

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-03-15U

Мриглод І.М., Пацаган О.В., Мельник Р.С.

Процеси метастабільної ліквідації в склоутворюючих системах:  
огляд літературних джерел і розрахунок фазових діаграм з  
метастабільною ліквідацією

УДК: 536.425, 536.444, 538.9, 539.213, 539.213.29  
РАС: 64.60-i, 64.60.Му, 64.70.Dv, 64.70Ja, 64.75+g

**Процеси метастабільної ліквідації в склоутворюючих системах: огляд літературних джерел і розрахунок фазових діаграм з метастабільною ліквідацією.**

Мриглод І.М., Пацаган О.В., Мельник Р.С.

**Анотація.** Викладено сучасні уявлення про природу і основні закономірності (термодинамічні і кінетичні) метастабільної ліквідації в багатокомпонентних склоутворюючих системах. На основі термодинамічного методу розраховані фазові діаграми для декількох бінарних сполук.

**Metastable liquid-liquid separation in multi-component glass systems: a review of experimental and theoretical results; phase diagrams with the metastable liquation.**

Mryglod I.M., Patsahan O.V., Melnyk R.S.

**Abstract.** Present view of the nature of the metastable liquid-liquid separation in multi-component glass-like systems as well as its main features (thermodynamic and kinetic)s are outlined. Based on the thermodynamic method the phase diagrams for several binary compounds are calculated.



## 1. Вступ

Ліквация (як стабільна так і метастабільна) в силікатних розплавах та стеклах є дуже розповсюдженим явищем. Вона є одним з основних проявів хімічної неоднорідності скла. Зі всіх відомих на даний час структурних змін скла (за винятком кристалізації) саме ліквацийні зміни мають найбільший вплив на властивості стекл. В результаті ліквацийних процесів можуть змінюватись хімічна стійкість, електроопір, в'язкість, внутрішнє тертя та ін. Зміна температурних режимів може привести до повторної ліквации.

В 1927 р. Дж. Грейг [1], обговорюючи питання про причину S-подібної форми кривої ліквідуса в системі  $BaO-BaO \cdot SiO_2$ , висловив передбачення відносно існування підліквідусної області метастабільної незмішуваності (ліквации).

Важливу роль у вивченні хімічної неоднорідної будови скла мало систематичне дослідження натрієвоборосилікатних стекл ( $Na_2O - Ba_2O_3 - SiO_2$ ), які при вилужуванні утворюють пористі скла. В ході досліджень було зроблено припущення, що в склах, які є здатними давати пористий продукт, при охолодженні або при тепловій обробці виникають області хімічної неоднорідності і це зумовлює можливість їх вилужування або вибіркового розчинення в кислотах. В 1939 р. Гуд і Нордберг, які запатентували спосіб отримання скла "Вікор", пояснили здатність натрієвоборосилікатних стекл до вилужування з утворенням пористих стекл, їх фазовим розпадом (ліквациєю) [2].

Області мікронеоднорідності в шклі були виявлені в результаті електронно-мікроскопічних досліджень на початку 50-х років минулого століття. Пізніше було встановлено, що це явище є досить широко розповсюджене в склоподібних системах. Це велика серія робіт Фогеля [3]- [4], який вивчав склоподібні системи  $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ ,  $PbO - SiO_2$ ,  $LiO - SiO_2$ ,  $MgO - P_2O_5$ ,  $LiF - BeF_2$  та ін. Більшість стекл, які здавалися на око досить прозорими і однорідними насправді мали краплеподібні області розшарування. Було зроблено висновок, що досліджувані скла мають дво- і трифазну структуру.

Типовими бінарними системами з чітко вираженою тенденцією до ліквации є системи  $SiO_2 - B_2O_3$ ,  $SiO_2 - P_2O_5$ ,  $B_2O_3 - P_2O_5$ ,  $Al_2O_3 - SiO_2$ ,  $PbO - B_2O_3$ , а також багато інших систем на основі оксидів металів.

У фізиці рідкого стану добре відоме явище розшарування на дві рідкі фази (або незмішуваності). У фізиці розплавів це явище називають ліквациєю. Принципова схема фазової діаграми двокомпонентної системи з ліквациєю є зображена на Рис. 1. Верхня точка

бінодальної кривої - це критична температура  $T_k$ , вище якої не має розділення на дві фази,  $c_k$  - це критична концентрація системи. Для довільної концентрації  $c_x$ , взятої в області фазового розшарування, можна поставити у відповідність температуру ліквации  $T_L$ , вище якої рівноважному стану системи відповідає одна рідка фаза, а нижче - дві. Для довільної концентрації  $c_x$  і для довільної температури  $T_x$  можна визначити концентрації, на які розпадається рідина. Якщо розплав має схильність до переохолодження нижче температури ліквідуса, то за умов, коли кристалізація розплаву ще не почалась, всі закономірності поведінки рідини нічим не відрізняються від тих, які є характерні для температур вище температури ліквідуса. Це ж стосується і закономірностей фазового розшарування. Але, якщо вище температури ліквідуса розшарована на дві фази рідина може існувати як завгодно довго, то нижче температури ліквідуса стійким станом системи буде частково, або повністю кристалічний стан. Тому існування тут двох рідких фаз може бути тільки метастабільне. Це означає, з одного боку, що бінодальну криву надліквідусної (стабільної) ліквации можна продовжити для вказаних систем в підліквідусну область (Рис. 2). З іншого боку, в підліквідусній області може спостерігатися область розшарування у системах, в яких стабільна ліквация є відсутня (Рис. 3).

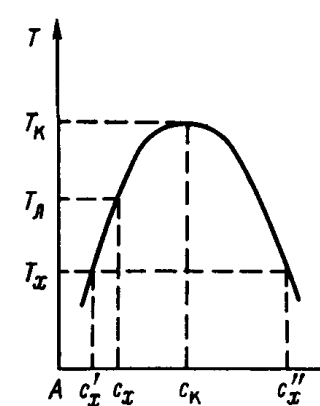


Рис. 1. Бінодальна крива двокомпонентної системи з ліквациєю.

Потрібно підкреслити, що перехід бінодальної кривої зі стабільної в метастабільну область не проявляється на характері цієї кривої, тоді як крива ліквідуса може змінювати свою форму при перетині з бінодальною кривою (мати s-подібну форму).

