения ненасыщенной связи в вершине тетраэдра равна n/N , уравнение вязкости для кварцевого стекла имеет вид

$$\eta = \frac{2k_B T \tau_0}{3\delta^3} \exp\left[\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\varphi'}{2} + \varphi_a\right)\right],$$

где $\varphi_a = \varepsilon_a - Ts_a$, τ_0 - время акта переключения связи, φ_a - энергия активации этого процесса, рассматриваемого как перескок через энергетический барьер высотой ε_a и шириной δ , s_a - приращение энтропии стекла в объеме флуктуации теплового движения, вызывающей переключение связи.

При обсуждении вопросов вязкого течения нельзя обойти теории, в которых делались попытки объединения активационного подхода и подхода, основанного на концепции свободного объема (или отождествить эти подходы). В этих теориях предполагается, что вероятность осуществления элементарного акта вязкого течения определяется произведением вероятностей того, что кинетическая единица приобретает в результате тепловых флуктуации энергию, достаточную для того, чтобы оторваться от своих соседей (W_a) и что в непосредственной близости от этой кинетической единицы образуется микрообъем, равный или больший объема занимаемого самой частицей (W_f).

При высоких температурах (расплав, $T \gg T_{пл}$), когда стекло обладает достаточным свободным объемом, то есть вблизи любой кинетической единицы, всегда есть необходимое свободное пространство, куда частица может перескочить, и вероятность такого перескока может быть выражена как

$$W_a = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

где E_a – энергия активации перескока.

При пониженных температуры ($T < T_{пл}$) происходит связывание структурных звеньев, что приводит к уменьшению свободного пространства, куда может перескакать кинетическая единица. Однако при тепловых флуктуациях существует вероятность, что в заданном месте объем микрополости будет превышать некоторую критическую величину v_0 . Эта вероятность, очевидно, равна:

$$W_f = \exp\left(-g \frac{v_0}{v_f}\right),$$

где v_0 – минимальный объем микрополости, куда может перескочить частица, v_f – средний объем микрополости, приходящийся на одну частицу.

Тогда при температурах ниже $T_{пл}$ вероятность элементарного акта (перескока) определяется произведением $W_a W_f$, то есть одновременно флуктуации энергии и объема в месте переключения. На основании этого Маседо и Литовиц записали уравнение вязкости в виде

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{k_B T} + g \frac{v_0}{v_f}\right).$$

Предэкспоненциальный множитель A в данном случае определяется величиной единичного смещения δ и интенсивностью тепловых колебаний, v_0 – объем кинетической единицы, причем $\delta^3 = v_0$.

Задолго до этого, из тех же соображений Френкелем было выведено уравнение вязкости. Вероятность образования микрообъема, необходимого для перескока, у него выражалось как $\exp(-E_p/k_B T)$, где E_p – энергия образования «дырки», а уравнение вязкости

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a + E_p}{k_B T}\right).$$

Д. С. Сандитовым было предложено уравнение вязкости, в котором учтена зависимость свободного объема от температуры и давления:

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{E_a}{k_B T} + \mathcal{G}\left[\exp\left(\frac{E_p + v_p P}{k_B T}\right) - 1\right]\right\}, \quad (4.19)$$

Это уравнение практически полностью исчерпывает все возможности такого синтетического подхода.

При сопоставлении выражения для эффективной энергии активации в уравнении (4.19) со свободной энергией активации в основном уравнении валентно-конфигурационной теории $E_\eta(T) = E_\eta^0 + E_\eta^k(T)$ вскрывается в какой-то мере природа флуктуационных микропустот. Действительно, при таком сравнении можно записать:

$$E_\eta^0 = N_A E_a,$$

$$E_\eta^k = N_A k_B T \mathcal{G}\left[\exp\left(\frac{E_p + v_p P}{k_B T}\right) - 1\right].$$

Прослеживается определенный «мостик» между указанными выше теориями. Первое слагаемое в формуле эффективной энергии

активации (E_a) соответствует потенциалу переключения мостиковых связей E_η^0 , а второе слагаемое - потенциалу обратимого конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения связей E_η^k в уравнении свободной энергии активации в валентно-конфигурационной теории $E_\eta(T) = E_\eta^0 + E_\eta^k(T)$. Иными словами, «дыркообразование» соответствует локальному конфигурационному изменению структуры, «перескок частицы в микропустоту» - переключению мостиковых связей. При этом потенциал конфигурационного изменения $E_\eta^k(T)$ оказывается обратно пропорциональным равновесной концентрации квазирешеточных микропустот.

Следует отметить, что кроме рассмотренных в этой разделе теорий существуют теории, в которых вязкость рассматривается в аспекте межмолекулярных взаимодействий, когда вязкость выражается через потенциал взаимодействия пары молекул, Применимость таких теорий к стеклам весьма сомнительна, так как стекло представляет собой ковалентно увязанную атомную сетку, в которой не существует молекул как таковых.

В последние годы не появилось принципиально новых подходов к проблеме вязкого течения стекол. Однако наши сегодняшние представления о природе стеклообразного состояния заставляют взглянуть на вопрос вязкости стекол по-иному. Так, например, во всех теориях вязкого течения за модель стеклообразного состояния принимается непрерывная сетка Захариазена. Сейчас мы знаем, что стекла, даже однокомпонентные, обладают микронеоднородностями – флуктуациями плотности. Представляется очевидным, что наличие таких неоднородностей может сказаться на протекании процесса вязкого течения. Какую роль в процессе вязкого течения играет и играет ли вообще макронеоднородное строение стекла – на сегодняшний день, вопрос весьма актуальный.

4.5. ПОНЯТИЕ «ДЛИНА СТЕКЛА» И ЕГО СВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ

Понятие (или термин) «длина стекла» имеет технологическое происхождение. Он появился в литературе в Германии в конце XIX века и получил широкое распространение в Европе и в СССР в XX веке. Стёкла, у которых велик интервал температур, приходящийся на одно и то же изменение вязкости стеклообразующей жидкости (в логарифмическом масштабе), называются «длинными», в отличие от «коротких» стекол, где этот интервал значительно уже. Речь может идти 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» стекол требует больше времени, чем для «коротких» стекол.

Очевидно, что «длинным» стеклам будет соответствовать меньший наклон зависимости $\lg \eta$ от $1/T$ при одних и тех же значениях вязкости. В области температур стеклования этот наклон оказывается особенно важным как в технологическом аспекте, так и в отношении его связи со строением стеклообразующей жидкости.

Если все стекла сравнивать при T_c или вблизи неё, то мерой «длины стекла», не зависящей от абсолютного значения T_c , согласно изложенному выше, является величина энтропии активации при T_c (S_{η, T_c}). В табл. 4.2 представлены примеры, показывающие, что «длина» стекол определена количеством мостиковых связей, которыми структурная единица соединяется с соседними, то есть она определена валентной структурой стекла или степенью направленности такого взаимодействия. Эта эмпирическая корреляция была впервые установлена С.В. Немиловым. Позже она получила теоретическое обоснование в его же работах.

Таблица 4.2

**Энтропии активации вязкого течения различных стекол
в области размягчения**

Среднее число мостиковых связей	Вещество	Энтропии активации, Дж/моль·К	Типичный интервал значений
4	SiO ₂	80 ± 60	40 - 170
	GeO ₂	30 ± 8	
	BeF ₂	60 ± 20	
3	B ₂ O ₃	290 ± 40	280 - 500
	Na ₂ O·SiO ₂	335 ± 40	
	K ₂ O·SiO ₂	460 ± 40	
	As ₂ S ₃	445 ± 20	
	As ₂ Se ₃	530 ± 20	
Вещества молекулярной структуры и полимеры	Se	1900 ± 800	более 800
	Полиизобутилен	1700 ± 300	
	Глицерин	960 ± 250	
	Глюкоза	1500 ± 40	
Вещества с ненаправленным взаимодействием частиц	2PbO·SiO ₂	860	
	2PbO·B ₂ O ₃	1050 - 1300	
	La ₂ O ₃ ·3B ₂ O ₃	1255	

В современной зарубежной литературе для обозначения «коротких» стекол употребляют термин «фрагильные» (fragile, хрупкие), для обозначения «длинных» – «прочные» (strong). Этот термин пришел в науку в конце 70-х годов из работ Анжела (США) и получил широкую популярность среди специалистов, не знакомых с существующей в мире терминологией. Для классификации стекол используется график в координатах «lg η – T_c/T», где все стекла оказываются привязанными к одной точке, к значению lg η = 13 (см. рис. 4.6).

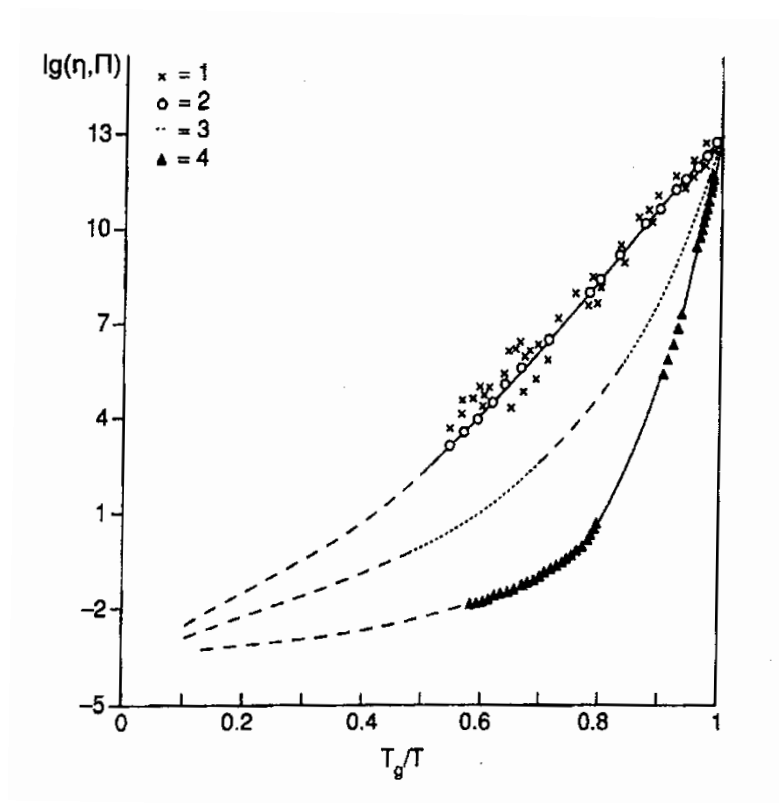


Рис. 4.6. Логарифм вязкости, $\lg(\eta, \Pi)$, как функция приведенной обратной температуры, T_g/T , для двух типичных групп. SiO_2 (1) и BeF_2 (2) являются «длинными» или «прочными» (“strong”) стеклообразующими расплавами; Se (3) и *o*-терфенил (4) – «короткими» или «фрагильными» расплавами (здесь $T_g \equiv T_c$)

Такой способ построения кривых в приведенной температурной шкале был известен еще с 1957 г. (Ольдекоп, Германия).

Математически степень фрагильности определяется как производная $\partial(\lg \eta)/\partial(T_c/T) = F$, которая берётся при T_c . Она численно связана с S_{η, T_c} соотношением $S_{\eta, T_c} = 19,4F - 315,9$.

Как ни характеризовать «длину» стекла, очевидно, что она предопределена структурой стеклообразующей жидкости.

5. ФАЗОВЫЙ РАСПАД РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ

5.1. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ

5.1.1. Кинетика кристаллизации

В разделе 2.2. были рассмотрены кривые Таммана (см. рис. 2.4) в контексте вопроса о возможности получения стекол, то есть, для объяснения факта, почему некоторые расплавы при переохлаждении могут не образовывать кристаллической фазы, а другие непременно закристаллизуются. Причина отсутствия кристаллизации объяснялась кинетическими ограничениями, связанными с тем, что колоколообразные таммановские кривые скорости образования кристаллических устойчивых зародышей (число штук в единицу времени) и скорости роста кристалла (увеличение массы кристалла в единицу времени), находящиеся в области температур, прилегающей к температуре фазового перехода со стороны низких температур, перекрываются только «хвостами». Причем кривая для скорости роста кристаллов расположена ближе к температуре фазового перехода, чем кривая скорости образования зародышей. Учитывая, что при охлаждении равновесной жидкости (расплава) в последовательности прохода этих областей область роста зародышей стоит первой, при быстром ее прохождении (закалка) в области роста кристаллов содержание зародышей оказывается минимальным. Условия для роста кристаллов есть, но нет зародышей; образуется метастабильная жидкость, которая при дальнейшем охлаждении (ниже T_c) становится тем, что мы называем стеклом. Однако систем, у которых *полностью* не перекрывались бы области роста кристаллов и зародышей, не существует. Таммановские кривые всегда имеют «хвосты». Получение стекла обусловлено только быстрым охлаждением расплава. Если же уже полученное стекло нагреть до температур перекрытия этих хвостов и провести в этой области длительную термообработку, произойдет кристаллизация.

Здесь мы рассмотрим процесс зародышеобразования с точки зрения, несколько отличной от изложенной в разделе 2.2. Скорость роста числа зародышей I может быть определена как произведение числа частиц в единице объема n и частоты термических колебаний ω : 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» приведет к образованию зародыша критических размеров, а вероятность такого события $\sim \exp(-\Delta G_k/RT)$, где ΔG_k определяется выражением (2.3). Частицы могут подойти друг к другу; такое сближение определяется вероятностью их смещения. В свою очередь смещение лимитируется вязким течением, поэтому вероятность сближения $\sim \exp(E_\eta/RT)$. В первом приближении скорость роста числа зародышей пропорциональна произведению этих вероятностей, частотного фактора и концентрации частиц:

$$I \sim n\omega \exp\left(-\frac{32\sigma^3 \Delta G_k}{k_B T \alpha^2 \Delta T^2}\right) \exp\left(\frac{E_\eta}{k_B T}\right).$$

Выражение для скорости роста самих кристаллов U также содержит два экспоненциальных множителя; первый имеет смысл вероятности присоединения нового атома к уже имеющемуся кристаллу. Однако второй множитель учитывает, что при уменьшении температуры замедляется диффузия – основной механизм поставки «строительного материала». Приведем это выражение без вывода:

$$U \sim a\omega \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right)\right] D_0 \exp\left(-\frac{W_D}{k_B T}\right),$$

где a – размер присоединенного атома, ΔG_c – барьер, который атом должен преодолеть для присоединения к кристаллу, W_D – энергия активации процесса диффузии.

Очевидно, что кристаллизационная способность определена не просто наложением кривых для I и U , а произведением вероятностей одновременных процессов зарождения и роста. Кристаллизационная способность определяет возможность получения стекла без кристаллических включений при выбранной скорости охлаждения расплава.

При исследовании кристаллизации следует принимать во внимание важное обстоятельство. Определение кристаллизационной способности может происходить как сразу после отливки стекломассы (без охлаждения расплава до низких температур) – кристаллизационная способность «сверху», так и после того, как стекло было охлаждено до комнатной температуры, а потом нагрето выше T_c – кристаллизационная способность «снизу». Кристаллизационные способности «снизу» и «сверху», то есть температуры, при которых появляются первые кристаллы, могут существенно отличаться из-за несовпадения положений максимумов на температурных зависимостях скорости роста самих кристаллов и возникновения устойчивых зародышей (см. кривые Таммана).

5.1.2. Методы изучения кристаллизационной способности стекол

а) Политермический метод и диаграммы кристаллизационной способности

Для характеристики кристаллизационной способности стекол используются так называемые диаграммы кристаллизационной способности, получаемые политермическим методом. Для их построения изучают кристаллизацию стекла в печах с градиентом температуры. В таких печах в жаровом пространстве находится труба из огнеупора. На трубу намотана проволока электронагревателя, причем частота витков неравномерно изменяется по длине. Из-за этого при постоянных силе тока и напряжении в жаровом пространстве существует стационарный градиент температуры (рис. 5.1).

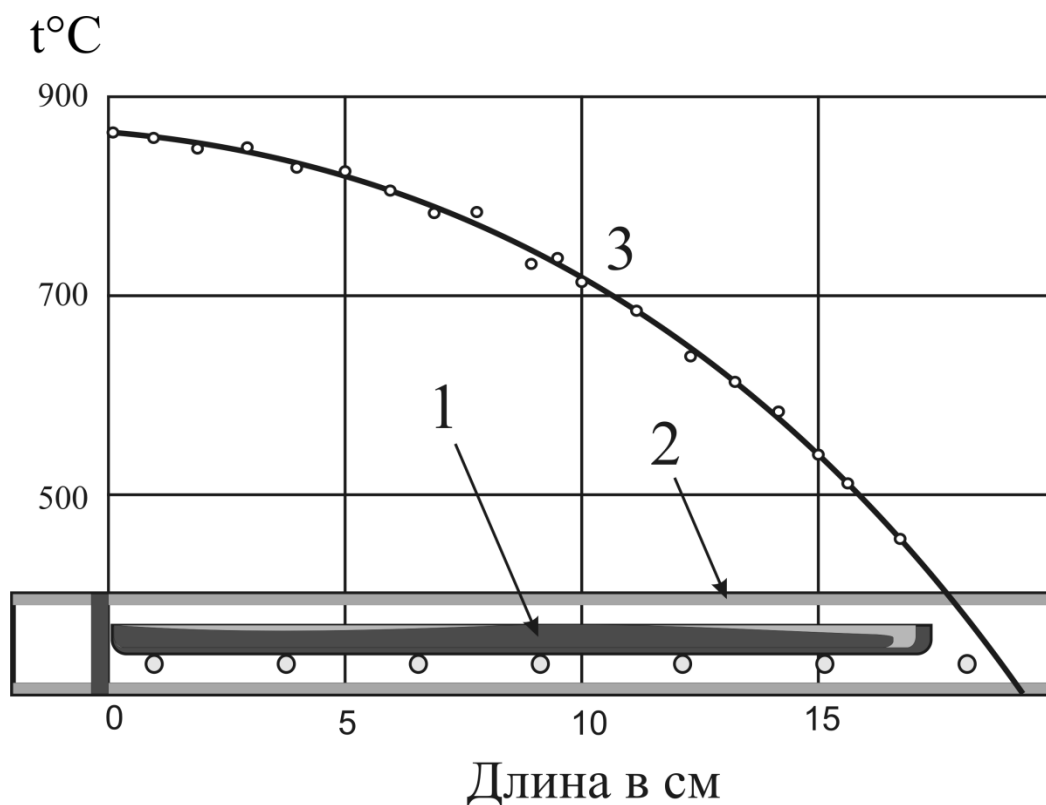

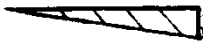



Рис. 5.1. Политермический метод изучения кристаллизационной способности расплава стекла. Схема расположения лодочки с расплавом (1) в жаровой трубе (2). Кривая (3) показывает распределение температуры в жаровом пространстве по его длине. (Из книги: Е.Я. Мухин и Н.Г. Гуткина, Кристаллизация стекол и методы её предупреждения, Оборонгиз, М., 1960.)

В трубу помещают лодочку (изготовленную из платиновой жести или из какого-либо 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 объеме, кристаллическая пленка разной толщины, слой кристаллов может развиваться и с нижней поверхности, граничащей с огнеупором (платиной).

Степень кристаллизации	Характер кристаллизации	Толщина закристаллизованной части, мм	Условное изображение
0	На поверхности стекла кристаллических образований нет	0	—————
I	Появление первых признаков изменения поверхности (складки, мелкие кристаллические образования и т. п.)	0
	Кристаллическая пленка, хорошо видимая при просмотре с поверхности, но мало заметная в торец	<0,1	
II	Кристаллический слой	0,1—1,0	
III	Кристаллический слой	>1,0	

Примечание. Отдельные кристаллы внутри стекла обозначаются точками, расположение которых, по возможности, соответствует расположению кристаллов в исследуемом стекле.

Рис. 5.2. Обозначения к диаграммам кристаллизационной способности стекол, изучаемой политермическим методом (в градиентной печи). Рисунок Н.Г. Гуткиной и Е.Я. Мухина из книги *Физико-химические основы производства оптического стекла*, Л., Химия, 1976.

С помощью условных обозначений (рис. 5.2) для каждой марки стекла и для каждой экспозиции строят диаграмму кристаллизационной способности. Последняя показывает, при какой температуре происходит кристаллизация и каков её тип. Исчезновение любых признаков кристаллизации со стороны высоких температур позволяет обозначать её как $T_{\text{вгк}}$ (температура верхней границы кристаллизации). Температура выше неё для технологии не опасна. На рис. 5.3 показан пример представления таких результатов. В правой части помещаются сведения о кристаллизующихся фазах.

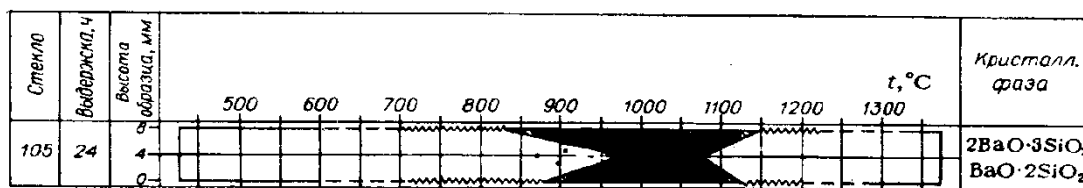


Рис. 5.3. Пример диаграммы кристаллизационной способности стекла.
 (Рисунок Н.Г. Гуткиной и Е.Я. Мухина из книги:
 Физико-химические основы производства оптического стекла,
 ред. Л.И. Дёмкина, Л., Химия, 1976.)

б) Фазовый состав и морфология кристаллов

С помощью минералогического микроскопа и с применением иммерсионных жидкостей определяют форму (морфологию) кристаллов (иглы, призмы, сферолиты, таблички и пр.), показатели преломления по различным направлениям каждого типа кристаллов и другие кристаллооптические характеристики. Обычно предварительными исследованиями уже установлены все отличительные признаки кристаллических фаз, их можно найти в справочниках или в технической документации. Они и служат основой идентификации фаз.

Для идентификации кристаллов используют также рентгенофазовый анализ.

в) Дифференциальный термический анализ (ДТА)

Этот метод в современном материаловедении используют в варианте дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Порошок стекла помещают в микротигель и в режиме плавного нагревания изучают термические эффекты (поглощение и выделение тепла) в этом микротигле с помощью термопары. К этой термопаре присоединена компенсирующим способом (встречно) такая же термопара, спай которой регистрирует температуру стандартного вещества (обычно это Al_2O_3), которое в изучаемом интервале температур не претерпевает фазовых превращений. Выделение и поглощение тепла, а также резкие изменения теплоемкости регистрируются как отклонения от монотонной зависимости суммарной ЭДС двух термопар. Таким способом регистрируют

положение T_c и область развития кристаллизации, а затем плавления закристаллизованного продукта (*эндо-* и *экзотермические* эффекты). С помощью этого метода обычно изучают кристаллизацию интенсивно кристаллизующихся расплавов. Метод не совсем объективен, поскольку использование порошка предполагает развитую поверхность и преобладание поверхностной кристаллизации. Однако с использованием специальных программ в ряде случаев удается проследить кинетику процесса и определить его важные параметры.

г) *Скорость кристаллизации*

Экспериментально скорость роста наблюдают либо по непосредственному замеру размеров кристаллов во времени с помощью видеокамеры микроскопа, либо по измерениям после закалки (через разные промежутки времени) от температур, при которых изучают скорость. Здесь существует много вариантов. Метод ДСК служит для определения брутто-кристаллизации, но линейной скорости роста он дать не может.

д) *Типы кристаллизации*

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

При объёмной кристаллизации зарождение и рост кристаллов происходит в объеме. Объёмная кристаллизация происходит чаще всего у «длинных» стекол, если кристаллизация с поверхности предотвращена (например, если образец помещен в вакуум и адсорбция водяных паров, стимулирующая поверхностный процесс, исключена).

Поверхностная кристаллизация наблюдается у «коротких» стекол, потому что вязкость при температуре плавления здесь оказывается наименьшей. Зарождение и рост происходят на поверхности.

При глубинной кристаллизации зарождение также происходит на поверхности, но по мере увеличения размеров кристаллов, если

они не образуют ещё сросшейся пленки (слоя), они иногда тонут и их рост продолжается в объеме расплава.

Различие этих типов очень важно для технологии и при разработке новых составов стекол для получения оптических стеклокерамик для информационных технологий.

5.1.3. Катализируемая кристаллизация: ситаллы, их значение в технике

Из кривых Таммана (рис. 2.7) следует, что при выборе температуры проведения кристаллизации вблизи нижней границы интервала $[\Delta T_1, \Delta T_2]$ (то есть вблизи точки ΔT_1), скорость зародышеобразования сильно превышает скорость роста зародышей. Такой выбор температуры приводит к появлению в системе большого количества зародышей, которые из-за медленности их роста не могут достичь больших размеров, что в конечном итоге обеспечивает практически полное заполнение объема системы очень маленькими кристалликами. Объемная доля кристаллической фазы может достигать 90%, а материал оставаться прозрачным, если размер кристалликов не превышает нескольких десятков нм. Такие материалы называются стеклокерамиками или *ситаллами*. В основе составов многих коммерческих ситаллов находятся системы, образованные оксидами Li_2O , CaO , SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 и др.

