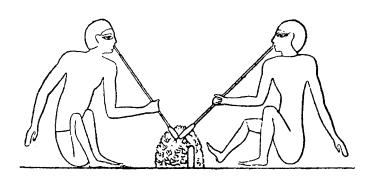
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

Немилов С.В.

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТЕКЛА

Учебное пособие



Санкт- Петербург 2009

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ



Немилов С.В.

ОПТИЧЕСКОЕ **МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**: ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТЕКЛА

Учебное пособие



Санкт-Петербург 2009 С.В.Немилов. «Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла». Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009 г. - 113 стр.

Изложны современные представления о природе стеклообразного состояния, о принципах формирования структуры стекол, охарактеризованы методы их исследования. Даны основы кинетической теории стеклования и теории отжига как релаксационного процесса. Изложены основы молекулярно-кинетической теории вязкости расплавов стекол и их кристаллизационной способности как главных свойств, предопределяющих образование стекла. Показана их взаимосвязь с основными структурнми особенностями стекол. Дан краткий обзор законов термодинамики как основы системного материаловедения; сжато изложены основные представления о фазовых равновесиях как основы системного подхода к классам оптических стекол.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по бакалаврскому направлению «Фотоника и оптоинформатика» при изучении дисциплин «Оптическое материаловедение», а также по направлению 200200 «Оптотехника» при изучении дисциплины «Материалы лазерной оптоэлектроники».

Рекомендовано УМО по образованию в области приборостроения, оптотехники, фотоники и оптоинформатики в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 200600 - «Фотоника и оптоинформатика» и 200200 – «Оптотехника».



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

На обложке: «Египетские стеклодувы» из книги: Петухов С.П. Стеклоделие, СПб, 1898.

[©] Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2009.

[©] С.В.Немилов. 2009.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ	6
1. ВВЕДЕНИЕ. СТЕКЛО И ЧЕЛОВЕК.	7
1.1 ПРИРОДНЫЕ СТЕКЛА.	7
1.2 ПЕРВЫЕ СТЕКЛА, СОЗДАННЫЕ ЧЕЛОВЕКОМ.	
1.3 СТЕКЛОДЕЛИЕ В СРЕДНЕВЕКОВЬЕ.	7
1.4 НАЧАЛО ПРИМЕНЕНИЯ СТЕКЛА ДЛЯ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ	8
1.5 Области современного применения стекла.	
1.6 СТЕКЛО В СОВРЕМЕННОЙ НАУКЕ	
2. ПРИРОДА СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ	
2.1 ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ПРИЗНАКИ СТЕКЛА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕКЛА.	. 10
2.2 Строение стекла по данным дифракционных исследований	
2.2.1 Дифракция кристаллами	
2.2.2 Рассеяние излучений стеклами и жидкостями	
2.2.3 Функция радиального распределения	
2.2.4 Понятие о структурной единице.	
2.3 УПОРЯДОЧЕНИЕ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ.	
2.3.1 Ближний порядок	
2.3.2 Средний порядок	
2.3.3 Дальний порядок.	
2.4 КРИСТАЛЛИТНАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ СТЕКЛА И ГИПОТЕЗА БЕСПОРЯДОЧНОЙ СЕТКИ	
2.5 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ СТЕКЛА.	
3. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ; ОТЖИГ СТЕКОЛ	19
3.1 ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ (ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ)	. 19
3.1.1 Ионное взаимодействие	. 19
3.1.2 Взаимодействие в металлах	. 20
3.1.3 Ковалентное взаимодействие	
3.1.4 Водородные связи.	. 21
3.1.5 Взаимодействие Ван-дер-Ваальса.	
3.2 Энергия химических связей.	
3.3 ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ.	
3.4 РАВНОВЕСНЫЕ И МГНОВЕННЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ	
3.5 ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ.	
, ,	. 28
3.7 СООТНОШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР СТЕКЛОВАНИЯ И ПЛАВЛЕНИЯ (ПРАВИЛО "2/3" КАУЦМАНА). 3.8 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТЕКЛОВАНИЯ.	. 30
ТВЕРДО- И ЖИДКОПОДОБНЫЕ СВОЙСТВА. РЕЛАКСАЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ СВОЙСТВ	20
3.9 ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ СТРУКТУРЫ И ЕГО ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ	
3.10 Соотношение Максвелла	
3.11 ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА	
3.12 ПРОЦЕССЫ И ЗАКОНЫ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ, СТРУКТУРНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ТУЛА.	
3.13 ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ ДОСТИЖЕНИЯ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА	
3.14 ОТЖИГ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ.	
3.15 ФИЗИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ СТЕКЛА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ.	
4. ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ, СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ	41
4.1 Для чего нам нужна вязкость	
4.2 Определение коэффициента вязкого течения.	
4.3 ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ВЯЗКОСТИ ГАЗОВ.	

	4.4 Вязкость жидкостей и расплавов стекол: диапазоны изменений и методы	
	ИЗМЕРЕНИЙ.	
	4.5 ПОНЯТИЕ О РЕОЛОГИИ И НЕНЬЮТОНОВСКИХ ТИПАХ ТЕЧЕНИЯ.	
	4.6 ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ, ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНО	
	4.7 МЕХАНИЗМ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СТЕКОЛ В АСПЕКТЕ ПРИРОДЫ СТЕКЛООБРАЗНОГО	5/1
	4.8 ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ, СВЯЗЫВАЮЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СО	
	СТРУКТУРОЙ СТЕКОЛ.	
	4.8.1 Активационные характеристики вязкого течения.	
	4.8.2 Температура стеклования, модуль упругости и прочность химических связей	
	4.8.3 «Длина стекол», способы её выражения и связь со структурой	
	4.9 Роль вязкости в производстве стекла.	
	4.10 Вязкость жидкостей и газов в широком интервале температур	
5.	. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ	44
	5.1 Термодинамические особенности метастабильной жидкости	66
	5.2 РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫША КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	67
	5.3. КРИВЫЕ ТАММАНА.	68
	5.3.1 Скорость зарождения и кривая зарождения	68
	5.3.2 Скорость роста и кривая роста	
	5.4 МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ЕЁ ХАРАКТЕРИСТИКИ	71
	5.4.1 Политермический метод и диаграммы кристаллизационной способности	
	5.4.2 Фазовый состав и морфология кристаллов	
	5.4.3 Дифференциальный термический анализ	
	5.4.4 Скорость кристаллизации	
	5.4.5 Типы кристаллизации	
	5.4.6. Катализированная кристаллизация: ситаллы, их значение в технике	
	5.5 РОЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛОВАРЕНИЯ	/5
	, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ – ОСНОВА СИСТЕМНОГО ІАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ	76
١٧.		
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	6.2.4 Параметры состояния, параметры процессов.	
	6.2.5 Функции состояния.	
	6.2.6 Виды процессов.	
	6.3 Внутренняя энергия, теплота и работа.	
	6.4 МАКСИМАЛЬНАЯ РАБОТА ПРИ ИЗОБАРИЧЕСКИХ, ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ, АДИАБАТИЧЕСКИХ І	
	ИЗОХОРНЫХ ПРОЦЕССАХ.	
	6.5 І ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.	
	6.6 ІІ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЭНТРОПИЯ КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ	
	СОСТОЯНИЯ.	82
	6.7 ЭНТРОПИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ.	
	6.8 ІІІ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ (ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА). ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ	
	АБСОЛЮТНОМ НУЛЕ.	
	6.9 Следствия III закона.	88
	6.10 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ, ВАЖНЫЕ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ. СМЫСЛ	
	ВЗАИМОСВЯЗИ ИЗМЕНЕНИЙ ЭНТАЛЬПИИ, СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И ЭНТРОПИИ	
	6.11 Применение термодинамических понятий в других областях науки	90
	6.12 ПЕРВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ, ИХ ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫС	
		91

6.13 ВТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ, ИХ ФИЗИЧЕСКИЙ СМІ	
(14 #	
6.14 ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ І И ІІ РОДА	
6.15 БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ І РОДА: СООТНОШЕНИЕ КЛАУЗИУС	
Клапейрона. Сопоставление теплот переходов с энергиями разрыва связей	
6.16 ОТЛИЧИЕ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕ	
ФУНКЦИЙ СТЕКОЛ. МЕСТО СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ СОСТОЯНИЙ МАТЕРИИ	
7. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ КАК ОСНОВА СИСТЕМНОГО ПОДХОДА К КЛАС	
ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ.	96
7.1 ПОНЯТИЯ «ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ», «КОМПОНЕНТ», «ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ» И ДР.	
Работы Гиббса и Розебома. Значение диаграмм состояния в современном	
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ	96
7.2 ПОНЯТИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ. ПРАВИЛО ФАЗ Г	
	97
7.3 ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ	98
7.4 ЭВТЕКТИКИ (ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ). ЛИНИИ ЛИКВИДУСА И СОЛИДУСА.	
Значение эвтектик в материаловедении	99
7.5 ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ (ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ). ЗНАЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРО	ЭВ В
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ	
7.6 ОГРАНИЧЕННЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ.	
7.7 Упорядоченные твердые растворы.	
7.8 ПОЛНАЯ НЕСМЕШИВАЕМОСТЬ В ЖИДКОМ И В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИЯХ.	105
7.9 Системы с расслаиванием в жидком состоянии (жидкость – жидкость).	
Стабильное и метастабильное расслаивание.	106
7.10 Системы с образованием химического соединения (двухкомпонентные	
СИСТЕМЫ, КОНГРУЭНТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ).	107
7.11 Системы с образованием химического соединения (двухкомпонентные	100
СИСТЕМЫ, ИНКОНГРУЭНТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ).	108
7.12 ТРЁХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ (ПРИНЦИПЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ, КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ	100
треугольник Гиббса).	
7.13 КОМБИНАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.	
ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИСТЕМ.	
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.	113
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	_

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Цель настоящего курса – дать студентам основные начальные сведения, необходимые для понимания *специфики стеклообразного состояния* материи. Это необходимо для понятного изложения последующего курса, в котором будут рассматриваться основные классы стекол, применяющиеся в современной науке и технике, и способы управления свойствами стекол.

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 редкими дефектами. В стекле такая структура отсутствует.

Недостаточно высокий уровень подготовки студентов в молекулярной физики и физической химии заставляет более подробно рассмотреть вопросы строения жидкостей, теорию их релаксационных свойств, отдельные вопросы термодинамики теории фазовых равновесия рассматриваются курсах равновесий. Фазовые физики 1 , теоретической так И BO всех без исключения материаловедения². Для каждой области материаловедения значение фазовых равновесий специфично. Здесь рассмотрение строго ограничено задачами курса – дать минимум знаний, необходимых для понимания природы стеклообразного состояния.

Свойства любого материала предопределены его строением (взаимным расположением атомов или молекул, характером сил, действующих между ними, динамикой движений и др. обстоятельствами). Студент должен понять, что является основным в природе стеклообразного состояния, что конкретно формирует свойства каждого стекла нужного назначения.

Автор не считает возможным именно в этом курсе дать все сведения о физико-химических свойствах стекол. Для этого необходимо ознакомить студентов с обширным экспериментальным материалом. В последующем курсе физико-химические свойства стекол будут рассмотрены подробно.

Физическая химия граничит с физикой в области молекулярной физики и термодинамики, эти разделы у них общие. Поэтому предлагаемый курс мог бы быть назван с полным правом Курсом молекулярной физики или Курсом химической физики стеклообразного состояния.

При построении курса учтено, что студенты не специализируются в области химических наук.

¹ См., например, Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика, М.-Л., Наука, 1964.

² См., например, S.R.Elliott, *Physics of amorphous materials*, Longman, London and New York, 1983; A.K.Warshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*, Acad. Press, Boston, 2006.

1. ВВЕДЕНИЕ. СТЕКЛО И ЧЕЛОВЕК.

1.1 Природные стекла.

Человек нашел *стекло* в *природе* в виде вулканического стекла (обсидиана) ещё примерно 40 т. лет назад и использовал его в качестве ножей и наконечников для стрел. Обсидиан — черное или темнокоричневого цвета стекло, содержит (масс.%) $75SiO_2$, $15Al_2O_3$, остальное - CaO, MgO, Fe_2O_3 , FeO. Изредка встречается стекло метеоритного происхождения (тектиты), состав их примерно такой же, но в нём присутствует TiO_2 . При ударе молнии в песок образуется стекло в виде «сосулек». Этим находкам древний человек придавал целительную силу.

1.2 Первые стекла, созданные человеком.

Стекло как продукт сознательной деятельности появился примерно в 4-3 тысячелетии до нашей эры в Финикии. После пожаров зернохранилищ, при которых развивается высокая температура и происходит сплавление золы, остающейся от сгорания зерна и состоящей из поташа (К2CO3), с песком (SiO₂), образуется простейшее силикатное стекло, содержащее ~ 60% SiO₂. Добавляя к этим ингредиентам оксид кальция (известь) человек научился получать стекло, которое использовал для изготовления амулетов, украшений, флаконов, чашек и других сосудов бытового и религиозного назначения. Окраска стекла осуществлялась добавкой оксидов меди, железа, других «красителей» минерального происхождения. Стекло имитировало и драгоценные камни. Однако сосудами для сплавления стекломассы были небольшие глиняные тигельки, которые не позволяли получать стекло высокого качества и в большом количестве, температуры сплавления были низкими. Такие изделия получали в основном прессовкой. До сих пор, однако, является неразгаданной тайна получения литого цилиндра из стекла очень высокого качества (плотность 2.463, показатель преломления 1.515), найденного под Багдадом и отнесенного археологами к 3 тысячелетию до н.э.

1.3 Стеклоделие в средневековье.

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

Падение Западной Римской империи к 5 веку н.э. привело к локализации высокохудожественных производств. В Венеции на острове Мурано возникло изолированное цеховое производство, давшее миру шедевры, известные теперь как «венецианское стекло». Секреты производства

тщательно охранялись, их передача каралась смертной казнью. Там раньше всего научились производить зеркальное (оконное) стекло.

Однако производство стекла просочилось во Францию, Армению, Грузию, на Балканы, а позже в Германию, Русь и в другие страны. С 11 века в Германии и Франции появляются витражи — окна церквей, составленные из кусочков стекла, набранных в виде картин на религиозные сюжеты. Первоначально каждый цвет представлял отдельный кусочек стекла, их скрепляли свинцовыми прокладками. Позже научились наносить на стекло минеральные краски, которые уже при обжиге давали цвет, проникая в стекло. По технике витража можно датировать его производство.

Центры подобных производств контролировались монастырями. В 1612 году вышла первая *книга*, написанная монахом Нери (Флоренция), которая содержала сведения по рецептуре и технологии. Недавно (2004) эта книга была переиздана в Англии.

В России стекольное производство было известно ещё в Киевской Руси. Однако широкое распространение получило только к началу 19 века в основном в виде частных заводов в провинции (чаще всего это были богатые имения), которые обеспечивали потребности в посуде населения, дворянских усадеб и Двора.

1.4 Начало применения стекла для приборостроения.

Ученые позднего средневековья (например, астроном Галилей (1564-1642), биолог Левенгук (1632-1723)) сами изготовляли стекла и из них оптические детали для своих приборов. В Англии в 1615 г. уже умели варить флинтовое оптическое стекло в производственных условиях на основе оксида свинца, качество его было невысоким из-за неумения перемешивать расплав. Технология изготовления стекол оптического назначения совершенствовалась в Англии, Германии и Франции. В Англии в начале 19 века была предложена технология перемешивания расплава (перемешивание «пальцем», метод Геннана). В Германии (г. Иена) в конце 19 в.- в начале 20 в. 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 заграницы. В 1913 г. в Англию был командирован И.В.Гребенщиков (впоследствии академик), который внимательно изучил методы производства оптического стекла на фирме Пилкингтон. После Революции было организовано производство оптического стекла в Петрограде (бывший Ленинградский завод оптического стекла), затем в За прошедшие других городах CCCP. годы CCCP 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, О.К.Ботвинкин, В.В.Тарасов, К.С.Евстропьев, О.В.Мазурин и многие другие).

1.5 Области современного применения стекла.

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

- Оптическое,
- Строительное (для окон, отделки интерьеров, стеклоблоков и т.д.),
- Посудное (изготовление посуды 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 пр.),
- Художественное.

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

Кроме того, стекло сейчас применяют в специальных устройствах электроники, 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 принадлежит примерно одним и тем же группам. Оптика использует колоссальное многообразие составов, что предопределяет и специфику структуры стекол, и специфику их технологии. По этой причине в основу следующего курса будут положены главным образом основные классы оптических стекол.

1.6 Стекло в современной науке.

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

- Физика 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 в неэвклидовом пространстве),
- Теория неупорядоченных самоорганизующихся систем (теория хаоса, социальные структуры, биофизика теория нейронных сетей, др.).

Понятно, что все перечисленные проблемы взаимосвязаны друг с другом. В следующем курсе лекций это станет очевидным, поскольку наши знания об объекте, будь то оптический материал или материал для записи информации, всегда могут иметь лишь единую физическую основу. Эта основа определяется строением вещества, из которого состоит объект нашего интереса. Способы описания этого строения могут быть разными в зависимости от того, что нас интересует и каким запасом знаний мы обладаем.

2. ПРИРОДА СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ.

2.1 Отличительные признаки стекла. Определение стекла.

Определение стекла в середине 19 века чаще всего формулировалось чисто органолептически (по тому, как мы воспринимаем этот материал нашими чувствами). Стекло — это материал, обладающий раковистым изломом и изотропией всех свойств по всем направлениям, способный к кристаллизации. Это определение верно, но ничего не объясняет. Под категорию этих признаков могут попадать самые разнообразные объекты, к стеклу не имеющие отношения (например, опалы минерального происхождения).

Но уже в 1835 г. М.Л.Франкенгейм (Германия) определил стекло как агрегат сверхмелких *кристалликов*, невидимых в микроскоп, получаемый из жидкости при её охлаждении. Этот автор правильно заметил, что критерий прозрачности неудовлетворителен, поскольку могут быть вещества (например, селен), непрозрачные для видимого света. Эта гипотеза существовала до второй половины 20-го века (А.А.Лебедев, Россия), хотя имя её автора уже было забыто.

В 20-х годах 20-го века стекло было определено Г.Тамманом (Германия) как разновидность переохлажденной жидкости. Это определение верно и сейчас.

В 20-м веке были весьма распространены определения, исходящие из технологических или эксплуатационных признаков стекла. Их можно не рассматривать.

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

«Стеклообразное вещество – некристаллическое вещество, образовавшееся в результате охлаждения жидкости со скоростью,

достаточной для предотвращения кристаллизации во время охлаждения» (М.М.Шульц и О.В.Мазурин, 1988).

Однако физическая классификация требует физического определения *вида* самого *состояния*, а не только способа его получения.

бывают абсолютно равновесными и неравновесными. Состояния Абсолютно равновесные (стабильные) состояния устойчивы бесконечно большое время по отношению к любым флуктуациям и при возможности конечных изменений параметров системы. Неравновесные состояния бывают метастабильными и лабильными. Метастабильные состояния устойчивы до некоторого момента, поскольку определенные и конечные изменения параметров системы или значительные флуктуации переводят их в стабильное состояние. Пример – коробок спичек, стоящий на одной из меньших граней. При больших отклонениях центра тяжести от вертикали коробок упадёт на большую грань и состояние станет стабильным. Лабильные состояния (абсолютно неустойчивые) – те состояния, которые вообще не могут существовать без изменений. Эти изменения могут протекать либо быстро, либо медленно. Они начинаются сразу после того как параметры системы были изменены и состояние появилось. Пример - неустойчивое положение конуса, стоящего на вершине.

Стеклообразное состояние — это лабильное состояние переохлажденной жидкости, обладающее свойствами твердого тела. Способ получения этого состояния может быть различным, например, при изменении температуры и (или) давления. Стёкла обладают способностью к изменению своего состояния (и свойств) во времени в любой момент времени своего существования.

Как ни странно, столь детальное определение стекла имеет практический смысл, поскольку на нём полностью основаны как важнейшие технологические процессы (*отжиг*) так и процессы, происходящие при эксплуатации (*физическое старение*, проявляющееся в изменении объема, например, - изменение во времени длин шкал термометров).

Важно заметить, что понятие *аморфный* материал³ не тождественно понятию *стеклообразный*.

Предлагаемый курс лекций имеет целью показать, что такое стеклообразное состояние с точки зрения современных представлений, хотя такая задача ввиду ограниченного объема может рассматриваться только как введение в проблему.

_

³ В аморфном состоянии находится сажа (мелкодисперсный порошок частиц углерода), опал (мелкокристаллический плотный агрегат частиц кварца или кристобалита, содержащий воду), и т.д. Аморфный – лишенный формы.

2.2 Строение стекла по данным дифракционных исследований.

2.2.1 Дифракция кристаллами.

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

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

 $(d-межплоскостное расстояние кристаллической структуры, <math>\theta-$ угол между падающим лучом и отражающими плоскостями, $\lambda-$ длина волны электромагнитного излучения, n- порядок отражения или число длин волн), рис. 1

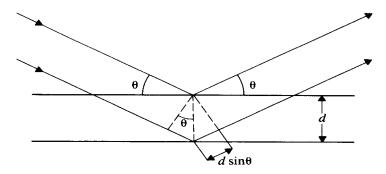


Рис. 1. Возникновение разности хода волн при отражении от соседних атомных плоскостей кристалла (к пояснению закона Вульфа-Брегга).

Они приводят к появлению совокупности интенсивных полос рассеиваемого излучения. По набору этих полос судят о симметрии кристаллической решетки, другие методы регистрации рассеяния (лауэграммы) позволяют рассчитать атомные координаты и воспроизвести графически все атомные положения. На этих результатах основаны структурная кристаллография и кристаллохимия.

2.2.2 Рассеяние излучений стеклами и жидкостями.

При рассеянии стеклом или жидкостями вместо совокупности полос в этой же области $\sin\theta/\lambda$ наблюдается гало, рис.2. На кривых интенсивностей это выражается в виде размытого максимума вместо совокупности узких максимумов для кристалла, рис.3. Причина состоит в том, что в стекле, как и в жидкости, отсутствует трансляционная симметрия. Вместе с тем, если исходить из некоторого произвольно выбранного атома, ближайшие атомы будут расположены более или менее правильным образом, почти так же как в кристалле. Это и является

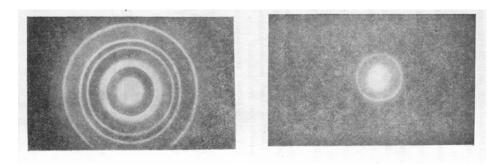


Рис. 2. Исчезновение четких дифракционных линий и появление «гало» при переходе от рассеяния кристаллом к рассеянию жидкостью или стеклом.

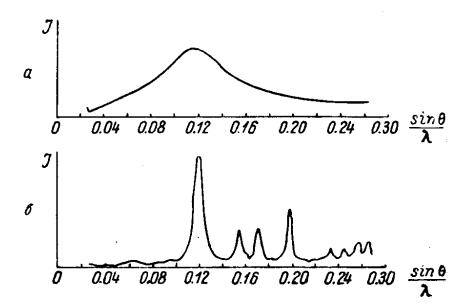


Рис.3. Возникновение «гало» на месте совокупности дифракционных линий кристалла.

причиной того, почему гало располагаются на месте наиболее тесной совокупности линий, характерных для кристаллической решетки.

2.2.3 Функция радиального распределения.

Современный уровень теории и эксперимента структурного анализа позволяет определить важные характеристики этого расположения. Для этого производится анализ т.н. функции радиального распределения (ФРР) $\sum 4\pi r^2 K_m \rho_m(r)$. В ней суммирование производится по всем атомам, расположенным от выбранного на расстоянии r, K_m — число рассеивающих электронов в атоме, $\rho_m(r)$ — плотность атомов типа m на расстоянии r. Результат показывает (рис.4),

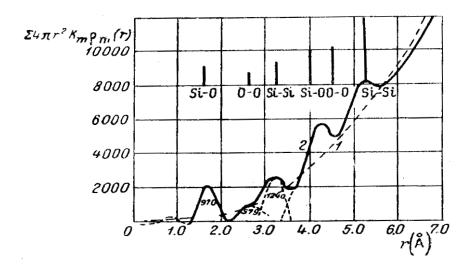


Рис. 4. Функция радиального распределения для стеклообразного кремнезёма (SiO₂) по Уоррену и др., 1936 (из книги П.П.Кобеко. *Аморфные вещества*. М.-Л., Изд. АН СССР. 1952).

что на определенных расстояниях имеются максимумы ФРР (здесь обсуждается стеклообразный кремнезем – кварцевое стекло).

Для стеклообразного кремнезема максимумы соответствуют ближайшим расстояниям Si-O равным 1.62 Å, O-O равным 2.65 Å, Si-Si равным 3.12 Å и т.д.