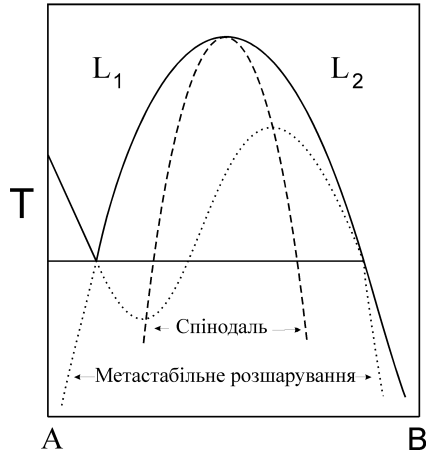


Рис. 2. Фазова діаграма з метастабільним ліквідусом (купол стабільної ліквації продовжено в підліквідусну область).

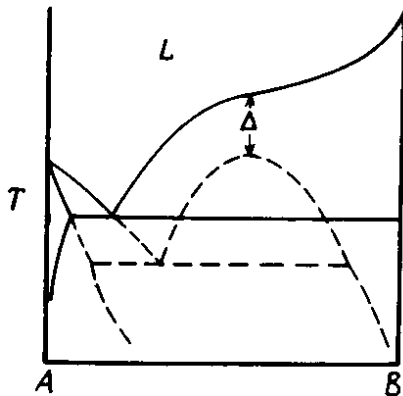


Рис. 3. Метастабільна область незмішуваності рідин (штрихова лінія). Віддаль  $\Delta$  між лінією рівноважного ліквідуса і критичною точкою незмішуваності пропорційна нахилу лінії ліквідуса над критичною точкою.

З термодинамічної точки зору до тих пір поки можна нехтувати проявами кристалізації, між стабільною і нестабільною ліквациєю нема ніякої різниці. Однак, кінетика цих двох явищ суттєво різниться.

Справа в тому, що якщо температура синтезу будь-якого розплаву досить висока, розплав завжди є однофазним. Коли з пониженням температури розплав попадає в область, в якій термодинамічно вигідним для речовин є розділення на дві фази, таке розділення обов'язково пов'язане з взаємним переміщенням компонентів розплаву. Швидкість цих переміщень сильно знижується з пониженням температури. Верхні межі областей метастабільної ліквації знаходяться при більш низьких температурах, ніж межі областей надліквідусної ліквації. Звідси слідує, що швидкість метастабільного фазового розділення на декілька порядків величини менша, ніж у випадку стабільної ліквації. В результаті при метастабільній ліквації процес фазового розділення ніколи не доходить до розшарування розплаву на дві рідини. Фазові утворення в таких двофазних склоутворюючих розплавах зазвичай мають діаметри в декілька десятків, сотень, рідко тисяч нанометрів. Тому двофазне скло, яке утворилося в результаті метастабільної ліквації являє собою макрооднорідний матеріал (композит). Також цей матеріал складається з двох рівномірно розподілених відносно один одного різних речовин (утворених в результаті фізико-хімічного процесу в початково однорідній речовині), які, як правило, сильно відрізняються своїми властивостями.

На даний час є встановлено що метастабільна ліквация (мікроліквация) може мати місце в багатьох склоподібних однорідних системах [3, 5, 6]. Очевидно, що не можна виключати й можливість цього явища і в ЛПВМ.

## 2. Природа ліквацийних процесів в силікатних системах

Існує багато точок зору на причини незмішуваності в силікатних системах (див. [7–10]). В основному вони є взаємно доповнюючими. За основну, первинну причину виникнення незмішуваності приймається електростатична взаємодія між іонами розплаву або скла, яка приводить до утворення навколо двох різних катіонів самостійних кисневих поліедрів. Але для того, щоб відбулося фазове розшарування, потрібні відповідні умови. Такими умовами, з одного боку, є певна величина сили взаємодії катіон-кисень, а з іншого - структурна несумісність різних катіон-кисневих груп.

Причому, структурна характеристика останніх залежить від сту-

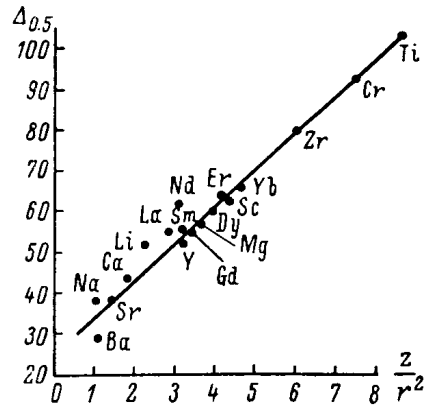


Рис. 4. Залежність ширини області ліквідації  $\Delta_{0.5}$  від сили поля катіону для систем  $SiO_2 - R_nO_m$  [14].

пеня поляризації аніонів (кисню). Гра цих двох факторів, силового і структурного, приводить або не приводить до реалізації розшарування. Можна сказати, що тенденція до розшарування визначається розміром ліквідаційної області на діаграмі стану, причому незалежно від того є вона стабільною чи метастабільною. Оскільки залежність між розміром області ліквідації і вище згаданих факторів досі не встановлена, то використовуються тільки енергетичні параметри катіонів-модифікаторів. Для характеристики тенденції катіонів до утворення двох рідин в роботі [11] використовувався вираз  $Z/r^2$ , де  $Z$ - заряд катіона, а  $r$  - його радіус (або сума радіусів катіона і кисню). В роботі [12] була побудована залежність ширини області ліквідації від потенціала катіона  $Z/r$ . Але запропонована тут класифікаційна схема не включає окиси, які викликають метастабільну ліквідацію, а також не може пояснити експериментальних результатів для систем  $Cr_2O - SiO_2$  і  $ZrO_2 - SiO_2$ . Вище згаданих недоліків не має метод, запропонований Галаховим і Варшалом [13]. Автори характеризують схильність систем до ліквідації по величині  $\Delta_{0.5}$ , яка є шириною області незмішування при температурі, що відповідає половині від критичної температури  $T_k$  (в градусах Цельсія, отриманих шляхом перерахунку через абсолютну температуру). Цю величину автори пропонували визначати за допомогою екстраполяції експериментально встановлених ділянок кривої ліквідації в область більш низьких температур. Це дозволило їм включити до розгляду дані по метастабільній ліквідації. Отримані значення досить непогано

лягають на пряму лінію (Рис. 4). В Табл. 1 наведені основні дані щодо куполів ліквідації для ряду бінарних систем  $Me_xO_y - SiO_2$  [14].