Если кривые Таммана полностью совпадают, обязательным для обеспечения мелкодисперсной кристаллизации, является наличие в составе оксида титана или ниобия. Эти оксиды являются катализаторами процесса сверхтонкой кристаллизации, а процесс называется «катализируемая кристаллизация». Обсуждение механизмов катализируемой кристаллизации выходит за рамки настоящего учебного пособия.

Свойства ситаллов приближаются к свойствам специальных кристаллов. Они имеют низкий коэффициент термического расширения (от отрицательных значений до 10^{-6} K^{-1}), высокую термостойкость (выдерживают перепады температур до $800 \text{ }^\circ\text{K}$),

высокую прочность, низкие диэлектрические потери, специфические оптоакустические свойства и др.

Ситаллы применяются как в оптике и современных оптических технологиях (в случае прозрачности), так и в других областях – в строительстве, в машиностроении (теплообменники), в медицине (в частности, в зубоврачебном 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.

5.1.4. Роль кристаллизации в технологии стекловарения

Знание температурно-временных особенностей кристаллизации незаменимо при построении технологического процесса выработки стекломассы. Особенно это важно для маловязких расплавов, когда способ отливки (через край или через дно тигля) 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, 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.

5.2. ЛИКВАЦИЯ В СТЕКЛАХ

Процесс образования двухфазных стекол, то есть стекол, имеющих нано- или микроскопические включения другого стекла, отличающегося по составу, называется ликвацией. В традиционной литературе подобный процесс, происходящей в жидкостях, называется расслаиванием. На диаграммах состояния область составов и температур, где происходит расслаивание, чаще всего имеет форму купола, который называется областью (или куполом) несмешиваемости.

5.2.1. Термодинамическое объяснение явления ликвации

Для понимания природы этого явления рассмотрим двухкомпонентную систему, состоящую из компонентов А и В. Свободная энергия F этой системы определяется уравнением

$$F = U - TS, \quad (5.1)$$

где U – внутренняя энергия системы, T – абсолютная температура, S – энтропия смешения. Последняя, как известно, связана с молярными долями компонентов А (c) и В ($1-c$) следующим образом:

$$S = -Nk_B [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)], \quad (5.2)$$

где N – общее число атомов в системе; k_B – постоянная Больцмана.

Внутренняя энергия, вообще говоря, зависит от температуры, но в первом приближении эта зависимость может быть принята одинаковой для всех составов системы. Иными словами, можно допустить, что концентрационная зависимость внутренней энергии будет одной и той же при любой температуре. Зависимость внутренней энергии от состава определяется соотношением энергий взаимодействия пар атомов АА, ВВ и АВ. Если энергия взаимодействия пары АВ меньше среднего значения энергий взаимодействия пар АА и ВВ, то внутренняя энергия любого однородного двухкомпонентного расплава оказывается больше, чем аддитивное значение, полученное на основе значений внутренних энергий чистых компонентов (см. рис. 5.4). В результате мы имеем вещество, проявляющее склонность к фазовому разделению.

В то же время, как это следует из уравнения (5.2), энтропия смешения всегда положительна. Энтропийный член в уравнении (5.1) соответственно всегда ведет к снижению свободной энергии. Интенсивность его влияния пропорциональна температуре. Иначе говоря, тепловое движение всегда стремится перемешать компоненты расплава, причем тем активнее, чем выше температура.

Форма концентрационных зависимостей U и TS различна. Значения U меняются с изменением состава плавно, периферийные (прилегающие к чистым компонентам) участки кривой не очень сильно отличаются от прямых. Напротив, характер концентрационной зависимости S , в соответствии с уравнением (5.2), при изменении состава меняется резко: вблизи чистых компонентов значения S увеличиваются при введении второго компонента очень сильно, а ближе к центру зависимость становится все более пологой (рис. 5.4). Это различие в особенностях двух противоположно влияющих на свободную энергию факторов приводит к своеобразной форме концентрационной зависимости свободной энергии, тоже изображенной на рис. 5.4.

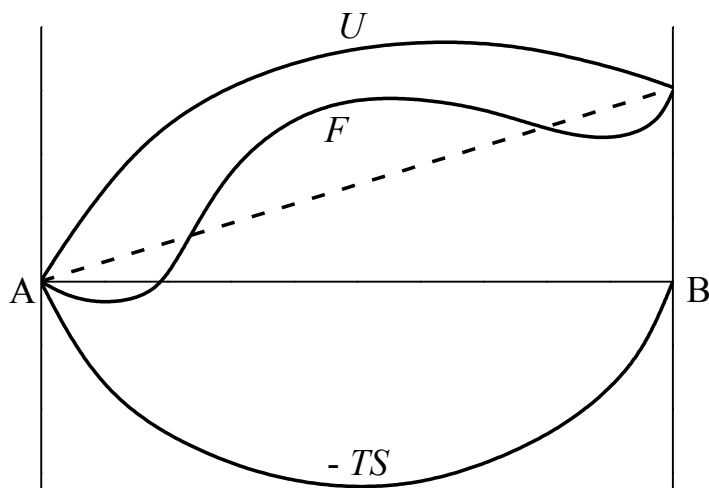


Рис. 5.4. Схематическое изображение концентрационных зависимостей термодинамических характеристик жидкостей системы А-В, склонной к фазовому разделению. F – свободная энергия системы; U – внутренняя энергия системы; S – энтропия смешения, T – абсолютная температура

Соединим точки вблизи минимумов концентрационной зависимости свободной энергии дважды касательной к этой кривой (рис. 5.5). Проведем вертикальную линию, соответствующую некоторой концентрации c_x компонента А, находящейся в промежутке

между двумя концентрациями c_1 и c_2 компонента В, отвечающими точкам касания касательной и кривой. Значение F_0 характеризует свободную энергию так называемого однофазного расплава, для которого характерно среднестатистическое распределение компонентов А и В по всему объему вещества. Значение F_d характеризует свободную энергию вещества того же брутто-состава, но разделившегося на две фазы, содержание компонента В в которых равно c_1 и c_2 . Очевидно, что F_d рассчитывается как сумма вкладов свободных энергий фаз c_1 и c_2 в их объемном соотношении. Соответственно точка F_d лежит или точно на дважды касательной, или очень близко к ней.

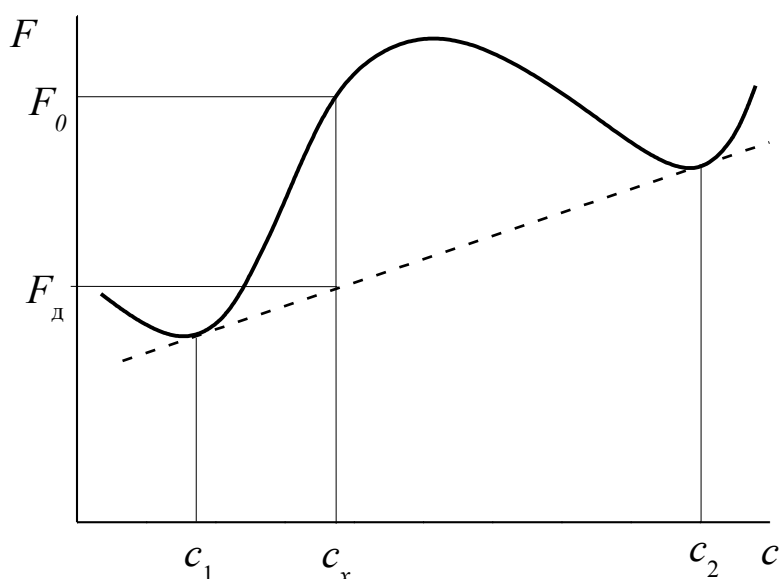


Рис. 5.5. Схема, поясняющая энергетические причины фазового разделения жидкости исходного состава c_x на жидкости составов c_1 и c_2

Из выполненного в предыдущем абзаце элементарного рассмотрения концентрационной зависимости свободной энергии склонных к фазовому разделению расплавов следует, что для любого расплава, брутто-состав которого лежит в интервале между c_1 и c_2 , свободная энергия расплава, разделившегося на фазы c_1 и c_2 , будет меньше, чем свободная энергия однофазного расплава.

Следовательно, в условиях равновесного состояния системы при соответствующей температуре фазы c_1 и c_2 будут ограничивать область несмешиваемости (ликвации).

Согласно излагаемой здесь схеме, повышение температуры, увеличивая вклад энтропийной составляющей в выражении для свободной энергии, ведет к постепенному уменьшению области несмешиваемости. Это наглядно демонстрирует рис. 5.6. Наконец, достигается такая температура, при которой на концентрационной зависимости свободной энергии вместо двух минимумов (c' и c'') остается только один, и область ликвации соответственно вырождается в одну точку. Температура в этой точке называется критической температурой T_k или консольютой. Состав, отвечающий температуре T_k , называется критическим составом (c_k).

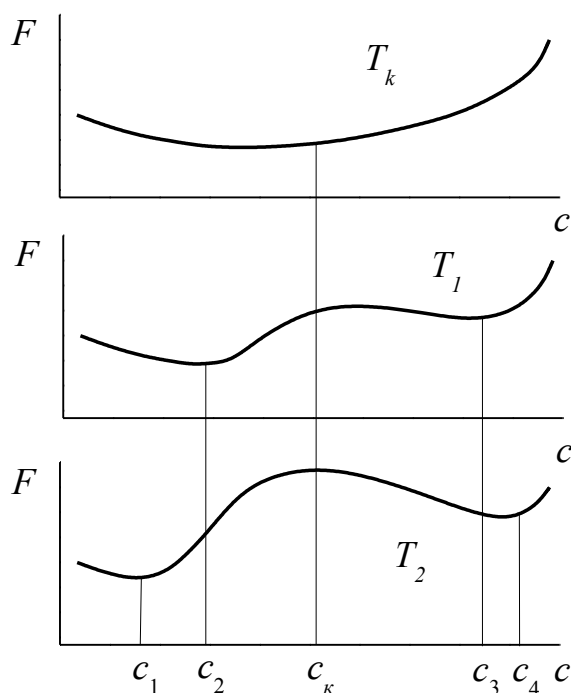


Рис. 5.6. Схема, поясняющая влияние температуры на границы области фазового разделения. $T_2 < T_1 < T_k$

Если, пользуясь данными, подобными изображенным на рис. 5.6, на диаграмме температура-концентрация (рис. 5.7) нанести для каждой температуры составы сосуществующих фаз и соединить их плавной линией, то будет получена некоторая область, ограниченная так называемой бинодальной кривой. Жидкость, брутто-состав и температура которой описываются точкой, лежащей внутри купола, будет стремиться к разделению на две фазы с составами, определяемыми точками пересечения соответствующей изотермы с границами купола. Это показано на рис. 5.7. Такой купол называют куполом ликвации или куполом жидкостной несмешиваемости.

Отсюда следует, что в заданной двухкомпонентной системе все брутто-составы жидкости, располагающиеся при заданной температуре внутри купола ликвации, разделяются на одни и те же сосуществующие фазы. За пределами купола жидкости в равновесном состоянии всегда однофазны. При изменении температуры составы сосуществующих фаз, на которые делится склонная к фазовому разделению жидкость, изменяются. В подавляющем большинстве случаев рост температуры приводит к сближению составов сосуществующих фаз, что также демонстрирует рис. 5.7. Для каждого состава может быть установлена так называемая температура ликвации T_l , которая определяется пересечением вертикали, отвечающей соответствующему брутто-составу, и купола ликвации. При T_l и выше равновесная жидкость заданного состава однофазна.

Понятно, что для изотермического разреза через купол ликвации условие постоянства составов сосуществующих фаз приводит к четкой зависимости объема сосуществующих фаз от брутто-состава жидкости. Рассмотрим изотермический разрез при температуре T_1 через некоторый купол ликвации (рис. 5.8) при концентрациях компонентов, выраженных в массовых процентах. Обозначим через c_x , c_1 и c_2 содержание компонента В в исходной жидкости и в двух фазах, на которые она при заданной температуре

разделилась. Через w , w_1 и w_2 обозначим объемы, а через d , d_1 и d_2 – плотности исходной жидкости и сосуществующих фаз.

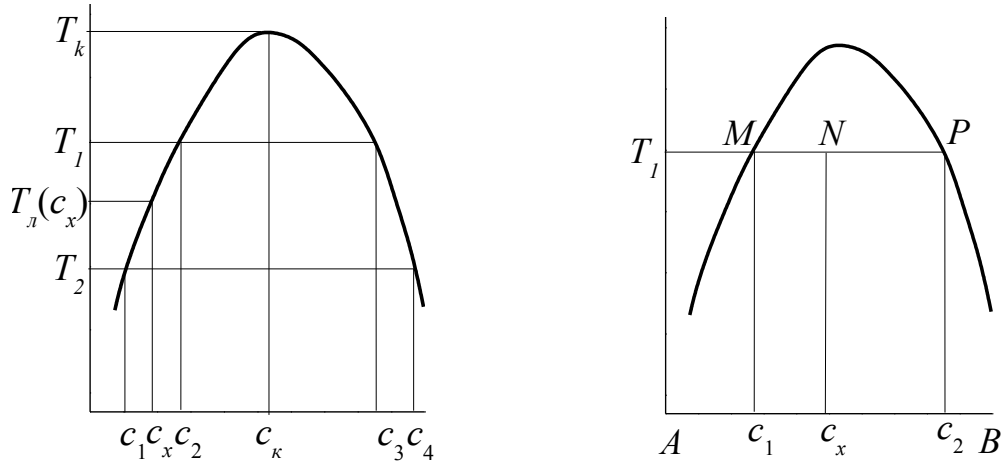


Рис. 5.7. (слева). Схематическое изображение купола ликвации

Рис. 5.8. (справа). Схема, иллюстрирующая расчет соотношения массы и объема фаз

Очевидно, что материальный баланс жидкости в целом в случае фазового разделения может быть записан следующим образом:

$$wd = w_1d_1 + w_2d_2. \quad (5.3)$$

Аналогично может быть записан и баланс для компонента В:

$$c_x wd = c_1 w_1 d_1 + c_2 w_2 d_2. \quad (5.4)$$

Комбинируя эти два уравнения, после некоторых упрощений получаем

$$\frac{w_1 d_1}{w_2 d_2} = \frac{c_2 - c_x}{c_x - c_1}. \quad (5.5)$$

При использовании графика типа изображенного на рис. 5.8 мы можем переписать уравнение (5.5) следующим образом:

$$\frac{w_1 d_1}{w_2 d_2} = \frac{NP}{MN}. \quad (5.6)$$

Таким образом, зная для заданной температуры составы сосуществующих фаз и их плотности, мы можем легко рассчитать соотношения объемов этих фаз. Наоборот, зная состав и плотность одной из фаз и имея достаточно надежные данные по концентрационной зависимости плотности в области предполагаемого состава второй фазы, мы можем рассчитать этот состав по экспериментально определенному соотношению объемов фаз.

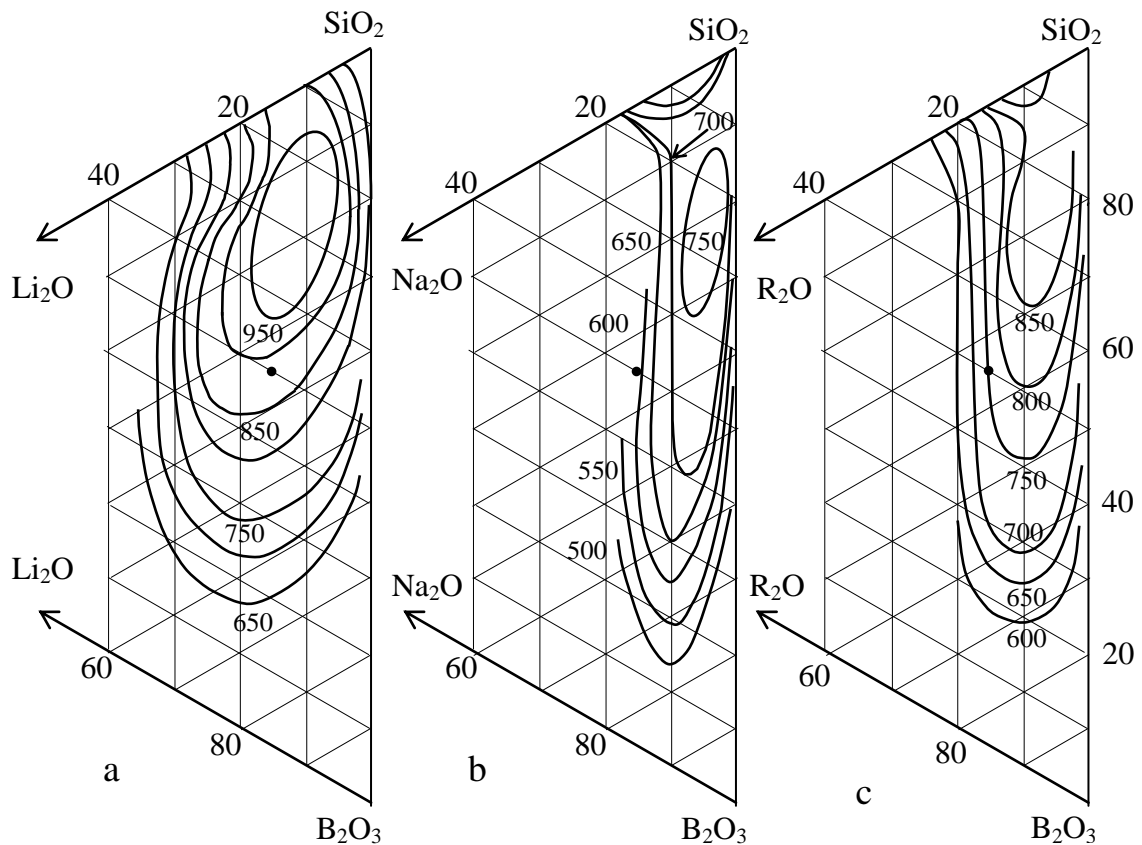


Рис. 5.9. Области метастабильной ликвации в стеклообразующей системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (a), $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (b), and $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (c), где $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ при их молярном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O} = 1:1$ (концентрации приведены в мол %). Цифры соответствуют температурам областей несмешиваемости

Следует подчеркнуть, что все это справедливо для условия близости составов сосуществующих фаз к равновесному состоянию.

Прямая линия, связывающая составы сосуществующих при данной температуре фаз (точки *M* и *P* на рис. 5.8), называется *конодой*. Выведенные выше уравнения (5.5) и (5.6) представляют собой математическое выражение так называемого правила рычага.

В многокомпонентных системах описание процесса становится более сложным, однако принципиально оно основано на тех же принципах. На рис. 5.9 приведен пример областей метастабильной несмешиваемости в трехкомпонентной щелочеборосиликатной стеклообразующей системе. Эта система уникальна в том смысле, что у нее наблюдается нижняя граница области несмешиваемости (рис. 5.10).

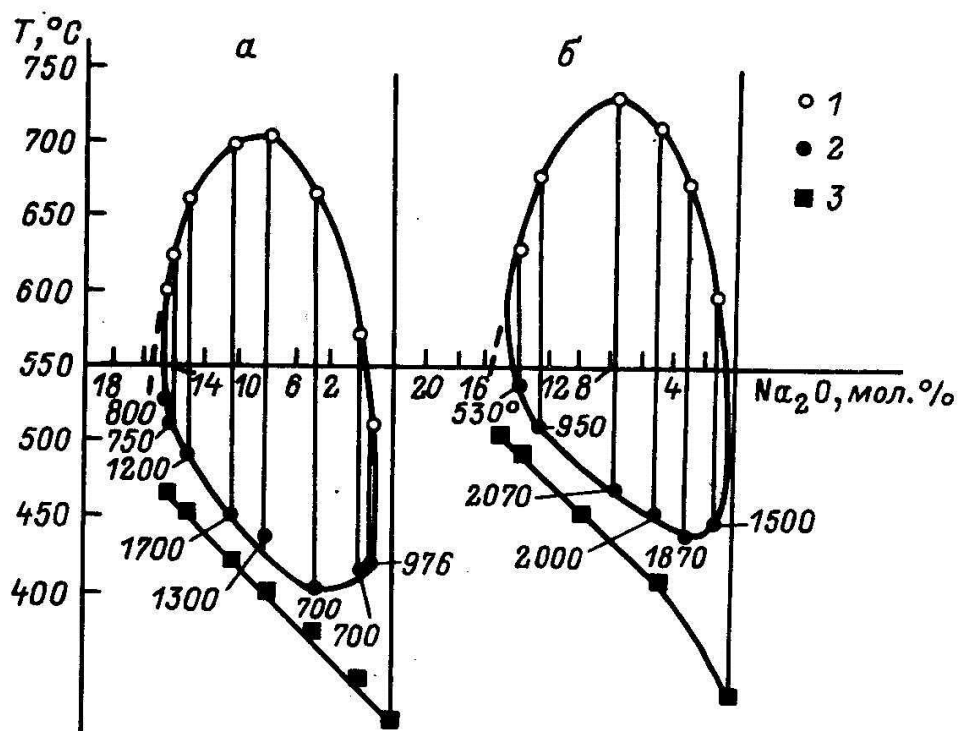


Рис. 5.10. Контурные сечения температурной области ликвации в натриевоборосиликатной системе при постоянном содержании SiO₂, равном 40 (а) и 50 (б) мол. %. 1 – верхние температурные границы опалесценции, 2 – нижние температурные границы опалесценции, 3 – температура стеклования (цифра около точек – продолжительность тепловой обработки)

Границы областей метастабильной ликвации, представленные на рис. 5.10, определялись по появлению опалесценции образцов стекол при их термообработке.

5.2.2. Бинодальный и спинодальный распад

Однако вернемся к анализу концентрационной зависимости свободной энергии жидкости в области фазового разделения.

Рис. 5.11 в основе своей подобен рис. 5.5. Из этого рисунка следует, что любой расплав, исходный состав c которого находится в промежутке между составами c' и c'' , после разделения на две фазы c' и c'' будет обладать меньшей свободной энергией, чем до начала фазового разделения. Но зададимся вопросом: как будет меняться свободная энергия первоначально однофазного расплава на первых стадиях фазового разделения?

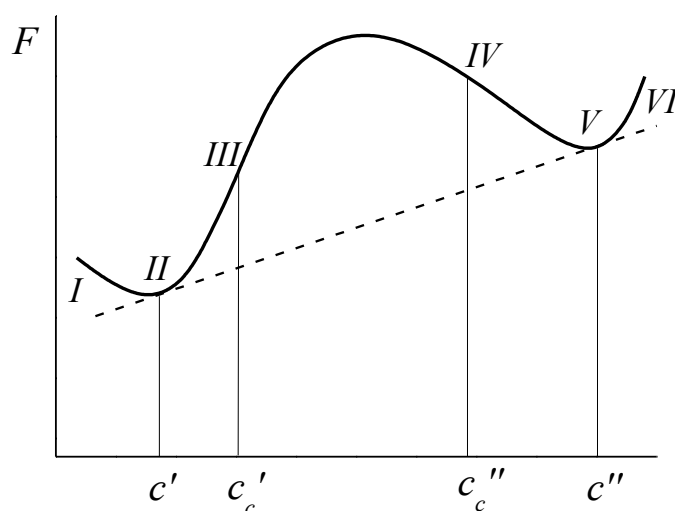


Рис. 5.11. Схема, иллюстрирующая особенности фазового разделения в различных участках области ликвации: концентрационная зависимость свободной энергии с указанием концентраций, разделяющих участки с разными механизмами фазового разделения

Оказывается, это будет зависеть от того, где именно располагается точка c по отношению к отдельным участкам

концентрационной кривой свободной энергии. Эта кривая может быть четко разделена на три участка – на центральный, лежащий между точками III и IV, и два периферийных, находящихся между точками II и III и между точками IV и V (рис. 5.11).

Однофазный расплав на участке III-IV находится в так называемом лабильном состоянии, поскольку кривая в этой области характеризуется отрицательной второй производной свободной энергии $d^2F/dc^2 < 0$. Действительно, любое сколь угодно малое отклонение состава отдельного микроучастка расплава от среднего значения должно приводить к уменьшению средней свободной энергии соответствующей области расплава. Отклонения такие неизбежны, они происходят в любой жидкости постоянно под влиянием теплового движения и называются флуктуациями концентрации (состава). Поскольку в рассматриваемой области возникновение любой новой флуктуации приводит к уменьшению свободной энергии, причем тем большему, чем эта флуктуация интенсивнее, всякая впервые возникшая флуктуация будет иметь тенденцию усиливаться дальше. И, раз начавшись, процесс фазового разделения будет идти самопроизвольно до тех пор, пока составы возникших неоднородных микрообластей не достигнут границ участка III-IV. Поскольку в пределах участков II-III и IV-V флуктуации энергетически невыгодны, по достижении границ этих участков рост флуктуации прекратится и на их границах будут сформированы области того и другого состава. Иначе говоря, мы получаем двухфазный расплав, хотя еще сильно удаленный от равновесия³. Из рис. 5.11 следует, что любое приближение сосуществующих составов к равновесным значениям c' и c'' должно

³ Вообще говоря, из линейной термодинамики необратимых процессов следует, что d^2F/dc^2 прямо пропорциональна коэффициенту диффузии. Это значит, что при $d^2F/dc^2 < 0$ коэффициент диффузии отрицателен и компоненты будут двигаться против градиента концентрации, то есть стремиться собраться в области, где их концентрация выше.