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

2.2.4 Понятие о структурной единице.

Важным следствием анализа ФРР является установление характера расположения атомов вокруг какого-либо выбранного атома. 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 в кремнию равно 2. В структуре стекла, как и в структуре кристаллов, атомы кислорода соединяют атомы кремния (соединяют тетраэдры друг с другом). Они называются мостиковыми. Таким образом, в кристалле и в стекле одинаковые структурные единицы – тетраэдры 1. Пространственно они выглядят как показано на рис. 5:

-

⁴ Этот термин ввёл в конце 40-х российский ученый Р.Л.Мюллер.

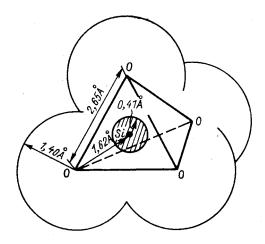


Рис. 5. Тетраэдр SiO₄ в структуре кристаллического и стеклообразного кремнезёма (ионный вариант). Большие атомы кислорода ходятся в вершине тетраэдра, касаясь друг друга. Атом кремния маленький, он расположен в середине тетраэдра. Указаны расстояния между центрами атомов, они такие же и в ковалентной модели (из книги В.П.Прянишников, *Система кремнезёма*. Стройиздат, Л. 1971).

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. 6.

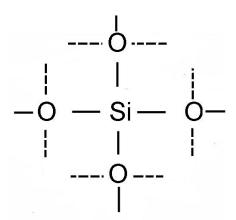


Рис. 6. Структурная единица стеклообразного кремнезёма на плоскости. Пунктиром показано, что каждый атом кислорода, находящийся в вершине тетраэдра, принадлежит соседнему тетраэдру. Каждый тетраэдр имеют общими с соседними тетраэдрами только вершины.

Пунктир, проведенный через атомы кислорода, показывает, что каждый из них принадлежит двум соседним тетраэдрам, двум структурным единицам. В виде формулы эта структура записывается как SiO_{4/2}.

Таким образом, *структурная единица* — это *минимальная часть* (единица) *структуры*, запись которой показывает *способ сочленения атомов* в неупорядоченной структуре стекла и выражает также *стехиометрические соотношения* (формульный состав стекла).

2.3 Упорядочение в неупорядоченных системах.

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

2.3.1 Ближний порядок.

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

2.3.2 Средний порядок.

Этот масштаб подразумевает радиус в пределах от \sim 3-5 до 10Å. Расположения атомов в этой области по отношению к первоначально выбранному атому ещё коррелируют, но отклоняются от структуры правильного кристалла и не могут быть воспроизведены операциями симметрии. Это обстоятельство объяснимо тем, что элементы беспорядка в структуру вносятся величинами углов мостиковых связей Si –O – Si , которые непостоянны, обладают гибкостью, в то время как углы O–Si –O внутри тетраэдра сохраняются постоянными.

2.3.3 Дальний порядок.

Эти искажения, обусловленные гибкостью мостиковых углов, постепенно накапливается и при расстояниях от выбранного атома более ~15 Å 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. В литературе встречается и другой термин – *шкала* расстояний ("length scale"). Эта величина примерно вдвое больше, чем радиус, она определяет масштаб, в пределах которого рассматривается степень упорядоченности структуры. Во всех случаях обе шкалы зависят от размеров атомов. Так, в

оксидных и в халькогенидных 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.

2.4 Кристаллитная теория строения стекла и гипотеза беспорядочной сетки.

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

Другую, но близкую гипотезу выдвинул в 30-х годах 20 века американский кристаллограф В.Х. Захариасен. По его мнению, в стекле существует ближний порядок, образованный такого же типа полиэдрами, какие существуют в кристаллах того же состава (структурные единицы, Однако подчёркивал выше). ОН не наличия какойупорядоченности за пределами структурного полиэдра, поэтому его гипотезу назвали гипотезой беспорядочной сетки. Естественно, полное отрицание упорядоченности, как и утверждение о полном отсутствии порядка в стекле, было бы неправильным. Система представлений Захариасена была в те же годы существенно дополнена шведским ученым Хэггом. По Захариасену и Хэггу образование стекла возможно, когда структурные полиэдры соединяются вершинами, но не гранями или рёбрами. Так возникает возможность постепенного исчезновения дальнего порядка, поскольку мостиковые связи (соединение полиэдров или структурных единиц через вершины) позволяют искажения валентных углов Si-O-Si. Исходя из элементарных пространственных представлений очевидно, что для образования таких сетчатых структур координационное число центрального атома структурного полиэдра не может быть больше четырёх. В противном случае полиэдры будут жестко сочленяться общими гранями или рёбрами и гибкие мостиковые связи не образуются.

Для понимания строения стекла и природы его свойств необходимо знать, какие структурные единицы в нём могут существовать. Виды структурных единиц, как покажет следующий курс, могут быть весьма разными.

2.5 Современные методы изучения строения стекла.

Современная наука использует широкий набор методов, каждый из которых обладает спецификой и позволяет судить только о той или иной стороне структуры стекла. Не существует метода, который позволил бы сразу ответить на все вопросы о структуре.

- Рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов под большими и малыми углами.
 - Рассеяние под большими углами (более 5°) даёт представление о ближнем порядке, а рассеяние под малыми углами (порядка нескольких градусов и менее) о структуре за пределами ближнего порядка (о микроструктуре стекла). Естественно, используются современные, предельно чувствительные методы регистрации рассеянного излучения и математической обработки данных. Данные по рассеянию под большими углами позволяют судить не только о структуре ближнего порядка, но и о структуре среднего.
- Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) даёт сведения о ближнем порядке и природе химической связи. В составе стекла должны находиться изотопы, ядра которых обладают магнитным моментом ^{11}B ядра в стеклах, (например, содержащий оксид Исследуются условия резонанса образца, помещенного переменное магнитное поле. По его характеристикам судят о координационном окружении атомов, изотоп которого введен в структуру, и о характере химического взаимодействия.
- Рентгеновская эмиссионная спектроскопия даёт сведения о характере связей, о типе ближайшего окружения. Она использует чувствительность возбуждаемых рентгеновских спектров к этим параметрам структуры.
- ИК спектроскопия, включая ра́мановское рассеяние, дают сведения о виде структурных единиц, типе координации. Метод требует аналогичных реперов среди кристаллических структур.
- Исследования рассеяния Рэлея, рассеяния Мандельштама-Бриллюэна представляют информацию об однородности строения, об особенностях динамики колебаний, связанных с корреляциями среднего порядка. Сведения о частотном спектре колебаний даёт также изучение неупругого рассеяния нейтронов.
- Электронный парамагнитный резонанс ЭПР даёт сведения о структуре парамагнитных центров, связанных с составом, дефектами и т.д.
- Спектроскопия видимой области даёт сведения о структурных состояниях атомов, имеющих активное поглощение в видимой области, о состоянии дефектов структуры и т.д.

Электронная микроскопия представляет наглядные картины о неоднородном строении на уровне сотен и более ангстрем.

Приведенный перечень условный И неполный. Множество современных методов в сочетании друг с другом, а также с методами физико-химического анализа дают весьма ценную и достоверную информацию строении, 0 что позволяет сознательно управлять структурой и свойствами стекла.

3. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ; ОТЖИГ СТЕКОЛ.

3.1 Природа взаимодействий в конденсированных системах (общие сведения).

3.1.1 Ионное взаимодействие.

Энергия взаимодействующих заряженных частиц определена для условия равновесия структуры равенством между силами притяжения и силами отталкивания, рис. 7.

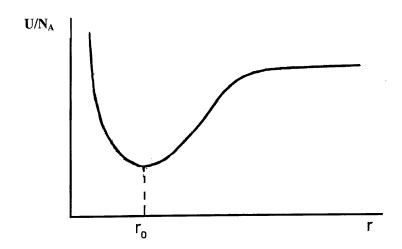


Рис. 7. Зависимость энергии взаимодействия частиц от расстояния г между ними. г₀ соответствует равновесию сил притяжения и отталкивания.

Для системы, выигрыш энергии которой описывается электростатическим взаимодействием (закон Кулона), имеем выражение для энергии $U/N_A = - AZ_1Z_2e^2/r + B/r^n \; .$

$$U/N_{\Delta} = -AZ_{1}Z_{2}e^{2}/r + B/r^{n}$$

 Z_1 и Z_2 – заряды ионов, е – заряд электрона, r – расстояние между ионами в структуре. Силы отталкивания изменяются от расстояния более быстро, чем силы притяжения в законе Кулона. Для условия равновесия (минимума энергии) при Z_1 и $Z_2 = 1$ имеем

$$U = -\frac{N_A A e^2}{r_0} (1 - \frac{1}{n}).$$

При более точном рассмотрении в выражении для энергии появляются дополнительные слагаемые, обусловленные более дальним, чем в пределах ближайшего окружения, взаимодействием, куда входит так называемая постоянная Маделунга. Для кристаллических структур соответствующие постоянные рассчитываются исходя из геометрических соображений, для стекол они также известны как теоретически ожидаемые. Величины *п* находят из упругих свойств (сжимаемости), они обычно для разных веществ изменяются от 5 до 12.

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

3.1.2 Взаимодействие в металлах.

Эти структуры обладают минимумом энергии, соответствующим распределению валентных электронов по зонам Бриллуэна, форма которых в координатах вектора обратной решетки зависит от типа кристаллической структуры. Энергия взаимодействия может быть рассчитана в различных приближениях межатомного потенциала. Наиболее простым является потенциал Ми-Грюнайзена

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

Здесь потенциал притяжения (в отлличие от кулоновского) меняется как $1/r^m$, а потенциал отталкивания — как $1/r^n$.

Значения т обычно около 3, п изменяется в пределах от 6 до 12.

Координационные числа в структурах простых металлов 8 или 12.

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

3.1.3 Ковалентное взаимодействие.

Этот тип взаимодействия лишь отчасти связан с возникновением положительных или отрицательных эффективных зарядов на атомах. Основное взаимодействие осуществляется за счет перекрытия атомных волновых функций. Бывают связи p-типа, гибридные связи sp, sp², sp³ типов и промежуточные между ними. Координационные числа атомов невелики и определяются типом перекрываня орбиталей. Таким образом возникают цепочечные структуры (KY = 2, sp – гибридизация), структуры с KY = 3 (sp² – гибридные связи), структуры типа алмаза (тетраэдрическое окружение, как в структурных единицах SiO_2 , KY = 4, sp³ гибридизация).

Уравнения для потенциалов взаимодействия разнообразны. Наиболее широко применяем в настоящее время потенциал Леннарда-Джонса (тип 6-12):

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

где ϵ — максимальное значение энергии притяжения или глубина потенциальной ямы; σ — то значение межатомного расстояния, при котором U=0. Известны многие другие виды потенциалов, которые мы здесь не рассматриваем.

При энергиях структуры, близких к энергиям в ионных кристаллах, для этого типа взаимодействия характерно очень сильное изменение энергии при изменении межатомных расстояний.

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

3.1.4 Водородные связи.

Эти связи образуются за счёт перекрывания волновых функций валентных электронов, осуществляющих основное взаимодействие с другими атомами, за счет перекрытия тех же волновых функций, но в противоположных направлениях. Схема такого взаимодействия иллюстрирует рисунок (вода). Водородные связи показаны штриховыми линиями (О···Н). Их длина больше, чем длина основных прочных связей О–Н. Рис. 8 даёт на плоскости схему образования таких связей.

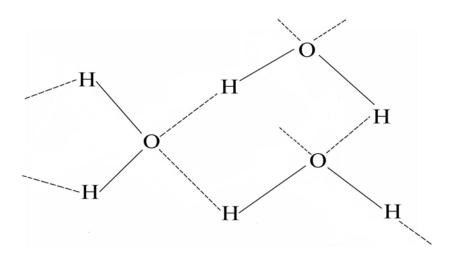


Рис. 8. Схема возникновения водородных связей в воде. Атом кислорода находится в центре искаженного тетраэдра.

В пространстве каждый атом кислорода находится в центре сильно искаженного тетраэдра. Поэтому структуры многочисленных кристаллических модификаций льда соответствуют структурам кристаллических форм кремнезёма SiO₂.

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

3.1.5 Взаимодействие Ван-дер-Ваальса.

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

і. ориентационное дипольное взаимодействие.

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

Здесь р – дипольный момент молекулы (рис. 9),

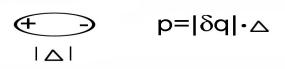


Рис. 9. Схема диполя при описании сил взаимодействия Ван-дер-Ваальса за счёт ориентационного дипольного взаимодействия.

который определён как векторное произведение заряда полюса на расстояние Δ между полюсами, r — расстояние между соседними молекулами, в которых есть такие диполи. k_B — постоянная Больцмана. С ростом температуры T взаимодействие ослабевает.

ј. индукционное взаимодействие.

Здесь помимо дипольного момента играет роль поляризуемость молекулы:

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

Здесь α — поляризуемость, каждый диполь индуцирует возникновение соседнего диполя.

<u>к. дисперсионное взаимодействие.</u>

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

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

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

3.2 Энергия химических связей.

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

Наиболее слабо *взаимодействие Ван-дер-Ваальса*. Его энергия составляет 0.4-6 кДж на моль взаимодействующих частиц.

Энергия водородных связей составляет около 38 кДж на один моль связей. Энергия ковалентных связей меняется в широких пределах — от \sim 170 до \sim 420 кДж на один моль связей.

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

Основное различие между ионными и ковалентными связями состоит в различии упругих постоянных связей. Ионный потенциал характерен меньшими значениям упругих сил, возникающих при удлинении связи, чем потенциал для ковалентного взаимодействия. Для одного и того же смещения в первом случае требуется затрата меньшей энергии, чем во втором. Поэтому часто говорят, что ионное взаимодействие – дальнодействующее, а ковалентное – близкодействующее.

3.3 Основные особенности строения жидкостей.

1. Непостоянство молекулярных координат во времени.

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

2. Наличие пустот структуры (дырок).

Поскольку удельный объем жидкости при температуре плавления практически всегда больше объема кристалла, необходимо предположить, что даже при сохранении среднего координационного числа в жидкости таким же, как в кристалле, часть молекулярных положений окажется незанятой. В жидкостях существует не занятое молекулами пространство, называемое «свободным» объемом, незанятые места называют дырками. Дырки необходимы для перемещения молекул из одного положения в другое. Каждая перескакивающая в соседнее положение молекула освобождает пространство, а дырка перемещается в противоположном направлении. Дырочные модели чрезвычайно распространены в физике жидкостей. Такие модели объясняют процессы диффузии, вязкого течения и феномен броуновского движения.

3. Непостоянство взаимной ориентации молекул.

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

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. Может быть один структурный параметр, если все параметры структуры взаимосвязаны и каждый может быть выражен один через другой (другие). 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 меняются p,T и t, в частности, при описании явления стеклования.

4. Активационная природа структурных изменений в жидкостях.

структуре жидкости изменения В происходят при наличии взаимодействий. Последние приводят тому, межатомных К перемещение молекулы (или атома) в соседнее положение даже без изменения уровня энергии В ЭТОМ HOBOM положении, потребует совершения определенной работы преодоления барьера ДЛЯ потенциальной энергии. Этот барьер появляется посередине между равновесными положениями, поскольку при любом смещении из каждого равновесного положения потенциальная энергия атома (молекулы) возрастает (рис. 10). При выражении всех энергетических величин (средней термической энергии колебаний, энергии активации и пр.) на **1** моль ($6.02 \cdot 10^{23}$ штук частиц, обозначается далее как N_A – число Авогадро), свободная энергия (собственно величина потенциального барьера) записывается как $N_A \cdot \Delta g^{\neq} = \Delta G^{\neq}$. В нижнем индексе записывают обозначение процесса, который описывается этой энергией активации.

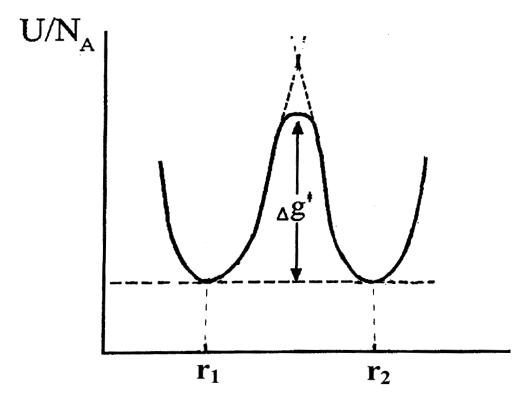


Рис.10. Энергетический барьер Δg^{\neq} , разделяющий два соседних равновесных положения атома (молекулы) в структуре.

Например, запись ΔG_c^{\sharp} обозначает, что рассматривается свободная энергия активации процесса изменения структуры. Для описания процесса активации при вязком течении в нижнем индексе используется знак « η » и т.д.

Допустим, что каким-либо внешним воздействием система выведена из равновесного состояния. Процесс стремления к равновесному состоянию характеризуется временем релаксации, показывающим, какое время требуется для уменьшения наведенного возмущения в е раз (е — основание натуральных логарифмов). Применение методов статистической физика к таким процессам позволяет получить зависимость времени релаксации от температуры:

$$1/\tau = (1/\tau_0) \cdot \exp(-\frac{\Delta G_c^{\sharp}}{RT}) .$$

В этой записи τ_0 (предэкспоненциальный сомножитель $(1/\tau_0)$) соответствует некоторому времени, которое характеризует частоту (ν_0 =

 $1/\tau_0$) попыток атома (молекулы) преодолеть потенциальный барьер. τ_0 может быть временем одного полного термического колебания, если ν – частота термических колебаний в секунду. $1/\tau$ - это наблюдаемая скорость процесса. Появление экспоненты связано с тем, что доля частиц, имеющих энергию, равную или большую, чем величина барьера, с хорошей

точностью выражается как
$$\exp(-\frac{\Delta G_{\rm c}^{\pm}}{RT})$$
. Основные начала теории активации бы

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.

5. Зависимость энергии активации от вида химического взаимодействия.

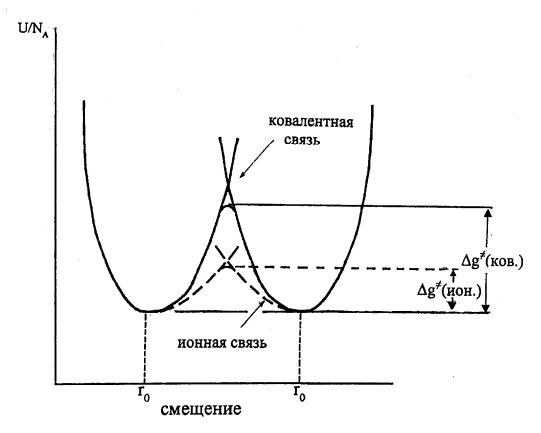


Рис. 11. Величины потенциальных барьеров при ковалентном и ионном взаимодействиях.

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

Наибольшие энергии активации в структурах с направленными ковалентными связями, поскольку здесь существуют наибольшие упругие постоянные связей («крутая» форма потенциала). При той же величине энергии самой связи *ионное* взаимодействие приводит к меньшим энергиям активации, см. рис. 11. При ионном взаимодействии энергия изменяется не столь резко при изменении межатомных расстояний.

Это различие впоследствии окажется очень существенным при рассмотрении различия поведения щелочных ионов и атомов, образующих сетку стекла.

3.4 Равновесные и мгновенные свойства жидкостей.

Свойства жидкости, существующие в какой-то момент времени, могут быть однозначно связаны со структурой жидкости, если время воздействия на жидкость, в результате которого измеряется это свойство, намного меньше времени релаксации структуры. Такие свойства называются мгновенными.

Свойства, измеренные в течение времени, за которое в жидкости успевает установиться равновесная для этого воздействия структура (т.е. за время, намного превышающее время релаксации структуры), называются равновесными.

3.5 Переохлажденные жидкости как частный случай метастабильного состояния.

При охлаждении жидкости от неё отнимается тепло и температура понижается. При достижении нормальной температуры кристаллизации появляется кристаллическая фаза и происходит выделение скрытой теплоты кристаллизации. Пока вся жидкость не закристаллизуется при постоянной. тепла, температура сохраняется Температура кристаллизации соответствует сколь угодно долгому сосуществованию жидкой и кристаллической фаз, если тепло не отводится и не сообщается системе. После τογο, как ВСЯ жидкость при отводе тела закристаллизовалась, температура понижается снова.

Однако в ряде случаев, когда охлаждаемая жидкость не имеет контакта с инородными структурами (например, с кристалликами), когда она не встряхивается, кристаллизация может не произойти и жидкое состояние сохранится до весьма низких температур. При встряхивании или при внесении инициатора кристаллизации процесс развивается очень быстро. Такое состояние переохлажденной жидкости является метастабильным. Оно характерно избытком свободной энергии по отношению к кристаллическому состоянию. Такое же состояние может быть создано изменением давления. При каждой температуре (давлении) существования метастабильной жидкости она имеет относительный минимум свободной

энергии, значение энергии этого минимума при всех температурах и давлениях выше, чем у кристалла при тех же условиях.

Правило Оствальда (конец 19 века, Германия) гласит: «при переходе от неравновесного состояния к равновесному система последовательно переходит весь ряд метастабильных (неустойчивых) состояний, разделяющих начальное и конечное состояния». Это правило имеет материаловедения. исключительно значение ДЛЯ Например, 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 структурой фаз, устойчивы равновесной тех которые при последовательности кристаллизации. Некоторые промежуточные состояния могут исчезать очень быстро и их можно экспериментально не заметить.

3.6 Проявление стеклования на свойствах жидкости.

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

Однако, в силу того, что изменение структуры само зависит от температуры и скорость этого процесса непрерывно уменьшается при охлаждении, наступает такая температура в некоторый момент процесса охлаждения, когда структура *не успевает* перейти в равновесное состояние. Поскольку все свойства жидкости определены структурой, закон изменения свойства от температуры после этого станет другим. Линии будут характеризоваться меньшим температурным коэффициентом.

Состояние жидкости с замороженной структурой было названо нами состоянием стекла.

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

Все перечисленные признаки проявляются в виде *скачков* в изменении тех свойств, которые являются *производными* от перечисленных выше. Так, коэффициент объемного термического расширения $\alpha = (1/V) \cdot (\partial V/\partial T)_p$, теплоемкость $C_p = \partial H/\partial T$, сжимаемость $\kappa_T = -(1/V) \cdot (\partial V/\partial p)_T$ при переходе через T_g изменяются скачком. Сказанное выше иллюстрируется рис.12 и 13. Величина T_g зависит от скорости охлаждения. При более медленном охлаждении T_g всегда становится ниже.

Из-за того, что всегда существует статистическое распределение времен релаксации около наиболее вероятного значения, перечисленные выше признаки $T_{\rm g}$ (изломы или скачки) размыты.

При нагревании образовавшегося стекла на кривых рис. 13 чуть ниже $T_{\rm g}$ появляется небольшой минимум, а при $T_{\rm g}$ - небольшой максимум. Это связано с релаксационными процессами при повторном прохождении области стеклования.

В технике за стандартное значение $T_{\rm g}$ в середине 20 века было принято то, которое получают при скорости охлаждения 3 К/мин. Ему примерно соответствует вязкость $10^{13.3}$

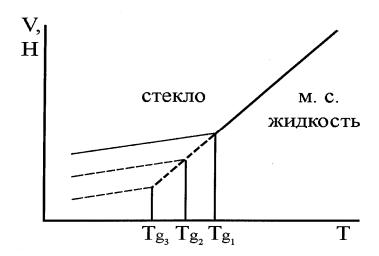


Рис. 12. Изменение удельного объема жидкости или теплосодержания при стекловании. Последовательность температур стеклования $Tg_1 > Tg_2 > Tg_3$ соответствует последовательности уменьшения скоростей охлаждения стеклообразующего расплава.

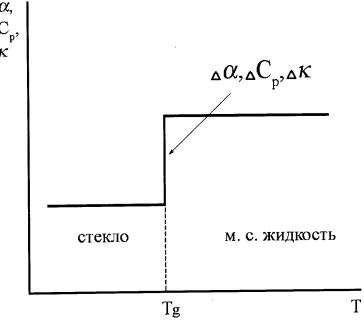


Рис. 13. Изменение коэффициента теплового расширения (α), теплоемкости (C_p) и сжимаемости (κ) при переходе через температуру стеклования.

пуаз (П) или $10^{12.3}$ Па·с. Однако несущественные отклонения от указанной скорости (в разы, но не на порядки) изменяет эту величину вязкости непринципиально, поэтому чаще всего T_g сопоставляют вязкость 10^{13} П.

3.7 Соотношение температур стеклования и плавления (правило "2/3" Кауцмана).