Табл. 1. Области ліквідації в деяких двокомпонентних склоутворюючих системах [14].

$Me_xO_y$	$T_c, \text{ }^\circ\text{C}$	$C_k$		$T_{\text{Л}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$T_x, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta c$	
		ваг. %	мол. %			ваг. %	мол. %
$Na_2O$	860	7.7	7.5	1560	500	~ 1 - 21	~ 1 - 20.5
$MgO$	~ 2200	~ 7.5	~ 10.8	1695	1695	0.8-31	1.2 - 40
$CaO$	2105	10	10.6	1700	1000	0 - 38.3	0 - 40
$Al_2O_3$	~ 1640	~ 38	~ 28	1800	1000	~ 10.5 - 68	~ 7.5 - 55
$ZrO_2$	2430	45	28.9	2250	2250	38 - 69.4	23 - 42
$UO_2$	2100	59.3	24.5	2060	2060	~ 38 - 73	~ 12 - 37.5
$FeO$	-	-	-	1696	1696	3.0 - 44	2.5 - 39.7

В табл.1 введені позначення:  $T_c$  - критична температура,  $C_k$  - критичний склад по  $Me_xO_y$ ,  $T_{\text{Л}}$  - температура ліквідуса при  $C_k$ ,  $T_x$  - найменша з вивчених температура,  $\Delta c$  - концентраційний інтервал ліквідації по  $Me_xO_y$  при  $T_x$ .

### 3. Теоретичний опис ліквідаційних процесів в склоутворюючих багатокомпонентних системах. Фазові діаграми бінарних систем з мікроліквідацією (системи $MgO - SiO_2$ , $CaO - SiO_2$ )

Характерною величиною для двокомпонентного розплаву є

$$W = U_{AA} + U_{BB} - 2U_{AB},$$

де  $U_{AA}$  і  $U_{BB}$  - енергії взаємодії між однаковими компонентами і  $U_{AB}$  - енергія взаємодії між різними компонентами. Чим більше значення  $W$ , тим більшою є ймовірність, що розплав розшарується на дві фази. З іншого боку, ентропійний фактор збільшує ймовірність змішування компонентів між собою. Якщо зміну внутрішньої енергії системи позначити через  $\Delta U$  і ентропію змішування через  $\Delta S$ , то для зміни вільної енергії розплаву при фазовому розшаруванні отримаємо

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

Якщо для розплаву заданого складу  $\Delta F$  виявиться додатнім, то ліквідація буде термодинамічно вигідною, якщо від'ємною, то розплав залишиться однофазним.

Оскільки, як правило,  $\Delta U$  і відносно  $\Delta S$  мало змінюються з температурою, то вирішальний вплив на температурну залежність схильності розплаву до фазового розшарування має множник Т ентропійного члена. В результаті, в переважній більшості випадків з підвищенням температури область фазового розділення в системах звужується при деякій температурі, а потім зовсім зникає.

В роботах [15, 16] запропоновано вираз для вільної енергії силікатних розплавів з врахуванням типових структурних особливостей. Розглядаються двокомпонентні  $Me_2O-SiO_2$ ,  $MeO-SiO_2$ ,  $Me_xO_y-SiO_2$  силікатні системи. За основу береться загальна модель, відповідно до якої причиною ліквідації у таких розплавах або стеклах є енергетична вигідність найбільш тісного зближення позитивного іону металу окису з оточуючими його негативними іонами кисню. З підвищенням вмісту окисів металу збільшується гнучкість і здатність до поворотів структурних елементів каркасної сітки  $SiO_2$  в результаті утворення все більшої кількості розривів сітки (немостикові кисні  $-O-Me$  для одновалентних металів) або ненаправлених іонних зв'язків  $-O-Me-O-$  (для двовалентних металів). В результаті робиться вигідним розшарування скла на дві фази, з яких одна збагачена окисами металу. Розгляд кількісної енергетичної і силової схеми, яка відповідає вищенаведеним якісним міркуванням, приводить до наступного виразу для вільної енергії двокомпонентних стекел  $yMe_2O-(1-y)SiO_2$  (при умові нехтування утворенням пар  $Me-Me$ ) [15]:

$$F_1 = Nu\{x(1-x)^n - \frac{kT}{u}[(4-3x)\ln(4-3x)\ln(4-3x) - 4(1-x)\ln 4(1-x) - x\ln x]\}.$$

Тут  $N$  - кількість атомів  $Si$ , які завжди тетраедрично оточені киснями,  $u$  - виграш в енергії на один іон:

$$u = \left[ K_{Me} \frac{e_{Me}e_0}{(r_{Me} + r_0)} - \alpha \right] \Delta r,$$

$K_{Me}$  - число іонів  $O^{2-}$ , які наближаються до іону  $Me^+$  і які проходять при цьому віддаль  $\Delta r$ ,  $r_{Me}$ ,  $r_0$ .  $e_{Me}$ ,  $e_0$  - радіуси і ефективні заряди іонів металу та кисню;  $\alpha\Delta r$  - це робота сил, які діють на іон  $O^{2-}$  зі сторони оточуючих його частинок, крім  $Me^+$ , і які заважають наближенню іону  $O^{2-}$  до  $Me^+$ ,  $\alpha$  і  $\Delta r$  залежать від природи іона  $Me^+$  і оточуючої структури. Формула для переходу від  $x$  до молярного складу  $y$  має вигляд:  $x = \frac{2y}{1-y}$ .

Для стекел  $yMeO-(1-y)SiO_2$  в [15] отримано наступний вираз для вільної енергії:

$$F_2 = Nu\{x(1-x)^n - \frac{kT}{u}[(2-x)\ln(2-x) - 2(1-x)\ln 2(1-x) - x\ln x]\},$$

причому  $x = \frac{y}{1-y}$ .