приводить к дальнейшему уменьшению свободной энергии системы. Поэтому процесс фазового разделения идет дальше, но уже по иным законам – путем постепенного изменения составов образований с четкими фазовыми границами.

Совсем другая ситуация на начальных стадиях фазового разделения возникает на участках II-III и IV-V, где исходный однофазный расплав находится в метастабильном состоянии. Действительно, эти участки характеризуются положительными значениями второй производной $d^2F/dc^2 > 0$. Это означает, что небольшие флуктуации состава приводят к росту средней свободной энергии области расплава, где произошла флуктуация состава. Система относительно устойчива. Однако при флуктуациях, приводящих к образованию областей, сильно отличающихся по составу от исходного расплава, свободная энергия системы может уменьшиться, и дальнейший процесс фазового распада станет энергетически выгодным. Указанные области неоднородности представляют собой по существу зародыши новой фазы. Затем происходит дальнейшее изменение их состава. Одновременно по мере роста числа и размеров зародышей новой фазы меняется и состав матрицы. В конечном итоге составы обеих сосуществующих фаз приобретают значения c' и c'' , и система достигает минимума свободной энергии.

Вот несколько терминов, широко применяемых в литературе по явлению ликвации. Механизм начальных стадий фазового разделения, характерный для лабильной области III-IV, обычно называют спиnodальным механизмом, а всю эту область – спиnodальной областью. Механизм начальных стадий фазового разделения, характерный для метастабильных областей II-III и IV-V, называют нуклеационным механизмом. Соответствующие области иногда называются нуклеационными областями. Начальные стадии фазового разделения, охватывающие период от самого начала разделения однофазного расплава до достижения сосуществующими

фазовыми образованиями равновесных составов, целесообразно называть стадией фазового распада.

Очевидно, что границы между спиновальной и нуклеационной областями на концентрационной зависимости свободной энергии – это точки, в которых $d^2F/dc^2 = 0$ (см. точки c'_c и c''_c на рис. 5.11). Строя подобные зависимости для ряда изотермических разрезов, можно получить внутри купола фазового разделения кривые, разграничивающие спиновальную и нуклеационные области. Эти кривые носят в литературе название спиновальных кривых или просто спинодалей. Общие границы купола ликвации часто называют бинодальными кривыми или бинодалями (см. рис. 5.12).

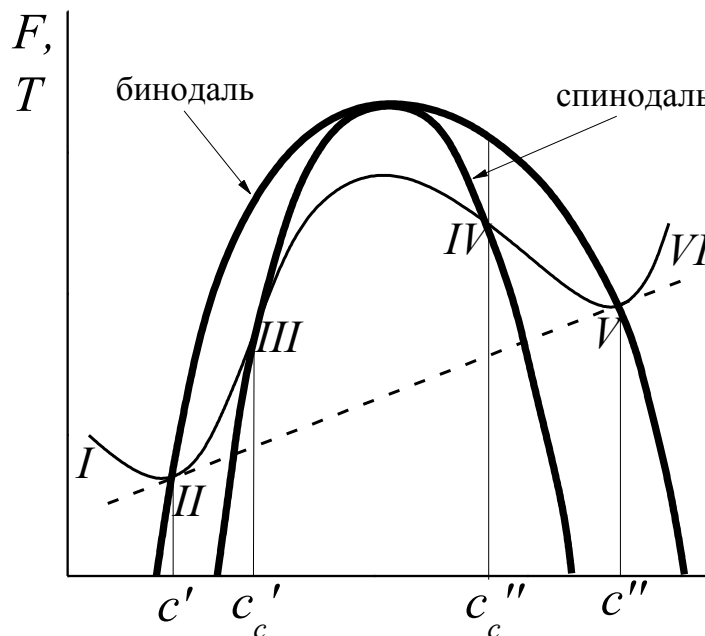


Рис. 5.12. Схема, иллюстрирующая особенности фазового разделения в различных участках области ликвации – спиноваль и бинодаль (толстые линии): концентрационная зависимость свободной энергии с указанием концентраций, разделяющих участки с разными механизмами фазового разделения – копия рис. 5.11

Стадия фазового распада при обоих вариантах механизма распада завершается, как уже отмечалось, тогда, когда вещество состоит из фазовых образований, составы которых соответствуют равновесным составам фаз, отвечающим пересечению

соответствующей изотермы с бинодальными кривыми диаграммы ликвации.

Размеры фазовых образований после завершения стадии распада еще очень малы – порядка десятка или нескольких десятков нанометров. И следующей стадией процесса фазового разделения является стадия укрупнения фазовых образований, называемая в отечественной литературе чаще всего стадией переконденсации. Движущей силой процесса переконденсации является поверхностная энергия границы раздела фаз (поверхностное натяжение). Стремясь уменьшить свою свободную энергию, система изменяет свою структуру в направлении уменьшения общей поверхности раздела.

Наиболее простой теоретический анализ этого процесса может быть осуществлен для варианта распределения капель одной фазы в матрице другой фазы. Поверхностное натяжение на границе капли и матрицы всегда сжимает каплю, стремясь «выжать» какую-то часть ее состава в матрицу. В результате матрица обогащается компонентами капли. Состав матрицы при этом отклоняется от равновесного в направлении состава капли. Если предположить простейший (хотя и нереальный) случай, когда все распределенные в матрице капли имеют одинаковый размер, то чем меньше будут размеры капель, тем сильнее будет воздействие поверхностного натяжения и тем сильнее будет отклонение состава матрицы от равновесного значения. На самом деле, однако, при завершении стадии фазового распада (независимо от механизма осуществления этой стадии) размеры фазовых образований неодинаковы. Около капель разного размера концентрация компонентов в матрице разная. Концентрация компонента, имеющегося в матрице в избытке по сравнению с равновесным составом, в частях матрицы, прилежащих к каплям больших размеров, меньше, чем в частях матрицы, прилежащих к каплям меньших размеров. Процессы диффузии обеспечивают перенос этого компонента от малых капель к большим. В результате большие капли оказываются в пересыщенном указанным

компонентом расплаве и их объем постепенно увеличивается. Объем же меньших по размерам капель постепенно уменьшается, и в конечном итоге они вообще исчезают. Тогда начинают уменьшаться в размерах другие капли, размеры которых оказываются меньше некоторого среднего уровня.

Окончательно этот процесс завершается только тогда, когда площадь фазовой границы окажется минимально возможной, то есть расплав разделится на два самостоятельных слоя: более тяжелый – внизу, более легкий – наверху.

Ликвацию при температуре ликвидуса и выше называют стабильной, ниже температуры ликвидуса – метастабильной, так как процесс расслаивания проходит в жидкости, находящейся в метастабильном состоянии. С точки зрения общих законов фазового разделения нет никакой разницы между стабильной и метастабильной ликвацией.

При очень малых вязкостях обеих фаз, что характерно для многих случаев стабильной ликвации, процесс фазового разделения часто доходит до полного разделения на два слоя. Из-за этого и возник термин «расслаивание» как эквивалент терминов «ликвация» и «жидкостное фазовое разделение». Во всех известных случаях метастабильной ликвации, вязкости образующихся фаз таковы, что даже фазовые образования с поперечником в один или несколько микрометров достигаются лишь в редких случаях. Обычно размеры этих образований гораздо меньше. Следовательно, разделение на два слоя для такого рода систем полностью исключено и термин «расслаивание», нередко употребляемый в отечественной литературе применительно к таким системам, является дезориентирующим, а, следовательно, нежелательным.

Наиболее простым и наглядным способом наблюдения за ходом фазового разделения является электронно-микроскопическое (ЭМ) исследование. На рис. 5.13 представлены микрофотографии стекол, в которых прошла ликвация. Здесь можно видеть две совершенно

разные картины. На правой фотографии одна из фаз имеет форму капель, изолированных друг от друга, на левом снимке – обе фазы связаны (двухкаркасная структура). Вторым случаем наиболее интересен с прикладной точки зрения. Если фазы имеют разную растворимость в каком-либо растворителе, то одна из фаз может быть растворена, что приведет к образованию пористого материала. В силикатных стеклообразующих системах чаще всего одной из фаз является практически чистый (до 90 %) кремнезем (оксид кремния), а второй фазой являются соединения, хорошо растворимые в воде. Таким образом, когда фазы образуют связанную структуру, выдержка такого двухфазного стекла в воде приводит к образованию пористого стекла с составом близким к чисто кварцевому стеклу. Сегодня такие материалы представляют исключительную ценность для разных областей техники. Сами по себе при размере пор порядка 10-50 нм эти материалы работают как супертермоизоляторы. Кроме того, поры могут быть наполнены жидкостями, содержащими ионы редкоземельных элементов или демонстрирующими высокие электрооптические коэффициенты. Такие композитные материалы выступают в качестве активных оптических сред для лазеров или оптических модуляторов.

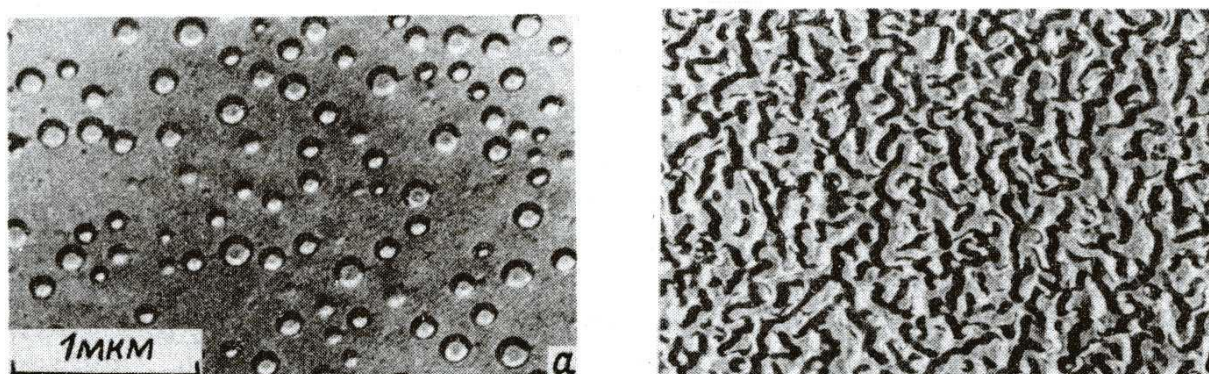


Рис. 5.13. Типичные примеры капельной (а) и двухкаркасной (б) структуры двухфазных стекол

Может возникнуть вопрос: почему именно метастабильной ликвации в последние десятилетия во всем мире было уделено такое большое внимание? Причина заключается в следующем. Можно утверждать, что к малокристаллизующимся в подликвидусной области жидкостям (на примере которых только и можно изучать метастабильную ликвацию) относятся лишь те жидкости, у которых вязкость уже при температурах ликвидуса относительно очень высока – не менее 10^3 - 10^4 Па с, а нередко и значительно больше. При дальнейшем снижении температуры она еще более возрастает. Таким образом, главная особенность процессов метастабильного фазового разделения заключается не в том, что при неограниченно долгой выдержке любого метастабильного расплава он, в конце концов, обязательно закристаллизуется. Ведь изучаются процессы, происходящие до начала кристаллизации, а в этих условиях метастабильность как таковая на них не влияет. Решающим отличием этих процессов является то, что они идут в условиях повышенных вязкостей как исходных расплавов, так и обеих образующихся фаз, то есть идут относительно очень медленно. В результате оказывается возможным создавать двухфазные материалы с малыми размерами фазовых образований, иначе говоря, макрооднородные материалы, состоящие из двух разных по составу и свойствам микроскопических участков веществ. Такие материалы нередко обладают весьма ценными комплексами свойств.

Кроме того, малая скорость развития процессов фазового разделения позволяет в деталях изучать самые начальные стадии фазового разделения, что представляет немалый научный интерес с точки зрения возможности более глубокого понимания важных особенностей как жидкого, так и стеклообразного состояний.

Эти два фактора и определили активный интерес широкого круга исследователей к метастабильной ликвации, в то время как задолго до этого открытое явление стабильной ликвации привлекало внимание лишь очень ограниченного круга специалистов.

6. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ

6.1. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Стекла, так же как и ионные кристаллы, обладают, как известно, электропроводностью, очень малой при низких температурах, но довольно значительной при высоких; эта электропроводность имеет в одних случаях ионный характер, то есть обуславливается подвижностью ионов, как в растворах электролитов, в других – электронный, как в металлах или полупроводниках; наконец, в ряде случаев наблюдается смешанная проводимость – ионная и электронная. А.Ф. Иоффе впервые высказал и экспериментально обосновал ту мысль, что прохождение электрического тока через кристалл типа каменной соли обусловлено наличием в нем диссоциированных ионов положительного знака в количестве, быстро возрастающем с повышением температуры, и обладающих значительной подвижностью. В этом смысле многокомпонентные стекла мало чем отличаются от ионных кристаллов.

Уоррен пришел к заключению, что Захариазен правильно предсказал структуру стеклообразного оксида кремния (рис. 2.1); он также использовал и распространил идею, предложенную Захариазеном, на двухкомпонентные стекла. На рис. 6.1 приведено изображение на плоскости структуры натриевосиликатного стекла, согласно Уоррену. В основе структуры лежит непрерывная сетка тетраэдров SiO_4 , а ионы натрия беспорядочно заполняют большие пустоты. Не все атомы связаны с двумя атомами кремния, как в плавленом кварце. Это вызвано тем, что избыточные атомы кислорода вводятся вместе с оксидом натрия, при этом отношение O/Si увеличивается и становится больше 2. Так появляются немостиковые атомы кислорода, на которых сосредоточен отрицательный заряд. Немостиковые атомы кислорода и катионы натрия, несущие положительный заряд, связаны относительно слабо.

Формально, структура такого стекла напоминает слабый электролит, в котором подвижны только положительные катионы.

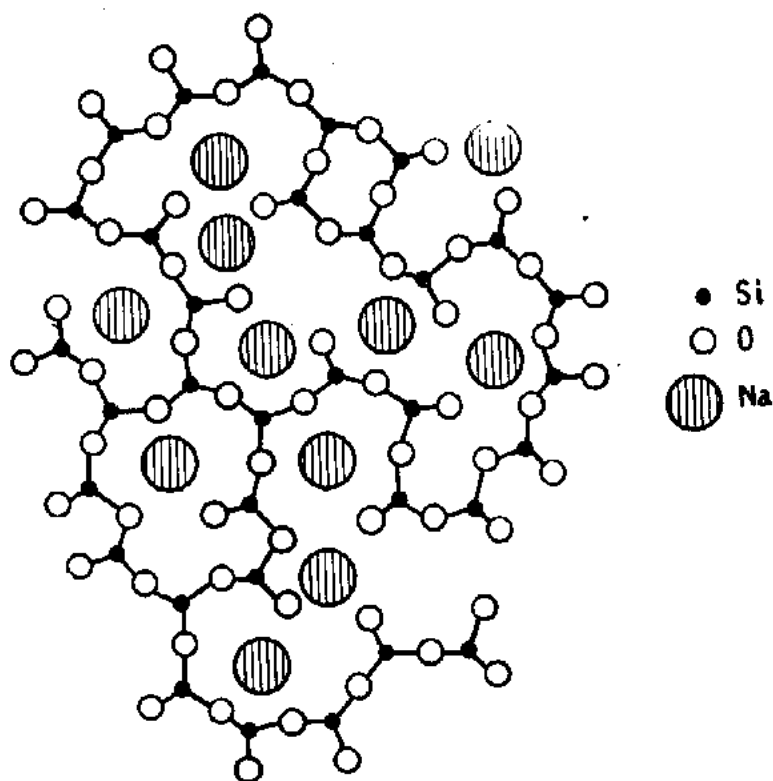


Рис. 6.1. Изображение на плоскости натриевосиликатного стекла по Уоррену

Идея Иоффе была количественно разработана Френкелем и дополнена представлением о подвижных дырках, которые в случае, если они обусловлены отсутствием положительных ионов, ведут себя в электрическом поле подобно ионам отрицательного знака. В самом деле, при наличии электрического поля, направленного, скажем, вправо, диссоциированные положительные ионы должны перемещаться преимущественно направо. Положительные ионы, находящиеся в узлах решетки, испытывают при этом лишь незначительные смещения своих равновесных положений в том же направлении; эти смещения влияют, однако, только на диэлектрическую постоянную кристалла, а не на его электропроводность.

Исключения составляют те положительные ионы, рядом с которыми имеются дырки. Если при отсутствии электрического поля подобная дырка имеет равные шансы быть замещенной как положительным ионом, находившимся слева от нее, так и ионом, находившимся справа, то в присутствии поля, направленного вправо, первый процесс будет вероятнее второго, то есть, другими словами, дырки будут чаще перемещаться налево, чем направо, то есть так, как если бы они представляли собой подвижные отрицательные ионы.

Следует подчеркнуть, что подвижность диссоциированных ионов и дырок не обуславливается электрическим полем; при отсутствии последнего они совершают беспорядочное диффузионное движение, обеспечивающее перемешивание одинаковых ионов кристалла между собой; в присутствии поля это диффузионное движение приобретает некоторую направленность, тем большую, чем больше напряженность поля; эта направленность и создает электрический ток.

Заметим, что та часть диффузионного движения, которая заключается в обмене местами между соседними ионами одинакового знака (в случае если подобный обмен существует), не имеет никакого значения для электропроводности ионного проводника (ионного кристалла или стекла), так как обмен местами между одинаковыми ионами не приводит к какому-либо перераспределению электрических зарядов. Таким образом, существование ионной электропроводности следует рассматривать как непосредственное экспериментальное доказательство наличия в стеклах нарушений правильности в виде диссоциированных атомов и дырок – катионов и немостиковых атомов кислорода.

Электропроводность многокомпонентных стекол складывается из нескольких частей, соответствующих разным видам существующих в них подвижных катионов. При этом мерой подвижности нарушителей каждого вида является средняя скорость u , которую они приобретают под действием заданной силы F , или, вернее, отношение u/F ,

представляющее собой, при не слишком больших значениях F , постоянную величину, называемую коэффициентом подвижности ξ . Коэффициент подвижности был формально введен выше в разделе 4.4. Теперь покажем, что коэффициент подвижности действительно связан с коэффициентом диффузии соответствующих частиц соотношением

$$\xi = \frac{D}{k_B T}, \quad (6.1)$$

которое было впервые введено Эйнштейном в теорию броуновского движения, но применимо к любым частицам, совершающим движение диффузионного типа и подчиняющимся статистике Максвелла-Больцмана (см. также раздел 4.4.).

Соотношение Эйнштейна может быть выведено следующим образом. Предположим, что концентрация рассматриваемых заряженных частиц n изменяется в направлении x и что каждая из частиц испытывает силу F , действующую в этом направлении. Поток частиц, проходящих в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к оси x , складывается при этом из диффузионного потока $-D(dn/dx)$ и потока $nu_x = n\xi F$, обусловленного действием силы. В состоянии статистического равновесия алгебраическая сумма этих двух потоков обращается в нуль, то есть

$$-D \frac{dn}{dx} + \xi n F = 0, \quad (6.2)$$

Полагая в этом уравнении $F = -dU/dx$, где $U(x)$ - потенциальная энергия частиц в рассматриваемом поле, и интегрируя, получаем:

$$n = const \exp\left(-\frac{U}{D/\xi}\right). \quad (6.3)$$

Это соотношение имеет вид распределения Больцмана: $n = const \exp(-U/k_B T)$. Для того чтобы оно совпадало с последним, необходимо,

чтобы отношение D/ξ равнялось $k_B T$, то есть $\xi = D/k_B T$ (соотношение Эйнштейна). Приведем еще один вывод этой формулы, который имеет особое значение в интересующем нас случае частиц, нуждающихся в некоторой энергии активации для перехода с одного места на соседнее.

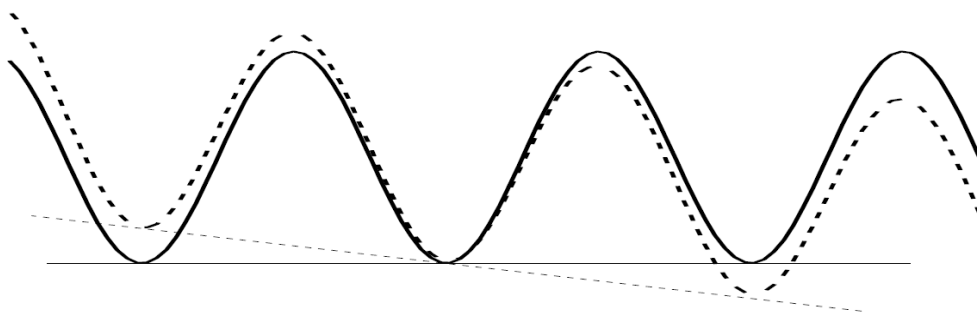


Рис. 6.2. Распределение потенциала в регулярной структуре при отсутствии внешнего поля (сплошная линия) и в присутствии поля (штрих-пунктир)

Представим себе для простоты, что рассматриваемые частицы, например, катионы щелочного металла, движутся в одном измерении параллельно оси x , перескакивая из одной потенциальной ямки в другую через потенциальный барьер высоты ΔU (рис. 6.2, сплошная линия). Если к внутренним силам, обуславливающим этот потенциальный профиль, присоединяется внешняя сила постоянной величины F , направленная в положительную сторону оси x , то есть соответствующая потенциальной энергии $-Fx$, то результирующий потенциальный профиль, сохраняя свой, волнообразный характер, постепенно понижается слева направо, как показано прерывистой линией на рис. 6.2. При этом высота барьера, отделяющего каждую ямку от соседней справа, понижается на $F(\delta/2)$, а высота барьера, отделяющего ее от соседней слева, повышается на ту же величину (δ – расстояние между двумя соседними ямками; $\delta/2$ – расстояние от дна ямки до вершины барьера).

Вероятность перехода частицы из одной ямки в соседнюю через барьер высотой ΔU , отнесенная к единице времени, равна (в обозначениях Я. Френкеля) $w = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right)$, где ω_0 - частота колебаний в ямке. Отсюда следует, что при наличии внешней силы F вероятность перехода из данной ямки в соседнюю справа равна

$$w_+ = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta U - F \frac{\delta}{2}}{k_B T}\right) = w \exp\left(\frac{F \delta}{2k_B T}\right),$$

а вероятность перехода в соседнюю слева

$$w_- = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta U + F \frac{\delta}{2}}{k_B T}\right) = w \exp\left(-\frac{F \delta}{2k_B T}\right).$$

Таким образом, первая возрастает, а вторая убывает в отношении $\exp(F\delta/2k_B T):1$.

При таких условиях переходы частиц направо становятся более частыми, чем переходы налево, в результате чего возникает поток частиц слева направо. Средняя скорость этого потока определяется формулой

$$\bar{u} = \frac{1}{2} \delta (w_+ - w_-), \quad (6.4)$$

так как за единицу времени каждая частица совершает в среднем $\frac{1}{2} w_+$ элементарных перемещений длиной δ направо и $\frac{1}{2} w_-$ элементарных перемещений налево. Подставляя сюда предыдущие выражения для w и w_+ , получаем

$$\bar{u} = \frac{\delta w}{2} \left(\exp \left(+ \frac{F \frac{\delta}{2}}{k_B T} \right) - \exp \left(- \frac{F \frac{\delta}{2}}{k_B T} \right) \right),$$

то есть:

$$\bar{u} = \delta w \sinh \frac{F \delta}{2 k_B T}. \quad (6.5)$$

Заметим, что произведение δw представляет собой не что иное, как среднюю скорость беспорядочного (ненаправленного) перемещения частицы параллельно оси x : $u = \delta/\tau$.

Если сила F не очень велика, так что произведение $\frac{1}{2} F \delta$ мало по сравнению с $k_B T$, то гиперболический синус в (6.5) можно разложить в ряд (заменить его аргументом), что дает

$$\bar{u} = \frac{w \delta^2}{2 k_B T} F, \quad (6.6)$$

то есть обычный закон пропорциональности между средней скоростью движения и силой, причем для коэффициента подвижности $\frac{\bar{u}}{F} = \xi$ получается выражение

$$\xi = \frac{w \delta^2}{2 k_B T},$$

совпадающее с формулой Эйнштейна (6.1), поскольку в случае движения в одном измерении коэффициент диффузии D равен

$$D = \frac{w \delta^2}{2} = \frac{\delta^2}{2 \tau}.$$

В случае очень большой силы F , произведение которой на $\delta/2$ значительно больше $k_B T$, формула (6.5) принимает вид

$$\bar{u} = \frac{w}{2} \exp\left(\frac{F\delta}{2k_B T}\right). \quad (6.7)$$

В случае действия электрического поля E на ион с зарядом e произведение $F\delta = eE\delta$ остается малым по сравнению с $k_B T$ (при комнатных температурах) вплоть до полей порядка 10^6 В/см. Таким образом, при более слабых полях средняя скорость ионов оказывается пропорциональной напряженности поля, что, как известно, соответствует пропорциональности между напряженностью поля и вызываемой им плотностью тока (закон Ома). При более сильных полях должны наблюдаться отклонения от закона Ома, которые были обнаружены экспериментально.

