

УДК 669.01

А.А.Бондаренко (4 курс, каф. ПФОТТ), Н.С.Юрицын, н.с., к.х.н., ИХС РАН

## КИНЕТИКА МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА СОСТАВА $38.4\text{Li}_2\text{O}\cdot 61.6\text{SiO}_2$

Фазовые переходы первого рода играют значительную роль в различных технологических процессах. В частности, процесс управляемой кристаллизации лежит в основе получения стеклокристаллических материалов. Свойства стеклокерамики во многом определяются числом, размерами кристаллов и степенью закристаллизованности  $\alpha$ , т. е. отношением объема кристаллической фазы  $V_{\text{кр}}$  к полному объему системы  $V_0$ .

Согласно формальной теории кинетики превращений [1,2] изменение  $\alpha$  при изотермической кристаллизации может быть описано для двух предельных случаев выражениями (1) и (2), при выводе которых предполагалась сферическая форма кристаллов, т.е. изотропия роста.

### I. Зарождение и рост кристаллов с постоянными скоростями

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{1}{3} I \pi U^3 t^4\right) \quad (1)$$

### II. Рост постоянного числа кристаллов

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3} N_0 \pi U^3 t^3\right), \quad (2)$$

где  $I$  - скорость зарождения кристаллов, т.е. число зародышей, возникающих за единицу времени в единице объема;  $U$  - скорость роста кристаллов;  $N_0$  - число кристаллов.

Цель настоящей работы заключалась в проверке применимости формул (1) и (2) для описания кинетики массовой кристаллизации стекла состава  $38.4\text{Li}_2\text{O}\cdot 61.6\text{SiO}_2$  с использованием величин  $I$ ,  $U$  и  $N_0$ , независимо определенных с помощью оптической микроскопии.

Кристаллы, зародившиеся при низкой температуре  $T$  и имеющие малый размер из-за низкой скорости роста, выращивались при более высокой температуре  $T_d > T$  до размеров, видимых в оптический микроскоп. Число кристаллов  $N$  определялось стандартными методами стереометрии [3] по числу их следов на поверхности шлифа. Стационарная скорость нуклеации вычислялась по наклону линейного участка зависимости  $N(t)$  (рис.1б). Скорость роста  $U$  находилась по наклону зависимостей размеров максимальных кристаллов от времени изотермической обработки (рис.1в, 2б). Кристаллы, представляющие собой твердый раствор на основе дисиликата лития, имели форму близкую к эллипсоиду вращения вокруг большей оси с отношением диаметров  $D_{\text{max}}/D_{\text{min}} \sim 1.1$ . В дальнейших расчетах кристаллы рассматривались как сферы с диаметром  $D = (D_{\text{max}} + D_{\text{min}})/2$ . Степень кристалличности  $\alpha$  определялась по шлифам методом Розиваля [3].

Зависимости  $\alpha(t)$ , показанные на рис.1а, 2а, получены при температурах  $T_1$  и  $T_2 > T_1$ , соответственно. При температуре  $T_1$  происходит зарождение и рост кристаллов с заметными скоростями, в то время как при температуре  $T_2$  происходит только рост постоянного числа кристаллов  $N_0$ , зародившихся при охлаждении расплава до комнатной температуры и последующего нагрева до температуры термообработки. Величина  $N_0$

оценивалось как значение  $N(t=0)$  (рис.1б). Таким образом, температуры  $T_1$  и  $T_2$  соответствуют условиям I и II. Экспериментальные значения  $\alpha(t)$  представлены точками. Кривые на рис.1а,2а построены по формулам (1) и (2), соответственно, с использованием независимо определенных значений  $I$ ,  $U$  и  $N_0$ . Из приведенных данных следует, что при выполнении условий I и II формулы (1) и (2) удовлетворительно описывают эксперимент.