Використовуючи вирази для  $F_1$  і  $F_2$ , з рівняння  $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = 0$  можна отримати спінодальну криву. На Рис. 5 зображені фазові діаграми (спінодальні криві в координатах  $\beta - y$ ,  $\beta = kT/u$ ), отримані з використанням вищезгаданих формул для  $F_1$  і  $F_2$  для  $n = 2$ . Знаючи критичне значення  $\beta_{кр}$  і експериментально визначену критичну температуру  $T_{кр}$  для конкретної системи, даний підхід дозволяє визначити енергетичний параметр  $u$  для цієї системи і в результаті обчислити фазову діаграму. Однак, ця теорія дає задовільне узгодження з експериментальними даними для лужних стекел і погане - для лужноземельних стекел [15].

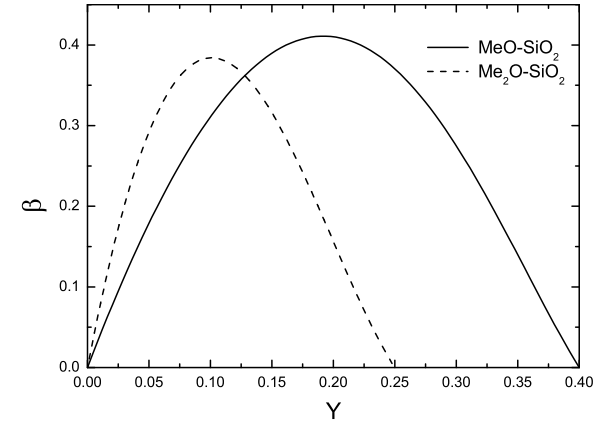


Рис. 5. Діаграми незмішування (спінодальні криві) в координатах  $\beta - y$  ( $\beta = kT/u$ ) для систем  $yMe_2O-(1-y)SiO_2$  і  $yMeO-(1-y)SiO_2$ .

Для того, щоб отримати краще співпадіння з експериментальними даними ми застосуємо метод, розвинутий в [17, 18] для систем, які демонструють фазову поведінку незмішування, зображену на Рис. 2. Цей метод ґрунтується на запропонованому Дж. Каном [19] термодинамічному підході до опису незмішуваності в однофазній рідині,

а саме, на вільній енергії Гіббса рідкої фази гіпотетичної бінарної монотектичної системи. Нагадаємо, що монотектична рівновага це трифазна рівновага двох рідких фаз  $L_1$  і  $L_2$  і однієї твердої фази  $\alpha$ :  $L_1 \Leftrightarrow L_2 + \alpha$  [20, 21] (див. Рис. 2). За своєю природою монотектична трифазна рівновага аналогічна евтектичній [21]. Використовуючи концепцію метастабільного ліквідуса, Кан показав, що при деяких умовах рівноважна фаза є нестабільною в присутності метастабільної гомогенної рідкої фази, тобто існують деякі області концентрації і температури, в якій стабільна тверда фаза не може формуватися прямо з переохолодженої рідкої фази нижче температури монотектики.

При моделюванні бінарних систем з асиметричною кривою співіснування ми використовуємо модель у формі рівнянь Редліха-Кістера для надлишкових термодинамічних функцій [21]:

$$y^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^k q_j (1 - 2x_2)^{j-1},$$

$$\bar{y}_1^E = x_2^8 \sum_{j=1}^k q_j \{(2j - 1 - 2jx_2)(1 - 2x_2)^{j-2}\},$$

$$\bar{y}_2^E = x_1^2 \sum_{j=1}^k q_j \{(1 - 2jx_2)(1 - 2x_2)^{j-1}\}.$$

Тут введені наступні позначення:  $y^E$  - це інтегральна надлишкова термодинамічна функція системи і  $\bar{y}_i^E$  - парціальна надлишкова термодинамічна функція,  $x_i$  - концентрація  $i$ -ого компонента,  $q_j$  - деякі коефіцієнти, які визначаються з експериментально вивчених особливих точок на фазових діаграмах і які, взагалі кажучи, можуть бути функціями температури і концентрації.

У випадку  $j = 2$ , що відповідає моделі субрегулярного розчину, для надлишкових термодинамічних функцій отримуємо

$$y^E = x_1 x_2 [q_1 + q_2(1 - 2x_2)],$$

$$\bar{y}_1^E = x_2^2 [q_1 + q_2(3 - 4x_2)],$$

$$\bar{y}_2^E = x_1^2 [q_1 + q_2(1 - 4x_2)].$$

Далі припустимо, що коефіцієнти  $q_i$  лінійно залежать від температури, а саме:

$$q_1 = q_1^0 + q_1^1 T,$$

$$q_2 = q_2^0 + q_2^1 T.$$

В результаті, застосовуючи метод, запропонований в [17], ми отримуємо наступні рівняння для визначення фазової діаграми.

1. Рівняння для визначення спінодалі:

$$RT \left( \frac{1}{1-x} + \frac{1}{x} \right) - 2q_1 - 6(1-2x)q_2 = 0, \quad (3.1)$$

де  $R$  - газова постійна,  $T$  - абсолютна температура і  $x$  - концентрація другого компонента.

2. Рівняння для визначення бінодалі:

$$RT \ln \left( \frac{1-x_1}{1-x_2} \right) = q_1(x_2^2 - x_1^2) + q_2[x_2^2(3-4x_2) - x_1^2(3-4x_1)] \quad (3.2a)$$

$$RT \ln \left( \frac{x_1}{x_2} \right) = q_1[(1-x_2)^2 - (1-x_1)^2] + \quad (3.2b)$$

$$+ q_2[(1-x_2)^2(1-4x_2) - (1-4x_1)],$$

де  $x_1$  і  $x_2$  - дві рівноважні концентрації в фазах  $l_1$  і  $l_2$  при температурі  $T$ .

3. Рівняння для визначення метастабільного ліквідуса:

$$T = \frac{\Delta H_{f,1} + (q_1^0 + 3q_2^0)x^2 - 4q_2^0x^3}{\frac{\Delta H_{f,1}}{T_{m,1}} - R \ln(1-x) - (q_1^1 + 3q_2^1)x^2 + 4q_2^1x^3}, \quad (3.3)$$

де  $\Delta H_{1,f}$  ентальпія плавлення компонента 1( $SiO_2$ ),  $T_{m,1}$  - температура плавлення компонента 1( $SiO_2$ ).

На Рис. 6 і 7 зображені фазові діаграми (крива співіснування, спінодальна крива і крива метастабільного ліквідуса) для бінарних сумішей  $SiO_2 - MgO$  і  $SiO_2 - CaO$ , обчислені за формулами (3.1)-(3.3). Значення параметрів  $q_1^0$ ,  $q_1^1$ ,  $q_2^0$  і  $q_2^1$  були отримані в [17] методом багатократної лінійної регресії.