Таблица 1. Правило "2/3" Кауцмана на примере простых соединений.

Соединение	Т пл., К	η, П, при Т _{пл.}	T _g , K	Т _д /Т _{пл.}
SiO_2	1998	$\sim 10^7$	1500	0.75
GeO_2	1390	7.10^{5}	853	0.61
B_2O_3	723	1.10^{5}	550	0.76
P_2O_5	853	5.10^{6}	573	0.63
As_2O_3	585	1.10^{6}	420	0.72
BeF ₂	823	$>10^{6}$	523	0.64
$Na_2B_4O_7$	1015	$10^{1.70}$	720	0.71
глицерин	291	$10^{1.20}$	183	0.63
селен	494	$10^{1.3}$	300	0.61
о-терфенил	329	0.296	244	0.74
Этиловый спирт С ₂ Н ₅ ОН	159	1.34	90	0.57
Вода Н ₂ О	273	~0.01	~135	0.5

В.Кауцман (США) в 1948 г. эмпирически показал, что между T_g и значением нормальной температуры плавления $T_{\text{пл.}}$ существует приближенное соотношение: $T_g/T_{\text{пл.}} \approx 2/3$. Это правило чрезвычайно полезно для практики⁵. В таблице 1 приведены примеры величин отношения $T_g/T_{\text{пл.}}$ За значение T_g принято значение температуры, соответствующей вязкости 10^{13} П. Среднее значение $T_g/T_{\text{пл.}}$ здесь составляет 0.65_5 .

3.8 Математическое описание стеклования в кинетической теории стеклования. Твердо- и жидкоподобные свойства. Релаксационная составляющая свойств.

Выше мы фактически определили стеклообразное состояние как замороженное состояние переохлажденной жидкости, когда структура не успевает следовать за изменением температуры (давления).

⁵ Это правило прекрасно выполняется и для многокомпонентных оптических стекол разных химических основ. Здесь вместо $T_{nл}$ нужно рассматривать температуру верхней границы кристаллизации $T_{вгк}$ (см. ниже, «Кристаллизация ...»). Для легко кристаллизующихся и трудно кристаллизующихся расплавов это отношение чуть ниже или, соответственно, чуть выше среднего значения 2/3 (Гуткина и Немилов, 1980).

Основы кинетической теории стеклования были созданы в начале 50-г ходов 20 века в трудах Пригожина и Дефэя, Дэвиса и Джонса, Майкснера, Волькенштейна и Птицына и др. Однако тождественное математическое описание появления состояний жидкости с замороженной и равновесной структурой при воздействии на неё периодического поля звуковой волны дали Леонтович и Мандельштам (Россия) ещё в 1937 г. В наиболее простом виде этот вопрос выглядит следующим образом.

Пусть $\widetilde{K}_{_{T}}$ есть наблюдаемая величина модуля всестороннего сжатия, $K_{T\infty}$ - величина модуля, измеренная при постоянной температуре на бесконечно большой частоте (мгновенное значение свойства), K_{Tr} - разница между значениями мгновенного модуля и равновесного (релаксационная составляющая свойства), τ – время релаксации структуры, $\partial/\partial t$ — закон (оператор), определяющий скорость изменения внешнего воздействия (например, давления). Тогда в широком диапазоне изменения параметра справедливо дисперсионное соотношение вида

$$\widetilde{K}_{T} = K_{T\infty} - \frac{K_{Tr}}{1 + \tau \cdot \partial / \partial t}.$$

Сжимаемость к и модуль К связаны: $\kappa = 1/K$. Если закон изменения внешнего воздействия со временем $\partial/\partial t$ соответствует синусоидальному с угловой частотой ω , то условию совпадения частоты внутренних изменений структуры жидкости $(1/\tau)$ и меняемого параметра состояния соответствует равенство $\omega \tau = 1$.

При $\omega \tau >> 1$ второе слагаемое в знаменателе велико и слагаемое, содержащее K_{Tr} , равно 0. В этом случае модуль всестороннего сжатия велик и жидкость проявляет свойства *твердого* тела, $\widetilde{K}_{_{T}} = K_{T\infty}$. Релаксационная составляющая свойства себя не проявляет.

При $\omega \tau << 1$ жидкость проявляет себя как податливое внешнему воздействию тело, поскольку модуль всестороннего сжатия меньше чем $K_{T\infty}$ на величину K_{Tr} . В течение времени воздействия структура успевает отрелаксировать.

Аналогичное рассмотрение можно предложить и для изменения теплоемкости:

$$\widetilde{C}_{\rm V} = C_{\rm V\infty} + \frac{C_{\rm Vr}}{1 + \tau \cdot \partial / \partial t} \ . \label{eq:cvv}$$

Здесь равновесная жидкость будет иметь большую теплоёмкость, чем твердоподобная жидкость, потому что равновесной жидкости требуется больше тепла для реализации размораживаемых структурных изменений.

Вид дисперсионных соотношений может быть и иным, в зависимости от выбранного приближения, но смысл их – один и тот же.

Здесь важно понять, что понятие «кристалл» и «твердое тело» не тождественны. Твердость — это характеристика механического поведения объекта, кристалличность — характеристика его строения.

Очевидно, что жидкость может проявлять как твердоподобные свойства, Для проявления твердоподобных свойств жидкоподобные. необходима либо очень большая скорость внешнего воздействия при некотором фиксированном времени релаксации структуры, либо при фиксированной скорости изменения внешнего воздействия существенное возрастание времени релаксации структуры жидкости. изменения параметра состояния (давления закон температуры) может быть любым (например, линейным), а условие появления соизмеримости скоростей изменения температуры (давления) остается одним и тем же, приведенные выводы легко трансформируются на случай стеклования при понижении температуры или повышения давления во времени в обычных экспериментах.

Заметим ещё раз, что при постоянной скорости изменения параметров (температуры, давления) «включение» или «выключение» релаксационной составляющей свойства происходит некотором интервале температур давлений), что (или связано c природой дисперсионных соотношений и с распределением времён релаксации.

3.9 Время релаксации структуры и его зависимость от температуры.

Время релаксации структуры изменяется с температурой весьма сложным образом. Однако для всех стеклообразующих жидкостей сам характер этих зависимостей — один и тот же, различие лишь в наклонах отдельных участков типичной кривой. Её вид показан на рис. 14. Шкала температур дана в виде обратной абсолютной температуры (1/T). Как увидим позже, этот способ приближает нас к пониманию физического существа обсуждаемых процессов.

Участки a. b. соответствуют состояниям переохлажденной метастабильной жидкости выше $T_{\rm g}$, стабильной жидкости выше $T_{\rm nn.}$ и стекла ниже $T_{\rm g}$. В области от $T_{\rm nn}$ и выше зависимость часто экспоненциальна и τ_0 действительно близко к 10^{-13} сек — времени, соответствующему частоте термических колебаний. С понижением температуры относительно T_{nn} отклонение от этой экспоненты всё более возрастает. Говорят о возрастании свободной энергии активации $\Delta G_c^{\neq} c$ понижением температуры. Это изменение характеризуется коэффициентом $\Delta S^{\neq} = -\partial (\Delta G_c^{\neq})/\partial T$. Вблизи T_g положительное значение энтропии активации ΔS^{\neq} достигает максимальных значений. Ниже $T_g \ \Delta S^{\neq}$ близко к 0, поскольку новый экспоненциальный закон ниже T_g соответствует τ_0 в нём, близкому опять к 10^{-13} сек. $T_{\rm g}$ соответствует здесь значениям $\tau_{\rm c}$ примерно равным 1000 секунд (17 минутам).

3.10 Соотношение Максвелла.

В 1868 г. Максвелл постулировал, что релаксация напряжений σ в жидкости при постоянной деформации подчиняется закону экспоненты:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau_{\rm M}),$$

в котором σ_0 — значение напряжения в тот момент времени, от которого начали отсчитывать время наблюдений t, τ_M — некоторое характеристическое время, определяющее скорость процесса релаксации напряжений (максвелловское время релаксации). С этим соотношением

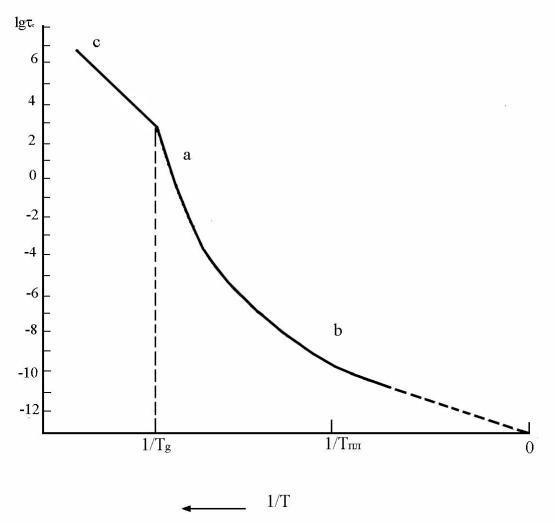


Рис. 14. Зависимость логарифма времени структурной релаксации $\lg \tau_c$ (τ_c в секундах) от обратной абсолютной температуры; c – область стеклообразного состояния, a – область размягчения (выше температуры стеклования), b – область температуры плавления и выше неё.

сопряжено другое соотношение, а именно,

$$\eta/\tau_{\rm M} = F_{\infty}$$

которое и называется уравнением Максвелла. Это соотношение, являясь некоторой идеализацией, сыграло и продолжает играть исключительную роль в физике конденсированного состояния.

Соотношение Максвелла иллюстрируется механической моделью, которая состоит из двух последовательно соединенных элементов: упругого элемента F_{∞} (символизирующего мгновенный модуль сдвига) и вязкого элемента η (символизирующего ньютоновскую вязкость) (рис. 15).

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

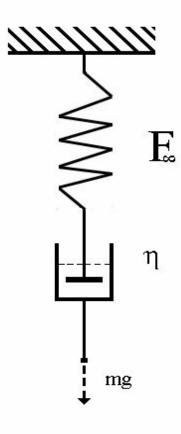


Рис. 15. Модель Максвелла.

только свои упругие свойства. При медленном (или статическом) действии при растянутой пружине проявится только вязкая деформация, а упругая исчерпанной. Если окажется ЭТОМ уже задать некоторое при растягивающее напряжение (оно в предыдущем уравнении соответствует напряжению σ_0) и не влиять на это напряжение, то его релаксация будет описываться приведенным вше уравнением экспоненты. Поскольку связь между вязкостью и упругостью предопределена уравнением Максвелла, в итоге первоначально созданное напряжение полностью исчезнет за счет протекания релаксационного процесса. Его скорость будет определена только механизмом вязкого течения.

Можно предложить не параллельное, а последовательное соединение упругого и вязкого элементов, тогда мы имеем упруго-вязкий элемент

Фогта, в котором сравнительно с максвелловским элементом усложняется выражение для деформации. Такие элементы в комбинации друг с другом используются как модели вязко-упругих свойств полимеров. Однако вязкая деформация описывается только уравнением Максвелла.

В теории распространено отождествление $\tau_{\rm M}$ со временем структурной релаксации, что экспериментально и теоретически оправдано, поскольку и изменения структуры и вязкость осуществляются вблизи $T_{\rm g}$ посредством близких, если не тождественных молекулярных механизмов.

3.11 Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения расплава.

Увеличение скорости охлаждения расплава |q| эквивалентно увеличению параметра $\partial/\partial t$ в приведенных выше соотношениях раздела 3.8. Поэтому стеклование должно наступать при более коротких временах релаксации структуры. Если принять, что в соответствии с уравнением Максвелла вязкость и время релаксации изменяются симбатно, величина эффективной вязкости, при которой происходит замораживание структуры, должна изменяться в соответствии с соотношением

$$\lg \eta^* = a - \lg |q|,$$

где η^* есть равновесная вязкость [G.W.Sherer, *J. Amer. Ceram. Soc.* 67, 504, (1984)], а постоянная *а* определяется из привязки к эксперименту при какой-либо выбранной скорости охлаждения $|\mathfrak{q}|$. Например, если выбрать за стандартную скорость охлаждения 3 К/мин, то η^* составляет $10^{13.3}$ П. При другой скорости охлаждения получается для найденной постоянной *а* другое значение вязкости. Поскольку зависимость вязкости от температуры известна, пользуясь ею можно найти изменение температуры стеклования для новой вязкости, соответствующей новой скорости охлаждения. Очевидно, что для каждого стекла T_g несущественно увеличивается (уменьшается) при небольшом увеличении (уменьшении) \mathfrak{q} . К этому вопросу мы вернемся позднее.

3.12 Процессы и законы релаксационных изменений свойств, структурная температура Тула.

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 закон релаксации с одним постоянным временем релаксации:

$$(L_t - L_{t=\infty})/(L_{t=0} - L_{t=\infty}) = \exp(-t/\tau),$$

где t –время протекания процесса, то никаких проблем в современной теории стеклования не было бы. Это соотношение может рассматриваться как первое приближение к решению проблемы. На самом деле

экспериментальные данные описываются более точно соотношением Кольрауша (1848 г, Германия):

$$(L_t-L_{t=\infty})/(L_{t=0}-L_{t=\infty})=\exp[-(t/\tau)^{\beta}],$$

в котором появляется дробный показатель экспоненты, характеризуемый коэффициентом $0 < \beta \le 1$. При $\beta = 1$ получается простая экспонента или соотношение Максвелла. Этот закон носит название закона растянутой экспоненты, поскольку он даёт более протяженный масштаб протекания процесса, чем простой экспоненциальный.

Причина появления β < 1 до конца не выяснена. Но наиболее вероятно существование негауссовского распределения времен релаксации, характеристики этого распределения меняются с температурой так, что при низких температурах распределение становится всё более широким.

Из-за того, что время структурной релаксации не единственное, структура стекла замораживается в некотором интервале температур, а само стеклование размыто. Вместе с тем еще с 1926г. в науке о стекле используется весьма полезный термин: «структурная температура Тула», обозначаемая как T_f . Она была введена ещё 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).

3.13 Оценка времени достижения равновесного состояния в процессе отжига.

Всякое стекло неравновесно. В процессе изотермической обработки его свойства будут изменяться пока состояние стекла не перейдет в состояние метастабильной жидкости, соответствующее этой температуре. Температура такого процесса называется температурой отжига, а сам процесс — отжигом. Он исключительно важен для производства оптического стекла, поскольку при этом процессе релаксируют не только механические напряжения, но и структура, что приводит к изменению объема и показателя преломления.

Пусть стекло уже получено и мы производим его изотермическую обработку при температуре отжига ($T_{\text{отж.}}$). Стекло постепенно переходит в метастабильное состояние. В этом процессе происходит изменение свойств от значений, соответствующих закаленному состоянию (стеклу) при э*той* температуре, до значений, отвечающих метастабильной жидкости при той же температуре (см. рис. 16, жирные точки).

Время, необходимое для достижения некоторым свойством своего равновесного значения, $t_{\rm M}$, рассчитывается с хорошей точностью на основании значения вязкости, которое соответствует равновесному

состоянию, η_{∞} , и некоторого модуля K_s , значение которого достаточно близко к значению модуля сдвига⁶:

$$lgt_M \ge lg\eta_{\infty} - lg K_s + 0.6.$$

Из-за того, что при релаксации свойств работает закон Кольрауша, более точное соотношение для продолжительности отжига стекла несколько видоизменяется. Тем не менее, плодотворность таких расчётов была доказана.

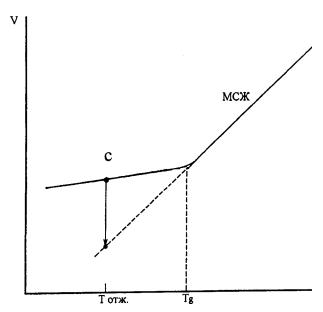


Рис.16. Изменение объема стекла при отжиге.

Смысл приведенного выше соотношения ясен. Экспериментально доказано что, характеристическое время структурной релаксации τ_c очень близко к максвелловскому времени τ_M . Воспользуемся уравнением Максвелла, связывающим модуль сдвига, вязкость и время релаксации. 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, лишь в несколько раз превышающее характеристическое время (причина появления слагаемого 0.6). В этом случае полнота приближения к равновесию составит 98%.

Очевидно, что механизм структурных изменений в процессе высокотемпературного 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.

_

 $^{^6}$ Наиболее подробно этот вопрос был рассмотрен в статье Мазурина, Старцева и Поцелуевой [ФХС, том 46, № 6, с.675(1978)].

3.14 Отжиг оптических стекол.

Приведенные расчёты показывают сущность процесса отжига. В технике этот процесс осуществляется в соответствии с серией технических документов, строго регламентирующих температурно-временные условия. Состав стекла (его марка) предопределяет принципиальное (загрубленное) значение показателя преломления и коэффициентов дисперсии. В каталоге оптического стекла эти цифры приведены с точностью 5-го знака после запятой. Они получены для определенного режима охлаждения стекла (охлаждение со скоростью 2.5 град/час). Однако, изменяя режим отжига, можно в весьма широких пределах, определяемых маркой стекла (примерно единицы четвертого или пятого знака), изменять показатель преломления и «подгонять» его к тем значениям, которые требуются конкретной технической задачей.

Уменьшение объема V при отжиге приводит к росту показателя преломления, поскольку постоянная величина молекулярной рефракции R требует увеличения показателя . Значение показателя преломления рассчитывается на основании так называемой равновесной прямой (она для каждого стекла своя) – рис.17.

Равновесная прямая соответствует равновесным n_p-n_p значениям показателя, которые замораживаются при фиктивной (структурной) температуре. При охлаждении с прогрессирующе уменьшающимися скоростями h_{∞} ... h_0 показатель отклоняется от прямой начиная с температуры Тула, соответствующей каждой скорости охлаждения. При комнатной температуре Т_к показатель будет тем больше, чем меньше была скорость охлаждения в так называемой ответственной зоне температур $отжига (между <math>T_H и T_B)$.

Ответственная зона температур отжига находится в интервале от начальной температуры (чуть выше соответствующей $10^{13}~\Pi$) до так называемой нижней температуры отжига Т_н. Выбор последней температуры и скорости охлаждения определен задачей отжига – задачей создания определенной величины показателя преломления в данной серии заготовок стекла данной марки.

Отклонение от равновесной прямой в текущий момент отжига $\Delta n = n - 1$ правнов. и отклонение от равновесного значения в начальный момент отжига $\Delta n_0 = n_0 - n_{\text{равнов}}$ связаны со временем отжига $t^{'}$ соотношением $1/\Delta n - 1/\Delta n_0 = A' \cdot t^{'}$.. Коэффициент $A' = 10^{\text{KT-L}}$, где K и L — константы для

каждой марки стекла, Т – температура.

Ниже Т_н вплоть до комнатной температуры находится неответственная зона отжига.

⁷ По теории Ньютона и Друде $R = (n^2 - 1) \cdot V$, по теории Гледстона и Дейла $R = (n - 1) \cdot V$, по теории Лоренца -Лорентца $R = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \cdot V$.

Для отжига оптических стекол используются специальные печи, в которых практически отсутствует градиент температуры и имеется специальная оснастка. Существует несколько стандартизированных режимов отжига (таблица 2).

Номера отжига от 01 до 1 используются для крупных заготовок. Режим 2 называется стандартным. Тонкий отжиг предполагает наименьшие скорости охлаждения⁸. Отжиг при постоянной скорости охлаждения

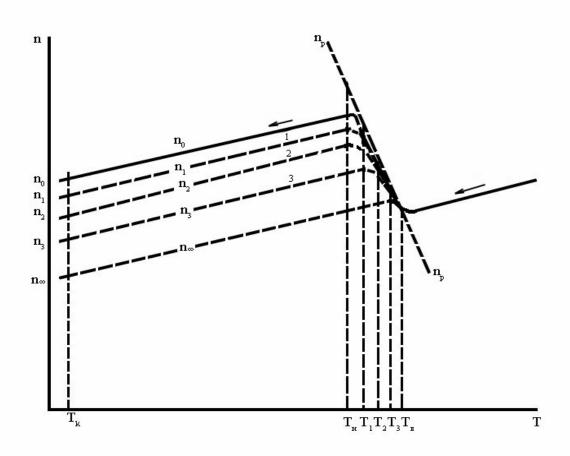


Рис.17. Эволюция изменения показателя преломления ($n_{\infty}...n_{o}$), измеренного при комнатной температуре T_{κ} , при охлаждении стеклообразующей жидкости от высоких температур (T) с различными скоростями, убывающими от h_{∞} до h_{0} . n_{p} - n_{p} — равновесная прямая для данного стекла. $T_{\rm H}$ и $T_{\rm B}$ — нижняя и верхняя температуры отжига. $T_{1}...T_{3}$ — фиктивные температуры, соответствующие различным скоростям охлаждения.

называется *линейным*. Однако, как легко видеть из температурной зависимости времени релаксации (либо экспонента, либо уравнение ТФФ, см. ниже), можно использовать *меняющийся с температурой* режим скорости охлаждения, поскольку при малых вязкостях нет необходимости задавать слишком медленное охлаждение. Такой режим называются

⁸ Специальный тонкий отжиг заготовок, предназначенных для астрономической оптики и для изготовления стандартов показателя преломления, использовал скорости охлаждения менее 0.05 -0.2 град/час при наинизшем из возможных значении $T_{\rm H}$, которое соответствовало вязкости 10^{21} П.

Таблица 2.Скорости охлаждения при линейном отжиге для различных номеров режима отжига.

номер режима отжига	01	02	03	1	2	3	4	5
Скорость								
охлаждения,	0.05	0.1	0.5	1	2.5	5	10	20
град/час								

нелинейным отжигом, он рассчитываются для каждого стекла с помощью компьютерных программ.

3.15 Физическое старение стекла при комнатной температуре⁹.

Стекло — система в лабильном (абсолютно неустойчивом) состоянии. Поэтому и при комнатной температуре объем стекла также спонтанно релаксирует. Однако амплитуда изменений свойств в этом процессе составляет доли процентов от тех изменений, которые происходят при высокой температуре. Первым кто описал такой процесс по наблюдениям смещения нуля термометра, 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. Рисунок 18 иллюстрирует его наблюдения. В отличие от релаксации в области высоких температур (где происходит

обычный отжиг), процесс всегда описывается простым здесь 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 фиктивной температурой стекла $T_{13.5}$, определяемой как соответствующую вязкости $10^{13.5}\Pi$, следующим соотношением:

$$\lg \tau_i = \gamma_i \cdot \mathrm{T}_{13.5} + b.$$

⁹ По результатам работ С.В.Немилова 2000-2006 гг., см. *Phys .and Chem. of Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol*.Part **B**. v. **48** (2007), № 4, pp. 291-295.

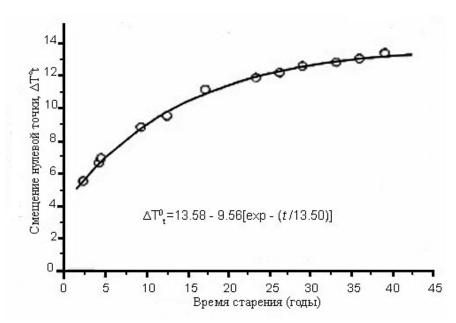


Рис.18. Смещение нулевой точки термометра в зависимости от времени t, истекшего от момента его изготовления по данным Джоуля (из работы Немилова в сноске 9). Единицы шкалы температур здесь не соответствуют современной шкале.

Дискретные коэффициенты γ_i зависят от i, но b всегда постоянная величина, равная $10^{-12.9}$ секунд, или $10^{-20.4}$ лет (это — обратная частота термических колебаний). В результате соседние времена τ_I , 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 этой теории удается рассчитать прирост показателя преломления при хранении стекла в течение нескольких десятков лет с погрешностью не более $2 \cdot 10^{-6}$.

4. ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ, СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ.

4.1 Для чего нам нужна вязкость.

Времена структурной и сдвиговой релаксации определяют реальные скорости процессов отжига, процессов, происходящих при варке стекла

(например, скорость выхода пузырей из стекломассы на поверхность) и другие. 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 мгновенный модуль сдвига F_{∞} . Несмотря на приближенный характер этого и подобных соотношений, они пригодны для практических оценок. Поскольку мгновенный модуль сдвига F_{∞} при переходе от твердого стекла при 20°С к стеклу при Т_в 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. Оперируя 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 последнюю не представляет труда.

4.2 Определение коэффициента вязкого течения.

Коэффициент сдвиговой (динамической) вязкости п определен законом Ньютона:

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

Здесь F/S — величина сдвигающей (скалывающей) силы, действующей на единицу площади (площадь равна S), для того, чтобы создать на расстоянии Δy между слоями жидкости перепад скорости их относительного смещения, равный $\Delta \dot{x}$. Расположение слоёв поясняет рис. 19.