Плотность электрического тока, обусловленного направленным движением заряженных частиц какого-либо рода (J_i), равна $J_i = e_i n_i \bar{u}_i$. При не слишком сильных полях это выражение сводится к

$$J_i = e_i n_i \xi_i F_i = e_i^2 n_i \xi_i E = \sigma_i E.$$

Коэффициент

$$\sigma_i = e_i n_i \xi_i = e_i^2 n_i \frac{D_i}{k_B T} \quad (6.8)$$

представляет собой ту часть электропроводности, которая зависит от катионов i -ого сорта.

В общем случае электропроводность складывается из нескольких вкладов, соответствующих всем типам положительных катионов, способных к активационным прыжкам в соседнее равновесное положение. Пользуясь выражением

$$D_i = \frac{\delta_i^2}{6\tau_{0i}} \exp\left(-\frac{\Delta U_i}{k_B T}\right) \quad (6.9)$$

для коэффициентов диффузии каждого участвующего в процессе переноса заряда катиона и выражениями

$$n_i = n \exp\left(\mu - \frac{U}{k_B T}\right), \quad (6.10)$$

для концентраций различных катионов в области нейтральности материала (то есть на достаточном расстоянии от его поверхности), получаем для полного значения электропроводности следующее выражение:

$$\sigma = \sum_i C_i \exp\left(\mu - \frac{U + \Delta U_i}{k_B T}\right), \quad (6.11)$$

где коэффициенты C определяются формулами

$$C = \frac{e^2 n \delta}{6 \tau_0 k_B T}. \quad (6.12)$$

Параметр μ равен произведению заряда e одного из катионов на электрический потенциал ϕ , устанавливающийся в глубине кристалла в состоянии статистического равновесия. Параметр μ сводится, к полуразности энергии U_i для носителей заряда, разделенной на $k_B T$, и формула (6.11) принимает следующий более простой вид

$$\sigma = \sum_i C_i \exp\left(\frac{\frac{U}{2} + \Delta U_i}{k_B T}\right). \quad (6.13)$$

Так как коэффициенты C , согласно формуле (6.12), имеют приблизительно одинаковые значения, тогда как активационные экспоненциальные множители отличаются друг от друга порядком величины, то в последней формуле практически всеми членами кроме одного всегда можно пренебречь. Это означает, что электропроводность стекла при наличии двух и более различных носителей тока обуславливается практически лишь одним из них, а именно наиболее подвижным.

И действительно, опыт показывает, что зависимость электропроводности стекол от температуры выражается формулой вида

$$\sigma = C \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right) \quad (6.14)$$

с практически постоянным значением множителя C . Здесь W – обобщенный энергетический барьер, который частица преодолевает при единичном активационном акте.

Согласно теоретической формуле (6.12), этот множитель должен быть обратно пропорционален абсолютной температуре; однако эта зависимость маскируется несравненно более резкой температурной зависимостью экспоненциального множителя.

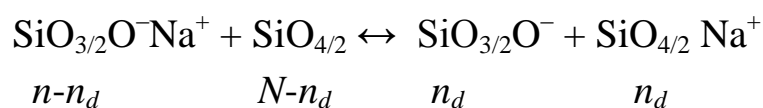
Полагая в формуле (6.12) $e = 4,5 \times 10^{-10}$, $\delta = 3 \times 10^{-8}$, $\tau_0 = 10^{-13}$, $n = 10^{22}$ и $T = 300$ °К (что соответствует комнатной температуре), получаем $C = 9 \times 10^{13}$ CGS, то есть около 100 А/см².

Теперь рассмотрим возможность применения полученных выше общих закономерностей к натриевосиликатным стеклам.

6.2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ

6.2.1. Вывод уравнения электропроводности стекол

Представим, что носитель тока в силикатном стекле (в приведенном ниже случае – это катион натрия) появляется в результате диссоциации полярных структурных узлов типа $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^- \text{Na}^+$; при этом появляется свободный немостиковый атом кислорода (вакансия), несущей на себе отрицательный заряд, а сам катион попадает в неполярную среду, образованную тетраэдрами $\text{SiO}_{4/2}$:



Здесь N – общее число неполярных структурных единиц в 1 см^3 , n – общее число полярных структурных единиц в 1 см^3 или, что то же

самое, общее число катионов натрия в 1 см^3 (недиссоциированных и диссоциированных), n_d – число диссоциированных катионов в 1 см^3 . При термодинамическом равновесии, из закона действующих масс, используя известный закон Вант-Гоффа для температурной зависимости константы равновесия K , находим $n_d^2 / [(n - n_d)(N - n_d)] = K = \exp(-\Delta\Phi/RT)$, где $\Delta\Phi$ – разность свободных энергий диссоциированного и недиссоциированного состояния полярной структурной единицы. При невысокой степени диссоциации ($n \gg n_d$) и предположении, что n и N – величины одного порядка ($n \approx N$), можно записать $n_d = n \exp(-\Delta\Phi/RT)$.

Без наложения электрического поля каждый диссоциированный катион, будучи уже не связанным сильным кулоновским взаимодействием с полярным структурным звеном, может преодолевать сравнительно небольшие потенциальные барьеры W , называемые энергией активации подвижности и связанные, в основном, необходимыми для прыжка деформационными искажениями сетки стекла, и перемещаться в соседнюю потенциальную ямку, оставаясь диссоциированным (рис. 6.3). Общее число катионов n_a , осуществляющих прыжки в соседнюю ямку в единицу времени, равно:

$$n_a = n_d \omega = n_d \omega_0 \exp(-W/RT) = n \omega_0 \exp(-\Delta\Phi + 2W/2RT).$$

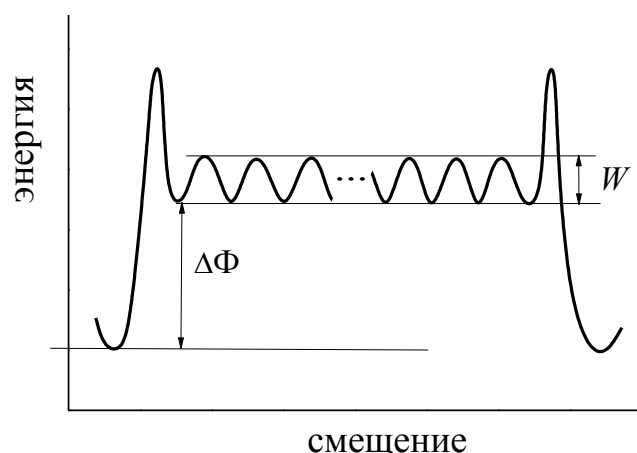


Рис. 6.3. Схема потенциальных барьеров при ионной проводимости

Процедура получения окончательного выражения для электропроводности стекла совпадает с процедурой общего подхода, изложенной в предыдущем разделе. При наличии электрического поля напряженностью E потенциальный барьер W в направлении «против поля» увеличивается на $\Delta U = eE(\delta/2)$ ($\delta/2$ – это расстояние до вершины потенциального барьера между двумя соседними ямками), а потенциальный барьер «по полю» уменьшается на такое же значение. В итоге, в направлении приложенного поля образуется поток заряженных катионов, который равен разности $(\Delta n = n_{a+} - n_{a-})$ числа прыжков в единицу времени «по полю», n_{a+} , и «против поля», n_{a-} , умноженной на длину единичного прыжка δ . Учитывая, что направленное движение катионов осуществляется только вдоль одной из трех координат (вдоль координаты приложения поля), суммарный поток заряженных катионов будет равен:

$$j_a = \frac{\Delta n}{3} \delta = \frac{n\omega_0}{3} \delta \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2W}{2RT}\right) \left[\exp\left(+\frac{\Delta U}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right) \right].$$

После разложения в ряд ($e^\alpha = 1 + \alpha$, если α мало) выражения в квадратных скобках и учитывая, что $\Delta U = eE(\delta/2)$, получаем:

$$j_a = (n\omega_0 e E \delta^2 / 3RT) \exp(-(\Delta\Phi + 2W)/2RT).$$

Величина силы тока J есть произведение потока числа носителей на их заряд e : $J = e j_a$. Удельная электропроводность σ определена законом Ома: $\sigma = J/E$, в результате для σ имеем:

$$\sigma = \frac{n\omega_0 e^2 \delta^2}{3RT} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2W}{2RT}\right). \quad (6.15)$$

Это уравнение (известное как уравнение Френкеля-Йоста) представляет собой частный случай, определенный тем, что при его выводе мы полагали, что $n \approx N$ и $n \gg n_d$. Тем не менее, более строгое рассмотрение приводит к аналогичному результату, с той лишь разницей, что концентрационная зависимость $\sigma(n)$ имеет более сложный вид.

6.2.2. Энергия активации

Из экспериментальной зависимости электропроводности как функции обратной абсолютной температуры мы рассчитываем некоторую эффективную энергию активации, которая даже для твердых стекол имеет сложный смысл.

В полученном выражении (6.15) четко разделяются два экспоненциальных сомножителя. Один, $\exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{2RT}\right)$, определяет степень диссоциации, он аналогичен степени диссоциации в теории слабых электролитов (поэтому теорию ионной проводимости стекол относят к теории слабых электролитов). Второй экспоненциальный сомножитель, $\exp\left(-\frac{W}{2RT}\right)$, определяет абсолютную скорость или фактор подвижности в той же теории.

В теории слабых электролитов $\sigma = [M]F\chi\alpha$, где $[M]$ – число молей одновалентных катионов в кубическом сантиметре, F – число Фарадея, χ – фактор подвижности, α – степень диссоциации.

Величина W сравнительно с $\Delta\Phi$ невелика. Основное влияние на электропроводность оказывает $\Delta\Phi$, задающая степень диссоциации структурных узлов на носители тока и вакансии. $\Delta\Phi$ зависит от полярности среды, в которой идёт диссоциация. В неполярной среде она большая, в полярной среде – существенно меньшая.

Здесь имеется аналогия с растворами электролитов, в том числе и с водными. Расчёты $\Delta\Phi$ на основании модельных структурных представлений с учётом диэлектрической постоянной были выполнены Р.Л. Мюллером, работы которого признаны во всем мире как классические.

В табл. 6.1 качестве примера приведена зависимость $\Delta\Phi$ для диссоциации ионов щелочных металлов в стеклообразующих матрицах с разной диэлектрической постоянной.

Таблица 6.1

$\Delta\Phi$ для диссоциации ионов щелочных металлов

катион	$\Delta\Phi$, ккал/моль	
	$\epsilon = 6$	$\epsilon = 18$
Li^+	110	35
Na^+	114	48
K^+	139	95

Эмпирические зависимости $\Delta\Phi$ от концентрации ионов щелочных металлов позволяют учесть влияние всех структурных факторов и диэлектрической постоянной на эту величину. Мюллером было найдено, что для бинарных боратных и силикатных стекол $\Delta\Phi \cdot [M]^{1/x} = L$. Для боратных стекол $x = 2$ и $L = 5.3 \pm 0.4$; для силикатных $x = 4$ и $L = 11.5 \pm 0.5$.

6.2.3. Ряд подвижностей

Строгое выражение для фактора подвижности по Мюллеру имеет вид:

$$\chi = 1,1 \times 10^{-3} \frac{\delta^2 \omega_0 e}{(k_B T)^2} \exp\left(-\frac{W}{2RT}\right).$$

Этот множитель от концентрации практически не зависит, $\lg \chi = -\frac{W}{2,3RT} + P_0$, где $P_0 \approx -1,25$, неточность предполагается обусловленной неточностью знания частоты колебаний, величин единичных смещений и т. д. Аналогичным образом находится

$$\lg \alpha = -\frac{\Delta\Phi}{4,6RT}. \text{ В итоге } \lg \sigma = \lg[M] + P_T - \frac{\psi}{2,3RT}, \text{ где } \psi = \Delta\Phi + 2W.$$

Здесь $P_T = 4,98 + P_0 \approx 3,7$.

Теория позволяет оценивать предэкспоненциальный множитель, исходя из концентрации проводящих ток ионов, и позволяет установить различие в подвижности ионов – переносчиков тока. В пределах $\Delta P = P_{\text{эксперим.}} - P_{\text{теоретич.}} = \pm 1$ наблюдается

последовательность уменьшения подвижностей катионов (боратные стекла): $Ag^+ > Li^+ > Na^+ \geq K^+ > Rb^+ \geq Cs^+$.

Эта последовательность предопределена величинами W . Представленный ряд подвижностей признан универсальным для всех типов стекол (силикатных, боратных, фосфатных). Чрезвычайно высокая проводимость содержащих серебро фосфатных стекол общеизвестна.

6.2.4. Общие экспериментальные закономерности

Влияние оксидов R_2O и $R'O$.

Согласно теоретическим положениям, представленным выше, с ростом концентрации щелочного оксида в двухкомпонентных щелочносиликатных стеклах удельное сопротивление ρ ($\rho=1/\sigma$) должно падать. На рис. 6.4 приведен пример такой зависимости для системы $Na_2O - SiO_2$.

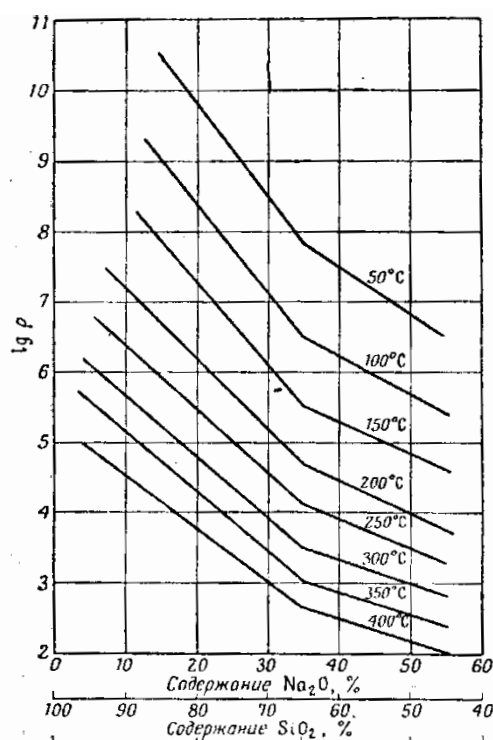


Рис. 6.4. Зависимость удельного сопротивления стекол системы Na_2O-SiO_2 от состава при различных температурах (E. Seddon, E.J. Tippet, E.S. Turner. *J. Soc. Glass Technol.* V. 16, 450, 1932)

Однако, в отличие от предсказаний теории, энергия активации с изменением щелочного состава может меняться (рис. 6.5). Обсуждение этого вопроса выходит за рамки настоящего учебного пособия.

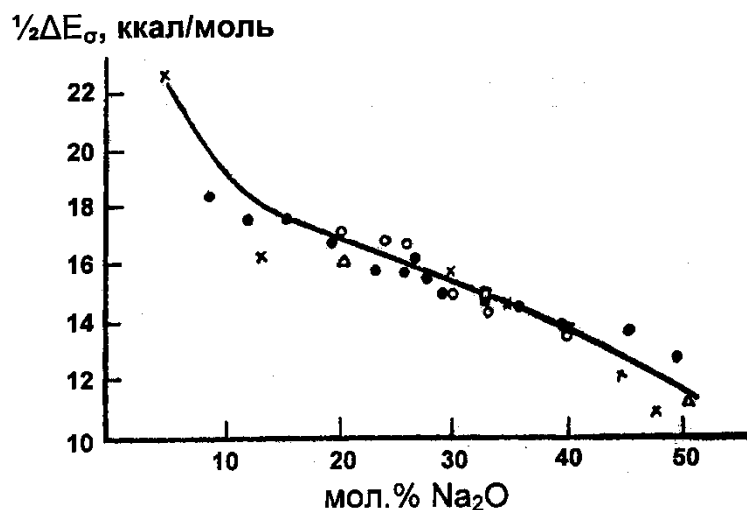


Рис. 6.5. Энергии активации проводимости стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ по данным различных авторов

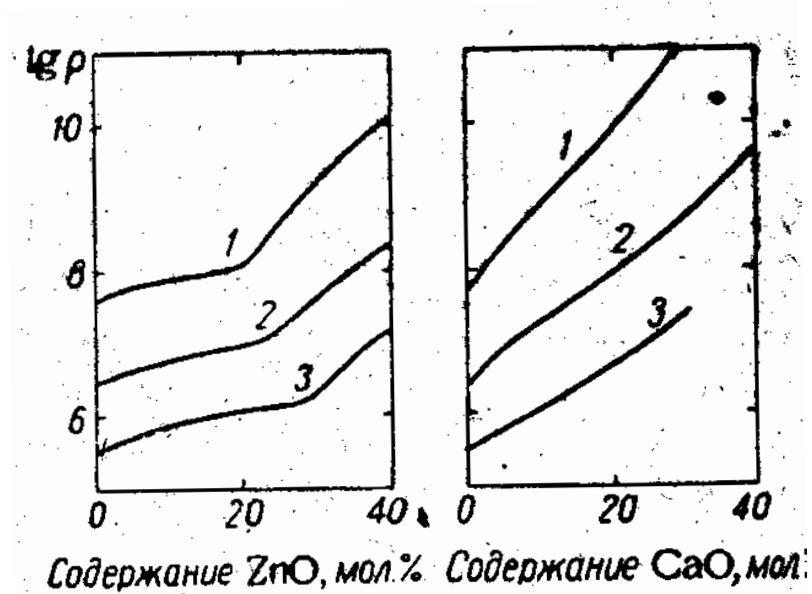


Рис. 6.6. Зависимость удельного сопротивления стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при $150\text{ }^\circ\text{C}$ от состава (см. текст). Из книги О.В. Мазурин, Электрические свойства стекла, Л. 1962

Проводимость бесщелочных стекол в системах $R'O - SiO_2$, по результатам последних исследований чисел переноса, не имеет причиной движение ионов R'^{2+} . Вероятнее всего она обусловлена миграцией примесных протонов или примесных щелочных ионов. Однако при одновременном присутствии в стекле и щелочноземельных и щелочных катионов проводимость изменяется сложным образом (рис. 6.6). С ростом концентрации щелочноземельного оксида сопротивление возрастает на несколько порядков, что необъяснимо простым уменьшением количества ионов в единице объема. Кривые 1, 2 и 3 на этом рисунке соответствуют сериям стекол с постоянным содержанием Na_2O (10, 20 и 30 мол. %). Такой же тип зависимостей наблюдается для систем с оксидами Mg и Be. При одной и той же концентрации оксида натрия большее возрастание сопротивления вызывает катион R' с большим радиусом. Это было объяснено большим влиянием на подвижность щелочного иона большего по размеру катиона R' («эффект торможения», О.В. Мазурин, Электрические свойства стекла, Л. 1962). Таков ли этот механизм, сейчас не ясно. Очевидно, однако, что этот эффект велик и его нужно учитывать на практике.

Влияние оксидов Al_2O_3 , B_2O_3 и Fe_2O_3

Пример влияния на сопротивление величины отношения Al_2O_3/Na_2O в стеклах трехкомпонентной силикатной системы показан на рис. 6.7. Точно такого же типа зависимости наблюдались в системах с Ga_2O_3 , B_2O_3 и Fe_2O_3 .

Объяснение этому следует искать в образовании структурных групп $[AlO_{4/2}]^-Na^+$. Ион Na^+ может занимать неоднозначное положение вблизи тетраэдра $AlO_{4/2}$, например, справа или слева. Такая структура приводит к большому значению диэлектрической проницаемости. А последнее имеет следствием низкую энергию активации проводимости и минимум электросопротивления. Вообще говоря, в последовательности $M^+[AlO_{4/2}]^-$; $M^+[SiO_{3/2}O]^-$; $M^+[BO_{4/2}]^-$ энергии активации растут по той же причине (Р.Л. Мюллер).

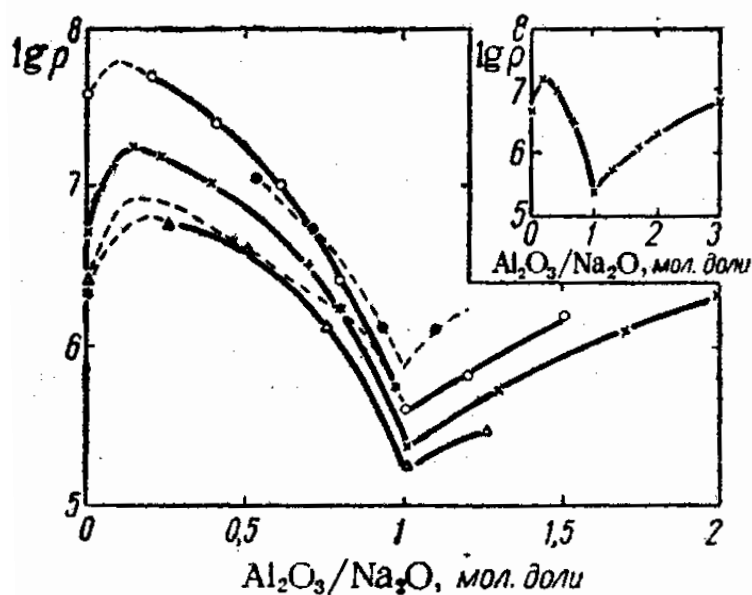


Рис. 6.7. Влияние замены SiO_2 оксидом алюминия в натриево-силикатных стеклах на их удельное сопротивление при 150°C .

Разные обозначения точек соответствуют разным авторам.

Из книги О.В. Мазурин, Электрические свойства стекла, Л. 1962

6.2.5. Проявление фазового разделения

Фазовое разделение приводит к тому, что пространственное распределение «хорошо» и «плохо» проводящих фаз меняется таким образом, что при некоторых составах становится возможным протекание тока по всему образцу по одной из фаз. Вторая при этом роли как бы не играет. Подобные представления существовали еще в начале XX века (теория «протекания» Г. Таммана). При этом даже не играет особой роли существование фазовых границ.

Простая пространственная ассоциация полярных и неполярных структурных единиц приводит к тому же результату. На рис. 6.8 показан принцип таких структурных изменений (по Р. Л. Мюллеру) в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$. Как только происходит слияние полярных областей (высокая диэлектрическая проницаемость), в системе устанавливается высокая сквозная проводимость по этой матрице с

низкой энергией активации (рис. 6.9). Тут же резко уменьшается скорость растворения стекла (рис. 6.10), потому что бораты растворяются медленнее борного ангидрида.

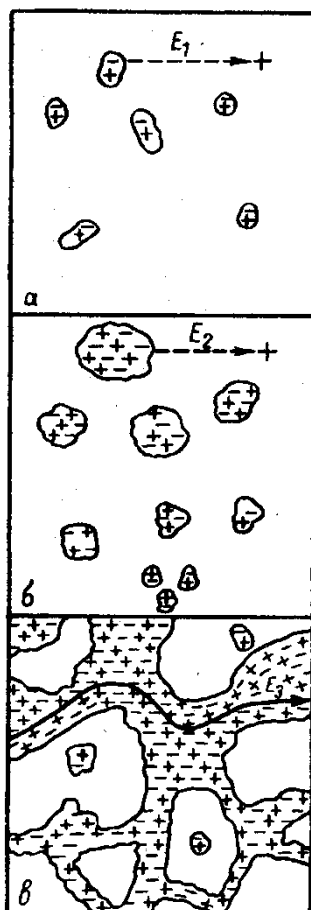


Рис. 6.8. Рост ассоциированных группировок полярных структурных элементов при увеличении содержания последних в стекле.
 (а) – весьма малое содержание структурных элементов;
 (б) – рост числа и размеров ассоциированных группировок;
 (в) – сращивание группировок с возникновением сквозной проводимости в полярной среде. Из книги: Р.Л. Мюллер, Электропроводность стеклообразных веществ. Изд. ЛГУ, Л., 1968

Такого же типа закономерности наблюдаются и в случае стекол с фазовым разделением (О.В. Мазурин).