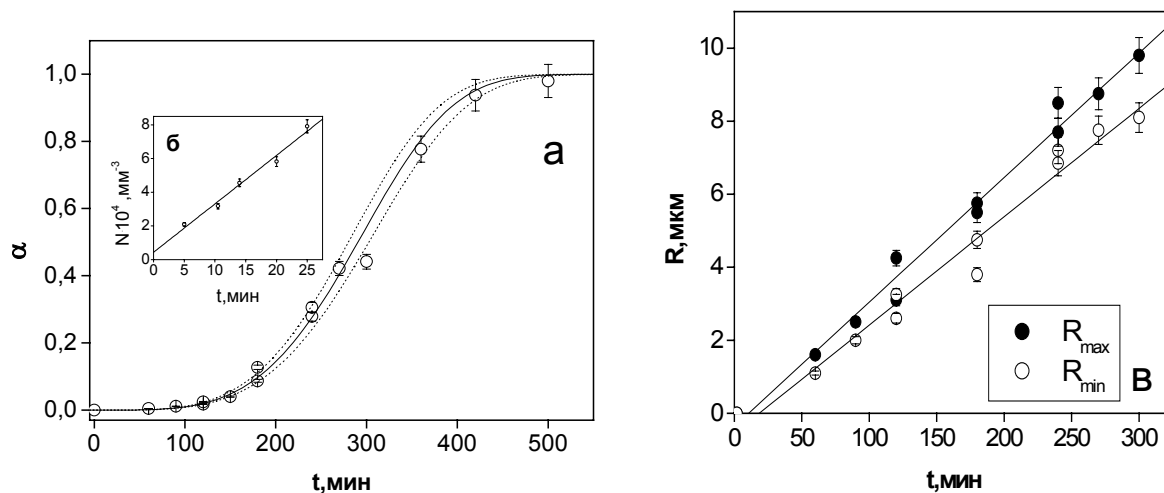


Рис.1. Зависимости степени закристаллизованности (а), числа кристаллов (б) и их размеров (в) от времени термообработки при  $T_1 = 515^\circ\text{C}$

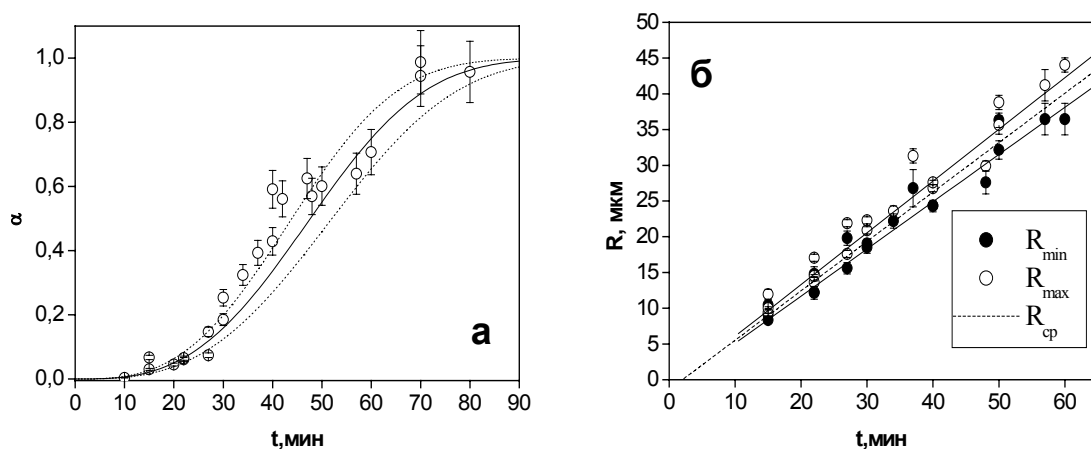


Рис.2. Зависимости степени закристаллизованности (а) и размеров кристаллов (б) от времени термообработки при  $T_2 = 567^\circ\text{C}$

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. N 3. С. 355-359.
2. Кристиан Д. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
3. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Metallurgy, 1970. 375 с.