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

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). $10\Pi \equiv 1$ Пас (часто знак умножения опускают).

Если F/S обозначить как σ , а градиент скорости $\Delta x/\Delta y$ как ϵ , то закон Ньютона записывается как $\eta = \sigma/\epsilon$; 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.

4.3 Основные сведения о вязкости газов.

Согласно кинетической теории газов, вязкость прямо пропорциональна ср. арифметической скорости движения молекул \overline{u} , длине свободного пробега молекул между столкновениями λ и плотности ρ :

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

Поскольку $\lambda \approx 1/\rho$, вязкость возрастает с ростом температуры так же, как растет \bar{u} . Вязкость газов очень мало зависит от давления при постоянной температуре (пример – CO_2 при $15^{\circ}\mathrm{C}$, таблица 3).

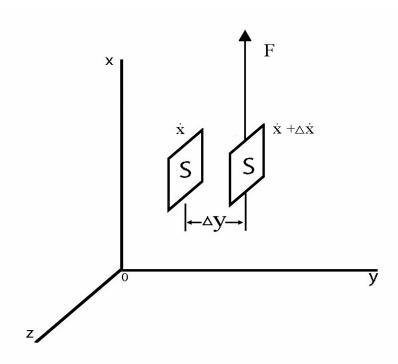


Рис.19. Пояснение уравнения Ньютона для коэффициента сдвиговой вязкости.

Таблица 3. "Газокинетическая" вязкость углекислого газа при 15 С.

р, мм Нд	η, сантипуазы
760	0.0143
380	0.0149
20	0.0148
2	0.0147
0.6	0.0138

При трении происходит передача вязком импульса от одного слоя молекул к другому. При уменьшении давления уменьшается число объема, частиц единице переносящих В импульс, И случаи переноса импульса становятся реже. Одновременно увеличивается длина пробега молекул между столкновениями, и оба фактора компенсируют друг друга. Сама величина переносимого импульса, однако, возрастает, так как растет скорость движения.

В жидкостях существуют силы взаимодействия между молекулами и представления о свободном движении нереальны. Для своего перемещения частица (молекула, атом) должна преодолеть потенциальный барьер, обусловленный ближним взаимодействием с окружающими частицами. Такие случаи подчиняются другим вероятностным законам, поэтому в жидкостях с ростом температуры вязкость всегда падает.

4.4 Вязкость жидкостей и расплавов стекол: диапазоны изменений и методы измерений.

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 $T_{\rm g}$) должна соответствовать большим значениям.

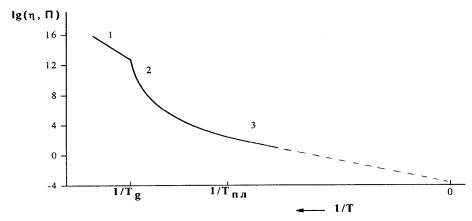


Рис. 20. Зависимость вязкости стекла и стеклообразующей жидкости от обратной температуры. Пояснения в тексте.

Вязкость метастабильной жидкости выше T_g меньше значения, принятого для T_g и при температуре плавления уменьшается до значений, которые могут быть любыми (см. таблицу «правило 2/3» в главе 3). Соответственно, пределы *измеряемых* значений вязкости расплавов стекол находятся между $\sim 10^{15 \div 16}~\Pi$ и $10^0~\Pi$, хотя при температуре плавления вязкость может быть и ниже последнего значения.

Температурная зависимость вязкости стеклообразующей жидкости и стекла показана на рис. 20 .

Участок 1 соответствует стеклу, 2-3 - жидкости. В областях 1 и 3 обычно выполняется экспоненциальный закон температурной зависимости: $lg\eta = A + \frac{B}{T}$. Значение A для обеих областей чаще всего примерно соответствует - 3.5 ± 0.5 , однако значение B для области 1 намного больше его значения в области 3 (последняя - область температуры плавления или несколько выше неё). Это обстоятельство будет объяснено выше.

В области температур стеклования, обычно до значений вязкости не менее $10^8\Pi$, применяют различные методы, использующие деформацию образцов правильной геометрической формы. Например, существуют методы растяжения нити, центрального прогиба бруска и др.

Основой всех этих методов является теория упругости, позволяющая рассчитать величину деформации по размерам образца и величине приложенной силы. Для того, чтобы перейти к вязкости, нужно в этих выражениях заменить величину деформации на скорость деформации, все модули упругости, входящие в эти выражения (обычно это только модуль представить через модуль сдвига, используя соотношения, в которые входит коэффициент Пуассона. Сам коэффициент Пуассона 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 20-го века.

Рассмотрим вариант метода, состоящий в растяжении вертикально расположенной нити из стекла, находящейся в жаровом пространстве печи без градиента температур (рис. 21). При длине нити l и радиусе её г под действием приложенной силы mg (m — масса приложенного груза, g — ускорение силы тяжести) развивается упругая деформация, рассчитываемая по уравнению

$$\Delta l = \frac{\text{mg}l}{\text{ES}},$$

где E — модуль Юнга, а $S = \pi r^2$ — площадь сечения нити. Помня, что $E = 2F(1+\mu)$ и коэффициент Пуассона нужно положить равным 0.5, произведя все замены, указанные выше, получаем для расчета вязкости выражение

$$\eta = \frac{\text{mg}l}{3\pi r^2 (\Delta l/\Delta t)},$$

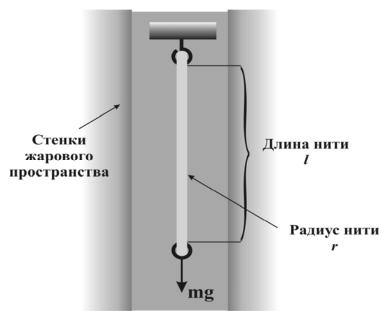


Рис. 21. Расположение образца в жаровом пространстве печи при измерении вязкости по методу растяжения нити. Пояснения в тексте.

в котором $\Delta l/\Delta t$ является стационарной скоростью удлинения.

Пример для семинарского занятия.

Пусть l=10 см, r=0.1 см, m=500 г, а g=981 см/сек 2 . Из опыта найдено $\Delta l/\Delta t=100$ мкм/мин. Найти $lg\eta$, при выражении η в Π .**Ответ:** 11.494.

настоящее время во всех странах широко применяется метод жестких стальных инденторов с плоским основанием в вдавливания размягченную пластину стекла. Этот метод в качественном варианте известен ещё с 40-х годов 20 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 станах получил распространение метод вдавливания индентора, имеющего форму цилиндра (см. рис.22). Использование инденторов со сферическим или коническим основанием 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 $10^{12.7}$ до 10^{4+5} 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. 23), 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. Этот метод в наиболее распространенных вариантах охватывает диапазон значений вязкости от $10^{4.5}$ до 10^0 П. В работах 30-х годов 20 в. можно найти измерения вязкости до $10^{11.7}$ П методом коаксиальных цилиндров (т.е. «цилиндр в цилиндре», пространство между ними заполнено расплавом стекла, Паркс и Спат, 1935). При столь больших вязкостях этот способ требует особо точных приемов регистрации малых перемещений.

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.

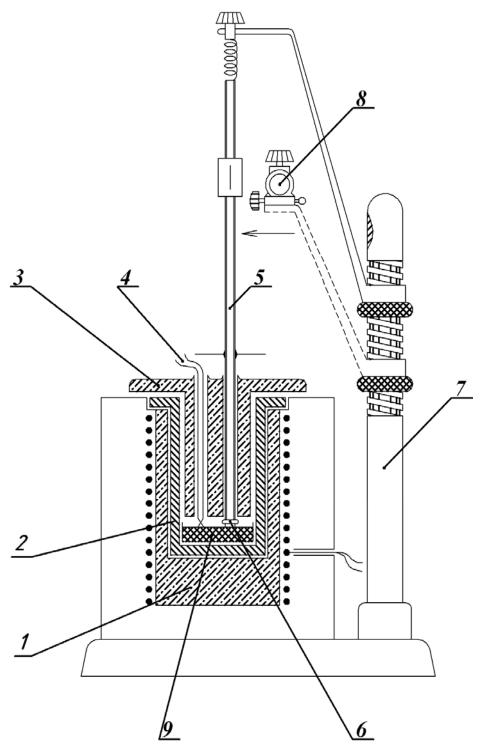


Рис. 22. Схематическое устройство вискозиметра для измерений вязкости по методу вдавливания индентора цилиндрической формы в поверхность стекла. *І*- печь с нагревателем и керамической емкостью для стального стакана; *2*- стальной стакан; *3*- крышка из огнеупора с отверстиями для термопары (4) и подвеса (5), заканчивающегося стальным индентором (6); 7 – подвижной кронштейн, к которому подвешен подвес и в котором укреплен осветитель шкалы подвеса; 8 – микроскоп для наблюдений (в поле окуляр-микрометра) смещений шкалы и всего подвеса, происходящих из-за вдавливания индентора 6 в поверхность образца 9. Сбоку печи показано расположение термопары, подключенной к устройству, обеспечивающему постоянство температуры в печи.

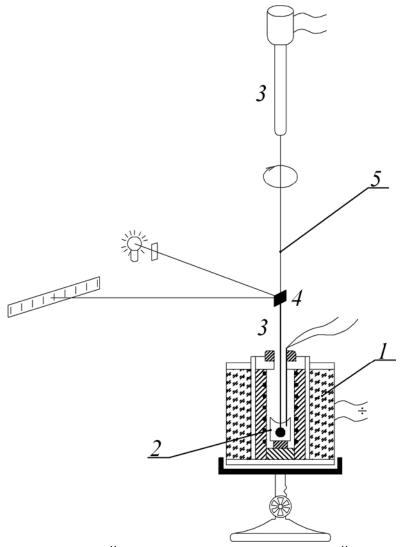


Рис. 23. Схематическое устройство вискозиметра для измерений вязкости расплавов стекол. *I* — печь, в жаровом пространстве которой находится тигель *2* с расплавленным стеклом. Внутри тигля находится спай термопары, измеряющей температуру стекломассы. На подвесе *3* укреплены: платиновый шар, опущенный 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.

4.5 Понятие о реологии и неньютоновских типах течения.

Развитие деформации во времени с момента приложения нагрузки имеет сложный характер (см. рис. 24).

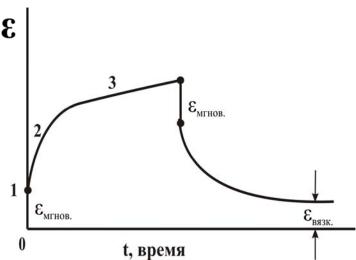


Рис. 24. Развитие составляющих деформации во времени при механической нагрузке образца. Пояснения см. в тексте.

В начальный момент времени развивается мгновенная деформация, обусловленная наличием мгновенного модуля упругости (участок 0-1). Затем скорость деформации непостоянна и постепенно замедляется (участок 1-2). Это – область замедленной упругости и вязкоупругости. У обычных стекол она невелика, у полимеров удлинение на этой стадии одноосного растяжения за счет высокой эластичности может достигать процентов. Именно поэтому вязкость полимеров трудно (Т_в у них измеряют либо деформации измерить чрезвычайно дилатометрически, либо калориметрически). Лишь на участке устанавливается стационарная скорость деформации, вязкость. При снятии нагрузки сразу релаксирует мгновенная упругая деформация ($\varepsilon_{\text{мгнов}}$), а затем и замедленно-упругая

(высокоэластическая) деформация. Только вязкая деформация, развивавшаяся с самого начала до момента снятия нагрузки, не релаксирует: вязкая деформация ($\varepsilon_{вязк}$) всегда необратима.

Наука, изучающая взаимоотношения напряжений (величины нагрузки), скорости деформации (и её видов) во времени называется *реологией* ¹⁰. Различные разделы реологии специфичны для видов материалов. Существует два основных типа реологических зависимостей (рис. 25).

_

¹⁰ Здесь мы не рассматриваем поведение тел при *переменном во времени* механическом воздействии. Этот специальный вопрос имеет глубокую физическую основу и строгую математическую форму и его изложение выходит за рамки настоящего курса.

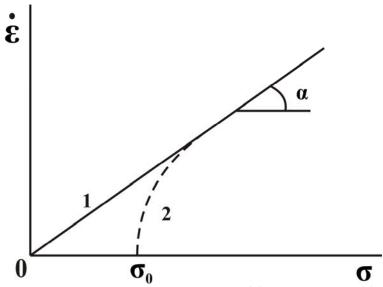


Рис. 25. Два основных вида течения: ньютоновское (1) и бингамово (2); см. пояснения в тексте.

Если экспериментально наблюдаемая прямолинейность скорости деформации от приложенного напряжения наблюдается при сколь угодно малых σ , то вязкое течение называется *ньютоновским* (прямая линия 1). Величина тангенса угла α обратно пропорциональна ньютоновской вязкости.

Неньютоновские типы течения классифицируются по отклонению от этой зависимости. Если конечная скорость деформации наблюдается после достижения некоторого значения напряжения сдвига σ_0 (называемого предельным напряжением сдвига), то такое течение называется бингамовым (бингамовским) - линия 2. При напряжениях, меньших чем σ_0 тело не течет вообще. Ньютоновское течение развивается при существенно больших напряжениях сдвига.

Предельное напряжение сдвига σ_0 связывают с необходимостью разрушения определенной структуры в жидкости, например, при течении суспензий или красок это напряжение ликвидирует структурные взаимодействия между микрочастицами жидкости. Известно, что кефир без предварительного встряхивания бутылки не выльется из неё; краска, наложенная на вертикальную поверхность тонким слоем, не стекает, а толстый слой обязательно стечёт, поэтому рекомендуется красить стены тонкими слоями краски и т. п.).

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

Как сейчас достоверно известно, все стекла при сколь угодно малых напряжениях сдвига являются ньютоновскими жидкостями. Ньютоновское

течение исчезает лишь при напряжениях σ порядка 10^{10} дин/см² из-за достижения предельных напряжений, разрушающих тело (напряжение разрыва).

Реология — чрезвычайно важная область науки, поскольку без знания реологии не может обходиться, к примеру, ни строительство (перемешивание и застывание бетонов и цементов, осадка фундаментов и др.), ни медицина (реология крови и лимфы), ни пищевая промышленность (реология теста и молочных продуктов), ни геофизика земли. Тектонические смещения плит земной коры по разным литературным источникам определены либо неньютоновской вязкостью порядка $10^{20 \div 22}$ П, зависящей от глубины слоя в земной коре, либо (в некоторых экваториальных частях земного шара) существенно меньшей вязкостью - около $10^{12}\Pi$).

В таблице 4 приведены некоторые весьма ориентировочные вязкости обыденных объектов, позволяющие чувственно представить величину вязкости. Эти примеры не претендуют на точность.

Таблица 4. Наглядные примеры объектов с вязкостью, различающейся на порядки величины.

вязкость в П	объект и условий наблюдения		
0.01	вода при комнатной температуре		
30	глицерин чистый, без воды, при 20°C		
10^2	густое варенье		
10^3 - 10^4	мёд хороший		
10^{5}	вар на солнце, ~ 35°C		
10^{8}	вар при 10-15 °C		
10^{11} - 10^{12}	леденец во рту		

4.6 Температурная зависимость вязкости расплавов стекол, общие закономерности.

Выше мы уже упомянули наиболее часто встречающиеся типы температурной зависимости вязкости для состояний стекла ниже $T_{\rm g}$ и жидкости в области температуры плавления и выше неё.

В промежуточном интервале вязкость с понижением температуры возрастает. При этом непрерывно увеличивается и значение В в уравнении простой экспоненты, и непрерывно уменьшается (становится всё более отрицательным, возрастая по модулю) значение A, если на каждом участке между T_g и $T_{\text{пл}}$ мы будем строить *касательные* к кривой вязкости в координатах $lg\eta - 1/T$.

Наиболее распространено для нахождения вязкости *стеклообразующей* жидкости (интерполяция и недалёкая экстраполяция) уравнение Таммана-Фогеля-Фульчера (1921) вида

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - T_0}.$$

В нём постоянные A, B и T_0 (T- температура) подбираются для выбранного интервала температур (в области участков 2-3 на приведенном выше рис. 20). T_0 всегда оказывается ниже T_g . В зависимости от положения этого интервала значения постоянных A, B и T_0 оказываются различными. Для всего интервала от T_g до $T_{\Pi\Pi}$ и более высоких температур уравнение даёт существенную знакопеременную ошибку, которая может достигать $0.2 \div 0.3$ единиц логарифма. Особенно велики ошибки для области низких температур, поскольку смысл соотношения при $T \to T_0$ пропадает. Тем не менее, это соотношение полезно как оценочное, когда требования к получаемой цифре не столь велики.

Значения вязкости чрезвычайно важны для построения температурновременных режимов отжига стёкол (см. гл. 3).

Знание температурной зависимости вязкости позволяет произвести оценки изменения температуры стеклования в зависимости от скорости охлаждения расплава.

Выше (глава 3) мы пришли к выводу, что с увеличением скорости охлаждения расплава температура стеклования, в известном смысле близкая к структурной температуре Тула, должна повышаться. Можно рассчитать это изменение на примере вязкости оконного стекла, для которого равновесная вязкость в области температур стеклования изменяется в соответствии с эмпирически найденным соотношением

$$\log \eta = -29.21 + 34792/T$$

(данные О.В.Мазурина и Л.Н.Поцелуевой, ФХС 1978, т. 4 с. 570).

Значение $\log(\eta,\Pi)=13.3$ соответствует температуре 545.3 С. Она соответствует «стандартной» скорости охлаждения $|\mathfrak{q}|=3$ К/мин. Отсюда постоянная a в соотношении $\log \eta^*=a$ - $\log |\mathfrak{q}|$ равна 13.8, так как $\log 3 \sim 0.5$. При скорости охлаждения 100 К/мин получается $\log(\eta,\Pi)$ при стекловании равным 11.8, чему соответствует температура 575 С. Увеличение скорости охлаждения примерно в 30 раз привело к увеличению температуры стеклования на 30 град. Очевидно, что в зависимости от крутизны кривой вязкости в зависимости от температуры величина этого интервала может сильно меняться.

4.7 Механизм вязкого течения стекол в аспекте природы стеклообразного состояния.

Механические и реологические свойства стекол имеют общую структурную основу¹¹ и связаны с природой стеклообразного состояния. Ввиду этого обстоятельства и особого значения вязкости при всех операциях, проводимых со стеклом при повышенных температурах, необходимо кратко остановиться на молекулярном механизме процесса течения. Различные молекулярные модели, имеющие целью расчёт коэффициента вязкого течения, в наиболее общем виде могут быть сведены к изложению этого вопроса, данному в работе Эвела и Эйринга (1937).

Предполагается, что в жидкости существуют незанятые молекулярные положения -дырки (рис. 26, позиции a и b). Под действием приложенного к молекуле сдвигового напряжения f потенциальный барьер Δg^{\neq} , который могла бы преодолеть молекула при перескоке в соседнее незанятое положение, уменьшается на некоторую величину Δ в направлении действующей силы и возрастает настолько же в противоположном направлении.

Выделим в жидкости в направлении градиента возникающей скорости смещений молекул определенные слои, расстояния между центрами молекул в соседних слоях равны δ_3 . Мы можем для простоты положить размеры молекулы равными этим расстояниям: $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta$ (молекула уподобляется шару, вписанному в куб). Тогда, при перескоке молекулы слева направо этому будет соответствовать преодоление барьера величиной Δg^{\neq} - Δ , а процессу перескока справа налево будет соответствовать барьер Δg^{\neq} + Δ .

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

$$V = \delta \cdot v \cdot \{ \exp[-(\Delta g^{\neq} - \Delta)/kT] - \exp[-(\Delta g^{\neq} + \Delta)/kT] \}.$$

Здесь произведение единичного смещения δ и частоты термических колебаний ν 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 расстоянии δ (градиент), поскольку нижний слой неподвижен.

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

_

¹¹ S.V.Nemilov, *Journ. Non-Crystalline Solids* **353**, № 52-59, p. 4613-4642 (2007).

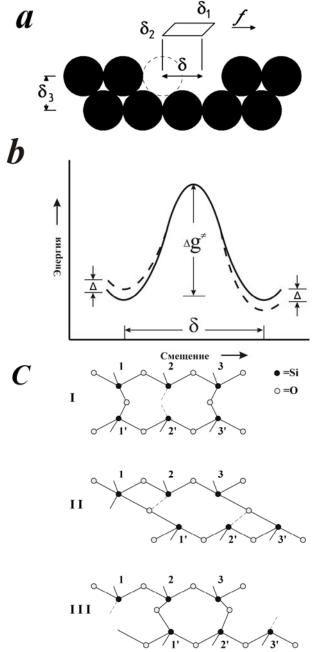


Рис. 26. Молекулярный механизм вязкого течения молекулярных жидкостей и стеклообразующих силикатных расплавов. Пояснения см. в тексте. Из книги S.V.Nemilov. *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*. Воса Raton-Ann Arbor-London-Tokyo. CRC Press. 1995.

на пути $\frac{\delta}{2}$ совершает работу

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

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

Используя закон Ньютона (см. начало раздела), полагая $\alpha = \frac{\Delta}{k_{_{\rm B}}T}$ и помня

математическое приближение $e^{\alpha} = 1 + \alpha$, справедливое для малых α , получаем после сокращений, что

$$\eta = \frac{k_B T}{v \delta^3} \exp(\frac{\Delta g^{\sharp}}{k_B T}).$$

В теории полагается, что средняя частота термических колебаний v в направлении перемещения есть $v=\frac{k_BT}{h}$, где h — постоянная Планка. Переходя затем к молярным величинам ($N_Ak_B=R,\ N_A\delta^3=V_{akt.}$ (определен объемом частиц, преодолевающих потенциальный барьер) и $N_A\cdot\Delta g^{\neq}=\Delta G_{\eta}^*$ - свободная энергия активации вязкого течения), имеем

$$\eta = \frac{N_A h}{V_{AKT}} \exp(\frac{\Delta G_{\eta}^{\sharp}}{RT}).$$

Таким образом, величина предэкспоненты рассчитывается весьма просто, и она является величиной, обратно пропорциональной объему частиц, преодолевающих потенциальный барьер.

Легко убедиться, что при размере $\delta = 3\text{Å}$, который соответствует расстоянию между двумя соседними положениями атомов кислорода в силикатном стекле, получается значение $\lg \eta_0 = -3.61$

Отношению h/δ^3 иногда придают следующий смысл. Согласно соотношению неопределенностей $\Delta p \cdot \Delta q = h$ величина изменения импульса $\Delta p = \frac{h}{\Delta q}$ сопряжена с размером области 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, т.е. δ^2 .

Пример для семинарского занятия.

Рассчитать значение логарифма предэкспоненциального множителя η_0 в соответствии с теорией по известным постоянной Планка, числу Авогадро и размеру $\delta = 3 \text{ Å}$, используя табличные значения постоянных и коэффициент перехода от Å к см. ОТВЕТ: $\lg \eta_0 = -3.61$.

Анализ большого количества экспериментальных данных в области жидкого состояния для солей, расплавов стекол, металлов и молекулярных органических соединений показывает, что экспериментальные значения $\lg \eta_0$ находятся в пределах -3.5±0.5, что согласуется с теорией.

Неорганические и полимерные стекла отличаются от молекулярных 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. 26 (позиция c) 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. Для этого признаётся также необходимым существование вакантного мостикового атомов, аналогичного дырке в случае молекулярной структуры жидкости. (1968)было показано, что теоретическое предэкспоненты в такой схеме получатся таким же, как в теории Эвела и Эйринга.

4.8 Основные закономерности, связывающие характеристики вязкого течения со структурой стекол.

4.8.1 Активационные характеристики вязкого течения.

Свободная энергия активации.

Поскольку механизм элементарных актов течения (расстояние единичного смещения при преодолении потенциального барьера) полагают сохраняющимся одним и тем же (с учетом термического расширения вещества) равным δ , а при изменении температуры меняется только ΔG^{\neq} (подстрочный индекс пока опускаем), то простым логарифмированием последнего уравнения с переходом к десятичным логарифмам получаем:

$$\Delta G^{\neq} = 2.3026 \cdot RT[lg\eta + lg(N_A h/V_{akt})].$$

Температура Т соответствует логарифму вязкости $lg\eta$. Здесь и далее для простоты подстрочный индекс η опускаем. Значение $lg(N_Ah/V_{akt})$, как мы убедились, с достаточной точностью на основании теории можно принять равным -3.5. Поэтому величина ΔG^{\neq} соответствует угловому коэффициенту хорды, соединяющей точку [1/T=0 и $lg\eta_{0t}=-3.5$ (теоретическое значение логарифма предэкспоненты)] с точкой $[1/T_{lg\eta}-lg\eta]-puc.27$.