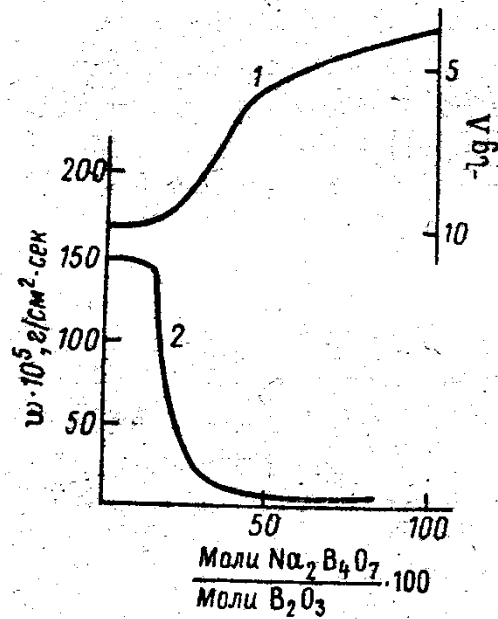
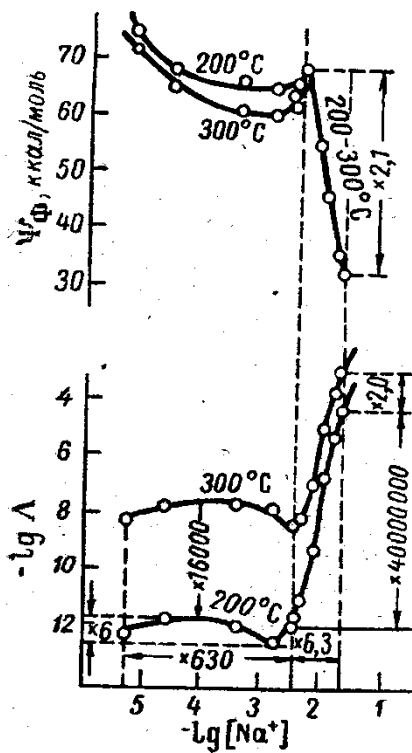


Рис. 6.9. (слева). Зависимость энергии диссоциации полярных групп и молярной электропроводности натриево-боратных стекол от логарифма концентрации ионов натрия

Рис. 6.10. (справа). Зависимость логарифма молярной электропроводности $\lg \Lambda$ (1) и скорости растворения стекол (2) от молярного процентного соотношения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и B_2O_3 .
Из книги: Р.Л. Мюллер, Электропроводность стеклообразных веществ. Изд. ЛГУ, Л., 1968

6.2.6. Полищелочной эффект

Полищелочной эффект состоит в том, что эквивалентное замещение одной щелочи на другую (или на сумму нескольких щелочей) приводит к росту энергии активации и увеличению сопротивления на несколько порядков. Эффект проявляется совершенно аналогичным образом и на коэффициенте диффузии.

Эффект отсутствует при малом суммарном содержании щелочи (менее ~ 10 мол. %), рис. 6.11. Эффект тем больше, чем больше

различие в размерах взаимозамещающих катионов, в их массе. В стеклах, содержащих примесь воды (протоны ведут себя как щелочной катион), эффект тот же.

В тройных системах эффект аналогичен и проявляется в виде максимума поверхности электросопротивления (рис. 6.12).

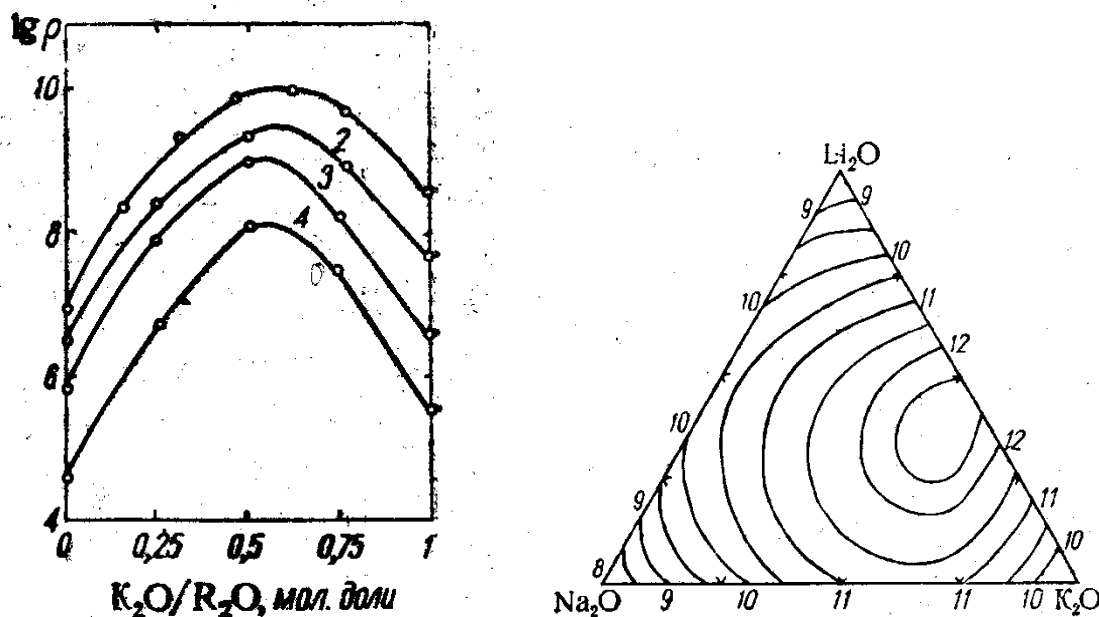


Рис. 6.11. (слева). Пример полищелочного эффекта в силикатных стеклах, замена натрия на калий (система $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, 150°C , суммарное содержание щелочных оксидов 1 – 13; 2 – 20; 3 – 330; 4 – 40 мол. %).

Рис. 6.12. (справа). Полищелочной эффект (линии равных удельных сопротивлений при 150°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 – $\lg \rho$. Из книги О.В. Мазурин, Электрические свойства стекла, Л. 1962

Исследование чисел переноса показало, что числа переноса плавно уменьшаются для данного катиона при его замещении на другой катион. Но этого и следовало ожидать, поскольку производят замену одного носителя тока на другой. Вместе с тем анализ

возможности возникновения стерических (пространственных) препятствий при замещениях показал, что стерические причины эффекта не объясняют. Мюллер полагал, что происходит ассоциация разнотипных (по типу катиона) полярных групп и образование более однородной структуры стекла в смысле разделения полярных и неполярных областей. Диссоциация в этих условиях требует значительной энтропийной составляющей (энтропия активации проводимости велика), что и является причиной повышенной экспериментальной энергии активации. Предлагались также модели электродинамической стабилизации двух сопряженных осцилляторов с разными приведенными массами. В этой модели два соседствующих катиона с разными массами колеблются в резонанс с выигрышем энергии. Диссоциация требует дополнительной работы по разрушению этой энергетически выгодной электродинамической системы. Предлагались также модели, в которых играла роль дополнительная энергии смещения диполей с разным дипольным моментом, и другие. Однако пока ни одна модель не позволяет количественно рассчитать этот эффект.

Полищелочной эффект исключительно важен во всех современных технологических процессах.

7. ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ (обобщение материала)

7.1. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ

Химическая устойчивость стекла – это свойство стекла противостоять разрушающему действию окружающей среды на его полированную поверхность. Состав стекла может гарантировать получение каких-либо свойств, полезных для информационных технологий, но из-за низкой химической устойчивости такой материал неизбежно быстро придёт в негодность.

Разрушение поверхности может происходить в процессе механической обработки, чистки и т. д., при хранении – при действии водяных конденсатов, образующихся на поверхности при конденсации влаги из-за изменений влажности и температуры. В последнем случае играют роль и те продукты, которые накапливаются на поверхности при разрушении стекла. Основные процессы взаимодействия поверхности силикатных стекол с водой, растворами щелочей и кислотами (HF, в частности) подробно рассмотрены в работах И.В. Гребенщикова и В.С. Молчанова.

В результате взаимодействия с кислотами на поверхности стекол образуется гидратированный слой толщиной от десятков до сотен ангстрем (слой Гребенщикова). Этот слой обладает другим показателем преломления, чем само стекло, и из-за этого коэффициент отражения поверхности уменьшается. При его последующей дегидратации из-за усадки возникают поры, их диаметр может варьироваться и составляет от 20 Å и более. На первых порах размер пор устанавливали по возможности проникать в них, адсорбируя на стенках, различных молекул известного размера (молекул CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и т. д., - метод «порометрии»). В настоящее время используются современные методы, например, электронные

микроскопы. Сам этот слой может в принципе использоваться для дальнейшей защиты стекла от разрушения. Метод «восковой защиты» стекла предполагает обработку стекла в расплавленном воске, при этом органические молекулы из воска проникают в поры, адсорбируются в них и закупоривают их. Таким образом, дальнейшее разрушение поверхности затрудняется.

Знание склонности стекол к разрушению очень важно для эксплуатации и хранения оптических приборов. В 50-х годах XX века с военно-морских баз поступали рекламации по поводу порчи оптических приборов при их хранении. В результате обследования оказалось, что причина в пониженной химической устойчивости стекол, использующихся в оптических прицелах, биноклях и др. С тех пор соблюдение определенных допусков на установку марок стекол в конструктивно незакрытые части оптических приборов стало обязательным. Для ранжирования свойства были разработаны методы испытаний.

7.2. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ И КЛАССИФИКАЦИЯ СТЕКОЛ ПО ГРУППАМ

7.2.1. Пятнаемость кислотами и водой

В этих испытаниях изучается изменение во времени коэффициента отражения от свежеполированной поверхности образца стекла, находящегося в растворе или в воде при 50 °С. Распределение стекол по признаку продолжительности времени нахождения в растворе до снижения коэффициента отражения на 0,4 % приведено в табл. 7.1.

Если стекло разрушается без сохранения слоя продуктов на его поверхности (например, растворяется, как это бывает в случае фосфатных стекол), то применяют интерферометрическую методику. Часть поверхности защищают лаком и высоту появляющейся из-за растворения «ступеньки» определяют с применением накладного

пробного стекла по сдвигу интерферометрических полос на «ступеньке». Сдвиг, превышающий 0,3 ширины полосы, соответствует снижению коэффициента отражения более 0.4 %.

Таблица 7.1

Группы химической устойчивости бесцветного оптического стекла к действию кислоты и дистиллированной воды

Группа устойчивости	Реагент	Длительность травления, при которой коэффициент отражения снижается на 0,4 % и более, ч
1		> 5
2	Раствор 0,1 н уксусной кислоты	5-1
3		1-0,25
4		< 0,25
5		1-0,25
6	Дистиллированная вода	< 0,25

7.2.2. Устойчивость к влажной атмосфере

Этот показатель характеризует сопротивляемость поверхности действию воздуха. По этому показателю стекла бывают самые разные - от практически устойчивых до практически неустойчивых, когда даже при низкой влажности воздуха (~ 20 %) разрушение происходит за несколько месяцев. Обычно последние – это фосфатные стекла или стекла с очень высоким содержанием щелочей. Порча выражается в появлении густой сетки микроскопических капель водного раствора продуктов разрушения, часто полутвердых продуктов. Эти новообразования повышают потери света в приборах.

Испытания сводятся к выдерживанию свежеполированных образцов стекол в течение 2, 5, и 20 часов в воздухе с влажностью 85 % при температуре 50 °С для силикатных и 60 °С – для несиликатных. Порча поверхности устанавливается наблюдением в микроскоп (x 25). Классификация стекол приведена в табл. 7.2.

Таблица 7.2

**Группы химической устойчивости бесцветного
оптического стекла к действию влажной атмосферы**

Группа устойчивости		Длительность выдержки во влажной атмосфере, при которой появляются разрушения, ч
силикатных	несиликатных	
А	с	> 20
Б	у	20-5
В	д	5-2
Г	дд	< 2

В оптических приборах рекомендуется применять стекла группы А, Б, с и у. Детали из силикатных стекол групп В, Г и несиликатных стекол групп д и дд следует применять только после нанесения защитных покрытий.

Следует заметить, что испытания стекол (и оптических приборов!) по отношению к окружающей среде проводятся также в климатических камерах, которые имитируют смену температуры, давления и влажности в природе. Приведенные классы стекол могут быть поставлены в соответствие с продолжительностью хранения (эксплуатации) в естественных условиях, выраженной в годах (например, для средней полосы А – более 10-20 лет, Б – 5-10 лет, В – 3-5 месяцев).

7.2.3. Влияние компонентов состава стекла на химическую устойчивость

Химически устойчивые оптические стекла не должны содержать более 10–13 мол. % оксидов щелочных металлов. Введение двух щелочных оксидов вместо одного желательно. Al_2O_3 и B_2O_3 (последний – не более 16 %) способствуют повышению химической устойчивости.

Однако в каждом конкретном случае могут существовать и другие пути повышения устойчивости. К сожалению, это свойство

относится к разряду наименее предсказуемых, поскольку процессы химического разрушения чрезвычайно сложны и до сих пор недостаточно изучены.

7.2.4. Защита стекла от разрушения

Обычно просветление оптических деталей одновременно является и защитой от химического разрушения. Особого внимания заслуживает защита стекол от разрушения в тропических условиях, когда на поверхности возникают разрушения биологической природы. Деятельность бактерий и грибков приводит к выделению особо неблагоприятных для поверхности стекла веществ. Существует ряд методов защиты поверхности фунгицидами – веществами, препятствующих биологическому разрушению, в их состав входят соединения ртути.

О старинном методе «восковой» защиты было сказано выше.

Если оптическая деталь «работает» внутри герметически закрытой системы (например, объектива), то требования к химической устойчивости снижаются.

Детальное обсуждение вопросов химической устойчивости стекол и защиты/просветления полированных поверхностей стекол выходит за рамки настоящего учебного пособия.

8. ИОННЫЙ ОБМЕН В СТЕКЛАХ

8.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Структура многокомпонентных оксидных стекол может быть представлена как суперпозиция прочного остова (стеклообразующей сетки), образованного ковалентными химическими связями стеклообразователей (оксидов кремния, фосфора, бора, германия и др.), и подсистемы подвижных ионов, связанных с ковалентным остовом более слабыми ионными химическими связями (так называемых элементов-модификаторов). Наиболее высокую подвижность демонстрируют ионы одновалентных элементов-модификаторов, например, щелочных металлов или серебра. Более того, при выдержке стекла, содержащего ионы типа A , в расплавах соли, содержащей ионы типа B , ионы стекла типа A могут выходить через поверхность стекла в расплав и замещаться ионами расплава типа B . Возникшие в приповерхностном слое стекла градиенты концентраций ионов A и B приводят к возникновению диффузионных потоков ионов A из глубины образца к его поверхности и ионов B от поверхности вглубь образца. В результате, под поверхностью образца образуется слой, состав которого монотонно меняется от поверхности вглубь и определяется профилями концентрации ионов A и B . Этот процесс называется *ионным обменом*. В силу того, что ионы A и B несут на себе положительный заряд, диффузия протекает по обменному механизму, который, в случае близких подвижностей обменивающихся катионов, обеспечивает электронейтральность образца в любом элементе его объема. Формально принцип электронейтральности может быть выражен химической реакцией $A_c + B_p = A_p + B_c$, где индексы «р» и «с» обозначают стекло и расплав, соответственно, или уравнением $A_c + B_c = 1$, которое выражает то обстоятельство, что в процессе ионного обмена суммарная

концентрация ионов A и B в любой части образца остается неизменной. Поэтому, когда исходное стекло и расплав соли содержат по одному (но разному) типу катионов, способных к ионному обмену, для описания процесса диффузии достаточно следить за концентрацией только одного типа катионов, например A (C – концентрация катионов A в стекле). В этом случае процесс формирования поверхностного слоя переменного состава описывают всего одним уравнением (вторым законом Фика), содержащим только один параметр (коэффициент взаимодиффузии D):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}[D(C)\nabla C]. \quad (8.1)$$

В этом уравнении обозначено, что коэффициент взаимодиффузии является функцией концентрации. Покажем из общих принципов, что модификация состава стекла при бинарном обмену действительно может быть описана только одним уравнением диффузии и что в этом случае коэффициент взаимодиффузии всегда является функцией концентрации.

Рассмотрим изотермический процесс ионного обмена с последующей взаимодиффузией катионов A и B в рамках термодинамического подхода. Условие термодинамического равновесия в гетерогенной системе требует, чтобы химические потенциалы каждого компонента во всех фазах были равны. В нашем случае термодинамическая система состоит из двух фаз: стекла – твердая фаза, и расплава соли – жидкая фаза. Если в исходном состоянии химические потенциалы каждого из компонентов в разных фазах не равны, должен возникнуть поток частиц через поверхность раздела фаз. В соответствии со вторым началом термодинамики, направление потока определено однозначно – из фазы, где химический потенциал частиц (компонента) больше, в фазу, где он меньше. Это является движущей силой процесса ионного обмена. Однако при равновесии внутри каждой фазы химический потенциал

также должен быть однороден по всему объему фазы. Если равновесная термодинамика говорит лишь о направлении потока, то в рамках линейного приближения неравновесной термодинамики необратимых процессов, мы можем охарактеризовать этот поток количественно; поток каждого компонента пропорционален сумме градиентов химических потенциалов всех компонентов, участвующих в процессе установления термодинамического равновесия. В рассматриваемом случае отличные от нуля подвижности имеют только катионы А и В. Условие электронейтральности накладывает на потоки заряженных катионов ограничение в форме $\mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B = 0$, где \mathbf{j}_A и \mathbf{j}_B – потоки катионов типа А и В соответственно. Выписав выражения для потоков катионов А и В и просуммировав их, получаем следующее термодинамическое тождество

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_A &= L_{AA}\nabla\mu_A + L_{AB}\nabla\mu_B \\ &+ \\ \mathbf{j}_B &= L_{BA}\nabla\mu_A + L_{BB}\nabla\mu_B \\ \hline 0 &\equiv (L_{AA} + L_{BA})\nabla\mu_A + (L_{AB} + L_{BB})\nabla\mu_B, \end{aligned}$$

которое должно быть справедливо при любом соотношении градиентов химических потенциалов, что возможно только в случае, если $L_{AA} + L_{BA} = 0$ и $L_{AB} + L_{BB} = 0$. Величины L_{ij} – постоянные (коэффициенты пропорциональности), которые называются кинетическими коэффициентами или коэффициентами Онзагера. Как видно, после сложения число независимых кинетических коэффициентов уменьшилось в два раза. Воспользовавшись известным соотношением Онзагера для перекрестных коэффициентов, а именно, $L_{AB} = L_{BA}$, получаем, что должно быть справедливо равенство $L_{AB} = -L_{AA}$, и поведение всей системы в целом может быть описано одним-единственным кинетическим коэффициентом. При выборе L_{AA} в качестве этого коэффициента, уравнение для потока катиона А (или В с противоположным знаком) приобретает вид

$$\mathbf{j}_A = -L_{AA}(\nabla\mu_A - \nabla\mu_B) = -L_{AA} \frac{\partial(\mu_A - \mu_B)}{\partial C_A} \nabla C_A = -D \nabla C_A,$$

где $D = L_{AA} \frac{\partial(\mu_A - \mu_B)}{\partial C_A}$ – коэффициент взаимодиффузии.

Воспользовавшись термодинамическим соотношением Гиббса-Дюгема $C_A d\mu_A + C_B d\mu_B = 0$, связь между коэффициентом взаимодиффузии и кинетическим коэффициентом может быть записана более компактно:

$$D = L_{AA} \frac{1}{C_B} \frac{\partial\mu_A}{\partial C_A}.$$

Одним из важных выводов из полученного соотношения является тот факт, что коэффициент взаимодиффузии *a priori* является функцией концентрации.

В рамках молекулярно-кинетического подхода можно также показать, что бинарный обмен может быть описан единственным коэффициентом диффузии, но при этом мы находим связь между коэффициентом взаимодиффузии и концентрацией, выраженную через коэффициенты самодиффузии обменивающихся катионов, которые обозначим как \tilde{D}_A и \tilde{D}_B , соответственно. По определению, коэффициент самодиффузии устанавливает линейную связь между потоком частиц и градиентом их собственной концентрации и может быть определен методом изотопной метки, например (для катионов натрия), в опытах по изучению диффузии изотопов натрия Na^{22} в стекле, содержащем изотопы натрия Na^{23} . Как уже упоминалось, принцип электронейтральности не нарушается, когда диффузионные потокидвигающихся навстречу друг другу одинаково заряженных катионов равны между собой: $\mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B = 0$. Для катионов с разной подвижностью это возможно благодаря слабому локальному полю, возникающему как раз из-за разности в их подвижностях; катионы с большей подвижностью диффундируют быстрее, что приводит к

появлению локальной слабой поляризации, как следствие этого, локального электрического поля E . Это поле ускоряет катионы низкой подвижности и замедляет движение катионов с более высокой подвижностью, двигающихся навстречу катионам с низкой подвижностью, настолько, чтобы суммарный электрический ток через образец был равен нулю, то есть, $\mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B = 0$. Чтобы учесть присутствие поля, в выражения для потоков катионов следует добавить так называемый дрейфовый член $C\xi F$, где C – концентрация (число катионов в единице объема), произведение ξF – средняя скорость движения катиона под действием силы F , ξ – подвижность катиона, которая по определению является коэффициентом пропорциональности между силой, действующей на частицу, и средней скоростью ее стационарного движения в вязкой среде. В нашем случае $F = qE$, где q – заряд катиона. Предполагая, что конвекционный поток мал, и учитывая вышесказанное, запишем выражения для потоков катионов A и B и просуммируем их.

$$\mathbf{j}_A = -\tilde{D}_A \nabla C_A + C_A u_A qE$$

+

$$\mathbf{j}_B = -\tilde{D}_B \nabla C_B + C_B u_B qE$$

$$0 = -\tilde{D}_A \nabla C_A - \tilde{D}_B \nabla C_B + qE(C_A \xi_A + C_B \xi_B)$$

Коэффициенты самодиффузии катионов связаны с их подвижностями известным нам соотношением Эйнштейна $\xi_i = \tilde{D}_i / k_B T$. Учитывая, что $C_A + C_B = 1$ и, следовательно, $\nabla C_B = -\nabla C_A$, находим выражение для поля E

$$E = \frac{k_B T (\tilde{D}_A - \tilde{D}_B)}{q(\tilde{D}_A C_A + \tilde{D}_B C_B)} \nabla C_A.$$

Подставив выражение для поля в одно из уравнений для потока катионов, получаем $\mathbf{j}_A = -D \nabla C_A$, где D – коэффициент взаимодиффузии, определяемый выражением

$$D = \frac{\tilde{D}_B \tilde{D}_A}{(\tilde{D}_A C_A + \tilde{D}_B C_B)}. \quad (8.2)$$

Такое же выражение может быть выведено в рамках термодинамического подхода, который, вообще говоря, более строг. Для этого при определении химических потенциалов необходимо учесть, что они определены не через концентрации, а через химические активности, и в присутствии слабых электрических полей содержат слагаемые $z\mathcal{F}\varphi$, где z – заряд катиона, \mathcal{F} – число Фарадея, φ – электрический потенциал. Опуская подробный вывод, который содержит громоздкие выражения, приведем окончательный результат:

$$D = \frac{\tilde{D}_B \tilde{D}_A}{(\tilde{D}_A C_A + \tilde{D}_B C_B)} \zeta, \quad (8.3)$$

где $\zeta = 1 + \frac{d(\ln \gamma_B)}{d(\ln C_B)}$ – фактор неидеальности, благодаря которому концентрационные зависимости коэффициента взаимодиффузии в разных стеклах сильно отличаются друг от друга и от идеальной зависимости (8.2). Здесь буквой γ обозначен коэффициент активности.

Таким образом, модификация состава стекла при бинарном обмене действительно может быть описана только одним уравнением диффузии, и в этом случае коэффициент взаимодиффузии всегда является функцией концентрации.

8.2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИОННОГО ОБМЕНА В СТЕКЛАХ

8.2.1. Постановка задачи ионного обмена

Типичная феноменологическая модель, которой пользуются для описания ионообменной диффузии в стеклах, обычно включает в себя

нелинейное уравнение диффузии с граничными условиями первого рода:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}[D(C)\nabla C], \quad (8.4)$$

$$C_s = C_\infty, \quad (8.5)$$

$$C_{t=0} = C(\mathbf{r}), \quad (8.6)$$

где (8.4) – нелинейное уравнение диффузии (под словом нелинейность подразумевается присутствие в этом уравнении коэффициента взаимодиффузии, зависящего от концентрации), (8.5) – граничные условия (первого рода), устанавливающие концентрацию диффузанта C_s на поверхности стекла в течение всего процесса равной его равновесной концентрации C_∞ в данном солевом расплаве, (8.6) – начальные условия – распределение концентрации диффузанта в начальный момент времени после помещения образца в данный солевой расплав. Под термином «диффузانت» далее будем понимать один из участвующих в ионном обмене катионов, так как концентрация другого катиона может быть найдена из уравнения $A_c + B_c = 1$.

Задача, которую требуется решить, состоит в расчете профилей концентрации диффузанта в стекле заданного состава при заданных условиях проведения процесса ионного обмена, которые включают в себя температуру проведения ионного обмена, концентрации обменивающихся катионов в ионообменных расплавах, время проведения процесс, др. На практике использование модели (8.4)-(8.6) часто не дает правильного ответа на интересующий нас вопрос. Можно назвать целый ряд источников ошибок, которые приводили к несоответствию расчетов и экспериментов, но главных причин только две: некорректное использование уравнения диффузии и граничных условий первого рода (то есть постоянство концентрации диффузанта на поверхности).