Для системи  $SiO_2 - MgO$ :

$$q_1^0 = -327,6092 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad q_1^1 = 0,121 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{K}},$$

$$q_2^0 = 359,0678 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad q_2^1 = -0,138 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}.$$

Для системи  $SiO_2 - CaO$ :

$$q_1^0 = 124,6489 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad q_1^1 = -0,1826 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{K}},$$

$$q_2^0 = 261,5128 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad q_2^1 = -0,0498 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

В Табл. 2 представлені значення для ентальпії плавлення і температури плавлення компонентів, які досліджувались.

Табл. 2. Ентальпія плавлення і температура плавлення деяких окисів [22] (\* значення  $\Delta H_f$  для  $SiO_2$  було взяте з [23]).

Окис	Ентальпія плавлення $\Delta H_f$ (кДж/моль)	Температура плавлення, $T_m$ (°C)
$SiO_2$	7.68*	1723
$MgO$	77.46	2800
$CaO$	75.36	2587

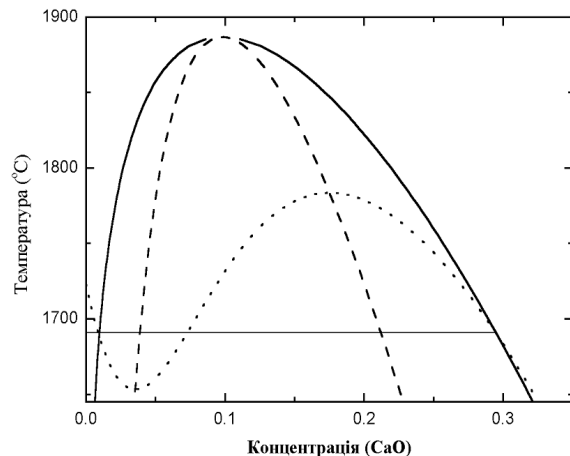


Рис. 6. Фазова діаграма бінарної суміші  $SiO_2 - CaO$ , обчислена за формулами (3.1)-(3.3): крива співіснування (суцільна лінія), спінодальна крива (штрихова лінія) і крива метастабільного ліквідуса (пунктирна лінія).

#### 4. Вторинна ліквіація

Відповідно до теорії теплових клінів, є можливим локальне плавлення речовини ЛПВМ під час гальмування  $\alpha$ -частинок [24]. Це може

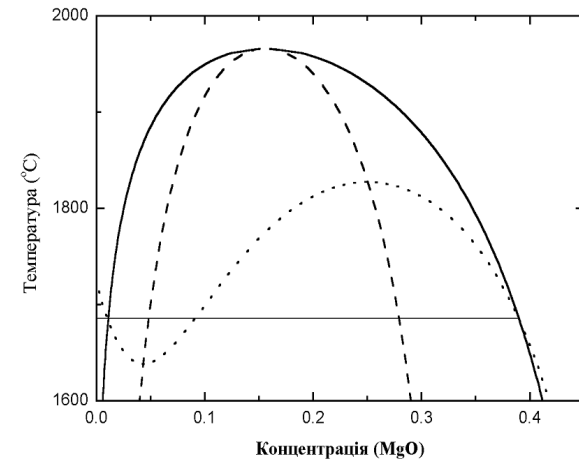


Рис. 7. Фазова діаграма бінарної суміші  $SiO_2 - MgO$ , обчислена за формулами (3.1)-(3.3): крива співіснування (суцільна лінія), спінодальна крива (штрихова лінія) і крива метастабільного ліквідуса (пунктирна лінія).

привести до утворення розплавлених областей і стимулювати в них повторну ліквіацію.

Можливість повторної ліквіації в силікатних стеклах досліджувалась в роботах [25–27]. Було показано, що асиметрія куполу ліквіації в лужно-силікатних стеклах свідчить про неоднакову температурну залежність взаємної розчинності компонентів. Так, наприклад, як видно з Рис. 8, розчинність луку в кремнеземі (ліва гілка кривої ліквіації) в натрієво-силікатних стеклах майже не міняється до температури 800 °C, після чого поступово зростає до критичної температури незмішування, при якій досягається її максимальне значення. Розчинність кремнезему в лузі (права гілка) неперервно зростає з температурою. В результаті пониження температури в процесі охолодження, або при повторній термообробці, але вже при значно нижчих температурах, в первинно розшарованих фазах відбувається пересичення кремнеземом або лугом і їх повторне розшарування. Внаслідок асиметричності кривої ліквіації, повторної ліквіації зазнає фаза, збагачена лугом, оскільки її концентрація сильніше змінюється з температурою і, отже, пересичення відбувається швидше. Експерименти показали, що збільшення часу прогрівання приводить до збільшення розмірів первинних крапель без помітної зміни розмі-



рів дрібних, вторинних крапель, в той час як додаткове прогрівання зразка при набагато нижчій температурі сприяє збільшенню розмірів вторинних крапель (в матриці) без помітної зміни розмірів первинних крапель.

Потрібно відмітити такі закономірності повторного розшарування. Фаза, яка є збагачена кремнеземом, внаслідок підвищення в'язкості і меншого пересичення, розшаровується тільки у випадку додаткової термообробки, причому, об'єм вторинної фази буде малим (у відповідності до лівої гілки кривої ліквідації на Рис. 8). Збільшуючи час повторної термообробки при значно нижчій температурі, можна викликати зменшення крапель вторинного походження, які поступово перейдуть у другу фазу, яка має ту ж концентрацію, що і дрібні вторинні краплі.

Всі ці явища визначаються формою бінодальної кривої (кривої ліквідації) і мають таку ж ліквідаційну природу, як і первинно розшаровані фази (Рис. 9). При цьому, якщо розшароване при температурі  $T_1$  скло піддавати багатоступеневій термообробці, понижуючи кожен раз температуру, то можна викликати розшарування вищих порядків: при  $T_2 < T_1$  вторинне, потім, прогриваючи ще раз при  $T_3 < T_2$  - розшарування третього порядку всередині повторно розшарованої фази і т. д. Потрібно підкреслити, що вторинне розшарування в стеклах є характерним не тільки для натрієво-силікатних або літєво-силікатних стеклок, але має загальний характер. Його потрібно враховувати також при вивченні стеклок, які складаються з більшого числа компонентів ніж два.