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

Энтропия активации и теплота активации.

Согласно термодинамике, производная изменения *свободной энергии* по температуре есть минус э*нтропия*. Это определение применяется и в химической кинетике для активационных величин:

$$\partial \Delta G^{\neq}/\partial T = -\Delta S^{\neq}.$$

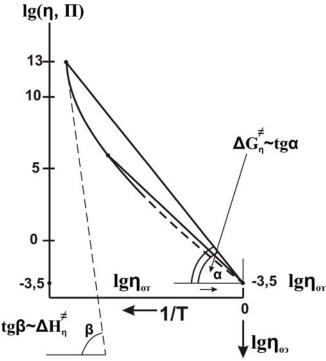


Рис. 27. Пояснение смысла свободной энергии активации, теплоты активации и энтропии активации вязкого течения, связанных со структурой стеклообразующего расплава. Пояснения см. в тексте.

В физическом смысле эта величина связана с изменением упорядоченности вокруг места переключения связи при преодолении мостиковым атомом потенциального барьера ΔG^{\neq} .

Используя соотношение между приращениями теплоты (энтальпии), свободной энергии и энтропии, существующее в термодинамике:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq},$$

получаем после подстановки в уравнение для вязкости:

$$\eta = (N_A h/V_{akr}) \cdot \exp(-\Delta S^{\neq}/R) \cdot \exp(\Delta H^{\neq}/RT).$$

В этом соотношении величина энтальпии активации (кажущейся энергии активации) ΔH^{\neq} связана уже не с наклоном хорды, а с наклоном *касательной* к кривой вязкости при выбранной температуре в координатах « $lg\eta - 1/T$)» - см. рис. 27.

Здесь экспериментальное значение предэкспоненциального множителя $\eta_{09} = [(N_A h/V_{akt}) \cdot exp(-\Delta S^{\neq}/R)]$

содержит (в отличие от предэкспонециального сомножителя в уравнении, в которое входит ΔG^{\neq}) сомножитель $\exp(-\Delta S^{\neq}/R)$.

Поэтому при положительном значении ΔS^{\neq} само значение $\lg \eta_{09}$ всегда сильно отрицательно и лежит ниже теоретической величины $\lg \eta_{07} = -3.5$.

Очевидно, что экспериментально величина ΔS^{\neq} рассчитывается как

$$\Delta S^{\neq} = 2.3026 \cdot R[lg(N_A h/V_{akt}) - lg\eta_{09}].$$

Если принять «унифицированное» значение теоретической предэкспоненты, а газовую постоянную R исчислять в кал/моль·K, то $\Delta S^{\neq} = 4.57(-3.5 - \lg \eta_{0a})$.

Примечательно, что величина ΔS^{\neq} не зависит от температуры стеклования, а определяет только «быстроту» уменьшения вязкости с ростом температуры.

4.8.2 Температура стеклования, модуль упругости и прочность химических связей.

С.В Немиловым в 1968 г. теоретическим путем с использованием уравнений Эйринга и Максвелла было получено простое уравнение, связывающее мгновенный модуль сдвига стекла, F_{∞} , ΔG^{\neq} и V_{akt} :

$$\Delta G^{\neq} = F_{\infty} \cdot V_{a\kappa T}.$$

В 2006 г. им же это же соотношение было получено другим путём - на основании континуальной теории упругости¹². Было показано, что для стекол неорганической природы величина $V_{\text{акт.}}$ точно совпадает с объемом куба $V_{\text{мост}}$, в который вписан мостиковый атом в структуре стекла. Последний рассчитывается как $V_{\text{мост.}} = 8r_0^3 N_A$, где r_0 - радиус мостикового атома, найденный по результатам прямых структурных исследований. Расхождения между значениями радиуса г₀, полученными из данных по вязкости и модулю упругости расходятся со значениями, полученными из структурных исследований не более чем В области температур стеклования модуль F_{∞} лишь не намного (не более чем на 5%) меньше модуля, измеренного при комнатной температуре. Поэтому, полагая справедливыми все приведенные выше соотношения и полагая для всех стекол T_g соответствующим вязкости $10^{13}~\Pi$, мы имеем пропорциональность между F_{∞} и T_{g} , причем угловой коэффициент обратно V_{akt} : $F_{\infty}=38\cdot(T_{13}/V_{akt})$. Поскольку V_{akt} пропорционален кислородсодержащих стеклах определен объемом атомов кислорода (~ 10 см³/моль), а в халькогенидных стеклах – объемом атомов халькогена (примерно вдвое большим), угловые коэффициенты этих зависимостей будут соответствовать этому отличию. На рис. 28 представлены фторобериллатные стекла, оксидные стекла оптического каталога и несиликатные тугоплавкие оксидные стекла на основе двуокиси германия. Наклон здесь единый, потому что фтор имеет примерно такой же размер, как и кислород. В нижней части графика расположены халькогенидные Следует заметить, что точное значение наклона может немного от теоретического значения углового коэффициента (быть выше), потому что само значение объема мостиковых атомов изменяется в зависимости от характера их связей в структуре и их прочности. Поскольку именно последние определяют и положение Т, частной

¹² S.V. Nemilov, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 2715.

производной $(\partial F/\partial T_g)$ =-75.4· T_g · $(V_{aкт})^{-2}$ · $(\partial V_{akt}/\partial T_g)$ не следует пренебрегать – с ростом T_g значения V_{akt} могут немного уменьшаться.

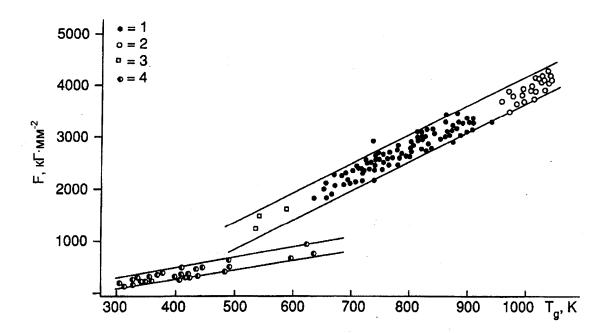


Рис.28. Зависимость модуля сдвига стекол при комнатной температуре от температуры стеклования (соответствующей $\lg(\eta,\Pi)=13$)(Немилов, 1969, 1971). I и 2 – силикатные стекла оптического каталога и несиликатные оксидные стекла с оксидами германия, галлия, лантана, иттрия и др.; 3 – фторобериллатные стекла; 4 – халькогенидные стекла. Из книги S.V.Nemilov. *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*. Воса Raton-Ann Arbor-London-Tokyo. CRC Press. 1995.

Таблица 5. Энергии диссоциации единичных связей и свободная энергия активации вязкого течения при температуре стеклования.

вещество	СВЯЗЬ	T _g ,	$\Delta G_{\eta,T_g}^{\neq}$, кДж/моль	ΔЕ _{дисс.} , кДж/моль
SiO_2	Si-O	1450	456	418.4
GeO_2	Ge-O	853	269	351.4
As_2Se_3	As–Se	453	143	217.6
As_2S_3	As-S	463	146	255
H_2O	ОН	135	41.8	37.6

понижением температуры ΔG^{\neq} в ряде случаев может приближается к энергии разрыва мостиковых связей, это было показано Немиловым (1964) как эмпирическая корреляция между свободной энергией

активации при T_g и энергией разрыва единичных связей. Эта корреляция поясняется таблицей 5 и рис. 29 с привлечением последних данных.

Приведенные зависимости практически полезны, поскольку механические свойства стекол (прочность, твердость и пр.) всегда коррелируют с модулями упругости. Зная состав стекла и ориентируясь на его

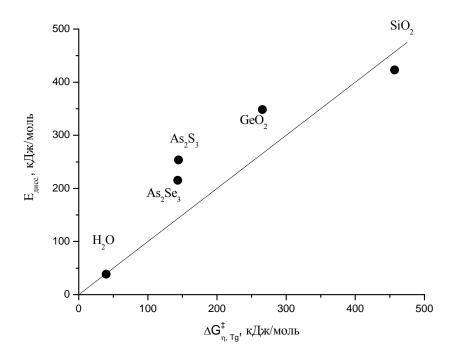


Рис. 29. Эмпирическая корреляция между свободной энергией активации вязкого течения при T_g и энергией диссоциации единичных связей. Цифры приведены в таблице, они используются в этом курсе лекций.

температуру стеклования, всегда можно предсказать (ориентировочно) и его механические свойства. Кроме того, зная прочности химических связей (табличные данные справочников), можно оценить величину смещения температуры стеклования при изменении химического состава стекла.

4.8.3 «Длина стекол», способы её выражения и связь со структурой.

Термин «длина стекла» имеет технологическое происхождение. Он появился в литературе в Германии в конце 19 в. и получил широкое распространение в Европе и в СССР в 20-м веке. Стекла, 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 и как о вязкости при высоких температурах, так и о вязкости в интервале стеклования. Смысл термина в том, что проведение одного и того же технологического процесса в некотором интервале вязкостей (например, охлаждение стекломассы перед отливкой или охлаждение при отжиге) для «длинных» стекол требовало больше времени, чем для «коротких» стекол.

Очевидно, что «длинным» стеклам будет соответствовать меньший наклон зависимости lgn 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_g или вблизи неё, то мерой «длины стекла», не зависящей от абсолютного значения T_g , согласно изложенному выше, является величина $\Delta S_{\eta}^{\neq}|_{T_g}$. В таблице 6 представлены примеры, показывающие, что «длина» стекол определена количеством мостиковых связей, которыми структурная единица соединяется с соседними, т. е. она определена валентной структурой стекла, или степенью направленности такого взаимодействия. Эта эмпирическая корреляция была впервые установлена Немиловым в 1964 г. Позже она получила теоретическое обоснование в его же работах (1978).

Таблица 6. Энтропии активации вязкого течения различных стекол в области размягчения (Немилов, 1964, 1969).

Среднее число мостиковых связей	Вещество	Энтропии активации, Дж/моль·К	Типичный интервал значений	
	SiO ₂	80 ± 60		
4	GeO_2	30 ± 8	40 - 170	
	BeF_2	60 ± 20		
	B_2O_3	290 ± 40		
	Na ₂ O·2SiO ₂	335 ± 40		
3	K ₂ O·2SiO ₂	460 ± 40	280 - 500	
	As_2S_3	445 ± 20		
	As_2Se_3	530 ± 20		
Вещества молекулярной	Se	1900 ± 800		
структуры и полимеры	Полиизобутилен	1700 ± 300		
	Глицерин	960 ± 250		
	Глюкоза	1500 ± 40	> 800	
Вещества с	2PbO·SiO ₂	860		
ненаправленным	2PbO·B ₂ O ₃	1050 - 1300		
взаимодействием частиц	$La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$	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

классификации стекол используется график в координатах « $lg\eta - T_g/T$ », где все стекла оказываются привязанными к одной точке, к значению $lg\eta = 13$ (см. рис.30).

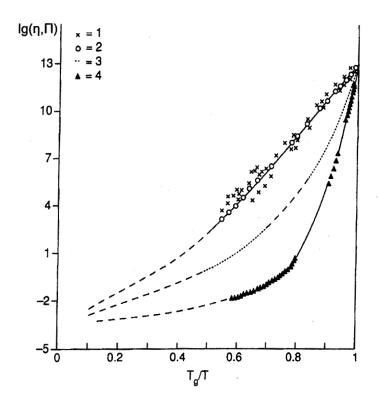


Рис. 30. Логарифм вязкости, $\lg(\eta,\Pi)$, как функция приведенной обратной температуры, T_g/T , для двух типичных групп. $SiO_2(I)$, и $BeF_2(2)$ являются «длинными» или «прочными» ("strong") стеклообразующими расплавами; Se(3) и o-терфенил (4) – короткими» или «фрагильными» расплавами. По S.V.Nemilov. *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*. Воса Raton-Ann Arbor-London-Tokyo. CRC Press. 1995.

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

Математически степень фрагильности, определяется как производная $\partial lg\eta/\partial(T_g/T)={\it F}$, которая берётся при T_g . Она численно связана с $\Delta S_{\eta}^{\, \sharp}\Big|_{T_g}$ соотношением $\Delta S_{\eta}^{\, \sharp}\Big|_{T_g}=19.4{\it F}-315.9$.

Как ни характеризовать «длину» стекла, очевидно, что она предопределена структурой стеклообразующей жидкости. Это обстоятельство будет широко использоваться нами в дальнейшем.

4.9 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 7. 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 нитей (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	10^{21}
(практикуется редко)	

В таблице 7 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 бессвильной 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.).

4.10 Вязкость жидкостей и газов в широком интервале температур.

Обобщение многих экспериментальных данных по вязкости различных веществ, включая газы, в широком интервале температур, представленное в координатах $1g\eta - 1/T$, дал П.П.Кобеко – рис. 31. Приведенный анализ показывает, что при $T \rightarrow \infty$ вязкость и газов и жидкостей стремится к общему предельному значению, логарифм которого находится где-то между -2 и -4 (рис. 32).

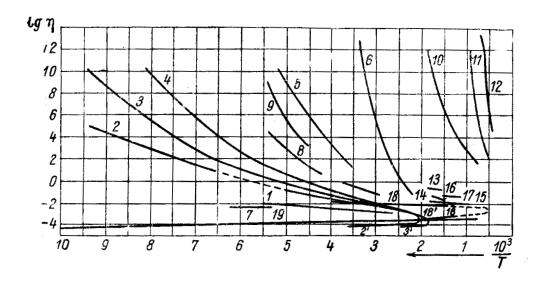


Рис. 31. Зависимость логарифма вязкости (в пуазах) от обратной абсолютной температуры (из книги П.П.Кобеко. Аморфные вещества. М.-Л., Изд. АН СССР.1952). I – этиловый эфир; 2 и 2' - этиловый спирт, жидкий и газообразный; 3 и 3' - пропиловый спирт жидкий и газообразный; 4 – изобутиловый спирт; 5 – глицерин; 6 – канифоль; 7 – HCl; 8 – H₂SO₄; 9 – H₃PO₄; 10 – B₂O₃; 11 – силикатное стекло; 12 – SiO₂; 13 – BiCl₃; 14 – LiNO₃; 15 – NaCl; 16 – Cd; 17 – Sn; 18 и 19 – Hg жидкая и газообразная.

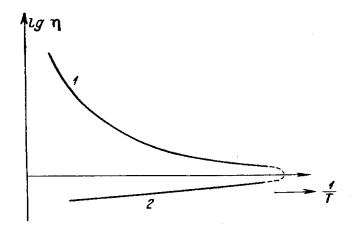


Рис. 32. Общая кривая $\lg \eta = f(1/T)$ для жидкостей (1) и газов (2). Из книги П.П.Кобеко. *Аморфные вещества*. М.-Л., Изд. АН СССР. 1952.

5. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ.

5.1 Термодинамические особенности метастабильной жидкости.

В разделе 3.5 мы уже ввели определение переохлажденной метастабильной

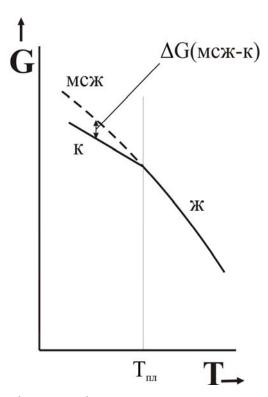


Рис. 33. Возникновение избытка свободной энергии переохлажденной метастабильной жидкости (мсж) относительно состояния кристалла (к).

жидкости как состояния, которое может сохраняться без изменений сколь угодно долго, если в жидкость не внести кристаллик (затравку кристаллизации) 13 . В термодинамике устойчивость системы определяет свободная энергия Гиббса G. При переохлаждении (при переходе через температуру равновесной кристаллизации или плавления) свободная энергия жидкости изменяется плавно, в своей зависимости от температуры кривая не претерпевает никаких изломов (штриховая линия на рис. 33); состояние стабильной жидкости (ж) сменяется состоянием метастабильной жидкости (мсж). Напротив, при кристаллизации ход свободной энергии претерпевает излом (он связан с энтропией плавления, так как $\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S$) и свободная энергия *кристалла* становится ниже таковой метастабильной переохлажденной *жидкости* на величину $G(мсж) - G(\kappa) = \Delta G(мсж-к)$. С ростом переохлаждения (разницы $T_{nn} - T$) величина $\Delta G(мсж-к)$ увеличивается. Её значение приближенно может быть

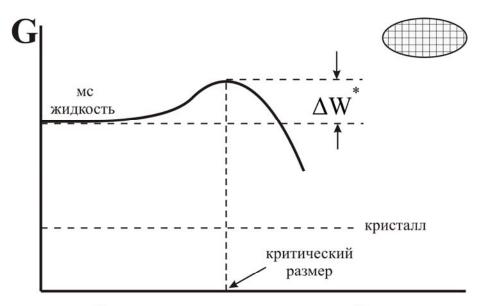
_

¹³ Жидкость может быть и перегрета без кипения. Это состояние мы не рассматриваем.

рассчитано по соотношению $\Delta G(\text{мсж-к}) = \Delta S_{\text{пл}} \cdot (T_{\text{пл}} - T)$, где $\Delta S_{\text{пл}} - S_{\text{пл}} \cdot (T_{\text{пл}} - T)$, где $\Delta S_{\text{пл}} - S_{\text{пл}} \cdot (T_{\text{пл}} - T)$, где $\Delta S_{\text{пл}} - S_{\text{пл}} \cdot (T_{\text{пл}} - T)$

5.2 Работа образования зародыша кристаллизации¹⁴.

Пусть температура постоянна и жидкость переохлаждена. В структуре жидкости при случайных флуктуационных процессах может происходить кристаллоподобное упорядочение. При этом могут образовываться малые области, внутри которых атомы (молекулы) расположены так же как в кристалле (справа наверху на рис. 34).



Число частиц в упорядоченной группе

Рис. 34. Изменение свободной энергии системы при образовании и росте зародыша кристаллизации. Пояснения см. в тексте.

Вокруг этой области - жидкость и, поскольку структура жидкости и кристалла несовместимы, на границе между «зародышем» и жидкостью существует поверхностное натяжение. Работа ПО созданию этой поверхности растет по мере увеличения размера зародыша. При малых размерах она ничтожно мала и уровень энергии такой системы очень мало отличается от величины свободной энергии жидкости, не содержащей зародыша (см. рис. 34). Однако развитие поверхности приводит к увеличению свободной энергии (затрата работы создание поверхности). Затем выигрыш свободной энергии внутри зародыша (упорядоченное расположение выгоднее энергетически) снижает затраты энергии на образование поверхности раздела и при дальнейшем росте числа частиц в зародыше свободная энергия начинает снижаться и этот процесс прогрессирует. Далее зародыш спонтанно растет и превращается в равновесный кристалл. Работа ΔW^* , соответствующая достижению

-

¹⁴ Излагаются принципиальные положения теории зародышеобразования Тернбла и Коэна (1958).

зародышем критического размера (см. рис. 34), называется термодинамическим барьером образования зародыша (нуклеации). Теория позволяет дать приближенный расчет величины ΔW^* по формуле:

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

Здесь К — фактор формы зародыша. В случае сферической формы $K=\frac{16\pi}{3}$. V — объем г-атома (моля) кристалла. $\Delta G=\Delta G(\text{мсж-к})$ тоже относится к молю частиц. σ — коэффициент поверхностного натяжения (граница «кристалл-жидкость»).

5.3. Кривые Таммана.

5.3.1 Скорость зарождения и кривая зарождения.

Скорость зарождения I определена произведением числа частиц в единице объема n и частоты термических колебаний ν : 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 κ размеров, если в расчет ввести вероятность такого события [exp(-N_A Δ W*/RT)]. Частицы подойдут друг к другу, если учесть вероятность их смещения. Смещение лимитируется

вязким течением, поэтому появляется вероятность $\left[\exp(-\frac{\Delta G_{\eta}^{\sharp}}{RT})\right]$. В окончательном виде эта формула для **I** содержит много сомножителей и две экспоненты:

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

Сложное влияние каждого сомножителя приводит к возрастанию I с переохлаждением. В области T_g скорость зародышеобразования достигает максимума и затем падает (рисунок). При $T \ge T_{nn}$ зародыши не образуются.

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

5.3.2 Скорость роста и кривая роста.

Частица перескакивает из жидкой фазы на поверхность кристалла, преодолевая потенциальный барьер ΔG_{η}^{\sharp} , ответственный за вязкое течение. Число таких случаев определено частотой термических колебаний v: $v_{\text{ж}\to\text{кp}} = v \cdot \exp\left(-\Delta G_{\eta}^{\sharp}/RT\right)$.

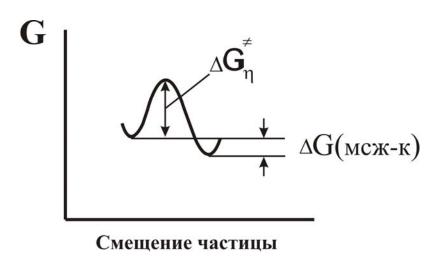


Рис. 35. Возникновение выигрыша свободной энергии при переходе частиц из жидкой фазы на поверхность кристалла.

Число обратных перескоков будет меньше, поскольку частице нужно преодолеть барьер, больший на величину разности свободной энергии жидкости и кристалла (рис. 35):

$$v_{\kappa p \to \kappa} = v \cdot \exp \left[-(\Delta G_{\eta}^{\sharp} + \Delta G(Mc \kappa - \kappa))/RT \right].$$

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

$$u = a_0 \cdot (v_{\kappa \to \kappa p} - v_{\kappa p \to \kappa}) = a_0 \cdot v \cdot \exp(-\Delta G_{\eta}^{\sharp}/RT) \cdot [1 - \exp(-\Delta G(\kappa \kappa - \kappa)/RT)],$$

или, в несколько ином виде

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

Здесь f — стерический фактор, который может меняться от температуры, вида кристаллов и типа кристаллизации (вида диаграммы состояния), η — вязкость. Очевидно, что при $T = T_{\rm пл}$ кристаллы не растут. Из-за противоположного влияния вязкости и переохлаждения кривая u проходит через максимум в интервале $T_{\rm g}-T_{\rm пл}$.

Обе кривые (для I и u), полученные экспериментально, называются кривыми Таммана (рис. 36).

Положение максимума кривой I до конца 70-х годов 20 в. оставалось неопределенным. Иногда полагали, что он расположен намного выше T_g . Однако благодаря работам В.Н.Филиповича, А.М.Калининой, В.М.Фокина (ИХС РАН), см. *Неорг. матер.* 7, 1844 (1971);, 11, 1305(1975)) было доказано, что максимум кривой I расположен всего на несколько градусов выше T_g (щелочносиликатные стекла).

Очевидно, что кристаллизационная способность определена не просто наложением кривых для I и u, а произведением вероятностей одновременных процессов зарождения и роста. Кристаллизационная

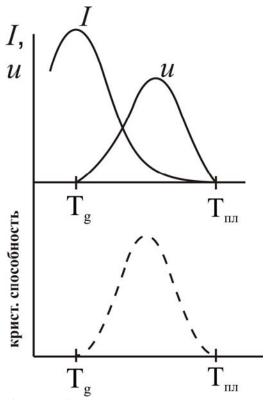


Рис. 36. Кривые Таммана (наверху) и суммарная характеристика кристаллизационной способности (внизу). Пояснения см. в тексте.

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), так и после того, как стекло было охлаждено. В первом случае зарождения кристаллов, интенсивного при низких температурах, не происходит, и кристаллизационная способность будет ниже, чем в случае

промежуточного охлаждения (в последнем случае кристаллы успеют зародиться в большем количестве).

5.4 Методы изучения кристаллизационной способности и её характеристики.

5.4.1 Политермический метод и диаграммы кристаллизационной способности.

Для характеристики кристаллизационной способности оптических 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 распределяется по длине. Из-за этого при постоянных силе тока и напряжении в жаровом пространстве существует стационарный градиент температуры (рис. 37).