Подробное обсуждение первой причины выходит за рамки данного учебного пособия. Здесь мы рассмотрим лишь ее происхождение.

Вообще говоря, изменение концентрации в выбранном микрообъеме образца складывается из двух потоков. Один связан с тем, что в среде могут происходить относительные перемещения ее частей относительно друг друга за счет вязкого течения (конвекционный перенос), другой связан с процессом диффузии, которой управляется градиентам химических потенциалов компонентов (диффузионный перенос). Чтобы вывести уравнение диффузии, необходимо допустить, что конвекционный перенос в среде отсутствует, то есть среда внутренне неподвижна. Если единственной причиной изменения плотности является концентрация, то $\partial\rho/\partial t = (\partial\rho/\partial C)(\partial C/\partial t)$ (ρ – плотность). Производная $\partial\rho/\partial C$ в общем случае не равна нулю (плотность зависит от состава стекла). Если происходит диффузия, то производная $\partial C/\partial t$ и, следовательно, $\partial\rho/\partial t \neq 0$. Но тогда из уравнения непрерывности $\partial\rho/\partial t + \text{div}(\rho\mathbf{V}) = 0$ следует, что вектор скорости движения среды $\mathbf{V} \neq 0$, в то время как мы полагали, что конвекционный перенос отсутствует. Вывод: предположение о том, что при диффузии могут реализоваться условия, при которых конвекционный перенос отсутствует, неверно, а уравнение диффузии следует рассматривать как приближенное уравнение. Таким образом, уравнение диффузии исходно содержит в себе противоречие, и, тем не менее, оно часто правильно описывает диффузионный перенос массы. Чтобы моделирование ионообменного процесса давало правильные результаты, необходимо иметь критерии выбора стекол и условий проведения самого процесса, в которых уравнение диффузии адекватно моделирует массоперенос. Опуская промежуточные рассуждения, приведем окончательные выводы о том, каковы должны быть условия проведения ионного обмена, чтобы формально можно было использовать уравнение диффузии:

- линейная связь между концентрацией диффузанта и плотностью

стекла;

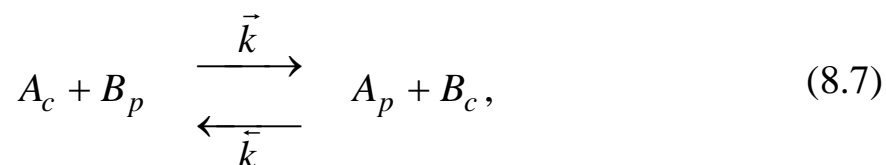
- малость относительного изменения плотности стекла при ионном обмене;
- отношение $\Phi = Gl^2/D\eta \gg 10^5$.

Учитывая, что $\tau_R = \eta/G$ – время механической релаксации, а $\tau_D = l^2/D$ характерное время диффузии (l – характерная длина диффузионного профиля или размер образца), отношение $\Phi = Gl^2/D\eta$ можно представить как τ_D/τ_R . Если эти условия выполняются, то уравнение диффузии может быть формально представлено в виде уравнения Фика $\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D^* \nabla C)$, где $D^* = D(C) - C\gamma(C)$, а $\gamma(C)$ – некоторая функция концентрации. В этом выражении коэффициент D^* является некой эффективной величиной, учитывающей конвективный и диффузионный перенос одновременно и, что очень важно, его концентрационная зависимость может быть найдена из экспериментальных профилей концентрации методом Больцмана, о котором речь пойдет ниже. Формально коэффициент D^* в уравнении Фика для бинарной диффузии занимает место коэффициента взаимодиффузии, поэтому далее мы будем его называть просто коэффициентом диффузии.

Как было упомянуто выше, вторая причина неадекватности описания ионного обмена состоит в некорректном использовании граничных условий первого рода. Уравнение (8.5) ставит граничные условия первого рода, или, как еще говорят, диффузия происходит из постоянного источника. Это значит, что концентрация диффузанта на поверхности стекла считается постоянной в течение всего процесса и приблизительно равной ее равновесной концентрации в данной системе «стекло-расплав». Однако очевидно, что установление равновесия не происходит мгновенно, а определяется кинетическими характеристиками реакции ионного обмена $A_c + B_p = A_p + B_c$, происходящей через поверхность стекла. Рассмотрим этот процесс подробно в следующем разделе.

8.2.2. Кинетика ионного обмена на поверхности

Запишем реакцию для одновалентных обменивающихся на поверхности катионов A и B , введя обозначенная для констант скоростей прямой \vec{k} и обратной \bar{k} реакции ионного обмена:



индексы «с» и «р» обозначают стекло и расплав, соответственно. Действительно, приняв константу скорости прямого процесса ионного обмена ($A_c + B_p$ – один катион B из расплава входит в стекло за счет выхода одного катиона A из стекла в расплав) много большей константы скорости обратного процесса ($A_p + B_c$) и, полагая, что объем образца много меньше объема расплава (так что концентрации катионов в расплаве можно считать неизменными), разумно допустить, что при медленной диффузии процесс установления концентрационного равновесия на поверхности, то есть установление равенства скоростей прямого и обратного процессов, происходит быстро. Кроме того, очевидно, что чем больше время проведения процесса и, следовательно, глубже диффундирует входящий катион, тем глаже (меньше градиенты $\partial C/\partial x$ при $x = 0$) концентрационные профили обменивающихся катионов вблизи поверхности и, следовательно, тем меньше диффузионный поток входящих катионов B вглубь стекла и выходящих катионов A к поверхности. Начиная с некоторого момента, взаимодиффузия обменивающихся катионов у поверхности стекла не может существенно нарушить ионообменное равновесие на поверхности. С этого момента можно считать, что граничные условия первого рода имеют место. Исходя из вышесказанного, на качественном уровне можно сформулировать условия выполнения граничных условий первого рода. Их три: 1) высокая скорость поверхностной реакции ионного обмена,

- 2) маленький коэффициент диффузии (низкая скорость диффузии),
- 3) большая глубина заданных диффузионных профилей.

Чтобы провести количественный анализ допустимости граничных условий первого рода, необходимо рассмотреть задачу о граничных условиях в полном объеме.

Как и раньше, будем считать, что для того, чтобы образец сохранял электронейтральность, суммарная концентрация обменивающихся катионов в стекле, включая поверхностную концентрацию, которую будем писать в квадратных скобках, остается неизменной в любой момент времени, то есть, $[A_c] + [B_c] = 1$. Это позволяет следить за концентрацией только одного катиона (пусть это будет катион A). Согласно формальной кинетике для реакции (8.7), поток катионов A через поверхность раздела (то есть суммарное количество катионов A , пересекающих единичную поверхности раздела «стекло-расплав» в единицу времени) характеризует скорость изменения поверхностной концентрации катионов A в стекле и определяется разностью скоростей прямой и обратной реакции; он может быть представлен в следующем виде

$$\frac{d[A_c]}{sdt} = \bar{k}[A_p][B_c] - \bar{k}[B_p][A_c], \quad (8.8)$$

где s – площадь поверхности образца. Это выражение определяет поток катионов A , приходящий со стороны расплава. Чтобы на поверхности не происходило накопление избыточного количества катионов A , необходимо, чтобы поток, проходящий через поверхность со стороны расплава, был равен диффузионному потоку, уходящему вглубь стекла от поверхности образца. Этот поток определяется градиентом концентрации у поверхности образца и величиной коэффициента диффузии, то есть

$$\frac{d[A_c]}{Sdt} = D\nabla[A_c],$$

или, учитывая $[A_c] + [B_c] = 1$, можно записать

$$D\nabla[A_c] = (\bar{k}[A_p] + \bar{k}[B_p]) \left(\frac{\bar{k}[A_p]}{\bar{k}[A_p] + \bar{k}[B_p]} - [A_c] \right). \quad (8.9)$$

Заметим, что при $t \rightarrow \infty$ (полном ионном обмене до равновесного состояния системы, когда в стекле достигается состояние с однородным распределением концентраций обменивающихся катионов) скорость изменения концентрации в любом месте образца равна нулю

$$\left(\frac{d[A_c]}{Sdt} \right)_{t \rightarrow \infty} = 0,$$

откуда следует, что

$$\bar{k}[A_p][B_c]_{t \rightarrow \infty} = \bar{k}[B_p][A_c]_{t \rightarrow \infty}$$

и

$$\frac{\bar{k}[A_p]}{\bar{k}[A_p] + \bar{k}[B_p]} = [A_c]_{t \rightarrow \infty}, \quad (8.10)$$

где $[A_c]_{t \rightarrow \infty}$ – равновесная концентрация катионов A в стекле. Обозначив концентрацию катионов A буквой C и подставив (8.10) в (8.9), получим

$$D\nabla C|_S = \alpha(C_{t \rightarrow \infty} - C)|_S, \quad (8.11)$$

где $\alpha = \bar{k}[A_p] + \bar{k}[B_p]$ – кинетический коэффициент, а индекс S обозначает поверхностные величины. В теории дифференциальных уравнений граничные условия такого типа называются граничными условиями третьего рода или условием «сшивания» потоков на поверхности. В отличие от формального подхода, при котором кинетический коэффициент α является просто параметром, в полученном выражении (8.11) он определен через конкретные величины, имеющие ясный физический смысл.

С учетом полученной кинетики поверхностной реакции ионного обмена перепишем задачу (8.4)-(8.6) с новыми граничными

условиями (для простоты используем одномерную постановку – диффузию в плоскую пластину толщиной L):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right], \quad (8.12)$$

$$\left(D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = -\alpha(C_{t \rightarrow \infty} - C)_{x=0}, \quad (8.13)$$

$$\left(D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} = \alpha(C_{t \rightarrow \infty} - C)_{x=L}. \quad (8.14)$$

Для анализа применимости граничных условий первого рода приведем задачу к безразмерному виду для случая изотермической диффузии. Введем следующие безразмерные переменные и функции: $c = C/C_{t \rightarrow \infty}$, $y = x/L$, $\tau = t/t_0$, где $t_0 = L^2/D_T$. В безразмерном виде рассматриваемые задачи запишутся следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad (8.15)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} = \text{Bi}_L (1 - c)_{y=0}, \quad (8.16)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=1} = -\text{Bi}_L (1 - c)_{y=1}. \quad (8.17)$$

где $\text{Bi}_L = \alpha L/D$. Переход в рассматриваемых задачах к безразмерной форме существенно облегчает анализ моделируемых процессов.

В граничных условиях (8.16)-(8.17), записанных в безразмерном виде, появляется безразмерный параметр, который мы обозначили как Bi (от фамилии французского ученого *Biot* - Био). На самом деле безразмерный комплекс (критерий подобия) с таким именем был введен для задач теплопроводности, для которых параметр α

характеризует скорость теплообмена на поверхности, а вместо D используется коэффициент теплопроводности. В задачах массопереноса этот комплекс не рассматривается и не имеет собственного имени. Величина этого критерия позволяет судить *a priori* о лимитирующей стадии процесса заполнения образца и, соответственно, о возможности упрощения модели.

Проинтегрировав уравнение (8.15) по координате в пределах от 0 до 1 с учетом граничных условий (8.16) и (8.17), получим

$$\frac{d\langle c \rangle}{d\tau} = 2\text{Bi}_L(1 - c_S), \quad (8.18)$$

где c_S – значение концентрации на поверхности пластины ($c_S = c_{y=0} = c_{y=1}$). Здесь $\langle c \rangle$ – средняя концентрация, определяемая соотношением

$$\langle c \rangle = \int_0^1 c(y, \tau) dy. \quad (8.19)$$

При наличии пространственной неоднородности ($\partial c / \partial y \neq 0$) уравнение (8.18) не может быть проинтегрировано, пока неизвестна зависимость $\langle c \rangle$, то есть $c(y, \tau)$. Определение вида этой зависимости эквивалентно решению задачи (8.15)-(8.17). Исходя из самых общих соображений, при малых значениях критерия Bi_L имеет место равномерное заполнение пластины, при котором $\partial c / \partial y = 0$ для всех моментов времени, исключая очень малый начальный интервал. Действительно, малые значения критерия Био ($\alpha L / D_T$) означают, что $\alpha \ll D_T$, и разумно ожидать, что найдется такая толщина пластинки, при которой диффузия будет выравнивать концентрацию диффузанта во всем объеме образца быстрее, чем успевает заметно вырасти его поверхностная концентрация. Иными словами, термодинамическое равновесие внутри образца устанавливается быстрее, чем изменяется концентрация диффузанта на его поверхности. В этом случае имеем

$\langle c \rangle = c_s = c(\tau)$. Уравнение (8.18) переходит в обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\frac{dc}{d\tau} = 2\text{Bi}_L(1 - c),$$

интеграл которого при учете граничных условий легко записывается

$$c(\tau) = 1 - \exp(-2\text{Bi}_L \tau). \quad (8.20)$$

При больших значениях критерия Био формирование профиля концентрации перестает зависеть от кинетики на поверхности и целиком определяется процессами внутри образца стекла. Большие значения Био достигаются при условии $\alpha \gg D_T$, что подразумевает «мгновенное» установление поверхностной концентрации диффузанта равной равновесному значению. В безразмерном представлении градиенты концентрации в граничных условиях (8.16)-(8.17) – это величины порядка единицы. Учитывая, что в стеклах типичный масштаб изменения функции $f(c)$ не превышает одного порядка (так что левая часть в уравнениях для этих граничных условий не больше 10), выражения в круглых скобках в правых частях уравнений для граничных условий должны быть близки к нулю. В этом случае граничные условия третьего рода (8.16)-(8.17) переходят в граничные условия первого рода: $c_{y=0} = 1$, $c_{y=1} = 1$.

Для промежуточных значений критерия Био имеет место так называемая смешанная кинетика, при которой на формирование профиля концентрации оказывают влияние и поверхностная кинетика, и внутридиффузионные процессы. В этом случае модель не может быть упрощена, и необходимо ставить и решать задачу в полном объеме.

Принципиальную важность постановки задачи ионообменной диффузии с граничными условиями третьего рода демонстрируют результаты компьютерного эксперимента, представленные на рис. 8.1. Как видно из рис. 8.1, величина критерия Био существенным образом

влияет не только на скорость заполнения образца диффузантом, но и на форму диффузионного профиля.

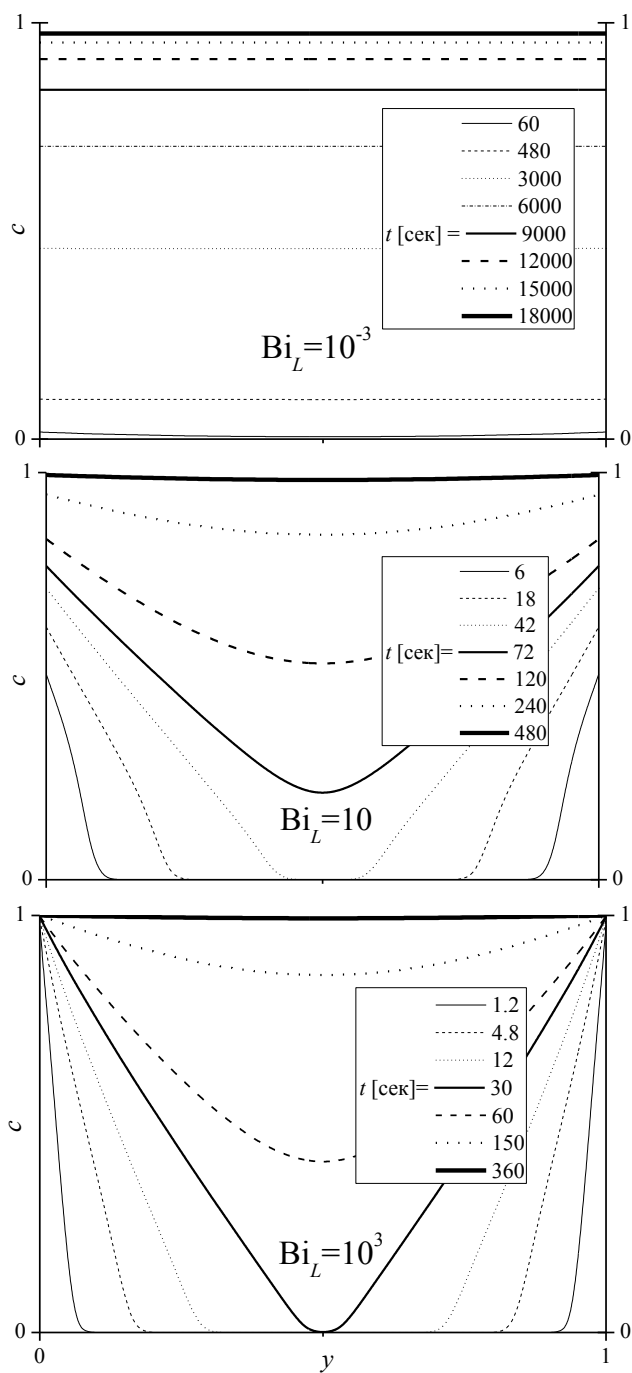


Рис. 8.1. Изменение профилей концентрации со временем при разных значениях критерия Bi_L

Из задачи (8.12)-(8.14) видно, что для проведения расчетов необходимо знать равновесную концентрацию диффузанта $C_{t \rightarrow \infty}$, которая определяется константой равновесия ионного обмена.

8.2.3. Константа ионного обмена

Величина $C_{t \rightarrow \infty}$, стоящая в правой части уравнения для граничных условий третьего рода (8.13)-(8.14), – это равновесная концентрация диффузанта для данной ионообменной системы «стекло-расплав соли». Другими словами, это концентрация диффузанта, которая устанавливается одинаковой во всем образце при достижении системой полного термодинамического равновесия. Термодинамическое равновесие, в свою очередь, наступает, когда поверхностная концентрация диффузанта перестает расти, что является следствием динамического равновесия – равенства скоростей прямой и обратной реакции ионного обмена (8.7). При динамическом равновесии левая часть выражения (8.8) равна нулю, что позволяет его переписать в следующем виде:

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[B_p][A_c]_{t \rightarrow \infty}}{[A_p][B_c]_{t \rightarrow \infty}} = \mathbf{K}, \quad (8.21)$$

где \mathbf{K} – константа равновесия реакции ионного обмена (8.7). Использование термодинамического подхода позволяет найти вид зависимости \mathbf{K} от температуры. При термодинамическом равновесии в гетерогенной системе химические потенциалы (μ), участвующие в установлении равновесия компонентов во всех фазах системы, должны быть равны. Для ионного обмена этими компонентами являются обменивающиеся катионы. Если в обмене участвует два катиона, условием равновесия является равенство их химических потенциалов в стекле и в расплаве, то есть $\mu_{Ac} = \mu_{Ap}$ и $\mu_{Bc} = \mu_{Bp}$, где первый индекс обозначает катион (A или B), а второй – фазу, в которой находится катион («с» – стекло, «р» – расплав). Используя известную связь химического потенциала с концентрацией C :

$\mu = \mu^0 + k_B T \ln C\gamma$, выпишем уравнения равновесия для катионов A и B и вычтем второе из первого:

$$\mu_{Ac}^0 + k_B T \ln[A_c]\gamma_{Ac} = \mu_{Ap}^0 + k_B T \ln[A_p]\gamma_{Ap} \quad (\text{для катиона } A)$$

–

$$\mu_{Bc}^0 + k_B T \ln[B_c]\gamma_{Bc} = \mu_{Bp}^0 + k_B T \ln[B_p]\gamma_{Bp} \quad (\text{для катиона } B)$$

$$\mu_{Ac}^0 - \mu_{Bc}^0 + k_B T \ln([A_c]\gamma_{Ac}/[B_c]\gamma_{Bc}) = \mu_{Ap}^0 - \mu_{Bp}^0 + k_B T \ln([A_p]\gamma_{Ap}/[B_p]\gamma_{Bp})$$

После перегруппировки членов, получаем:

$$\mathbf{K} = \frac{[A_c][B_p]\gamma_{Ac}\gamma_{Bp}}{[B_c][A_p]\gamma_{Bc}\gamma_{Ap}} = \exp \frac{\Delta\mu_A^0 - \Delta\mu_B^0}{k_B T},$$

где γ – коэффициенты активности, μ^0 – стандартные значения химических потенциалов (определяются при $C\gamma = 1$, где $C\gamma$ – термодинамическая активность), величины $\Delta\mu^0$ для каждого катиона определены как $\Delta\mu^0 = \mu_p^0 - \mu_c^0$, а все концентрации (обозначенные квадратными скобками) соответствуют своим значениям, когда система находится в термодинамическом равновесии

Учитывая, что $[A_c] + [B_c] = 1$, и то обстоятельство, что при малом объеме образца по отношению к объему расплава изменением концентрации диффузанта в расплаве в процессе ионного обмена можно пренебречь, можно выразить искомую величину равновесной концентрации диффузанта через константу равновесия и его концентрацию в расплаве. Перейдя к введенным выше обозначениям, согласно которым $C \equiv [A_c]$ и $C_p \equiv [A_p]$, выражение (8.21) можно переписать следующим образом:

$$C_{t \rightarrow \infty} = \frac{\mathbf{K}C_p}{1 - C_p + \mathbf{K}C_p}. \quad (8.22)$$

Таким образом, задача сводится к определению константы ионного обмена \mathbf{K} . При численном моделировании ионообменной диффузии знание константы ионного обмена позволяет задавать не

величину $C_{t \rightarrow \infty}$, а параметр C_p , который легко реализуется на практике составом ионообменного расплава, а так же открывает возможность произвольно выбирать и варьировать состав расплавов, особенно при моделировании многостадийных процессов в разных по составу солевых расплавах.

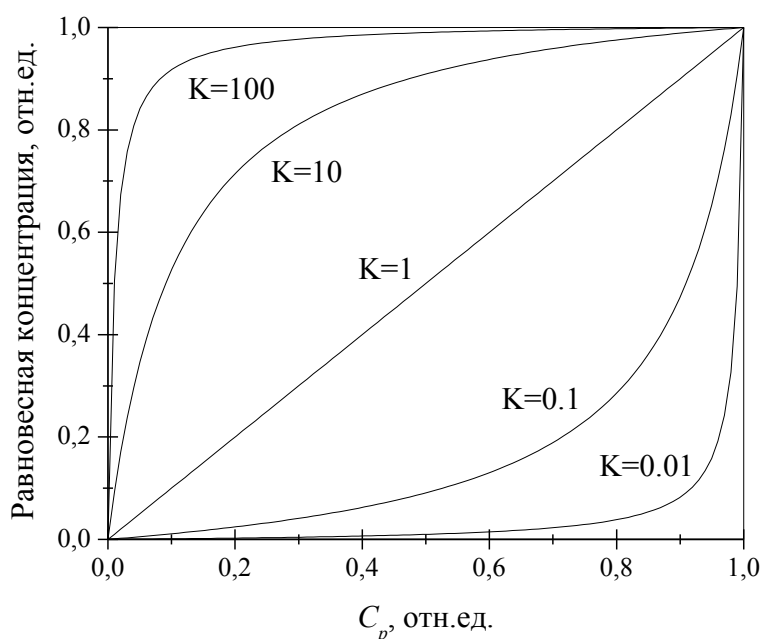


Рис. 8.2. Зависимости равновесной концентрации диффузанта $C_{t \rightarrow \infty}$ от его концентрации в солевом расплаве C_p для различных значений константы ионного обмена K

На рис. 8.2 представлена зависимость $C_{t \rightarrow \infty}$ от C_p для разных значений K . Из этого рисунка следует, что при больших K , во-первых, небольшие концентрации диффузанта в расплаве обеспечивают высокую граничную концентрацию в стекле и, во-вторых, начиная с некоторого среднего значения, граничная концентрация диффузанта в стекле практически не зависит от его концентрации в солевом расплаве.

Величина константы ионного обмена K , может быть найдена, если известны равновесные концентрации диффузанта при соответствующих его концентрациях в ионообменном расплаве. Перегруппировав выражение (8.22), получим, что K является

коэффициентом пропорциональности линейной зависимости относительной равновесной концентрации диффузанта в стекле $C_{t \rightarrow \infty}$ от его относительной концентрации в расплаве C_p :

$$\frac{1 - C_p}{C_p} = \mathbf{K} \frac{1 - C_{t \rightarrow \infty}}{C_{t \rightarrow \infty}}. \quad (8.23)$$

Можно рекомендовать два способа определения $C_{t \rightarrow \infty}$ при соответствующих C_p . Один из них состоит в использовании значений граничных концентраций диффузионных профилей, полученных при условии больших V_i в ионообменных расплавах, отличающихся концентрацией диффузанта C_p . Другой способ не требует трудоемких измерений диффузионных профилей. Ионный обмен проводится в мелкодисперсный порошок в течение времен, превышающих необходимые для достижения термодинамического равновесия. Оценка этих времен не составляет трудности, если известна величины D и средний размер зерен порошка. Для надежности оценочное время можно увеличить в 4 раза (так как глубины диффузионных слоев пропорциональны $t^{1/2}$). Величина $C_{t \rightarrow \infty}$ определяется химическим анализом порошков после ионного обмена. Если известна связь концентрации с показателем преломления стекла, $C_{t \rightarrow \infty}$ может быть определена по показателю преломления частиц порошка, который легко измерить с помощью нефелометрии. На рис. 8.3 представлены экспериментальные зависимости $C_{t \rightarrow \infty}$ от C_p в координатах $(1 - c_p)/c_p$ от $(1 - c_{t \rightarrow \infty})/c_{t \rightarrow \infty}$ для стекол, которые используются для изготовления градиентных оптических структур (стекло НГС и ЛА99); в соответствии с (8.23) тангенс угла наклона этих зависимостей равен константе ионного обмена.

