

**А.А.Бондаренко (5 курс, каф. ПФОТТ),  
В. М. Фокин, к.х.н., с.н.с., Н.С.Юрицын, к.х.н., н.с., ИХС РАН**

## **СКОРОСТЬ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В ЛИТИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ**

Стекла являются удобными модельными объектами для исследования фазовых переходов первого рода. Это связано с тем, что процессы структурных перестроек в стеклообразующих силикатных расплавах происходят замедленно ввиду их высокой вязкости. Кроме того, данные о скорости зарождения кристаллов важны для разработки технологий новых стеклокристаллических материалов. В настоящей работе исследовано влияние изменения состава стекла на скорость зарождения кристаллов в литиевосиликатных стеклах.

Исследование зарождения кристаллов проводилось с использованием метода проявления. Кристаллы, зародившиеся при низкой температуре  $T$  в течение времени  $t$  и имеющие малый размер из-за низкой скорости роста, выращивались при более высокой температуре  $T_d$  до размеров, видимых в оптический микроскоп. Число кристаллов  $N$  в единице объема определялось по числу их следов на поверхности шлифа. На Рис.1а, б приведены, для примера, две кривые  $N(t)$  и температурная зависимость стационарной скорости зарождения  $I(T)$ , определенной по наклону линейного участка кривой  $N(t)$ , для стекла состава 38.4 Li<sub>2</sub>O-61.6 SiO<sub>2</sub>. Зависимость  $I(T)$  имеет максимум ( $I_{\max}$ ) при температуре, близкой к температуре стеклования  $T_g$ . Согласно классической теории нуклеации [1] стационарная скорость зарождения определяется формулой (1)

$$I = N_1 \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{W^* + \Delta G_D}{kT}\right), \quad W^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_V}, \quad (1)$$

где  $W^*$  – термодинамический барьер нуклеации,  $\Delta G_D$  – свободная энергия активации перехода молекул через границу раздела фаз, или кинетический барьер нуклеации,  $N_1$  – число структурных единиц,  $h$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\Delta G_V$  – разность свободных энергий жидкости и кристалла, в расчете на единичный объем кристалла,  $\sigma$  – удельная свободная поверхностная энергия границы раздела фаз. Появление максимума на зависимостях  $I(T)$  связано с ростом кинетического и уменьшением термодинамического барьеров при понижении температуры.

На рис.2 приведена зависимость максимального значения скорости зарождения кристаллов  $I_{\max}$  от содержания оксида лития в стекле. Рисунок включает как наши, так и литературные данные. По мере увеличения содержания оксида лития и, соответственно, удаления состава стекла от стехиометрического состава дисиликата лития зависимость  $I_{\max}$  от концентрации Li<sub>2</sub>O проходит через неглубокий минимум и затем наблюдается сильный рост скорости нуклеации. Можно предложить следующие варианты объяснения наблюдаемой зависимости:

1. В стеклах происходит зарождение и рост кристаллов твердых растворов, состав которых совпадает с составом стекла. Согласно формуле (1) термодинамический барьер нуклеации  $W^*$  зависит от  $\Delta G_V$ . Движущая сила кристаллизации,  $\Delta G_V$ , твердых растворов имеет минимум при содержании оксида лития, равном примерно 36 мол.%. Такое поведение  $\Delta G_V$  качественно может объяснить наличие минимума на зависимости  $I_{\max}$  от состава стекла.

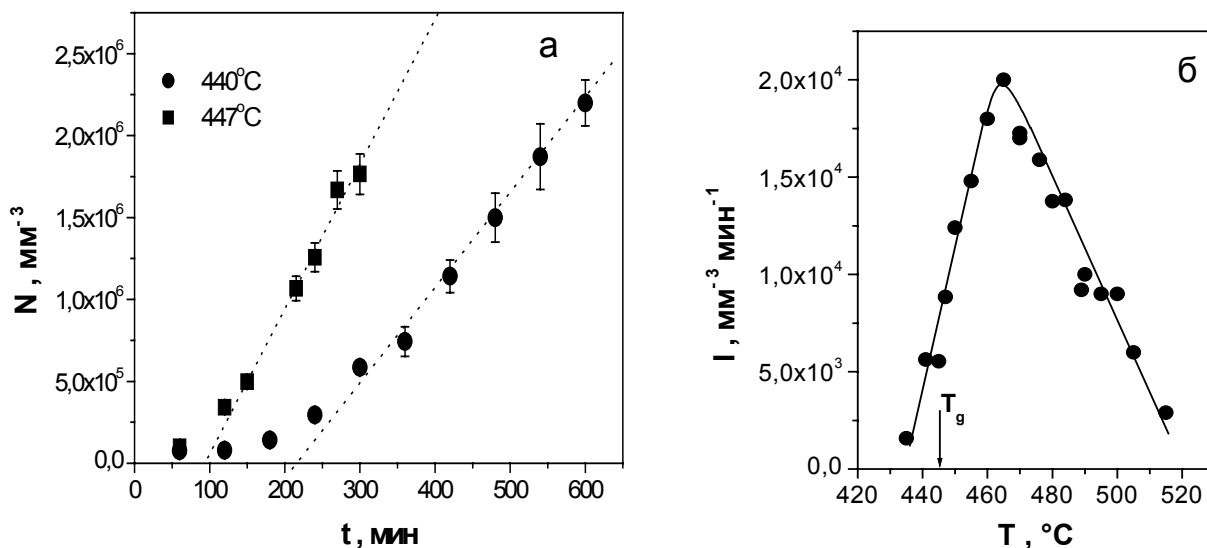


Рис.1. Зависимости числа зародившихся кристаллов от времени (а) и стационарной скорости зарождения от температуры (б) для стекла состава 38.4 Li<sub>2</sub>O·61.6SiO<sub>2</sub>.

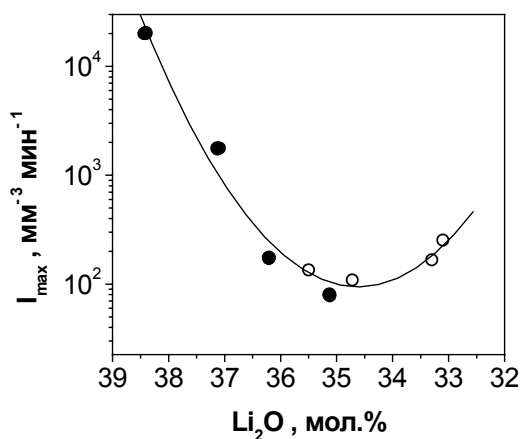


Рис.2. Зависимость максимального значения скорости зарождения кристаллов от содержания оксида лития в стекле (черные точки – наши данные, светлые точки – литературные данные)

предлагаемых вариантов пока не представляется возможным. Отметим, что скорость нуклеации определяется не только термодинамической движущей силой, но и в значительной мере свободной поверхностной энергией границы раздела фаз. Однако любые предполагаемые модели процессов зарождения и роста кристаллов должны принимать во внимание наличие минимума на концентрационной зависимости скорости нуклеации, обнаруженного в настоящей работе.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Кристиан Д. Теория превращений в металлах и сплавах.. М.: Мир, 1978. 806 с.