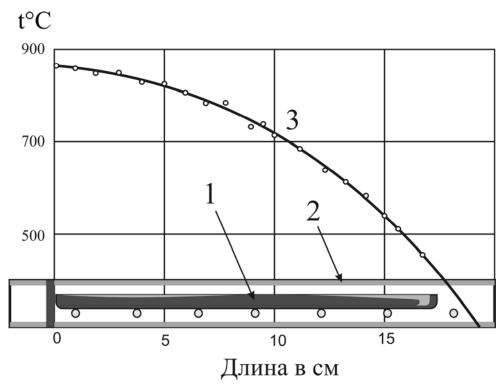


Рис. 37. К пояснению политермического метода изучения кристаллизационной способности расплава стекла. Схема расположения лодочки с расплавом (1) в жаровой трубе (2). Кривая (3) показывает распределение температуры t в °С в жаровом пространстве по его длине. Из книги: Е.Я.Мухин и Н.Г.Гуткина, Кристаллизация 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). С помощью условных обозначений (рис. 38)

/			
Степень кристал- лизации	Характер кристаллизации	Толщина за- кристаллизо- ванной части, мм	Условное изображение
0	На поверхности стекла кристалличе- ских 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	

 Π р и м е ч а н и е. Отдельные кристаллы внутри стекла обозначаются точками, расположение которых, по возможности, соответствует расположению кристаллов в исследуемом стекле.

Рис. 38. 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.

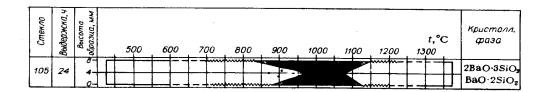


Рис. 39. Примерная диаграмма кристаллизационной способности стекла. Рисунок Н.Г.Гуткиной и Е.Я.Мухина из книги: *Физико-химические основы производстваоптического стекла*, ред. Л.И.Дёмкина, Л., Химия, 1976.

для каждой марки стекла и для каждой экспозиции строят диаграмму кристаллизационной способности. Последняя показывает при какой температуре происходит кристаллизация и каков ей тип. Исчезновение любых признаков кристаллизации со стороны высоких температур позволяет обозначать её как $T_{\rm Brk}$ (температура верхней границы кристаллизации). Температура выше неё для технологии не опасна.

На рис.39 показан пример представления таких результатов.

В правой части помещаются сведения о кристаллизующихся фазах.

5.4.2 Фазовый состав и морфология кристаллов.

минералогического микроскопа И c применением иммерсионных жидкостей определяют форму (морфологию) кристаллов (иглы, призмы, сферолиты, таблички и пр.), показатели преломления по направлениям каждого типа кристаллов различным характеристики¹⁵. кристаллооптические Обычно предварительными установлены исследованиями уже 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.

5.4.3 Дифференциальный термический анализ.

Этот метод в современном материаловедении используют в варианте дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Порошок стекла помещают в ампулу и в режиме плавного нагревания изучают термические эффекты (поглощение и выделение тепла) в этой ампуле с помощью термопары. К этой термопаре присоединена компенсирующим способом (встречно) такая же термопара, спай которой регистрирует температуру стандартного вещества (обычно это Al₂O₃), которое в изучаемом интервале температур не претерпевает фазовых превращений. поглощение тепла и резкие изменения теплоемкости регистрируются как отклонения от монотонной зависимости суммарной ЭДС двух термопар. Таким способом регистрируют положение T_g и область развития кристаллизации, а затем плавления закристаллизованного продукта (эндои 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.

_

¹⁵ Такие описания с приложением прекрасных цветных гравюр мы находим уже в самых ранних статьях по технологии стекла, публиковавшихся в европейских научных журналах уже с самого начала 19 века.

5.4.4 Скорость кристаллизации.

Экспериментально скорость роста наблюдают либо по непосредственному замеру размеров кристаллов во времени, 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, линейной скорости роста он дать не может.

Прецизионные исследования скорости роста кристаллов в расплавах простых систем (Na_2O - SiO_2 , Na_2O -CaO- SiO_2 и др.) позволили получить убедительные свидетельства связи кристаллизационной способности с видом диаграммы состояния (об этом будет сказано в следующем курсе лекций).

5.4.5 Типы кристаллизации.

По способу возникновения и развития кристаллов выделяют три типа кристаллизации:

объёмная, поверхностная и глубинная.

При объемной кристаллизации зарождение и рост кристаллов происходит в объеме. Объемная 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. Здесь зарождение и рост происходят на поверхности.

При глубинной кристаллизации *зарождение* происходит *на поверхности*, но по мере увеличения размеров кристаллов они тонут и их *рост* продолжается *в объеме* расплава.

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

5.4.6. Катализированная кристаллизация: ситаллы, их значение в технике.

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

В основе составов ситаллов находятся системы, образованные оксидами Li_2O , CaO, SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 и др. Обязательным для такого типа кристаллизации является наличие в составе либо оксида титана, либо оксида ниобия. Именно эти оксиды являются «катализаторами» процесса сверхтонкой кристаллизации. Она развивается в местах зарождения фаз, в состав которых входят эти оксиды или их бинарные соединения с оксидом алюминия. После этого происходит кристаллизация алюмосиликатов, свойства которых и предопределяют свойства получающегося мелкокристаллического продукта 16 .

Свойства таких материалов приближаются к свойствам специальных кристаллов. Они имеют низкий коэффициент термического расширения (от отрицательных значений до $2.5\cdot10^{-5}$ K⁻¹), высокую термостойкость (выдерживают перепады температур до 800 К), высокую прочность, низкие диэлектрические потери, специфические опто-акустические свойства и др.. Ситаллы применяются как в оптике и в 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 ситаллов изготовляют зеркала для крупногабаритных телескопов, окрашенные ситаллы могут использоваться для оснащения фонарей в самолетостроении, в качестве заменителей драгоценных камней и пр.

5.5 Роль кристаллизации в технологии стекловарения.

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

Эти знания чрезвычайно важны при повторных операциях со стеклом - при его моллировании, прессовке, в процессах ионного обмена при получении граданов, при вытяжке световодов и др. Кристаллизация расплава стекла (как и его вязкость) должна учитываться при всех операциях, связанных с изготовлением деталей современных оптических технологий.

_

¹⁶ Многие фундаментальные вопросы этого раздела изложены в книге: Р.Я.Ходаковская, Химия титансодержащих стекол и ситаллов. Москва, Химия, 1978.

6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ – ОСНОВА СИСТЕМНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ.

6.1 Предмет термодинамики¹⁷.

Термодинамика — раздел теоретической физики, который рассматривает законы природы в рамках энергии и связанных с энергией понятий. Для нас этот раздел важен, поскольку любой материал, производимый человеком, подчиняется общим законам природы. Для того чтобы знать, что можно и что нельзя создать руками, в какой степени можно изменить то, что уже имеется, и как наиболее экономно встроить эти сведения в арсенал наших знаний, в курсе материаловедения рассматривается термодинамика в наиболее практичном для материаловеда аспекте.

Термодинамика – научная дисциплина, которая изучает:

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

История термодинамики восходит к глубокой древности, как только человек стал интересоваться «силой огня» и применять механические машины. Как наука она возникла в начале 19 века в связи с развитием производств, тепловых машин и обработкой материалов. Особенно сильное развитие получила термодинамика, описывающая химические процессы (в конце 19 и в 20 веках). Термодинамика по существу управляет большинством природных процессов, хотя и не все разделы этой науки, относящиеся к природным явлениям (особенно — к жизни) разработаны с той же полнотой, как относящиеся к «неживым» объектам.

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

Из-за специфики курса наше рассмотрение термодинамики будет далее несколько утилитарным и сокращенным.

-

 $^{^{17}}$ При изложении этой главы я во многом опирался на учебник В.А.Киреева «Курс физической химии», М. 1955 и след. лет издания.

6.2 Определения.

6.2.1 Термодинамическая система, виды систем (в отношении их однородности).

Система — тело или группа тел, находящихся во взаимосвязи и мысленно обособляемая от окружающей среды.

Например – содержание ведра с водой и с плавающим в ней льдом – это система, если другие предметы в окружении исключить. Граница системы здесь определена стенкой ведра, которая в саму систему не входит.

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

Гетерогенная система — система, внутри которой существуют поверхности раздела, разделяющие части системы, различающиеся по свойствам.

Система, упомянутая выше – гетерогенна, так как лёд и вода имеют границу раздела. Здесь не важно, сколь дисперсен лёд – даже наполовину замерзшая вода имеет границу раздела. Одна вода или один лёд – гомогенная система. Если в рассмотрение включить пар над водой и льдом, то система становится гетерогенной, поскольку между паровой фазой и конденсированной (водой или льдом) есть поверхность раздела.

6.2.2 Определение фазы.

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

Нужно заметить, что при определении одинаковости свойств во всех точках исключается поверхность, которая может обладать свойствами, отличными от объемных свойств.

Лёд, как бы дисперсен он ни был в приведенном примере, – одна и та же фаза.

6.2.3 Виды систем (по отношению к окружению).

Изолированные системы — те, которые не имеют возможности обмениваться веществом и энергией с окружением и имеющие постоянный объем.

Закрытые системы — те, которые не обмениваются веществом с окружением, но могут обмениваться с ним энергией и у которых может меняться объем (может совершаться работа).

Это – самый распространенный во всех отношениях случай, поскольку чаще всего гораздо легче не допустить изменения состава, чем исключить возможность обмена системой энергией с окружением или сделать невозможным совершение системой работы (расширяться или сжиматься).

Отврытые системы — те, в отношении которых отсутствуют перечисленные выше запреты.

Наиболее понятны в этом случае живые системы, которые обмениваются и веществом и энергией и которые совершают работу.

6.2.4 Параметры состояния, параметры процессов.

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

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

6.2.5 Функции состояния.

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

Последнее обстоятельство чрезвычайно важно. Как мы увидим, это позволяет понять, почему энтропия равновесного состояния является функцией состояния, а энтропия стекла — нет. Последняя является функционалом состояния, так как зависит от способа получения стеклообразного состояния.

Исходное состояние обозначается подстрочным индексом 1, конечное – 2. Например, изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$. В круговом процессе $\sum \delta U = 0$ (U- функция состояния).

Теплота Q и работа A зависят от пути реализации процесса и потому не являются функциями состояния.

6.2.6 Виды процессов.

Изобарные процессы – происходящие при постоянстве давления (p = const).

Изохорные процессы – происходящие при постоянном объеме (V = const). *Изотермические* процессы – происходящие при постоянной температуре (T = const).

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

Обратимые процессы — те, которые происходят так, что имеется возможность возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения (например, трение в таких процессах всегда отсутствует). «Термодинамика — это теория систем, лишенных трения» (П. Дюгем, 1882).

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

Последовательность обратимых процессов соответствует термину «равновесный процесс».

Стационарные процессы – те, развитие которых происходит в результате неизменности причин, вызывающих этот процесс

(стационарный ≡ устоявшийся). Скорость процесса при этом может меняться со временем.

6.3 Внутренняя энергия, теплота и работа.

Внутренняя энергия U определена полным запасом энергии системы, без различий потенциальной и кинетической видов энергии. U есть функция состояния.

Работа A соответствует величине энергии, передаваемой системой (системе) с изменением её внешних параметров. Например, если система характеризуется изменяемым параметром - объемом V, то работа равна произведению изменения объема на давление:

$$\Delta A = p \cdot \Delta V$$
.

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

Количество теплоты ΔQ соответствует количеству энергии, передаваемой системе (или получаемой ею) без изменения внешних параметров этой системы (без совершения работы). Если в результате процесса тепло выделяется, ΔQ имеет отрицательный знак, если поглощается, - положительный. Аналогично определяются знаки и ΔA . Если работа производится системой, она считается отрицательной, если окружение совершает работу, то положительной.

Работа и теплота вообще говоря не являются функциями состояния, так как они зависят от пути процесса.

Работа и теплота сами по себе не являются видами энергии, они представляют собой два различных cnoco6a передачи энергии, они характеризуют процесс энергообмена между системами и имеют размерность энергии¹⁸.

6.4 Максимальная работа при изобарических, изотермических, адиабатических и изохорных процессах.

Для простоты рассмотрим идеальный газ, заключенный в определенном объеме при определенном давлении, когда объем может меняться за счет перемещения поршня *без трения*. Отсутствие трения позволяет рассматривать совершаемую работу A_m как *максимально полезную*.

Напомним, что для моля идеального газа справедливо уравнение состояния pV = RT (один моль газа).

На приведенном рис. 40 в изобарном процессе мы перемещаемся из точки E в точку F.

Линия GH соответствует адиабатическому процессу, линия CD – изотермическому.

_

 $^{^{18}}$ По И.П.Базарову «Термодинамика», «Высшая школа» М.1983.

а) При изобарном процессе

$$A_{m} = p(V_2 - V_1).$$

Используя уравнение состояния, имеем

$$A_m = R(T_2 - T_1).$$

b) При *изотермическом* процессе

$$A_{m} = RT \int_{V}^{V} \frac{dV}{V} = RT \ln \left(\frac{V_{2}}{V_{1}}\right) = RT \ln \left(\frac{p_{1}}{p_{2}}\right).$$

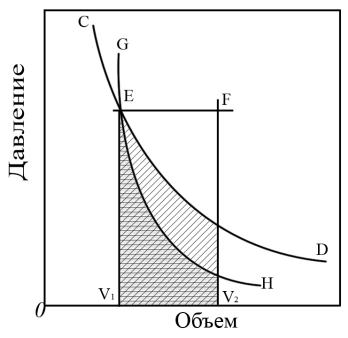


Рис. 40. Изменение давления от объема системы при изобарическом (EF), изотермическом (CED) и адиабатическом (GEH) процессах.

При *адиабатическом* процессе тепло не подводится и не отнимается, работа совершается только за счёт изменения внутренней энергии¹⁹:

$$A_m = C_v(T_1 - T_2).$$

Здесь в выражение входит теплоемкость при постоянном объеме, и газ при свободном расширении (увеличение объема) обычно охлаждается, внутренняя энергия его уменьшается.

d) При *изохорном* процессе работа не совершается (внешний параметр системы не изменяется),

$$A_m = 0$$
.

1

 $^{^{19}}$ Теплоемкость C_v считается постоянной на малом отрезке изменения V. Для большого изменения V учитывается зависимость C_v от V, в окрестности которого она определена.

6.5 I закон термодинамики 20 .

I закон – это закон сохранения энергии:

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

В любой изолированной системе общий запас энергии остаётся постоянным.

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

$$dU = \delta Q - \delta A$$
 (что соответствует $U = Q - A$).

Изменение внутренней энергии есть полный дифференциал, так как U- функция состояния. dU складывается из сообщенной системе теплоты δQ и работы δA , совершенной системой над окружением.

dU есть полный дифференциал, а δQ и δA – только изменения.

Можно разрядить батарейку карманного фонаря (уменьшить её внутреннюю энергию) разными способами. Этот процесс необратим. Можно заставить вертеться электромоторчик, который будет совершать некоторую работу. Тогда выделение тепла рассматривается как нежелательное явление. Можно заставить гореть электрическую лампочку, выделение тепла будет наиболее желательным процессом, потому что при этом будет максимальное количество света.

Если работа совершается *над* системой, то знак перед δA меняется на $\langle + \rangle$.

В отличие от теплоты Q, которая не является параметром состояния, в термодинамике вводится функция состояния, называемая энтальпией (теплосодержанием), которая определена соотношением

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$
 (что соответствует $H = U + pV$).

По І закону

$$\Delta \mathbf{U} = \Delta \mathbf{Q} - \Delta \mathbf{A}.$$

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

$$\Delta A = p\Delta V$$
.

Тогда получаем, что $\Delta H = \Delta Q$. Следовательно, приращение этой функции (ΔH) соответствует *обратимому* поглощению системой тепла в количестве ΔQ .

В рассмотрение водится теплоемкость при постоянном давлении $C_p = dH/dT$, которая должна измеряться в условиях, соответствующих обратимому восприятию телом тепла.

Эта проблема решается в так называемых адиабатических калориметрах. Последние представляют собой очень хорошо теплоизолированные ячейки типа сосуда Дьюара. Внутри ячейки находится испытуемый образец и устройство регистрации температуры. В сосуд введены провода, через которые подается электрический ток при строго контролируемых силе и напряжении в течение определенного времени. Над образцом производится работа, но образцу не сообщается непосредственно тепло. По закону Джоуля обратимо совершаемая работа переходит в эквивалентное количество обратимо сообщаемого тепла.

Аналогично при постоянном объеме $C_V = dU/dT$.

81

 $^{^{20}}$ Законы термодинамики иногда называют Началами термодинамики, что одно и то же.

6.6 П закон термодинамики и энтропия как термодинамическая функция состояния.

Этот закон определяет направление самопроизвольных процессов. Тело падает в соответствии с законом тяготения, жидкость при охлаждении кристаллизуется, при перегреве выше точки кипения она вскипает, электрический источник тока при разрядке производит определенную работу и т.д. Возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процесса зависят от величин и изменений факторов интенсивности, когда неравновесное состояние переходит в равновесное. Формулировка II закона может быть дана в различных редакциях.

Теплота не может переходить сама собой от холодного тела к тёплому.

ИЛИ

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

Наша задача состоит в том, чтобы прежде всего понять сущность теории фазовых равновесий как основы современного материаловедения. Для этого нужно понять смысл свободной энергии системы (это понятие мы позже). Для важнейшей введем нас также важен смысл термодинамической функции энтропии, поскольку физике стеклообразного состояния именно она представляет первостепенный интерес как функционал состояния, связанный с беспорядком.

Молодой французский инженер Сади Карно (Carnot) в 1828 г. заложил основы теории тепловых машин, из которых позже выросла термодинамика.

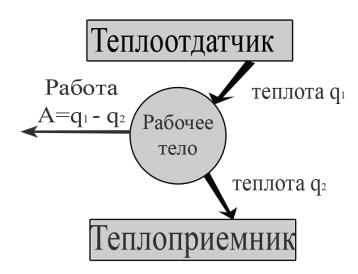


Рис. 41. Схема передачи теплоты при совершении работы. Пояснения см. в тексте.

Речь идёт о коэффициенте полезного действия η тепловой машины. Последняя представляет собой теплоотдатчик, сообщающий рабочему телу теплоту q_1 (рис. 41).

Рабочее тело — пар, действующий на поршень, способный совершать поступательные движения, превращаемые в работу А. После совершения работы рабочее тело отдает теплоприёмнику (это может быть окружающая среда) количество тепла q_2 . Работа является максимальной, если в машине нет трения:

$$A = q_1 - q_2.$$

Тогда коэффициент полезного действия (КПД) определен как

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1}$$
.

Ниже доказывается, что наибольший КПД тепловой машины не зависит от природы рабочего тела, а зависит только от температуры теплоотдатчика и теплоприемника.

Цикл Карно (рис. 42) представляет последовательность изотермических и адиабатических процессов, в результате которых система приходит в первоначальное состояние. Пусть силы трения отсутствуют и все работы – максимально возможные.

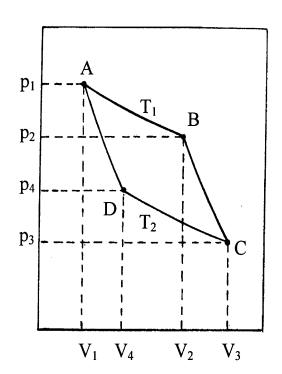


Рис. 42. Пояснение цикла Карно, см. текст.

При изотермическом расширении (AB) при температуре T_1

$$q_1 = A_1 = RT_1 ln \frac{V_2}{V_1}$$
.

При адиабатическом расширении (BC)

$$A_2 = C_v(T_1 - T_2).$$

При изотермическом сжатии (CD) при температуре T_2

$$q_2 = A_3 = RT_2 ln \frac{V_4}{V_3}$$
.

При адиабатическом сжатии (DA)

$$A_4 = C_v(T_2 - T_1).$$

Специально доказывается, что $\frac{V_2}{V_1}$ =

$$\frac{V_3}{V_4}$$
 (с использованием уравнений

для адиабаты $p_2V_2^{\gamma}=p_3V_3^{\gamma}$ и $p_1V_1^{\gamma}=p_4V_4^{\gamma}$, где $\gamma=\frac{C_p}{C_v}$). Из этих уравнений получаем:

$$q_1 - q_2 = R(T_1 - T_2) ln \frac{V_2}{V_1}$$
.

Используя полученное выше соотношение: $q_1 = RT_1 ln(V_2/V_1)$, разделив в предыдущем уравнении левую часть на q_1 , а правую на $RT_1 ln(V_2/V_1)$, получаем

$$\frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

После элементарных преобразований имеем:

$$\frac{\mathbf{q}_1}{\mathbf{T}_1} = \frac{\mathbf{q}_2}{\mathbf{T}_2}.$$

Поскольку любое изменение теплоты q_i может быть представлено как малое приращение δq_i , получаем, что в общем случае

$$\sum \frac{\delta q}{T} = \oint \frac{\delta q}{T} = 0.$$

В соответствии с теорией интегралов для этого случая $\frac{\delta q}{T}$ обладает свойствами полного дифференциала некоторой функции. Последняя была названа энтропией S ($\frac{\delta q}{T}$ = Δ S).

Значение S зависит только от состояния, но не от пути прихода в это состояние, если все процессы – равновесные, а состояния – обратимые.

Возвращаясь к вопросу о максимальном КПД, единственное заключение, которое можно сделать — это то, что максимальный КПД может быть достигнут только при равенстве нулю температуры приёмника, что, видимо, неосуществимо. Этот вывод был чрезвычайно важен, поскольку он показал, что коэффициент полезного действия не зависит от материала рабочего тела и даже при отсутствии трения не может быть равным 1.

При использовании полученного результата I закон выглядит следующим образом:

$$dU = TdS - \delta A$$
.

Эта запись показывает, что при *обратимых* (равновесных) процессах изменение внутренней энергии не может быть полностью превращено в работу. Этот чрезвычайно важный вывод мы рассмотрим позже.

При необратимых процессах всегда

$$\Delta S > \frac{\delta q}{T}$$
,

поскольку при этом происходит диссипация (рассеяние) энергии, (например, при трении) имеются необратимые потери тепла. Энтропия окружения в результате возрастает.

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

Системы с постоянной внутренней энергией и постоянным объемом стремятся к устойчивому состоянию с максимумом энтропии (dS = 0, $d^2S < 0$). В середине 19 в. это утверждение послужило основой для гипотезы о тепловой смерти Вселенной (Клаузиус), которая предполагала, что выравнивание температуры, соответствующее максимуму энтропии, приведет к невозможности любых процессов. Позднее эта гипотеза была признана ошибочной, так как не учитывала статистическую природу Второго начала термодинамики и другие теоретические обстоятельства (например, протекание ядерных реакций и др.).

6.7 Энтропия и термодинамическая вероятность.

Статистическая природа второго закона была показана Больцманом (1896). Она основывается на понятии *термодинамической вероятности*. Термодинамическая вероятность W отличается от математической. Термодинамическая вероятность не может быть меньше единицы. Она определяется следующим образом. Если система образована частицами, общее число которых есть N, то общее число перестановок в системе равно N!. Однако сами частицы могут подразделяться по определенным признакам в группы. В каждую группу может входить некоторое число частиц N_i .

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

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

С другой стороны, энтропия системы S есть сумма энтропий составляющих её частей: $S = \sum S_i$. Поэтому единственный вид функциональной зависимости энтропии S от W должен быть таким:

S = k lnW. Отдельно доказывается, что k есть постоянная Больцмана k_B .

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

Если энтропия системы больше нуля, это значит, что при данной энергии системы её состояние реализуется больше чем одним способом.

Различительные признаки частиц, по которым частицы (молекулы) распределяются по группам, могут соответствовать различающимся видам движений. Имея в виду поступательные, вращательные степени свободы, степени свободы вращения структурных групп внутри молекул

(внутреннее вращение), колебательные движения атомов, движения электронов, энтропию системы можно представить как

$$S = S_{\text{пост.}} + S_{\text{вращ.}} + S_{\text{вн. вращ.}} + S_{\text{кол.}} + S_{\text{эл.}}$$

Некоторые из этих слагаемых могут также представлять сумму других составляющих.

Вероятности W_i , входящие в выражения $S_i = k_B ln W_i$ рассчитываются на основе теории сумм состояний соответствующих движений. Из эксперимента берутся соответствующие этим движениям частоты (колебательные, вращательные и др. — спектроскопические данные).

К различительным признакам относятся и различающиеся *структуры*, существующие одновременно.

6.8 III закон термодинамики (тепловая теорема Нернста). Вычисление энтропии при абсолютном нуле.

Вопрос о том, каково значение энтропии вещества при абсолютном нуле, возник в начале 20-го в. в связи с необходимостью расчета химических равновесий при высоких температурах. Как мы увидим позже, энтропия является производной свободной энергии по температуре (со знаком «минус»), и для того, чтобы знать свободную энергию вещества при высокой температуре, необходимо проинтегрировать энтропию от нижнего предела, равного 0 К. Для этого нужно знать постоянную интегрирования. Нернст положил её равной нулю, что соответствовало $S_{T=0}=0$ (тепловая теорема Нернста, 1906).