Следует отметить, что, строго говоря, в выражении (8.21) следовало бы использовать термодинамические активности вместо концентраций, что дополнило бы левую часть этого выражения множителем $\gamma'_B \gamma'_A / \gamma'_B \gamma'_A$, который учитывает неидеальность ионообменной системы (γ' и γ – коэффициенты активности катионов

в расплаве и стекле, соответственно). Этот множитель для определенной ионообменной системы можно считать величиной постоянной; константа ионного обмена, определенная описанным выше способом, включает его в себя.

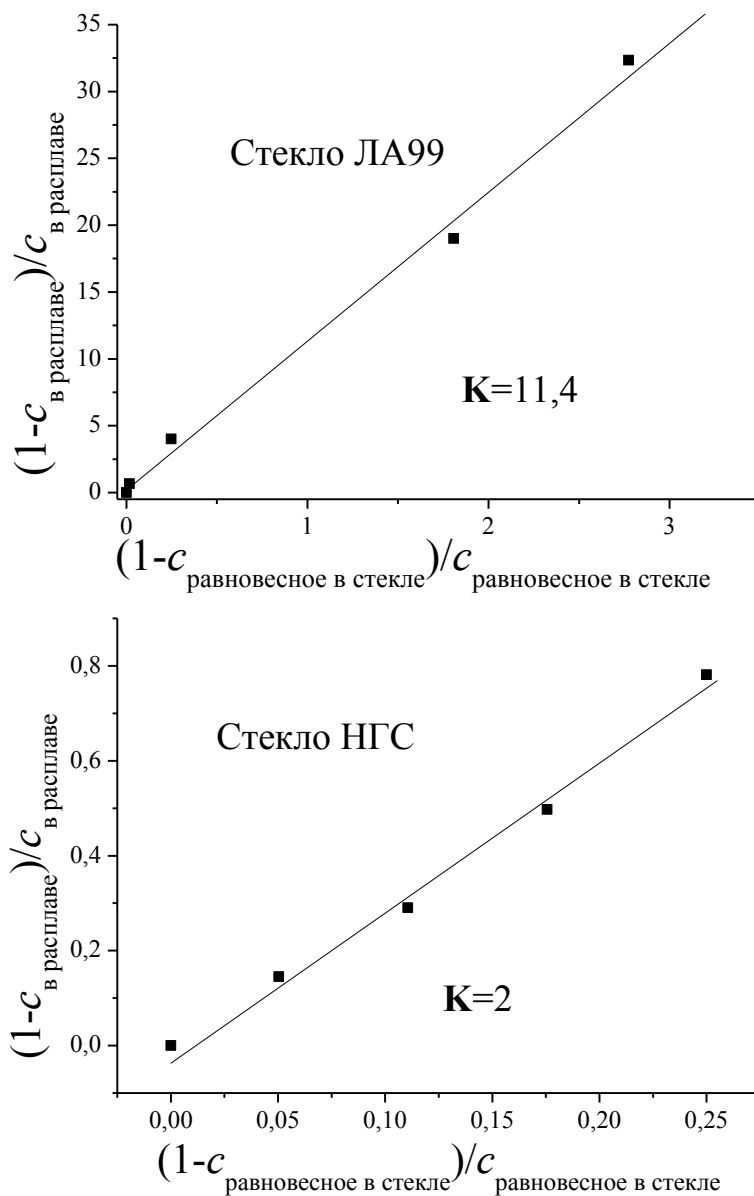


Рис. 8.3. Зависимости (8.23) для стекол НГС и ЛА99

При численном моделировании ионного обмена граничные условия удобней представить в виде функции от C_p , которая задается

непосредственно на практике. Для этого надо знать константы скорости \vec{k} и \bar{k} , которые легко определить, если известна концентрационная зависимость α . Действительно, согласно (8.11), величина α была введена как $\alpha = \vec{k}[A_p] + \bar{k}[B_p]$ или, в других обозначениях $\alpha = (\vec{k} - \bar{k})C_p + \bar{k}$, где учтено, что $[B_p] = 1 - [A_p]$ и $C_p \equiv [A_p]$. Построив зависимость $\alpha(C_p)$, по тангенсу угла наклона (равному $\vec{k} - \bar{k}$) и значению α в точке пересечения этой линейной зависимости с осью α (равному \bar{k}) легко найти константы скорости \vec{k} и \bar{k} , которые связаны с константой равновесия соотношением $\mathbf{K} = \vec{k} / \bar{k}$.

Теперь выпишем уравнение граничных условий третьего рода в развернутом виде:

$$(\nabla C)_S \vec{n} = \frac{[\vec{k}(T) - \bar{k}(T)]C_p + \bar{k}(T)}{D(T)} \left(\frac{[\vec{k}(T)/\bar{k}(T)]C_p}{1 - C_p + [\vec{k}(T)/\bar{k}(T)]C_p} - C \right)_S,$$

здесь параметрами, определенными из эксперимента, являются функции $D(T)$, $\vec{k}(T)$ и $\bar{k}(T)$, а задаваемыми переменными – C_p и T .

Наконец, не следует забывать, что не только процесс диффузии, но и прямая и обратная реакции ионного обмена, являются активационными процессами, константы скорости которых зависят от температуры как $\nu_0 \exp(-W_{>(<)}/k_B T)$, где ν_0 – частотный фактор, $W_{>(<)}$ – энергии активации (для прямой (>) и обратной (<) реакции они разные). Чтобы определить ν_0 и $W_{>(<)}$, необходимо измерить зависимости $\alpha(C_p)$, по крайней мере, для двух температур.

Задача ионного обмена может быть распространена на случай нелинейного уравнения диффузии, то есть для случая, когда коэффициент диффузии зависит от концентрации диффузанта. Выше было показано, что для бинарного обмена коэффициент диффузии всегда должен зависеть от концентрации. В связи с этим вопрос экспериментального определения зависимости $D(C)$ представляется весьма важным.

8.2.4. Зависимости коэффициента диффузии от концентрации (метод Больцмана)

Метод Больцмана, который в приложении к стеклам часто называют методом Больцмана-Матано, позволяет определить зависимость коэффициента диффузии от концентрации по экспериментальному профилю концентрации $C(x)$, сформированному в плоском полубесконечном образце в изотермических условиях за время t , воспользовавшись простой формулой:

$$D(C) = \frac{1}{2t} \frac{dx}{dC} \int_C^{C_s} x dC.$$

Надо сказать, что эта формула может быть получена простым интегрированием уравнения диффузии (типа (8.12)) после подстановки в него автомодельной переменной $\varphi = xt^{-1/2}$. Такая подстановка правомерна, если φ действительно является автомодельной переменной. Это является следствием того, что автомодельность – это общее свойство решения одномерного линейного уравнения диффузии с граничными условиями первого рода, подтверждение чего можно найти в любом учебнике по дифференциальным уравнениям. Рис. 8.4 иллюстрирует автомодельность двух профилей концентрации, полученных за разные времена при изотермическом ионном обмене. Из рисунка видно, что, будучи представленными в координатах $C(\varphi)$, эти концентрационные профили совпадают, то есть описываются одной и той же зависимостью.

Основная идея Больцмана состояла в том, что, если краевые условия задачи таковы, что C зависит только от φ , а D зависит только от C , то и в случае нелинейного уравнения диффузии C будет зависеть только от φ , то есть, также как и в линейном случае, решения должны быть автомодельны. Эти рассуждения не вполне строги – это только гипотеза, которая не может быть проверена, так как нелинейное уравнение диффузии не имеет общего аналитического

решения. Поэтому Больцман настоятельно рекомендовал проверять автомодельность экспериментально, то есть проверять совпадение диффузионных профилей, сформированных за разные времена, в представлении $C(\varphi)$. Результат одной из таких проверок представлен на рис. 8.4. Важно, что бы профили были сформированы в плоском образце при выполнении граничных условий первого рода, то есть при $Bi \gg 1$.

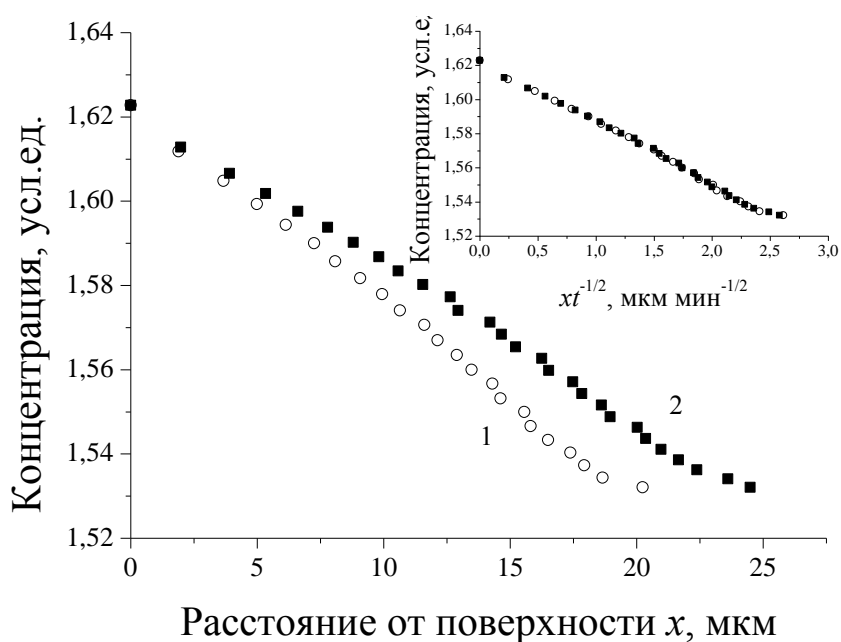


Рис. 8.4. Экспериментальные профили концентрации, сформированных изотермическим ионным обменом за 60 (1) и 90 (2) минут; вставка иллюстрирует автомодельность полученных профилей

Кроме того, формула для расчета концентрационной зависимости коэффициента диффузии может быть использована только тогда, когда система описывается единственным уравнением диффузии. Теоретически – это случай, когда во взаимодиффузии участвуют только два катиона и не больше, так как при добавлении одного дополнительного катиона-участника процесса диффузии общую задачу следовало бы дополнить соответствующими членами уравнениями для третьего катиона. Это приведет к тому, что

диффузионная задача сведется не к одному уравнению диффузии (как это показано выше), а к системе двух уравнений диффузии, каждое из которых содержит свой независимый коэффициент взаимодиффузии. Даже в общем линейном случае решения системы (для трех катионов система будет состоять из двух уравнений) диффузионных уравнений неавтономны, подстановка автономной переменной недопустима, интегрирование становится невозможным, и в результате метод Больцмана не работает. Существенно, что на сегодняшний день известен только один метод определения зависимостей $D(C)$, и это метод Больцмана, который, как было отмечено двумя строками выше, неприменим для случая взаимодиффузии более чем двух катионов. Поэтому при разработке специальных стекол для ионообменных технологий следует избегать случаев, когда в ионном обмене будут участвовать более двух катионов.

Для определения $D(C)$ с помощью формулы Больцмана на практике интеграл и производную в формуле Больцмана находят графическим путем.

Однако критерий $\Phi = Gl^2/D\eta$ и критерий $Bi = \alpha L/D$, знание которых необходимо для адекватного моделирования процесса ионного обмена, содержат в себе в качестве множителя коэффициент диффузии. Если коэффициент диффузии величина не постоянная (зависит от концентрации), возникают трудности выбора величины, входящей в эти критерии. Здесь же отметим, что для расчета этих критериев требуется знать порядок величины коэффициента диффузии, который, вообще говоря, зависит от температуры в большей степени, чем от концентрации. Температурный вклад коэффициента диффузии необходимо выделить из найденной методом Больцмана зависимости $D(C, T = const)$ в виде самостоятельного множителя, то есть представить коэффициент диффузии как произведение двух множителей $D(C, T = const) = D_T f(C)$. Это можно сделать многими способами,

однако предлагаемая ниже процедура представляется наиболее целесообразной, так как выделенный с ее помощью сомножитель D_T может быть использован для наиболее близкой оценки характерного времени диффузии, необходимого для достижения диффузионным профилем заданной глубины.

Результатом применения метода Больцмана является набор пар чисел (D, C) , которые для подавляющего большинства стекол в графическом представлении в виде функции $D(C)$ являются гладкими зависимостями с одним максимумом, и ее с хорошей точностью можно аппроксимировать полиномом $F(C) = \sum K_i C^{i-1}$, где K_i – коэффициенты, найденные методом наименьших квадратов, $(i - 1)$ – степень полинома. Обязательным условием является проверка адекватности полученной функции $D(C)$ прямым расчетом диффузионного профиля, из которого была определена зависимости $D(C)$ методом Больцмана. Величину D_T определим следующим способом:

$$D_T = \frac{\int_{C_{\min}}^{C_{\max}} F(C) dC}{\Delta C}, \quad (8.24)$$

где C_{\min} и C_{\max} – минимальное (исходное) и максимальное (равновесное) значения концентрации диффузанта в стекле, $\Delta C = (C_{\max} - C_{\min})$ – полный интервал концентраций, в котором определена зависимость $D(C)$. Таким образом, величина D_T определена как средняя на интервале $[C_{\min}, C_{\max}]$. Вынеся полученное значение D_T за скобки полинома $F(C)$, получим $D(C, T = const) = D_T f(C)$, где $f(C) = \sum k_i C^{i-1}$ при условии, что $k_i = K_i/D_T$. Определив D_T при нескольких температурах (минимум двух) и используя соотношение $D_T(T) = D_0 \exp(-H_D/k_B T)$, можно рассчитать энергию активации диффузии H_D и D_0 . Окончательно, коэффициент диффузии, используемый при моделировании, представляется в виде

$$D(C, T) = D_0 e^{-\left(\frac{H_D}{k_B T}\right)} \sum_i k_i C^{i-1}. \quad (8.25)$$

Величина D_T может быть найдена другим способом – по зависимости изменения массы плоского образца от времени ионного обмена. Этот способ известен для случая линейной диффузии и описан во многих монографиях по диффузии в твердых телах. Однако он применим и для случая нелинейной диффузии. Пусть сформированные за разные времена диффузионные профили автомодельны. В качестве автомодельной переменной φ будем использовать комбинацию $2x(D_T t)^{-1/2}$ ($\varphi \equiv 2x(D_T t)^{-1/2}$), которая содержится в решении размерного линейного уравнения диффузии. Для случая нелинейной диффузии все диффузионные профили безразмерной концентрации c , полученные за разные времена ионного обмена, могут быть представлены некой определенной и единственной для данного стекла функцией $c(\varphi)$, меняющейся от 0 до 1 ($c = C/C_{\max}$). Если атомные веса обменивающихся частиц отличаются на величину Δm , то очевидно, что определенный интеграл этой функции по x на интервале $(0, \infty)$ пропорционален изменению массы образца ΔM (или равен изменению средней концентрации диффузанта), которое растет в процессе ионного обмена со временем

как $\Delta M(t) = \Delta m \int_0^{\infty} c(\varphi) dx$, где функция времени определена неявно

через автомодельную переменную $\varphi \equiv x 2(D_T t)^{-1/2}$. Выполним следующую подстановку $x = \varphi 2(D_T t)^{1/2}$. Учитывая, что $dx = 2(D_T t)^{1/2} d\varphi$, получаем линейную зависимость ΔM от $t^{1/2}$

$$\Delta M(t) = \left(2\Delta m \sqrt{D_T} \int_0^{\infty} c(\varphi) d\varphi \right) \sqrt{t}, \quad (8.26)$$

где выражение в круглых скобках – константа, зависящая от формы диффузионного профиля и абсолютной величины D_T . Эта константа

равна тангенсу угла наклона ($\operatorname{tg} \theta$) экспериментальной зависимости ΔM от $t^{1/2}$. Для того чтобы вычислить D_T , необходимо знать только величину интеграла, стоящего в круглых скобках, так как величина Δm известна. Для линейного случая, при котором $c(\varphi) = \operatorname{erfc}(\varphi)$, величина этого интеграла известна (из математики):

$$\int_0^{\infty} \operatorname{erfc}(\varphi) d\varphi = 0,56$$

– она равна площади под кривой $c(\varphi)$. Тогда из (8.26) следует, что для линейного случая $D_T = (\operatorname{tg}\theta/1, 12\Delta m)^2$. Поскольку $\operatorname{erfc}(\varphi > 2) \approx 0$, замена верхнего предела интегрирования в (8.26) на 2 практически не изменяет результат интегрирования.

С другой стороны, любой произвольно взятый концентрационный профиль, полученный при нелинейной диффузии, представляет собой гладкую функцию, монотонно убывающую до нуля. На рис. 8.5 представлены модельные диффузионные профили в виде функции от автомодельной переменной φ .

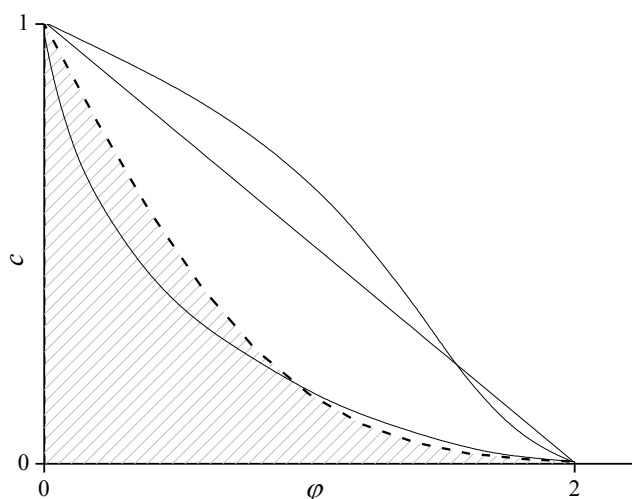


Рис. 8.5. Модельные диффузионные профили, соответствующие разным видам диффузионной нелинейности (см. комментарии в тексте)

В данном случае существенно, что в автомодельную переменную включен коэффициент D_T , так как это позволяет полную амплитуду изменения концентрации представить на интервале $0 < \varphi < 2$. Вообще говоря, задача в том и состоит, чтобы найти D_T , при котором $c(\varphi > 2) = 0$. Штриховая линия (erfc-функция) на рис. 8.5 соответствует случаю $D_T = const$, сплошные линии соответствуют различным типам диффузионной нелинейности, встречающихся в реальных стеклах при термодиффузии: сильно вогнутый, выпуклый и линейный диффузионный профиль. Как видно из рис. 8.5, площадь под сильно вогнутым профилем практически не отличается или немного меньше площади под графиком erfc-функции (равной 0,56), под линейным профилем точно равна 1, а под выпуклым профилем не сильно отличается от 1.

Таким образом, для случая нелинейной диффузии значение интеграла в (8.26) лежит в пределах 0,5-1. Так как нас интересует только порядок величины D_T , мы вольны выбирать любое значение из этого интервала. Логично выбрать 0,75. Тогда формула для расчета величины D_T приобретает вид:

$$D_T = (2/3 \operatorname{tg}\theta/\Delta m)^2. \quad (8.27)$$

Если выбрать 0,5 или 1, то коэффициент перед тангенсом составит 1 или 2, соответственно. Поэтому, при использовании соотношения $\varphi \equiv 2x(D_T t)^{-1/2} = 2$ при $x = L$, найденное с помощью (8.27) значение D_T позволяет с уверенностью оценивать глубины диффузионных профилей L , полученных за известные времена t , с точностью не хуже 50%. В зависимости от выбора величины интеграла в (8.26), значения критерия Био, вычисленные с использованием D_T , определенного с помощью (8.27), могут отличаться от реальных уже в 2 раза (так как в критерии Био коэффициент диффузии стоит в первой степени), что удовлетворяет требуемой точности определения этого критерия. Достоинством метода является тот факт, что для определения величины D_T нет

необходимости проводить трудоемкие измерения по определению диффузионных профилей, достаточно иметь только аналитические веса. Наконец, следует отметить, что величина D_T , найденная предложенным способом, отличается от найденной с помощью (8.24) не больше, чем в 2-3 раза; это неопределенность связана с отличительными особенностями вида и амплитудой диффузионной нелинейности.

8.2.5. Полная постановка задачи нелинейной ионообменной диффузии в стеклах

Теперь можно выписать полную постановку задачи нелинейной ионообменной диффузии в стеклах:

$$\frac{1}{D_T} \frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}[f(C)\nabla C],$$

$$(f(C)\nabla C)_S \vec{n} = \frac{[\vec{k}(T) - \bar{k}(T)]C_p + \bar{k}(T)}{D_T(T)} \left(\frac{[\vec{k}(T)/\bar{k}(T)]C_p}{1 - C_p + [\vec{k}(T)/\bar{k}(T)]C_p} - C \right)_S,$$

$$\Phi = Gl^2/D\eta > 10^5.$$

Задаваемыми в эксперименте величинами являются температура T , время процесса t и концентрация диффузанта в расплаве C_p . Предварительно должны быть измерены константы скорости реакции ионного обмена $\vec{k}(T)$ и $\bar{k}(T)$, а также функция $f(C)$ и величина $D_T(T)$. Знание этих параметров обеспечивает адекватное моделирование диффузионных профилей в стеклах. В связи с такой возможностью ионный обмен активно используется в современных фотонных технологиях для создания стеклообразных градиентных структур: градианов, фазовых дифракционных решеток, волноводных интегрально-оптических структур.

8.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА В ФОТОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Решениями уравнения диффузии являются профили концентрации обменивающихся катионов в определенные моменты времени, то есть эти решения описывают изменение состава стекла по глубине. Так как показатель преломления стекол зависит от их состава (в частности, от соотношения концентраций одновалентных катионов), появление профиля концентрации сопровождается появлением профиля показателя преломления. Для каждого стекла и пары обменивающихся катионов основным параметром, характеризующим пригодность стекла для изготовления элементов градиентной оптики, является достижимый (максимальный) перепад показателя преломления $\Delta n_{\text{макс}}$, который, в первую очередь, определяется составом ковалентного остова стекла, разностью поляризуемостей обменивающихся катионов и температурой ионного обмена. Поясним это, исходя из формулы Клаузиуса-Мосотти:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum \frac{m_i}{V} \psi_i, \quad (8.28)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость стекла, ε_0 - диэлектрическая постоянная, m_i - число ионов i -ого сорта в образце, V - объем образца, а ψ_i - поляризуемость катионов i -ого сорта. Если стекло содержит только два катиона (A и B), которые способны к ионному обмену, учитывая, что для оптических частот $\varepsilon = n^2$, формулу (8.28) можно переписать в виде

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\psi_A m_A + \psi_B m_B + M\Psi}{3\varepsilon_0 V}, \quad (8.29)$$

где M – общее число атомов ковалентного остова стекла в объеме V (далее будем считать этот объем равным объему образца, содержащего один моль стекла, или, просто мольным объемом стекла), Ψ - усредненная поляризуемость атомов ковалентного остова. Если после ионного обмена количество собственных катионов A в образце изменяется на величину Δm (количество катионов диффузанта B в стекле изменяется на ту же величину, но с обратным знаком), то показатель преломления стекла должен измениться на некоторую величину Δn . Оценим эту величину, исходя из выражения (8.29). Для начала будем считать, что ионные радиусы обменивающихся катионов почти неотличимы, и поэтому равновесный мольный объем образца при замене A на B не изменяется ($V = \text{const}$). Тогда, учитывая, что $m_A + m_B = 1$, из (8.29) следует, что

$$\Delta \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{\Delta \Psi}{3\varepsilon_0 V} \Delta m, \quad (8.30)$$

где $\Delta \Psi = \Psi_B - \Psi_A$. Легко показать, что, если величина показателя преломления стекла меняется слабо, то есть $n \gg \Delta n$, то левая часть уравнения (8.31) может быть выражена через величину Δn как $6n(n^2 + 2)^{-2} \Delta n$, а выражение (8.31) представлено в виде явной функции Δn от Δm или от изменения концентрации обменивающихся катионов $\Delta C = \Delta m/V$:

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)^2 \Delta \Psi}{18n\varepsilon_0 V} \Delta m = \frac{(n^2 + 2)^2 \Delta \Psi}{18n\varepsilon_0} \Delta C, \quad (8.31)$$

Таким образом, при эквимольной замене собственных катионов стекла на катионы диффузанта в самом общем случае перепад показателя преломления пропорционален изменению концентрации диффузанта. Однако ионные радиусы обменивающихся катионов могут значительно отличаться друг от друга (см. табл. 8.1).