## 5. Кінетика ліквідаційного фазового перетворення

Кінетика фазового перетворення визначається швидкістю зародження і швидкістю подальшого розвитку неоднорідності складу і структури (росту розмірів, зміни складу), які приводять до зменшення вільної енергії системи. Процес зародження неоднорідностей відбувається флуктуаційним шляхом і не може бути описаний звичайними рівняннями дифузії. Друга стадія фазового перетворення, а саме, розвиток неоднорідностей, яка супроводжується пониженням вільної енергії, підпорядковується рівнянню дифузії для багатокомпонентних систем.

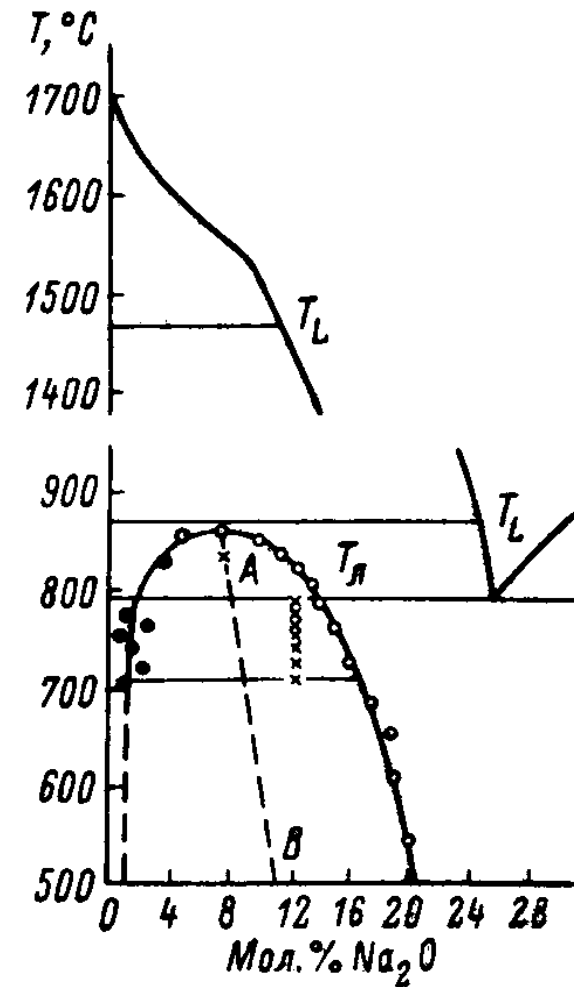


Рис. 8. Бінодальна крива  $T_L$ , яка обмежує область незмішування в натрієво-силікатних стеклах і крива ліквідуса  $T_L$  [14].

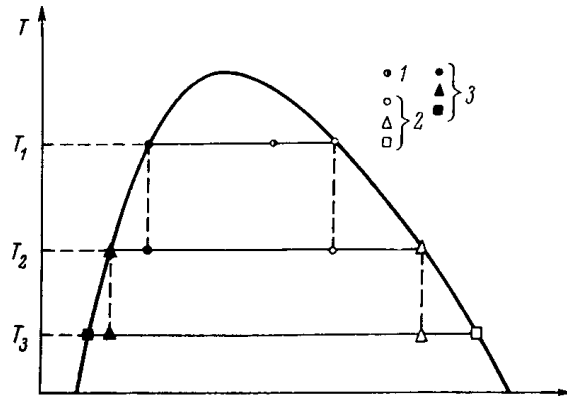


Рис. 9. Схема багатоступеневої ліквідації в двокомпонентній системі: 1 - вихідне скло; 2 - фази, збагачені лугом; 3 - фази, збагачені кремнеземом.

### Флуктуаційна стадія.

Згідно флуктуаційної теорії нуклеації [28], швидкість зародження неоднорідностей можна записати як

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta F_A + \Delta F^*}{kT}\right), \quad (5.1)$$

де  $\Delta F^*$  - приріст вільної енергії системи (розплаву або скла), спричинений утворенням в ній області неоднорідності, яка досягла критичного стану (критичного розміру і концентрації), після якого є можливим подальший розвиток неоднорідності зі зменшенням енергії;  $\Delta F_A$  - приріст вільної енергії, необхідний для переміщення (дифузії) структурних елементів з одних положень в інші;  $A$  - величина, яка має слабку залежність від температури.

З врахуванням поверхневої енергії приріст вільної енергії скла концентрації  $c_0$  в результаті утворення неоднорідності є рівним

$$\Delta F^* = n^* \Delta f(c, c_0) + n_s^* (c - c_0)^2, \quad (5.2)$$

де

$$\Delta f(c, c_0) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_0 (c - c_0)^2$$

і введені наступні позначення:  $n^*$  - критична кількість частинок в області неоднорідності,  $n_s^* u (c - c_0)^2$  - енергія утворення поверхні розділу (міжфазної границі) між склом і неоднорідністю, на поверхні

якої знаходяться  $n_s^*$  частинок,  $u$  - енергетичний параметр. Для неоднорідності сферичної форми (5.2) має вигляд [14]:

$$\Delta F^* = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{r}{l} \right)^3 \Delta f + 4\pi r^2 \sigma,$$

де

$$r = l \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}, \quad \sigma = \frac{u}{l^2} (c - c_0)^2,$$

$l$  - довжина кубу з об'ємом  $l^3 = V/N$ , який рівний об'єму скла, віднесеному до одного структурного елемента,  $\sigma$  - поверхнева енергія на одиницю площі міжфазної границі. Критичний радіус флуктуації  $r^*$ , починаючи з якого  $\Delta F^*$  починає зменшуватись при  $\Delta f < 0$ , є рівний (з умови екстремуму  $\Delta F$ )

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta f l^3}.$$

У випадку неоднорідностей, які зароджуються в спінодальній області (з малим відхиленням від  $c_0$ ) для  $\Delta F^*$  отримаємо

$$\Delta F^* = (c - c_0)^2 \left[ \frac{4\pi}{3} \left( \frac{r}{l} \right)^3 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) + 4\pi r^2 \frac{u}{l^2} \right] \quad (5.3)$$

і критичний радіус є рівний

$$r^* = -\frac{4ul}{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_0}.$$

Хоча бар'єр  $\Delta F^*$  (5.3) при  $r = r^*$  може бути зникаюче малим оскільки  $(c - c_0)^2$  є малим, тим не менше, існує критичний розмір неоднорідності  $r^*$ , нижче якого неоднорідності з малими  $c - c_0$  розсмоктовуються. Малість величини  $\Delta F^*$  приводить до великих швидкостей зародження неоднорідностей в спінодальній області, які обмежуються згідно (5.1) в основному тільки швидкістю дифузійних процесів. Це приводить до характерної для спінодальної області великої кількості неоднорідностей на початкових стадіях фазового перетворення.