Этот вопрос позднее был существенно разработан в работах Планка и многих других исследователей. Было показано, что определение нулевой энтропии имеет значение III закона термодинамики. Сегодня есть несколько формулировок этого закона. Вот одна из них:

«По мере приближения температуры к θ K энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестаёт зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе $(T=\theta)$ принимает одну и ту же для всех систем постоянную величину, которую можно принять равной нулю» 21 .

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

-

 $^{^{21}}$ И.П.Базаров, «Термодинамика», изд-во «Высшая школа», М., 1983.

энергии) существует суперпозиция различающихся структурных состояний и это состояние не является внутренне равновесным.

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

Мы упоминали о возможности расчета энтропии на основании статистической термодинамики с использованием спектроскопических данных. Следующий пример (таблица 8) показывает, насколько точно термодинамический эксперимент для азота (N_2) соответствует найденной таким образом цифре при условии справедливости III закона²².

Приращение энтропии на участке температур от T_1 до T_2 рассчитывается на основании значений экспериментально найденной функциональной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ на этом же интервале:

$$\Delta S = \int_{1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT.$$

Приращение энтропии при фазовом переходе рассчитывается по теплоте фазового перехода и его температуре:

$$\Delta S_{\phi.\pi.} = \frac{\Delta q_{\phi.\pi.}}{T_{\phi.\pi.}}.$$

Рассчитанное значение энтропии пара для $T = 77.32 \ K$ с использованием спектроскопических данных равно **152.38** Дж/моль·К. При точности эксперимента порядка 0.4 Дж/моль·К, которая соответствует использовавшимся методам измерений, введения постоянной интегрирования не требуется, III закон справедлив.

 $^{^{22}}$ Цит. по книге J.Wilks "The Third Law of Thermodynamics". Oxford University Press, Oxford, 1972.

Таблица 8. Расчёт энтропии азота при 0К (из книги: J.Wilks, *The Third Law of Thermodynamics*, Oxford, 1972).

Интервал т-р, К, или фазовый переход	ΔS, Дж/моль·К
0 – 10 (экстраполяция теплоёмкости по формуле Дебая)	1.916
10 - 35.61	25.246
35.61 фазовый переход в крист. состоянии	6.427
35.61 – 63.14	23.384
63.14 плавление	11.418
63.14 – 77.32	11.414
77.32 испарение (кипение)	72.120
поправка на неидеальность пара	0.920
сумма	152.845

6.9 Следствия II и III законов.

Здесь без доказательства приводятся следствия II и III законов и примерно поясняется смысл этих следствий.

- Теплоёмкости C_p и C_v при $T{\to}0$ стремятся к 0, но всегда остаются положительными, отличными от нуля. В противном случае можно было бы менять температуру, не отнимая тепла.
- Коэффициент термического расширения $\alpha = \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial T})_p \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, но при T > 0 α может быть как положительным, так и отрицательным. (Последнее замечание очень существенно и отличает поведение теплоемкости от коэффициента теплового расширения).
 - Принцип недостижимости абсолютного нуля (иногда его считают эквивалентом III закона).

Абсолютный нуль недостижим. Поскольку теплоемкость всегда положительна, то, отнимая тепло от тела, всегда остается некоторое количество тепла, которое ещё можно отнять, и малость температуры здесь значения не имеет. Магнитным (спиновым) охлаждением были достигнуты температуры порядка 10^{-6} К. Область низких температур чрезвычайно интересна и перспективна для исследований, поскольку масштаб шкалы здесь совершенно иной, чем в окружающем нас мире, и здесь действуют очень специфические физические законы.

6.10 Термодинамические функции, важные для материаловедения. Смысл взаимосвязи изменений энтальпии, свободной энергии и энтропии.

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

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

$$G = H - TS$$
.

Здесь H энтальпия (иногда называют теплосодержанием), S – энтропия, T – температура.

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG есть мера максимально полезной работы, которая может совершится при изотермическом процессе. Соответственно, соотношение

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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

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

$$F = U - TS$$
.

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

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$
.

Условие постоянства объёма для нас представляет незначительный интерес, поскольку практически всегда постоянно давление, но не объём. Соотношения между функциями представляет следующая диаграмма²³ (рис. 43).

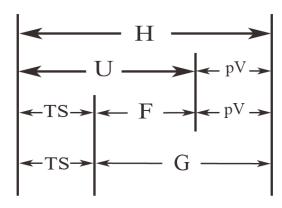


Рис.43. Схема соотношений между термодинамическими функциями, определяющими состояние системы.

-

 $^{^{23}}$ Дано по В.А.Кирееву.

Смысл *максимально полезной работы* и роли *изменения энтропии* при изотермическом процессе может пояснить следующая «*притиа о фараоне*», которую автор рекомендует от своего имени как некоторую аналогию, ни в коей мере не претендующую на физическое существо.

Решил Фараон построить из камней пирамиду. Для того чтобы это сделать, надо совершить полную **полезную работу** для поднятия каждого i —го камня на его i —ю высоту в конструкции: $\mathbf{A} = \sum m_i \mathbf{g} \mathbf{h}_i$. Но для того, чтобы сделать это, нужно проложить дороги к месторождению камня, построить механизмы (блоки, рычаги, полиспасты и пр.), построить конструкторское бюро для инженеров, нанять массу надсмотрщиков, инженеров и всякого другого народа. Всех их надо кормить.

Вот пирамида построена. **Полезная работа** совершена. Это есть ΔG . $|\Delta G| = |A|$ (знаки здесь пока не важны). Но в системе *одновременно* появился и остался после строительства **порядок** (работа в нашем смысле, по поднятию тяжестей, здесь не совершалась - это плоскость, равнина в пустыне) — остались дороги, институты, появилась **организация** элементов системы. Изменилась её **энтропия.** Без этого никакая полезная работа совершиться не могла бы, это *условие* совершения полезной работы. А что такое ΔH ? А это те деньги, которые Фараон потратил на питание всех людей. И тех, которые таскали на себе камни вверх, в конструкцию (рабы), и тех, которые сидели в конторах или были надсмотрщиками и пр. (**Т** в современной теории обучающихся нейронных систем — это время.)

Теперь подумаем, что значат потери на трение, обуславливающие необратимость. Это – элементарное воровство. Если у Фараона воруют, он зря истратит больше денег на свою пирамиду.

6.11 Применение термодинамических понятий в других областях науки.

Смысл энтропии как величины, связанной с информацией о системе, был хорошо сформулирован Пальмером (Adv. Phys,1982, **31**,669): если экспериментальные данные не согласуются с моделью, положенной в основу расчёта энтропии, это значит, что была упущена реально существующая информация о системе. Следовательно, полное термодинамическое описание поведения любой системы должно включать полную информацию о её возможных состояниях.

Нужно заметить, что термодинамические понятия сейчас широко используют как приёмы для планирования функционирования больших городов с разветвленными обслуживающими коммуникациями и службами, для прогнозирования функционирования биологических сообществ и др. Такой подход можно найти в современной научной литературе по социологии, биологии и пр. Специалисты в этой области имеют математическое образование, поскольку математический аппарат в этой области специфичен.

Специалисты в области uнформационных технологий должны знать, что количество информации I определено аналогичным термодинамике образом и находится по формуле

$$I = n \log_2 P$$
,

где P — число возможностей передачи информации в двоичном коде (0 и 1) при использовании n символов. Основы «термодинамической» интерпретации информации даны Сциллардом, Шенноном и другими ещё в середине 20 в.

В теории распознавания образов, примыкающей к биофизике, имеет большое значение упорядоченность системы элементов, воспринимающих и обрабатывающих информацию. В теории нейронных систем существуют модели, предполагающие, что такие системы состоят из осцилляторов. Осцилляторы ΜΟΓΥΤ связанных находиться двух состояниях, разделенных небольшим потенциальным барьером. Эти состояниям «включено-выключено». отвечают применения аналогичных термодинамических моделей, описывающих свойства неупорядоченных стеклообразных структур с определенной энтропией для описания способностей нейронных сетей (как частный случай синергетики) можно найти в статье: S.V.Nemilov, J.Biol.Phys. 24, 41(1998).

6.12 Первые производные термодинамических потенциалов, их физический смысл.

Из приведенных соотношений следует²⁴, что

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

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

6.13 Вторые производные термодинамических потенциалов, их физический смысл.

Здесь без вывода приводятся уравнения для некоторых вторых производных, имеющих большое практическое значение (см. сноску 7).

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

-

 $^{^{24}}$ Соотношения приводятся без вывода, по Э.А. Мелвин-Хьюз «Физческая химия», книга 1, М., Изд-во Ин. Лит., 1962.

$$(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}) = (\frac{\partial V}{\partial p})_T = -\kappa_T^{\ \ V}$$
, где κ_T – изотермическая сжимаемость;

$$(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}) = -(\frac{\partial S}{\partial p})_{\scriptscriptstyle T} = (\frac{\partial V}{\partial T})_{\scriptscriptstyle p} = \alpha \cdot V$$
, где α – коэффициент объёмного

термического расширения.

Последнее соотношение известно как одно из соотношений Максвелла.

Вторые производные других термодинамических потенциалов пока практического интереса не представляют.

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

6.14 Фазовые переходы I и II рода.

Фазовые переходы (ф.п.) **I рода** *соответствуют фазовым равновесиям*, при которых одна фаза переходит в другую при скачкообразном изменении и объема и энтропии – первых производных свободной энергии, - а также - теплосодержания. Условие равновесия соответствует тому, что обе фазы при заданных параметрах равновесия (например, давлении и температуре) могут сосуществовать одновременно сколь угодно долго. Например, кристалл сосуществует с жидкостью при температуре плавления, но плотность кристалла другая, чем плотность жидкости. Свободные энергии сосуществующих фаз равны, однако кривые *пересекаются* в точке перехода (см. рис.44).

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

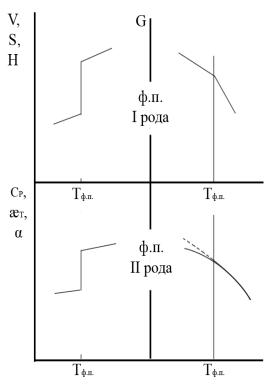


Рис. 44. Характер изменения объема (V), энтропии (S), теплосодержания(H) и свободной энергии Гиббса (G) при фазовых переходах I рода (наверху) и теплоемкости (C_p), сжимаемости (κ_T), и коэффициента объемного термического расширения (α) при фазовых переходах II рода (внизу).

К этому типу переходов относятся, помимо плавления, переходы жидкость – пар, одной кристаллической модификации вещества в другую при *существенном* различии их структур.

Фазовые переходы **II рода** не соответствуют равновесию между фазами. Одна фаза (обычно характеризующаяся более низкой симметрией структуры) при понижении температуры постепенно изменяет параметры, характеризующие эту симметрию, и в некоторой точке эти параметры становятся соответствующими другой кристаллической структуре. Типы решеток должны соответствовать такой возможности. Области ниже точки ф.п. и выше неё отличаются разными свойствами, которым соответствуют разные величины термодинамических коэффициентов. Поэтому в точке фазовых переходов II рода непременно происходит скачкообразное изменение вторых производных термодинамических потенциалов (см. рис. 44) а первые производные (объем, энтропия) изменяются непрерывно (на рисунке они не показаны). В точке ф.п. ІІ рода кривые свободных энергии обеих фаз касаются друг друга (их энтропии одинаковы). При более низкой температуре устойчива одна фаза, при более высокой она имела бы более высокую свободную энергию Термодинамическая теория таких или обе кривые сливались бы. переходов была сформулирована П. Эренфестом в 1933 г.

К фазовым переходам II рода относят также критическую точку при переходе газ- жидкость, точку *упорядочения* твердых растворов²⁵ и некоторые другие превращения. В структуре твердых рстворов имеется статистическое распределение атомов в узлах кристаллической решетки, а в возникающем упорядоченном состоянии образуются фазы на основе той распределением атомов разных же структуры, но подчиняющимся законам симметрии. Так, например, при распаде на основе твердых растворов Си-Аи происходит выделение упорядоченных фаз CuAu и Cu₃Au. В теорию фазовых переходов II рода громадный вклад сделал Л.Д.Ландау (работы 1937 – 38 гг.).

6.15 Барическая зависимость фазовых переходов I рода: соотношение Клаузиуса-Клапейрона. Сопоставление теплот переходов с энергиями разрыва связей.

Зависимость температуры ф.п. от давления определено уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dT_{\varphi.\pi.}}{dp} = \frac{T_{\varphi.\pi.}\Delta V_{\varphi.\pi.}}{\Delta H_{\varphi.\pi.}} = \frac{\Delta V_{\varphi.\pi.}}{\Delta S_{\varphi.\pi.}}.$$

Поскольку $\Delta S_{\phi,n.} > 0$, температура ф.п. будет повышаться или понижаться в зависимости от того, положительно или отрицательно изменение объема $\Delta V_{\phi,n.}$. Подавляющее большинство веществ плавится с расширением, поэтому с повышением давления $T_{nn.}$ возрастает. Однако некоторые вещества (например, вода, кремнезём) плавятся с уменьшением объема. Эффект давления здесь обратный.

Величины $\Delta H_{\text{пл.}}$ всегда невелики. Например, для плавления кристобалита (SiO₂) при 2000 К это 8 кДж/моль. Энергия разрыва химических связей в моле SiO₂ составляет 1800 кДж/моль (см. таблицу 3). Поэтому неправильно объяснять эффект плавления разрывом связей. Теплота идёт на *изменение конфигурации* в расположении атомов (изменяется структура), причем даже это изменение незначительно, так как сама энтропия плавления тоже невелика ($\Delta S_{\text{пл.}} = 8000$ Дж/моль/2000К = 4 Дж/моль·К). Возможно, при плавлении и происходит разрыв связей, что определит скорость разрушения кристалла, но эти связи тут же восстанавливаются в новой структурной конфигурации.

-

 $^{^{25}}$ К ним же относятся фазовые переходы, связанные с магнетизмом.

6.16 Отличие стеклования от фазовых переходов. Особенности термодинамических функций стекол. Место стекол в системе состояний материи.

Внешне фазовые переходы ІІ рода очень похожи на стеклование скачкообразные поскольку изменения сжимаемости, коэффициента термического расширения и теплоемкости типичны и для этого явления. На этом обстоятельстве возник ряд ненаучных спекуляций. Необходимо помнить, что стеклование - кинетическое явление и положение точки стеклования широко варьируется скоростью охлаждения расплава. Напротив, точка фазового перехода ІІ рода локализована в термодинамических переменных. координатах трансляционной симметрии в жидкости не сменяется при стекловании расположением, упорядоченным возникающим постепенно. переход противоречил бы законам физики (С.В.Немилов, 1999).

Жидкость при температуре стеклования, не ставшая стеклом, является внутренне равновесной жидкостью. При стекловании происходит замораживание внутренних параметров порядка (структуры) и такой переход возможен только как неравновесный и необратимый процесс. Возникающее состояние стекла при его изучении в достаточно короткие интервалы времени не меняется и тепло при измерениях теплоемкости можно обратимо сообщать стеклу или его отнимать. Именно на этом были основаны все классические работы по термодинамике Д.П. Джоуля, который работал именно со стеклянными термометрами. Однако в течение длительных периодов времени вблизи температуры стеклования стекло переходит в состояние метастабильной жидкости.

При температуре плавления жидкость имеет однозначно определенные свободную энергию G, теплосодержание H и энтропию S. Эти величины можно получить, либо нагревая от 0 K кристалл и затем расплавив его, либо нагревая стекло, которое уже плавить не нужно, потому что выше T_g это уже жидкость.

Для того чтобы получить, идя по обоим путям, одни и те же величины S, G и H для жидкости при температуре плавления, необходимо положить существование положительных нулевых значений энтропии стекла $\Delta S_0(c-\kappa)$, и свободной энергии $\Delta G_0(c-\kappa) = \Delta H_0(c-\kappa)$. Естественно, что эти величины характеризуют не функции, а функционалы состояния. Обозначения в скобках показывают, что отличия для стекла рассчитаны по отношению к кристаллу. Происхождение этих избыточных значений обязано нарушению принципа обратимости состояния в процессе получения стекла (при стекловании). Доказывается, что $\Delta S_0(c-\kappa) < \Delta S_{nn}$, а $\Delta G_0(c-\kappa) = \Delta H_0(c-\kappa) < \Delta H_{nn}$.

Значения $\Delta G_0(c-\kappa) = \Delta H_0(c-\kappa)$ (как мы увидим во второй части лекций для кварцевого стекла) могут быть рассчитаны из рентгеноструктурных

данных описывающих беспорядок в структуре, и упругих характеристик химических связей.

Между всеми функционалами, характеризующими состояние стекла, существует универсальная математическая связь. Экспериментальные данные, описываемые этой связью, иллюстрируют общность всех типов (неорганической органической И природы), стекол универсальность природы стеклования для всех существующих веществ. Однако эти вопросы специфичны, они не могут быть предметом настоящего курса²⁶. Здесь достаточно сказать, что стеклообразное является замороженным состоянием метастабильной жидкости и именно в этом определении стекло может быть предметом термодинамики. Стекло обязательно имеет избыток энергии и избыток энтропии по отношению к кристаллу того же состава. Эти избыточные величины уменьшаются в процессе отжига стекла или его физического старения, но они никогда не становятся равными нулю, являясь движущими факторами изменений свойств стекол во времени как при высоких, так и при низких температурах.

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

Фазовые равновесия рассматриваются как в курсах теоретической физики, так и во всех без исключения курсах материаловедения (см. «Вводные замечания». Для каждой области материаловедения значение фазовых равновесий специфично. Для нашего курса фазовые равновесия необходимы для того, чтобы понять специфику свойств и технологии стеклообразных и стеклокристаллических материалов.

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

Термин «фаза» был введен в разделе 6. Это - однородная часть гетерогенной системы, обладающая во всех точках одинаковым химическим составом и одинаковыми термодинамическими свойствами и отделенная от других фаз поверхностью раздела.

«Фазовое равновесие» - явление бесконечно долгого сосуществования нескольких (2-х и более) фаз при постоянстве выбранных параметров состояния.

«Диаграмма состояния» - графическое изображение зависимости между параметрами состояния физико-химической системы (р, Т, V и составом) и областями существования определенных фаз.

_

²⁶ cm. S.V.Nemilov, *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*. CRC Press, Boca Raton, etc., 1995.

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

«Компоненты» - вещества, наименьшее число которых достаточно для выражения состава всех фаз системы.

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

В основе термодинамической теории фазовых равновесий лежат классические работы великого американского физика и математика Дж.В. Гиббса (1839 – 1903). Голландский физико-химик Г.Розебом в конце 19 в. «перевёл» математическую форму работ Гиббса на язык геометрических образов диаграмм состояния и дал их систематику.

7.2 Понятие химического потенциала. Условия равновесия фаз. Правило фаз Гиббса.

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

$$\mu_{i}^{\mathrm{I}} = (\frac{\partial G^{\mathrm{I}}}{\partial c_{i}})_{T,p c_{j}}; \ \mu_{i}^{\mathrm{II}} = (\frac{\partial G^{\mathrm{II}}}{\partial c_{i}})_{T,p c_{j}}$$
 и т.д.,

где c_i - концентрация компонента i, а c_j - концентрации остальных компонентов. Предполагается, что система большая и малое изменение концентрации c_i не меняет концентрации остальных j компонентов.

равновесия фаз соответствует равенству потенциалов каждого компонента во всех сосуществующих фазах. С физической точки зрения это эквивалентно условию отсутствия работы по перемещению компонента из одной фазы в другую. Если химические потенциалы не равны, компонент будет переходить из одной фазы в другую, пока в результате изменения состава фаз химические потенциалы фаз не станут равными. Условию равенства химических потенциалов всех компонентов во всех сосуществующих фазах соответствует условие минимума свободной энергии всей системы, состояшей рассматриваемых фаз.

Связь химического потенциала в каждой фазе с ее составом выражается уравнением

$$\mu_i = \mu_0 + RT \cdot lnc_i,$$

где μ_0 — постоянная. При взаимодействии компонента с другими компонентами в данной фазе нарушаются условия идеальности и концентрации c_i заменяются на активности a_i . Последние связаны с концентрациями через коэффициенты активности γ_i : $a_i = \gamma_i \cdot c_i$. Пример тому — снижение активности молекул в растворе за счёт их гидратации, когда $\gamma_i < 1$.

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

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

«Число фаз (ф) плюс число степеней (c) свободы равно числу компонентов (к) плюс 2»

или

$$\mathbf{\phi} + \mathbf{c} = \mathbf{\kappa} + \mathbf{2}.$$

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

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

7.3 Диаграмма состояния однокомпонентной системы.

На рис.45 линия ОС соответствует равновесию между

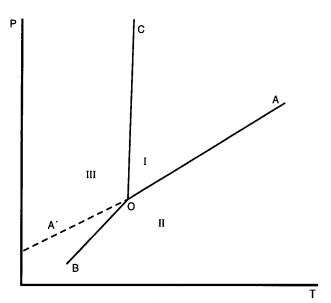


Рис. 45. Диаграмма состояния однокомпонентной системы. Пояснения см. в тексте.

жидкостью и кристаллом. Здесь, очевидно, с ростом давления температура увеличивается. Линия OA соответствует равновесному плавления давлению пара над жидкостью как функции температуры. Крайняя точка должна соответствовать критической точке, при больших давлениях и температурах существует только пар. Линия ОВ соответствует равновесному давлению пара над твердой кристаллической (сублимации кристалла) без плавления. Продолжение линии АО влево (линия А'О) соответствует неравновесным давлениям пара. состояния оказываются неустойчивыми и происходит конденсация пара на кристалле, вследствие чего давление в системе понижается и система приходит в равновесие.

Очевидно, что области I, II и III соответствуют областям устойчивого существования соответственно жидкости, пара и кристалла. Точка О тройной точкой, В ней возможно одновременное сосуществование в равновесии всех трёх фаз. Для воды ей соответствует р = 4.58 мм Hg, T = 0.0076 °C. Этой точке, как следует из применения правила фаз Гиббса, соответствует число термодинамических степеней свободы равное нулю (нонвариантное равновесие). Невозможно изменить ни один из приведенных параметров состояния без того чтобы не уменьшить число фаз, находящихся в равновесии. При 0°C в равновесии могут сосуществовать только две фазы – жидкость и лёд, давление пара здесь неравновесно.

Наклон линии ОС зависит от знака изменения объема при плавлении (см. раздел 6.15).

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

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

Диаграмма состояния эвтектического типа приведена на рис. 46. В качестве новой термодинамической переменной появился *состав* системы. В' и А' суть температуры плавления компонентов В и А. Жидкость в точке М состава *т* при охлаждении не меняет состава и достигает точки М' на кривой В'Е, ей по-прежнему соответствует состав *т*. Линия В'Е называется *пинией ликв*идуса (ликвидусом), потому что *выше неё существует только* жидкость за ниже ней – смесь жидкости и кристаллической фазы. Линия *пиквидуса* соответствует *геометрическому месту точек* равновесия между

 $^{^{27}}$ Такая терминология используется для всех видов диаграмм состояния.

жидкой фазой и кристаллами фазы В. С дальнейшим понижением температуры жидкость выбрасывает из своего состава кристаллы В и поэтому её состав обогащается компонентом А. Состав жидкости

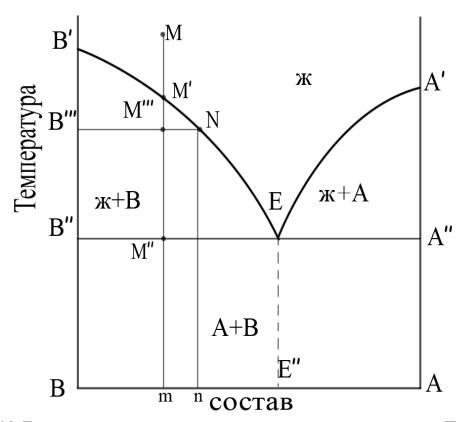


Рис. 46. Диаграмма состояния эвтектического типа двойной системы. Пояснения см. в тексте.

смещается вправо, в направлении M'N (состав n), температура равновесия жидкость - кристалл снижается.

Состав М''' при температуре В''' не может существовать как однородная жидкость. Она сразу распадается на жидкость состава n (соответствующую точке N), выбрасывая порцию кристаллов В (на графике показано сосуществование X+B).

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

В конце концов после выделения избыточных количеств кристаллов В или А, какой бы состав двухкомпонентной жидкости мы ни взяли, состав жидкости придёт к точке Е (состав Е"). Она называется эвтектической (или эвтектикой). В этой точке кристаллизуются обе кристаллические фазы одновременно. Ниже этой точки в системе существуют только кристаллические фазы, жидкость исчезла полностью.