Таблица 8.1

**Параметров ионов, использующихся при ионном обмене
в стеклах ($R_{и}$ – ионный радиус, ψ - поляризуемость)**

Ион расплава	$R_{и}, \text{Å}$	$\psi, \text{Å}^3$
Li^+	0,65	0,03
Na^+	0,95	0,43
K^+	1,33	1,33
Rb^+	1,49	1,98
Cs^+	1,65	3,34
Ag^+	1,26	2,4
Tl^+	1,49	5,2

В этом случае при ионном обмене будут возникать механические напряжения, которые, в зависимости от температуры проведения процесса, могут либо релаксировать, что приводит к изменению мольного объема ($V \neq \text{const}$), либо не релаксировать ($V = \text{const}$). Последнее сопровождается деформацией сжатия (или растяжения), как ковалентного остова стекла, так и электронных оболочек обменивающихся катионов. Такие деформации приводят к изменению поляризуемостей ψ_i и Ψ . В обоих случаях зависимость Δn от ΔC усложняется. Рассмотрим оба случая по отдельности.

Ионный обмен может сопровождаться релаксацией напряжений, если температура ионного обмена выше температуры стеклования (T_c) на несколько десятков градусов; в этом случае показатель преломления стекол, полученных с помощью ионного обмена, равен показателю преломления однородных стекол того же состава, полученных высокотемпературным синтезом. Воспользовавшись формулой (8.29), можно получить связь между Δn и ΔC для случая $V \neq \text{const}$. Представим мольный объем стекла после эквимольной замены катионов на величину Δm в виде $V' = V + (dV/dm)\Delta m$ (dV/dm будем считать константой – см. ниже). Обозначим показатель

преломления стекла после замены символом n' и, используя (8.29), получаем

$$V' \left(\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \right) - V \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{\Delta\psi}{3\varepsilon_0} \Delta m. \quad (8.32)$$

Учитывая, что $V' \approx V$, после упрощений, использованных при получении формулы (8.31), это выражение приводится к зависимости Δn от ΔC ($\Delta C = \Delta m/V$) в явном виде

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)^2}{18n\varepsilon_0} \left[\Delta\psi - \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{1}{V} \frac{dV}{dC} \right] \Delta C, \quad (8.33)$$

где $\Delta n = n' - n$. Так как в большинстве случаев для широкого интервала концентраций при эквимольной замене одного катиона другим плотность стекол меняется линейно (см. например рис. 8.6, а), то и молярный объем таких стекол тоже должен меняться линейно, то есть dV/dC не зависит от концентрации и является величиной постоянной.

Из выражения (8.33) следует, что если ионный обмен сопровождается релаксацией напряжений, то существует два линейных вклада в изменение показателя преломления стекла. Один вклад связан с различием в поляризуемостях обменивающихся катионов (представлен первым членом в квадратных скобках - $\Delta\psi$), а другой вклад, который будем называть объемным вкладом, связан с изменением молярного объема стекла при замене катиона одного радиуса на катион другого радиуса (представлен вторым членом в квадратных скобках). Эти два вклада конкурируют и, в зависимости от типов обменивающихся катионов, знак выражения в квадратных скобках в (8.33) может быть как положительным, так и отрицательным.

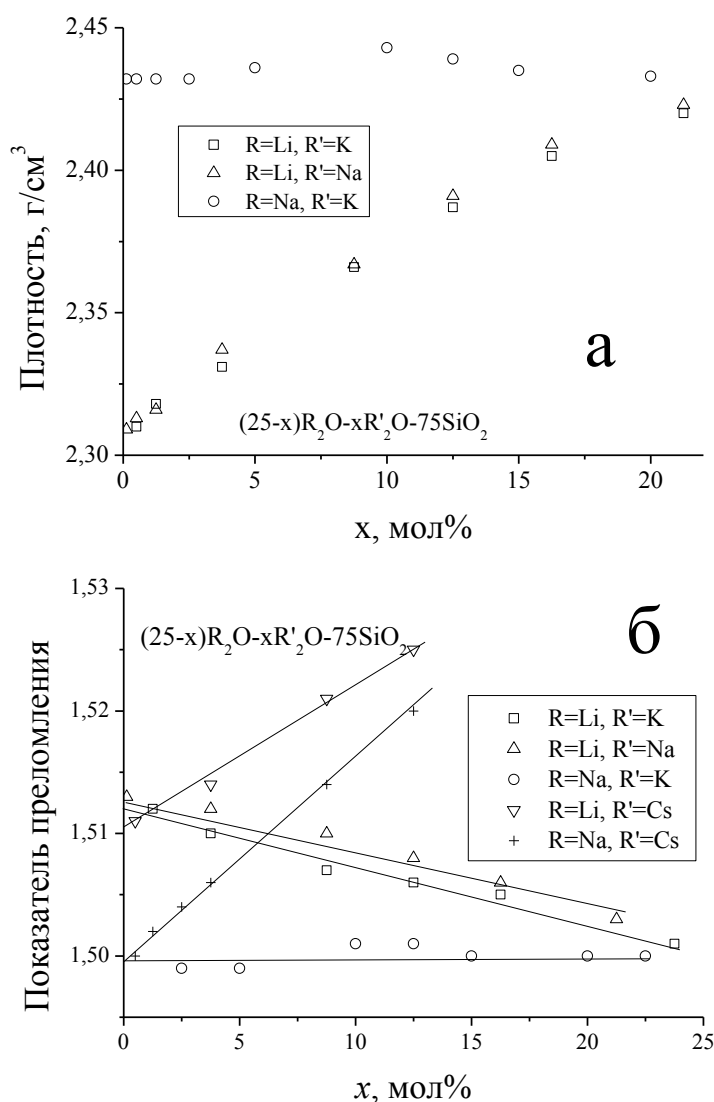


Рис. 8.6. Зависимости плотности (а) и показателя преломления (б) силикатных стекол фиксированного состава $(25-x)R_2O-xR'_2O-75SiO_2$, где R и R' - щелочные металлы, от концентрации щелочного металла с более высокой поляризуемостью

Рис. 8.6б (на примере силикатных двухщелочных стекол $(25-x)R_2O-xR'_2O-75SiO_2$, где R и R' - щелочные металлы, с одинаковым суммарным содержанием щелочей 25 мол. %) иллюстрирует, как может зависеть знак перепада показателя преломления от типа обменивающихся щелочных катионов. Из табл. 8.1 видно, что поляризуемость щелочных катионов с увеличением их ионного радиуса (в ряду литий-натрий-калий-цезий) растет. Поэтому,

например, при замене в стекле лития на натрий, калий или цезий величина $\Delta\psi$ имеет положительный знак, и при неизменном мольном объеме стекла следовало бы ожидать рост показателя преломления с увеличением концентрации высокопреломляющего катиона в соответствии с (8.31). Однако мы видим, что при замене лития на натрий или калий показатель преломления стекла падает, и только при замене лития на цезий - растет. Такое поведение объясняется наличием объемного вклада, который для литий-натриевого и литий-калиевого замещения превышает соответствующие величины $\Delta\psi$, так что квадратная скобка в (8.33) имеет отрицательный знак. В то же время, поляризуемость цезия настолько велика (на 2 порядка выше, чем у лития – см. табл. 8.1), что при сравнительно небольшом ионном радиусе (в 2,5 раза больше чем у лития) он обеспечивает величину $\Delta\psi$, достаточно превышающую величину объемного вклада, чтобы квадратная скобка в (8.33) имела положительный знак. Паритетная ситуация возникает в двухщелочном силикатном стекле при эквимольной замене натрия на калий; показатель преломления практически не меняется (рис. 8.6, б).

Отметим, что в вышеприведенных рассуждениях использовались данные по показателю преломления стекол, полученных при высокотемпературном синтезе, а не ионном обмене. Однако, было установлено, что показатель преломления стекол, полученных с помощью ионного обмена при температурах выше T_c , равен показателю преломления однородных стекол того же состава, но полученных высокотемпературным синтезом. Из этого следует, что концентрационные профили, полученные при высокотемпературном (выше T_c) ионном обмене, линейно связаны с профилями показателя преломления, которые могут быть рассчитаны с помощью формулы (8.33). Таким образом, формирование профиля показателя преломления при высокотемпературном ионном обмене контролируется уравнением диффузии (8.1).

Если температура ионного обмена на 100 и более градусов ниже температуры стеклования (такой процесс называется низкотемпературным ионным обменом), релаксация напряжений за время проведения ионного обмена не происходит, и поэтому можно считать $V = \text{const}$. Оценка времени процесса, допустимого для выполнения условия $V = \text{const}$ (как и для вышеописанного случая $V \neq \text{const}$), может быть сделана на основании максвелловского времени механической релаксации вязкоупругого тела $\tau = \eta/G$, где η – вязкость, а G – модуль сдвига; величина τ соответствует времени, за которое механические напряжения (и, соответственно, объем) релаксируют в e раз. Оценки времен релаксации при разных температурах были выполнены в разделе 3.1. При длительностях процесса ионного обмена 1-10 часов можно надеяться, что условие $V = \text{const}$ выполнено. Как упоминалось выше, при обмене катионов разного радиуса при отсутствии релаксации мольного объема в стекле возникают напряжения (сжатия или растяжения), вызывающие изотропную деформацию электронных оболочек обменивающихся катионов и атомов ковалентного остова, которая в линейном приближении пропорциональна количеству обменявшихся катионов, то есть $dv_i/dm = \text{const}$, где v_i – объем i -ого катиона. В свою очередь, изменения поляризуемостей обменивающихся катионов и средней поляризуемости ионов ковалентного остова пропорциональны этой деформации, то есть, $d\psi_i/dm = (d\psi_i/dv_i)(dv_i/dm) = \psi_i'$ и $d\Psi/dm = (d\Psi/dV)(dV/dm) = \Psi'$, где ψ_i' и Ψ' – константы.

Воспользовавшись (8.29), условием $\Delta m_A = -\Delta m_B$ и равенством $\Delta[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \approx 6n/(n^2 + 2)^2$, легко показать, что для обмена $A_c + B_p = A_p + B_c$ связь между Δn и ΔC при низкотемпературном ионном обмене, имеет вид

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)^2}{18n\epsilon_0} [\Delta\psi + F(\psi'_B, \Psi')] \Delta C, \quad (8.34)$$

где $\Delta C = \Delta m/V$, а $F(\psi_B', \Psi')$ – функция от ψ_B' и Ψ' , зависящая от состава стекла и типа обменивающихся катионов. Оценка величин ψ_B' и Ψ' , характер их поведения и развернутое обсуждение функции $F(\psi_B', \Psi')$ выходит за рамки настоящего учебного пособия, поэтому функцию $F(\psi_B', \Psi')$ мы оставили в неразвернутом виде. Здесь же мы только хотим проиллюстрировать общий линейный характер зависимости Δn от ΔC при низкотемпературном ионном обмене. Отметим, что для известных стекол и пар обменивающихся катионов величина F всегда имеет знак противоположный знаку величины $\Delta\psi$, но по модулю никогда ее не превышает, то есть механические напряжения, возникающие при низкотемпературном ионном обмене, всегда приводят к снижению перепада показателя преломления, который мог бы быть достигнут за счет разности поляризуемостей (преломляющей способности) обменивающихся катионов, но не приводят к смене знака перепада показателя преломления. Однако смена знака перепада показателя преломления может произойти при переходе от низкотемпературного к высокотемпературному обмену, для которого следует пользоваться формулой (8.33). Такая перемена знака наблюдается, например, при натрий-калиевом обмене в промышленном оптическом стекле К8.

Таким образом, необходимый перепад показателя преломления может быть обеспечен выбором состава стекла, типа диффузанта (иона, входящего в стекло при ионном обмене из расплава или другого источника) и температуры. Однако, в большинстве случаев важна не только величина перепада показателя преломления, но и вид функции, описывающей его пространственное распределение, то есть функция $n(\mathbf{r})$ (или $C(\mathbf{r})$, которая в рамках вышеописанных допущений связана с $n(\mathbf{r})$ линейно), где \mathbf{r} – радиус вектор. Функцию $n(\mathbf{r})$ называют профилем показателя преломления. Требования к профилю показателя преломления определяются оптическими свойствами конкретных фотонных структур, в нашем случае – это градиентные оптические структуры.

Под градиентной оптикой понимается оптика структур, изготовленных из материала, в котором присутствует неоднородное пространственное распределение показателя преломления. В зависимости от вида распределения показателя преломления, а также формы и размера структур, они могут выполнять функции различных оптических элементов - линз, растровых объективов, дифракционных решеток, оптических волноводов и других оптических элементов, управляющих оптическим излучением. Характерной особенностью градиентных оптических элементов является то обстоятельство, что они, имея плоские преломляющие поверхности, функционируют благодаря либо непрямолинейному распространению лучей в неоднородной оптической среде, либо фазовому контрасту на пространственной модуляции показателя преломления. Определяющими факторами при разработке градиентных оптических элементов являются достижимый для используемого материала перепад показателя преломления и возможность создания на практике требуемого распределения показателя преломления. В качестве примера приведем фокусирующую градиентную линзу (градан – по отечественной терминологии или GRIN lens – по международной терминологии).

Градан представляет собой цилиндрический стержень с радиальным распределением показателя преломления, удовлетворяющим выражению

$$n(r)^2 = n_0^2(1 - g^2r^2), \quad (8.35)$$

где n – показатель преломления, n_0 – показатель преломления на оси стержня, r – приведенный радиус стержня, $g = R^{-1}(2\Delta n/n_0)^{1/2}$ – градиентная константа (R – радиус стержня, а Δn – разность (перепад) между показателями преломления на оси стержня и его боковой поверхности). Траектории лучей в таком стержне (в градане) будут близки к косинусоидальным с характеристической длиной

периодичности $\Omega = 2\pi/g$. На оси градана окажется несколько точек фокуса, расположенных на расстояниях $(2i - 1)\Omega/4$ от входного торца, где $i = 1, 2, \dots$. Следует отметить, что градан длиной $\Omega/4$ и с распределением показателя преломления вида (8.35) имеет фокус на торцевой поверхности (рис. 8.7).

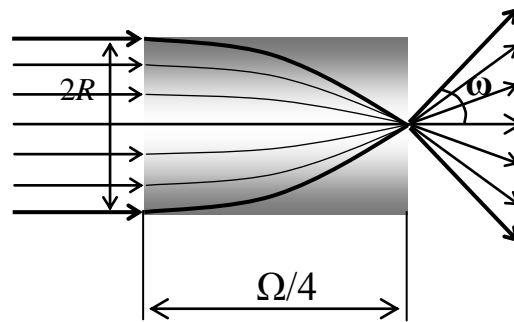


Рис. 8.7. Ход лучей в градане длиной $\Omega/4$

Числовая апертура (ЧА) градана, которая по определению равна $\sin \omega$ (ω – максимальный угол входа/выхода луча, прошедшего через градан) связана с градиентной константой следующим образом $\text{ЧА} = \sin \omega = n_0 g R$ или $\text{ЧА} = \sin \omega = (2n_0 \Delta n)^{1/2}$. Таким образом, чем больше величина Δn , то есть контраст показателя преломления, тем выше ЧА градана (или, другими словами, угол поля зрения). Величина Δn , в свою очередь, полностью зависит от характеристик материала. Отметим, что для граданов используемая технология должна обеспечивать вид распределения показателя преломления, задаваемый выражением (8.35). Вообще говоря, применяемые в градиентной оптике технологии должны обеспечивать возможность формирования любого заданного вид распределения показателя преломления $n(\mathbf{r})$.

Опуская подробности, то же самое можно сказать и о других градиентных оптических элементах. Для фазовых дифракционных решеток, работающих благодаря модуляции показателя преломления в приповерхностном слое пластинки, изготовленной из оптического

материала, величина Δn определяет эффективность дифракции и распределение интенсивности между дифракционными порядками. Для элементов интегральной оптики (градиентные планарные и канальные волноводные структуры, разветвители и др.), $n(\mathbf{r})$ и Δn определяют модовый состав структур и их конструктивные возможности (например, максимальную кривизну изгиба канального волновода или его размер, обеспечивающий одномодовое распространение света).

Вероятно, из-за не слишком высоких требований к форме диффузионного профиля и величине перепада показателя преломления, номенклатура промышленных стекол для создания интегрально-оптических структур довольно обширна. В этом списке широко представлены как промышленные стекла, так и специальные, включая силикатные, германатные и фосфатные. На практике самыми распространенными видами ионного обмена, используемыми при формировании интегрально-оптических элементов, являются низкотемпературный калий-натриевый и серебро-натриевый обмены при условии, что исходное стекло содержит натрий. Эти виды обмена обеспечивают необходимый перепад показателя преломления Δn и формирование профилей показателя преломления, монотонно спадающих вглубь образца, что необходимо для возбуждения и прохождения оптических мод через образованные волноводные структуры. Кроме того, применение электродиффузии или обратного обмена позволяет получать заглубленные структуры, поддерживающие прохождение единственной моды, если перепад показателя преломления не превышает 0,01. Однако возможности ионообменных технологий не ограничиваются использованием этих двух видов обмена.

Фокусирующие градиентные элементы обычно изготавливаются при высокотемпературном обмене. В табл. 8.2 сведены основные характеристики других видов ионного обмена (высокотемпературного) в различных стеклообразующих матрицах.

При получении фокусирующих элементов используются, в основном, два вида обмена: $Li_c \leftrightarrow Na_p$ и $Tl_c \leftrightarrow K_p$. Такой выбор обменивающихся ионов объясняется возможностью получения большого перепада показателя преломления, отрицательного знака радиального градиента показателя преломления и, как результат этого, фокусирующих элементов с экстремально высокой ЧА. Получение градиентов с высокой ЧА является наиболее трудной задачей градиентной оптики, что объясняет тот факт, что номенклатура стекол, используемых для фокусирующих градиентных элементов, значительно меньше.

Таблица 8.2

**Характеристики высокотемпературного ионного обмена
в различных стеклообразующих матрицах [5]**

Матрица на основе стеклообразователя	Тип ионного обмена	Количество замещенного оксида, мол. %	Типичные достижимые значения Δn
P_2O_5	$Na_c \leftrightarrow Ag_p$	25	+0,18
	$Ag_c \leftrightarrow Na_p$	20	-0,20
	$Li_c \leftrightarrow Na_p$	15	-0,015
	$Li_c \leftrightarrow Na_p$	35	-0,036
	$K_c \leftrightarrow Li_p$	10	+0,036
	$Na_c \leftrightarrow Li_p$	10	+0,036
SiO_2	$Tl_c \leftrightarrow K_p$	15	-0,18
	$Li_c \leftrightarrow Na_p$	20	-0,04
	$Na_c \leftrightarrow Li_p$	12	+0,03
	$Na_c \leftrightarrow Ag_p$	20	+0,17
Ge_2O	$Li_c \leftrightarrow Na_p$	20	-0,045
B_2O_3	$Li_c \leftrightarrow Na_p$	25	-0,036

В табл. 8.3 приведены краткие характеристики наиболее распространенных оптических стекол, используемых для получения градиентов в России.

Таблица 8.3

**Краткие характеристики наиболее распространенных
оптических стекол, используемых в России для получения
граданов при высокотемпературном ионном обмене**

Марка стекла	Показатель преломления	Перепад показателя преломления	Температура стеклования, °С
ОФЭ	1,590	0,008	485
ПЭГ	1,625	0,024	470
ЛК1552	1,485	0,005	480
НГС	1,956	0,05	570
Таллиевое стекло	1,6	>0,1	?

Примечание: Таллиевое стекло не имеет названия, и его точный состав и характеристики не опубликованы (коммерческая тайна).

В настоящее время граданы используются в очень большом количестве и в самых разнообразных оптических устройствах. Большинство современных копировальных устройств оснащено двух- или трехрядными линейками граданов, предназначенных для переноса информации (текста и изображений) с оригинала на фоточувствительный барабан, на котором формируется оттиск для дальнейшей печати.

Граданы используются в коллиматорах для формирования пучков диодных лазеров или стыковки волокон и интегрально-оптических устройств. Применение ионного обмена к образцам с непроницаемой для катионов регулярными металлическими масками позволяет получать растровые объективы с плоскими преломляющими поверхностями, а также фазовые дифракционные решетки. Так как поверхности градиентных элементов плоские, они могут быть сложены в стопки, образуя сложные оптические структуры, сочетающие в себе дифракционные и фокусирующие свойства в одном блоке. Пример такого устройства (волоконный делитель) представлен на рис. 8.8.

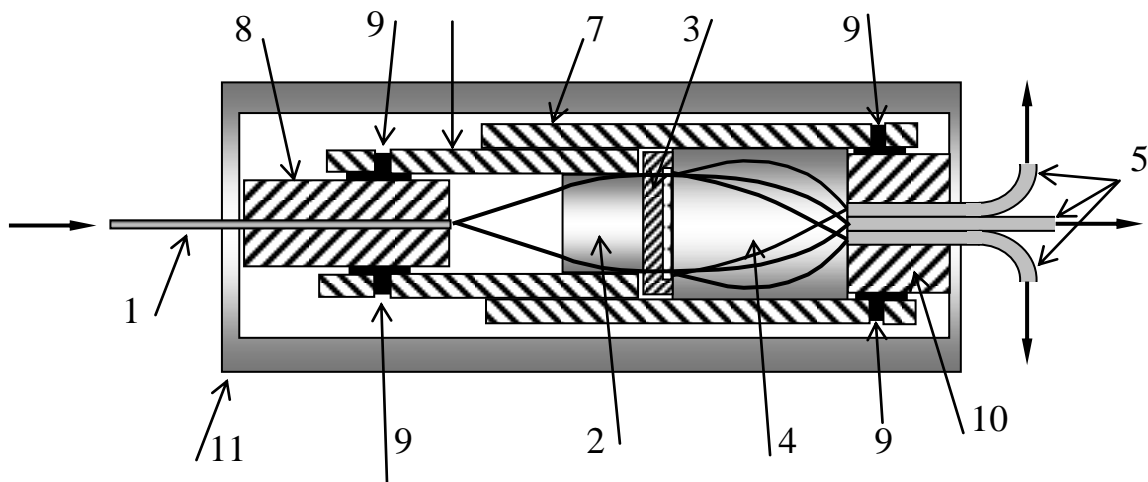


Рис. 8.8. Гибридный 1:3 волоконный делитель в сборке: 1 – входное волокно, 2 – входной объектив-градан, 3 – дифракционная решетка, 4 – выходной объектив-градан, 5 – выходные волокна, 6 – оправка входного объектив-градана, 7 – оправка выходного объектив-градана, 8 – оправка входного волокна, 9 – отверстия для впрыскивания клея, 10 – выходной коллектор, 11 – кожух

Расходящийся световой пучок от входного волокна попадает на входной торец градана 2 (рис. 8.8), формирующий на выходе плоский фронт, который попадает на фазовую дифракционную решетку 3. Дифракция светового пучка на решетки приводит к появлению трех световых пучков (нулевого и +1 и -1 дифракционных порядков) равной интенсивности. Выходной градан 4 фокусирует эти пучки в три равноудаленных пятна, свет из которых попадает в три одинаковых выходных волокна. Делитель предназначен для разветвления несущего информацию оптического сигнала. Все ключевые элементы делителя выполнены с помощью ионного обмена.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы: [пер. с англ.] / Г. Роусон. – М.: Мир, 1970. – 312 с.
2. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.
3. Сандитов Д.С. Физические свойства неупорядоченных структур / Д.С. Сандитов, Г.М. Бартедьев. – Новосибирск: Наука АН СССР СО, 1982. – 259 с.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости / Я.И. Френкель. – М.; Л.: АН СССР, 1945. – 424 с.
5. Мазурин О.В. Стеклование / О.В. Мазурин. – Л.: Наука, 1981. – 214 с.
6. Мюллер Р.Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние / Р.Л. Мюллер // Химия твердого тела: сб. науч. тр. – Л.: Изд. ЛГУ, 1965. – с. 9-63.
7. Мазурин О.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова: под ред. Б.Г. Варшал. – Л.: Наука АН СССР, 1991. – 276 с.
8. Мухин Е. Я. Кристаллизация стекол и методы её предупреждения / Е.Я. Мухин и Н.Г. Гуткина. – М.: Оборонгиз, 1960. – 170 с.
9. Архипова Л.Н. Проблемы градиентной оптики (обзор) / Л.Н. Архипова, Д.К. Таганцев, Г.О. Карапетян // Приборостроение. – 1996. – Т. 39, № 5-6. – с. 31-62.
10. Nemilov S. V. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State / S. V. Nemilov. – Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press, 1995. – 213 p.

Таганцев Дмитрий Кириллович

СТЕКЛООБРАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 – учебная литература

Подписано в печать 16.12.2010. Формат 60×84/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 12,75. Тираж 44. Заказ 8265b.

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором,
в типографии Издательства Политехнического университета.

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

Тел. (812) 540-40-14

Тел./факс: (812) 927-57-76