### Дифузійна стадія фазового перетворення.

Запишемо вільну енергію двокомпонентного неоднорідного скла чи розплаву у вигляді [14]

$$F = \int f_1(c, \nabla c) \rho(\vec{r}) dV, \quad (5.4)$$

де  $c = c_2 = \rho_2/\rho$ ,  $c_1 = 1 - c_2$ ,  $\rho d\nu = (\rho_1 - \rho_2)d\nu$  - загальна кількість структурних елементів компонентів 1 і 2 в об'ємі  $d\nu$ ,  $f_1$  - вільна енергія на одну частинку

$$f_1 = f(c) + \gamma(\nabla c)^2,$$

де доданок  $\gamma(\nabla c)$  враховує вплив міжфазної границі (перехідної області від  $c$  до  $c_0$ ).

З закону збереження числа частинок компоненти 2

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial \tau} + \text{div} \vec{j}_2 = 0,$$

і, враховуючи що

$$\mu_1 = \frac{\delta F}{\delta n_1}, \quad \mu_2 = \frac{\delta F}{\delta n_2},$$

де  $\vec{j}_2$  - середній макроскопічний дифузійний потік частинок сорту 2,  $\mu_i$  - хімічний потенціал частинки сорту  $i$ , отримаємо узагальнене рівняння дифузії [14]

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\Delta c - 2\gamma M\Delta(\Delta c) + \frac{\partial D}{\partial c}(\Delta c)^2 - 2\gamma \frac{\partial M}{\partial c}(\Delta c, \nabla(\Delta c)), \quad (5.5)$$

де

$$D = M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2}, \quad M = uc,$$

$u$  - рухливість частинок сорту 2 відносно оточуючих її частинок сорту 1 і 2 при наявності зустрічної дифузії частинок 1.

Рівняння (5.5) вперше було отримане в [29]. Це рівняння описує дифузійні стадії фазового перетворення для будь-яких  $c$  і  $c_0$  (без врахування зародження нових неоднорідностей).

В цілому, картину фазового перетворення нижче  $T_s$  ( $T_s$  - температура, при якій концентрація  $c_0$  стає спінодальною) можна представити наступним чином. На флуктуаційній стадії виникає безліч неоднорідностей з розмірами порядку молекулярних (10-100 Å), (найбільш ймовірними завдяки хаотичності теплового руху є дрібномасштабні флуктуації). Ця неоднорідна структура розвивається відповідно до рівняння (5.5). З часом неоднорідності починають змінюватись таким чином, що вони набувають в середньому близьких один до одного розмірів. Потім неоднорідності починають зливатись одна з одною в напрямку до найближчого сусіда. Під кінець встановлюється звичайний механізм росту і переконденсації неоднорідностей і середовища, концентрації яких виходять за межі спінодальної області і всередині яких коефіцієнт дифузії  $D$  має позитивний знак, так

що дифузія відбувається звичайним шляхом з місць з більшою концентрацією компонента в місця з меншою концентрацією. Останнім етапом фазового перетворення є дифузійна переконденсація маленьких фазових неоднорідностей в більші без суттєвої зміни хімічного складу неоднорідностей і середовища.

Підсумовуючи відмітимо, що як і в будь-якому композиційному матеріалі, в двофазному склі властивості в більшій мірі залежать не тільки від властивостей співіснуючих фаз, але і від їх взаємного розташування. Всю різноманітність структур (текстур) двофазного скла з цієї точки зору можна поділити на скло з краплеподібною (замкнуті сфероподібні області однієї фази знаходяться в матриці іншої фази) і двокаркасною (дві взаємопроникаючі неперервні фази) структури. Звичайно, в першу чергу характер структури залежить від співвідношення між об'ємами фаз і, якщо об'єми фаз близькі, структура повинна бути двокаркасною, якщо вони сильно відрізняються, то краплеподібною. В проміжних областях, коли об'єм меншої за об'ємом фази складає 20 – 30%, характер структури в більшості випадків може бути як таким так і іншим. Конкретний характер структури в цьому випадку визначається в першу чергу температурно-часовим режимом теплової обробки розплаву в області фазового розшарування. Теорія, запропонована в [29], пояснює утворення регулярної дрібнозернистої структури, яка утворюється при метастабільній ліквідації в деяких металічних системах. Показано, що спінодальний розпад склоподібного матеріалу, принаймні на ранніх його стадіях, приводить до структури взаємозв'язаного типу, в той час як краплеподібна структура утворюється в основному по нуклеаційному механізму. Зроблено висновок, що якщо концентрація меншої фази стає нижчою від 15 об.%, треба очікувати зміну спінодальної структури. Менша фаза утворює тоді ізольовані краплі, як при нуклеації; проте якщо краплі утворюються по спінодальному механізму, вони повинні мати більш правильну форму. В [30] розглянуто вплив швидкості охолодження на спостережуваний тип ліквідації. Показано, що спінодальна структура частіше спостерігається при високій швидкості охолодження. При зменшенні швидкості охолодження спостерігається груба структура, і за певних обставин, коли розділення фаз є повним, тобто коли фази досягають свого кінцевого рівноважного складу, може відбутися агломерація, яка буде руйнувати зв'язаність фаз. При зовсім малих швидкостях охолодження ліквідація за механізмом нуклеації і росту може відбутися до досягнення спінодалі. Швидкості охолодження, при яких відбувається зміна в виділенні фаз, залежить від переважаючих швид-

костей дифузії. При даній швидкості охолодження дрібнозерниста спінодальна текстура частіше зустрічається в матеріалах, для яких є характерною мала швидкість дифузії.