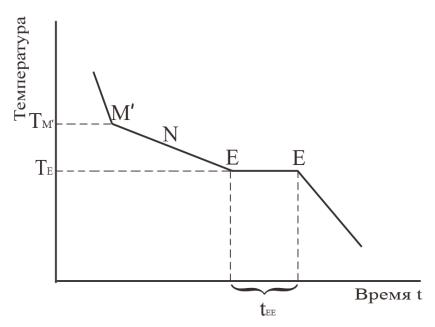


Рис. 47. Изменение температуры при кристаллизации системы эвтектического типа (см. пояснения в тексте).

непрерывное уменьшение температуры при изменении состава жидкой фазы в процессе выделения кристаллической фазы В по линии MNE рис. 46 (на рис. 47 это линия MNE). Затем на кривой охлаждения рис. 47

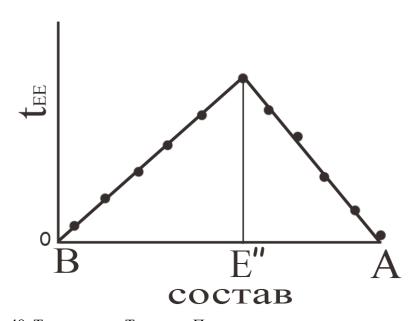


Рис. 48. Треугольник Таммана. Показаны экспериментальные точки.

наблюдают продолжительность кристаллизации эвтектики (параллельный оси абсцисс участок EE). Естественно, что чем ближе исходной жидкости К составу эвтектики, тем продолжительной является линия, соответствующая постоянству температуры кристаллизации эвтектики. При точном соответствии состава жидкости составу эвтектики будет наблюдаться только эта линия. После завершения кристаллизации эвтектики температура снижается, поскольку фазовые переходы, связанные c кристаллизацией все жидкости, завершены, теперь могут наблюдаться только превращения, связанные с фазовыми переходами в кристаллическом состоянии. Продолжительность кристаллизации эвтектики t_{EE} , отложенная как функция состава, образует так называемый «треугольник Таммана», вершина которого позволяет найти состав эвтектики (рис. 48).

Линия В"А" называется линией солидуса (солидусом), потому что *ниже* неё в системе существуют только кристаллические фазы.

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

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

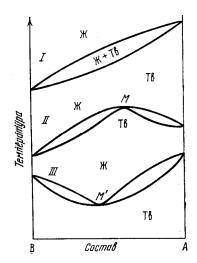
Студентам предоставляется возможность самим определить вариантность эвтектики. Паровая фаза не учитывается, так как на диаграмме её нет.

Эвтектические системы очень распространены среди всех видов соединений - солей, органических веществ, оксидов, и среди металлов (сплавов). В солевых системах с водой часто образуются эвтектики «со стороны воды», чем объясняется использование поваренной соли для очистки асфальта ото льда ($T_{\text{пл.}}$ эвтектики, образованной соединением NaCl·2H₂O составляет –20°С). Металлические сплавы эвтектического типа обладают особым сочетанием механических свойств (это важно для производства денежных знаков или литер для типографий). Для практики стеклообразных материалов эвтектики важны низкими температурами начала кристаллизации. Известно, что при состава вязкость меняется ПО плавным кривым (если изменении постоянна). Появление эвтектики резко увеличивает температура возможность стеклования, поскольку возможность выделения кристаллов резко снижается из-за низких температур ликвидуса (низких T_{Brk}) и очень больших величин вязкости, которые им соответствуют (см. раздел 5).

7.5 Твердые растворы (двухкомпонентные системы). Значение твердых растворов в материаловедении.

Различные виды диаграмм состояния систем с твердыми растворами приведены на рис. 49 слева. Для образования твердых растворов необходима близость структуры веществ (совпадение типов элементарных

ячеек Бравэ и различие в размерах атомов или ионов, не превышающее 10%, если речь идет о металлических или солевых системах). На рис.49



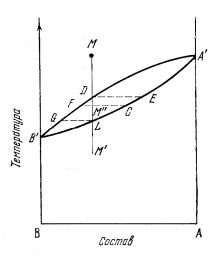


Рис. 49. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов (пояснения в тексте).

справа показана последовательность выделения фаз. Как и выше, со стороны жидкости имеем линию ликвидуса (B'GFDA'), со стороны кристаллической фазы — линию солидуса (B'LCTA'). Пусть жидкость из точки M охлаждается до точки D. При этой температуре становится возможным ё сосуществование с твердой фазой, которой отвечает точка E. Точка E по составу отличается от состава исходной жидкости. Однако, это однородная кристаллическая фаза, имеющая структуру типа A (или B), но в которой часть атомов A заменена атомами B. При дальнейшем понижении температуры состав жидкости меняется в направлении $D{\rightarrow}G$. Это обеспечивается переходом атомов B из жидкости в твердую фазу. Состав кристаллической фазы меняется за счёт достаточно быстрой диффузии в твердом состоянии от точки E к точке E. Наконец, состав кристаллической фазы оказывается совпадающим с составом исходной жидкости (вертикаль E). При дальнейшем понижении температуры твердый раствор только остывает.

Микроструктура твердых растворов, наблюдаемая в микроскоп, всегда фазово однородна. Правило *Вегарда* состоит в том, что параметр элементарной ячейки твердых растворов при изменении состава изменяются *линейно* или почти линейно.

Студентам предоставляется возможность самим нарисовать характер температурных кривых в процессе охлаждения расплава и определить вариантность линий. Паровая фаза не учитывается.

Твердые растворы важны как для материаловедения кристаллических веществ, так и стекол. В полупроводниковом материаловедении на использовании твердых растворов основана возможность постепенного

изменения ширины запрещенной зоны и других характеристик (например, сплавы Ge-Si). В оптическом материаловедении на образовании твердых растворов основаны составы элементов, генерирующих лазерное излучение, когда в матрицу оптически однородного кристалла (например, корунда Al_2O_3) вводится активатор, Cr_2O_3 . Образование твердых растворов в кристаллическом состоянии является гарантией того, что *стекла* в этой системе не возникнут неоднородности, связанные с фазовым разделением.

В ювелирном деле с древнейших времен использовались твердые растворы Au-Cu.

7.6 Ограниченные твердые растворы.

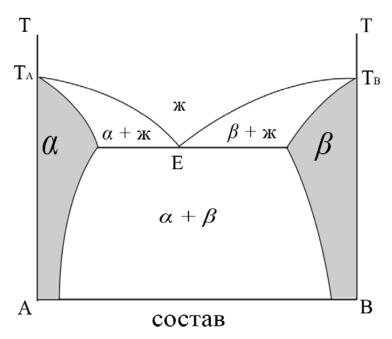


Рис. 50. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой образуется ограниченный ряд твердых растворов. Пояснения см. в тексте.

Этот вид диаграмм состояния представляет комбинацию твердых растворов и эвтектического типа кристаллизации (рис. 50). Оба компонента (А и В) при небольших добавках другого начинают свои ряда твердых растворов (а и β). Однако при концентрации, превышающей некоторую максимальную для каждого из них, твердые растворы не могут существовать (из-за прогрессирующих искажений в кристаллической структуре каждого компонента и ограничения тем самым взаимной растворимости). Тогда начинается кристаллизация эвтектики (Е), образованной этими предельными по концентрации, насыщенными твердыми растворами. Дальнейшее понижение температуры приводит к

уменьшению растворимости каждого компонента в чужом твердом растворе.

Такой вид диаграмм также очень распространен, потому что на самом деле каждая структура в принципе может воспринять искажающие её атомы или ионы, но в ограниченном количестве. Велика ли окажется эта предельная концентрация, зависит от конкретного случая.

7.7 Упорядоченные твердые растворы.

В твердом растворе распределение атомов в узлах кристаллической решетки статистически беспорядочно. Однако во многих случаях *при понижении температуры* происходит возникновение упорядоченной структуры и атомы каждого вида распределяются в совершенно определенных узлах и это распределение имеет свою периодичность. Такой случай называется упорядочением твердых растворов (рис. 51).

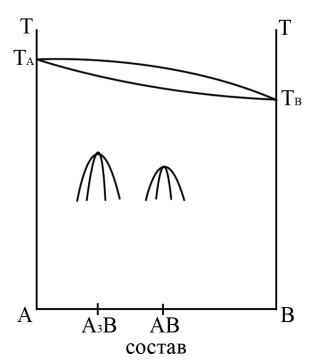


Рис. 51. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с твердыми растворами, которые при понижении температуры претерпевают упорядочение. Пояснения см. в тексте.

Выше мы упоминали случай системы Cu-Au, в которой образуются упорядоченные фазы CuAu и Cu₃Au, в связи с фазовыми переходами II рода («порядок-беспорядок») - раздел 6.

7.8 Полная несмешиваемость в жидком и в твердом состояниях.

Этот случай нам известен из попыток смешения в системах типа «масло – вода». Оба вещества не смешиваются ни в жидком, ни в твердом состояниях, их кристаллизация происходит независимо друг от друга.

7.9 Системы с расслаиванием в жидком состоянии (жидкость – жидкость). Стабильное и метастабильное расслаивание.

Эти системы интересны тем, что при высоких температурах жидкие смеси однородны, но с понижением температуры однородная жидкость распадается на два состава. Обычно они отличаются по плотности и образуют слои (отсюда термин «расслаивание»).

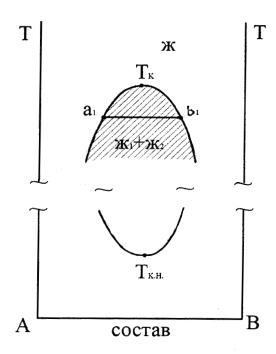


Рис. 52. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с расслаиванием в жидком состоянии. Пояснения см. в тексте.

На рис. 52 показано, что ниже так называемой *критической температуры* расслаивания $T_{\text{кр.}}$ жидкость при каждой температуре распадается на два состава, например a_1 и b_1 . Сами составы с понижением температуры буду меняться, раздвигаясь, вычерчивая «купол расслаивания» *Пиния,* соединяющая составы сосуществующих жидких фаз, называется «конодой» (здесь это линия a_1 - b_1). Составы внутри купола всегда двухфазны. Это явление легко наблюдать визуально по появлению опалесценции, по помутнению или непрозрачности раствора.

С понижением температуры меняются характеристики межмолекулярного взаимодействия и жидкость снова может становиться однородной (нижняя часть рисунка).

Расслаивающиеся системы очень широко распространены в материаловедении стекла. Если критическая температура находится *выше*

_

 $^{^{28}}$ В русскоязычной литературе по стеклу используется равнозначный термин «ликвация» и говорят о «куполе ликвации».

линии ликвидуса, стеклующаяся жидкость изначально двухфазна. Такие составы образуют *молочные* стекла.

Если $T_{\text{кр.}}$ находится *ниже* температуры ликвидуса, то такой случай называется метастабильным фазовым разделением «жидкость-жидкость» или *метастабильной ликвацией*. Этот случай чрезвычайно важен, поскольку составы очень многих практически важных стекол находятся либо в области, близкой к области метастабильной ликвации, либо попадают в неё. Явление ликвации используется в современных специальных технологиях (получение «кварцоидов»).

Известным из школьного курса примером расслаивающихся жидкостей служит система фенол- вода.

7.10 Системы с образованием химического соединения (двухкомпонентные системы, конгруэнтное плавление).

Диаграмма такого типа представлена а рис.53. Состав S отвечает составу

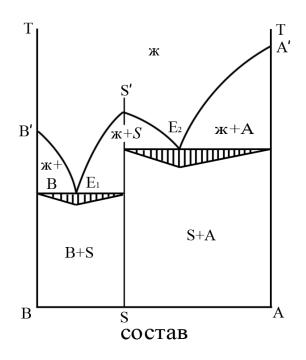


Рис. 53. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием конгруэнтно плавящегося соединения. Пояснения в тексте.

некоторого определенную стехиометрию соединения, имеющего (соотношение компонентов А и В 1:2; 1:1; 2:1 или какое-то другое). Состав жидкости, отвечающей этому соединению, точно соответствует составу кристаллизующейся фазы – условие конгруэнтности. Левее и правее соединения система разбивается на две простые эвтектические, в которых кристаллизуются справа В и S, слева - S и A. Степень остроты (закругленности) максимума ликвидуса области В соединения определяется его большей или меньшей склонностью к диссоциации (разложению) в жидком состоянии при повышении температуры. На рисунке заштрихованы перевернутые треугольники Таммана, соответствующие кристаллизации эвтектик E_1 и E_2 .

7.11 Системы с образованием химического соединения (двухкомпонентные системы, инконгруэнтное плавление). Диаграмма такого типа приведена на рис. 54.

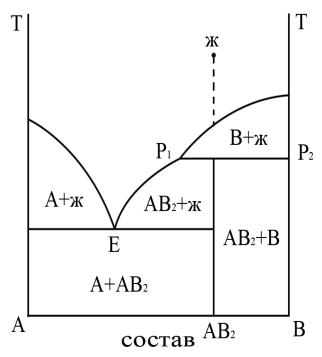


Рис. 54. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения. Пояснения в тексте.

Соединение AB_2 при нагревании разлагается без плавления на жидкость, обогащенную компонентом A (состав точки p_1), и твердую фазу B.

При охлаждении жидкости такого же стехиометрического состава (от точки «ж») при достижении линии ликвидуса начинают выделяться кристаллы В. По мере понижения температуры состав жидкости смещается по линии ликвидуса до точки излома p_1 (как при первых стадиях эвтектической кристаллизации). При этой температуре, которая называется температурой *перитектики*, происходит *перитектическая* реакция между жидкостью и кристаллами В, то есть идёт взаимодействие между составами p_1 расплава и p_2 (кристаллической фазы В). В результате этого взаимодействия образуются твердые кристаллы соединения AB_2 . С правой стороны от этого состава ниже температуры перитектики кристаллизуются эвтектические смеси A и AB_2 , слева — смеси AB_2 и B.

7.12 Трёхкомпонентные системы (принципы изображения, концентрационный треугольник Гиббса).

Для изображения трёхкомпонентных составов используется равносторонний треугольник, рассеченный сеткой линий, параллельных каждой из трёх сторон (треугольник Гиббса). На рис. 55 показано, что

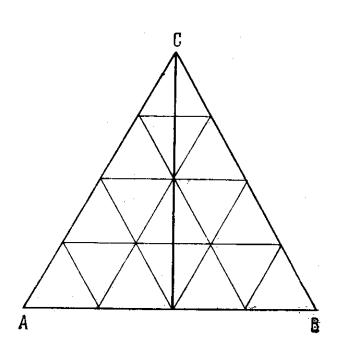


Рис. 55. Концентрационный треугольник Гиббса.

компоненты A, B, C находятся в его вершинах. Каждая сторона треугольника – это составы двухкомпонентной системы. Линия, идущая по биссектрисе, соответствует всем составам с равным соотношением компонентов A и B.

Все составы, идущие по линии, *параллельной* противоположной к вершине *стороне*, содержат *постоянную концентрацию* того

компонента, который стоит в вершине, против которого идёт эта сторона. Например, на рисунке линии проведены так, что шаг в изменении состава равен 25%. Спускаясь от вершины С вниз, мы получаем первое пересечение с сеткой при составе, содержащем 75% С, 12.5% В и 12.5% А. Следующее пересечение соответствует составу с 50%С, 25%В и 25%А, и т.д. Обычно такие треугольники имеют более подробную сетку (через 5% и 1%).

Естественно, что для трёхкомпонентных систем откладывать величину свойства (например, температуру фазового равновесия) на плоскости уже невозможно. В трехмерном пространстве получается поверхность, напоминающая географический рельеф. На рис. 56 показан случай трёхкомпонентной эвтектики²⁹. В левой части рисунка — так, как это можно представить в пространстве. В правой части рисунка даны проекции линий эвтектической кристаллизации на плоскость треугольника. Это ложбины (или стоки) в пространственной картине, начинающиеся от составов двойных эвтектик e_1 , e_2 , e_3 и сходящиеся в точку кристаллизации тройной эвтектики E.

_

 $^{^{29}}$ Из книги: В.Я.Аносов, М.И.Озерова, Ю.Я. Фиалков «Основы физико-химического анализа» Наука, М. 1976.

Для представления о *характере* поверхности строят *проекции линий изотермических сечений* поверхностей на площадь концентрационного

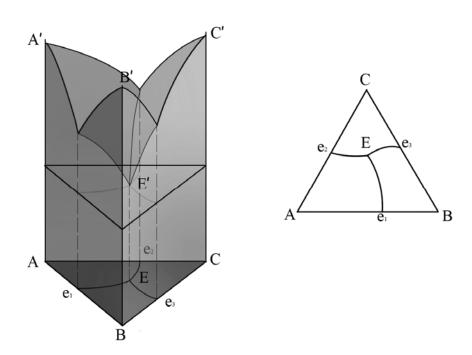


Рис. 56. Пространственная диаграмма состояния тройной системы с простой эвтектикой. См. текст.

треугольника. На рис. 58 показаны такие проекции для поверхностей ликвидуса системы Zn-Sn-Cd 30 по данным Лоренца и Пломбриджа (1913), соответствующие секущим плоскостям постоянной температуры с шагом 20° .

В практике материаловедения стекла мы столкнемся не только с диаграммами состояния, представляемыми таким образом, но и с диаграммами состав-свойство тройных систем. Например, при определении областей стеклообразования (областей составов, которые при охлаждении их расплавов образуют стёкла) строят концентрационные треугольники и очерчивают области этих составов. С использованием такого же приема изображают поверхности температур стеклования, и т.д. По внешнему виду такие графики напоминают географическую карту, на которой горы представлены линиями изовысот.

Состав четырёхкомпонентной системы выражается координатами точки в тетраэдре. Свойства такой системы изображаются также как и свойства тройной системы, но в основании диаграммы находятся выбранные сечения тетраэдра концентраций.

_

 $^{^{30}}$ Примеры из химии стеклообразующих систем осложнены тем, что в тройных системах образуются соединения, что очень усложняет восприятие материала на этом этапе обучения.

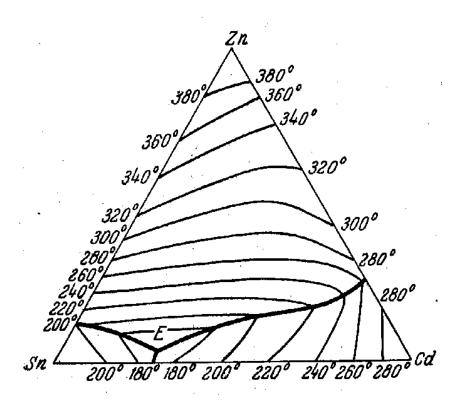


Рис. 58. Проекции на плоскость концентрационного треугольника линий пересечения поверхности ликвидуса с плоскостями, соответствующими постоянным температурам (пример системы Zn-Sn-Cd). *E* – тройная эвтектика.

7.13 Комбинации элементов диаграмм состояния. Физико-химический анализ. Роль диаграмм состояния в исследовании стеклообразных систем.

Мы рассмотрели лишь некоторые из простейших диаграмм состояния. Эти и другие могут комбинироваться друг с другом, как, например, мы видели, это делается при образовании ограниченных твердых растворов. Все эти случаи встречаются в бесконечном множестве металлических, солевых, силикатных, органических и других систем. Диаграммы кипения также исключительно важны для практики, особенно для процессов нефтехимического производства. В ряде случаев комбинации разных элементов диаграмм состояния исключительно своеобразны, например, для сплавов типа латуни, сталей, и т.д.

Свойства продуктов затвердевания сложных систем определены их фазовым составом и видом диаграммы состояния. Физико-химический

анализ — раздел физической химии - занимается связью между видом диаграммы состояния и характером изменения свойств материала³¹.

В науке о стекле такой подход имеет своеобразие. В большинстве случаев кристаллических фаз там нет, но свойства стекол в зависимости от состава изменяются в значительной степени предопределенно диаграммой состояния. Дело в том, что, как мы видели в начале курса, структура жидкости, которая наследуется стеклом, предопределена теми структурными единицами, которые были в соединениях, подвергнутых *плавлению*. Следовательно, тип структурных единиц зависит от наличия определенных химических соединений, от их конкретной структуры. Кроме того, как упоминалось, фазовое разделение в жидком состоянии должно обязательно учитываться при работе со стеклообразующими расплавами. Сама кристаллизационная способность стеклообразующих предопределена типом ИХ фазовой кристаллизации. Диаграмма состояния – это своеобразный паспорт изучаемого материала, понятный и необходимый для специалиста.

В следующем курсе («Оптические стекла») практически весь материал этого раздела будет активно использоваться.

Список рекомендуемой литературы.

- 1. Г.Роусон. Неорганические стеклообразующие системы. М., Мир, 1970.
- 2. П.П.Кобеко. Аморфные вещества. М.-Л., Изд. АН СССР. 1952.
- 3. О.В.Мазурин. Стеклование. Л., Наука, 1981.
- 4. А.Фельц. Аморфные стеклообразующие системы М., Мир. 1986.
- 5. М.Д.Михайлов, Ю.С.Тверьянович, Е.Ю.Туркина. Химия расплавов и стекол. С.- Петербург. Издательство СПбГУ. 1988.
- 6. Физико-химические основы производства оптического стекла. Под ред. Л.И. Демкиной. Л., Химия. 1976.
- 7. И.В.Савельев. Курс общей физики, т. І. М. 1989; т. II, М., 1990.
- 8. В.А.Киреев. Курс физической химии. М. 1975.
- 9. S.V.Nemilov. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo.CRC Press. 1995.
- 10. E.Elliott. Physics of Amorphous Materials. London and New York, Longman Inc. 1986.

³¹ Физико-химический анализ возник в России в начале 20 в. и успешно развивался благодаря работам академика Н.С.Курнакова и его научной школы.

.

Список использованной литературы.

- 1. Большая Советская энциклопедия. 2-е издание, т. 10, М.1957.
- 2. Г.Роусон. Неорганические стеклообразующие системы. М., Мир, 1970.
- 3. П.П.Кобеко. Аморфные вещества. М.-Л., Изд. АН СССР. 1952.
- 4. О.В.Мазурин. Стеклование. Л., Наука, 1981.
- 5. Р.Л. Мюллер. Химия твердого тела и стеклообразное состояние, в кн.: Химия твердого тела. Л., изд. ЛГУ, 1965, с. 9-63.
- 6. Е.Я. Мухин и Н.Г. Гуткина. Кристаллизация стекол и методы её предупреждения. М., Оборонгиз, 1960.
- 7. Физико-химические основы производства оптического стекла. Под ред. Л.И.Демкиной. Химия., Л. 1976.
- 8. В.А.Киреев. Курс физической химии. М. 1975.
- 9. Д.В. Сивухин, Общий курс физики, тт. І, ІІ, Физматлит, М., 2006.
- 10. С.В.Немилов, Мориц Людвиг Франкенгейм (1801-1869) автор первой научной гипотезы о строении стекла, Физика и химия стекла, т.21, №2, 217-231 (1995).
- 11. S.V. Nemilov. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. CRC Press. Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo. 1995.
- 12. S.V. Nemilov. Interrelation between shear modulus and the molecular parameters of viscous flow for glass forming liquids, J. Non-Crystalline Solids, v.352, № 27-27, 2715-2725 (2006).
- 13. S.V. Nemilov. Structure relaxation in oxide glasses at room temperature, Phys. and Chem. of Glasses: European J. Glass Sci. Technol., Part B, v. 48, № 4, 291-295 (2007).



КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

- 1994 Организована базовая СПбГУ ИТМО кафедра Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником, из которого ГОИ черпал новые молодые кадры. Кафедра начала подготовку специалистов по направлению «Оптотехника», образовательному специальность «Оптические технологии и материалы».
- **1999 г.** Реорганизация кафедры. На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).
- **2002 г.** Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО фотоники и оптоинформатики.
- 2003 г. При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.
- **2004 г.** Кафедра явилась одним из инициаторов и организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра начала подготовку бакалавров и магистров по направлению 200600 «Фотоника и оптоинформатика».
- **2005 г.** Кафедра ОМиО переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).
- **2006 г.** Кафедра ОТиМ лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению в области фотоники и оптоинформатики. Кафедра ведет совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning, Samsung, PPG Inc.
- 2007 г. Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра ОТиМ участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

Сергей Владимирович Немилов

Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции Компьютерная верстка С.В. Немилов Заведующая РИО Н.Ф. Гусарова

Редакционно-издательский отдел СПб ГУИТМО Лицензия ИД №00408 от 05.11.99. Отпечатано на ризографе. Тираж 100 экз. Заказ №.

Подписано в печать

Редакционно-издательский отдел

Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