## Висновки

На основі вивчення природи і основних закономірностей ліквацийних процесів в склоутворюючих системах можна зробити такі висновки:

1. На початкових стадіях Чорнобильської катастрофи в ЛПВМ могли протікати процеси як стабільної так і метастабільної ліквациї, що могло привести до багатофазної структури ЛПВМ.

2. Локальні короткочасні нагрівання речовини ЛПВМ в результаті самоопромінення можуть спричинити процес багатоступеневої ліквациї, яка в свою чергу може привести до зміни властивостей матеріалу.

## Література

1. Дж. В. Грейг. Явления несмешиваемости в силикатных расплавах. В кн.: Классические работы по физико-химии силикатов. Л., ОНТИ Химтеорет., 1937, с. 125-185.
2. M.E. Nordberg, Properties of some vycor-brand glasses, J.Amer. Ceram. Soc., 1944, vol. 27, p. 299-305.
3. М.М.Шульц, О.В.Мазурин. Современные представления о строении стекол и их свойствах. Л.: Наука, 1988, 198 с.
4. Дж. Перенежко, В. Буттингер, Применение метастабильных фазовых диаграмм для процессов скоростного затвердевания. В кн.: Диаграммы фаз в сплавах. М.: Мир, 1986.
5. А.А.Аппен, Химия стекла. Л.: Химия, 1974, 351 с.
6. А.Фельц. Амфорные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986, 556 с.
7. В.Е. Warren, A.C. Pinkus, Atomic consideration of immisibility in glass systems, Journ. Amer. Ceram. Soc., 1940, vol. 23, p. 301-304.
8. E.M. Levin, Structurel interpretation of immisibility in oxide systems, Journ. Amer. Ceram. Soc., 1967, vol. 50, p. 29-37.
9. О.А. Есин, Труды 2 Всесоюзн. конф. по теор. и прикл. электрохимии, Изд. АН УССР, Киев, стр. 215, 1949.
10. E.C. De Wys, A possible explanation of immisibility in silicate melt, Mineral. Mag., 1960, vol. 32, No. 249, p.471-479.
11. A. Dietzel, Zs. Elektrochem., 1942, vol. 48, No. 19, p. 9-16.

12. F.P. Glasser, I. Warchaw, K. Roy, Liquid immisibility in silicate systems, Phys. Chem. Glasses, 1960, vol. 1, p. 39-45.
13. Ф.Я. Галахов, Б.Г. Варшал, О причинах ликвации в простых силикатных системах. - В кн.: Ликвационные явления в стеклах. Труды Первого всес. симпозиума. Л.: Наука, 1969, с. 6-11.
14. Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц, Г.П. Рослова, В.Н. Филипович, Явления ликвации в стеклах, под. ред. М.М. Шульца, Изд. Наука, 1974, 217 с.
15. В.Н. Филипович, Д.Д. Дмитриев, Теория ликвации и атомно-ионная структура некоторых двухкомпонентных стекол. - В кн.: Ликвационные явления в стеклах. Труды Первого всес. симпозиума. Л.: Наука, 1969, с. 11-21.
16. В.Н. Филипович, Д.Д. Дмитриев, Статистическая модель ликвации трехкомпонентных стекол. - В кн.: Стеклообразное состояние. Труды V Всес. совещ., Л.: Наука, 1971, с. 60-62.
17. S.S. Kim, T.H. Sanders Jr., Thermodynamic modeling of the misibility gaps and the metastable liquidi in the  $MgO - SiO_2$ ,  $CaO - SiO_2$ , and  $SrO - SiO_2$  systems. J. Am. Ceram. Soc., 1999, vol. 82, p. 1901-1907.
18. S.S. Kim, J.V. Park, T.H. Sanders Jr., Thermodynamic modeling of the misibility gaps and the metastability in the  $R_2O_3 - SiO_2$  systems ( $R = La, Sm, Dy, \text{ and } Er$ ), J. Alloy Comp., 2001, vol. 321, p. 84-90.
19. J.W. Cahn, J. Am. Ceram. Soc., 1969, vol. 52, p. 118-121.
20. А.В.Новоселова. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. Изд-во МГУ, 1987, 150 с.
21. В.М.Глазов, Л.М.Павлова. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988, 589 с.
22. Физико-химические свойства окислов, под. ред. Г.В. Самсонова, М.: Металлургия, 1978, 471 с.
23. F.C. Kracek, Phase equilibrium relations in the system  $Na_2SiO_3 - Li_2SiO_3 - SiO_2$ , J. Amer. Chem. Soc., 1939, vol. 61, p. 2863-2877.
24. І.Р. Юхновський, П.А. Глушак, О.С. Захар'яш, М.В. Токарчук, Моделювання процесів вакансійного розпухання, міграції водню і гелію в ЛПВМ. Теплові клини в ЛПВМ, 2001, - 18 с. - (Препринт ІФКС НАН України ICMP-01-15U).
25. Е.А. Порай-Кошиц, В.И. Аверьянов, О явлениях первичного и вторичного расслаивания в стеклах. - В кн.: Ликвационные явления в стеклах. Труды Первого всес. симпозиума. Л.: Наука, 1969, с. 26-30.
26. E.A. Porai-Koshits, V.I. Averjanov, Primery and secondary phase

separation of sodium silicate glasses, J. Non-Cryst. Solids, 1968, vol. 1, No. 1, p. 29-38.

27. В.И. Аверьянов, Электромикроскопическое исследование химически неоднородного строения литиево- и натриевосиликатных стекол. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Л., 1969, 28 с.
  28. Я.И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М.-Л., Изд. АН СССР, 1945, 424 с.
  29. J.W. Cahn. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems, J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p. 93-99.
  30. J.W. Cahn , R.L. Charles, The initial stages of phase separation in glasses, Phys. Chem. Glasses, 1965, vol. 6, 181.
-

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Миронович Мриглод  
Оксана Вадимівна Пацаган  
Роман Степанович Мельник

ПРОЦЕСИ МЕТАСТАБІЛЬНОЇ ЛІКВАЦІЇ В СКЛОУТВОРЮЮЧИХ СИСТЕМАХ: ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ І РОЗРАХУНОК ФАЗОВИХ ДІАГРАМ З МЕТАСТАБІЛЬНОЮ ЛІКВАЦІЄЮ

Роботу отримано 9 липня 2003 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантово-статистичної теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені