

Н. С. АНДРЕЕВ, Н. А. БОКОВ, Г. Г. БОЙКО

ФЛУКТУАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ В КАЛИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 14 VI 1971)

Процесс расслаивания двухкомпонентных натриево- и литиево-силикатных стекол сопровождается их помутнением — опалесценцией. Простейший и, как это подтвердили малоугловые рентгеновские ⁽¹⁾ и электронно-микроскопические исследования ⁽²⁾, достаточно надежный метод построения бинодальных кривых состоит в определении температуры исчезновения опалесценции в зависимости от концентрации одного из компонентов. Этот способ неоднократно применялся для определения областей расслаивания стекол как натриевосиликатной, так и литиевосиликатной систем ⁽³⁻⁸⁾. Прямые доказательства существования расслаивания в калиевосиликатных стеклах в настоящее время отсутствуют, а имеющиеся по данному вопросу косвенные данные не вполне согласуются между собой. Согласно работе ⁽⁹⁾ критический состав C_k в этой системе соответствует содержанию окиси калия около 4,5%, а критическая температура t_k равна 350°С. По данным работы ⁽⁶⁾ $C_k \approx 8\%$ и $t_k \approx 750^\circ$. (Здесь и ниже используются молекулярные проценты.) В работе ⁽⁶⁾ отсутствие прямых данных о фазовом разделении объясняется большой величиной вязкости калиевосиликатных стекол при температурах, меньших 750°. Однако из рассмотрения численных значений вязкости ⁽¹⁰⁾ следует, что фазовое разделение можно попытаться обнаружить, используя чувствительный к структурным изменениям метод рассеяния видимого света.

Для проверки этого предположения были выбраны три стекла: № 1 (7% $K_2O \cdot 93\%$ SiO_2), № 2 (9% $K_2O \cdot 91\%$ SiO_2) и № 3 (17% $K_2O \cdot 83\%$ SiO_2). В качестве исходных стекол использовались образцы, подвергнутые отжигу при 500° в течение 5 час. и медленно охлажденные до комнатной температуры. Измерения интенсивности полного рассеяния, включающего изотропную и анизотропную составляющие, производилась под углом $\theta = 90^\circ$, при помощи прибора ФПС-2 при комнатной температуре на образцах, подвергнутых закалке от соответствующих температур. Использовалось неполяризованное первичное излучение с длиной волны λ 4360 Å, за единицу измерений принята интенсивность рассеяния бензола.

Из рис. 1 видно, что при температуре 550° для стекла № 1 наблюдается чрезвычайно медленное, но совершенно отчетливое увеличение интенсивности светорассеяния и отмечается тенденция к установлению при больших временах ее равновесного значения. Кривые 2, 3, 4 рис. 1 показывают, что термообработка стекла, ранее выдержанного при 550° в течение 530 час. приводит при более высоких температурах к прогрессирующему уменьшению интенсивности, причем существование при каждой данной температуре равновесных значений не вызывает сомнения. Из сравнения кривых 2 и 5 видна нечувствительность равновесного значения интенсивности к ее величине в начальный момент времени t . Для стекла № 2 были выявлены аналогичные закономерности.

Рис. 2 подтверждает данные рис. 1 (кривые 2, 5) и показывает, что равновесные значения интенсивности не зависят от направления изменения температуры, т. е. что изменения равновесной структуры стекол обратимы по температуре. Из рис. 2 также видно, что в области температур от 500

до 590° стекло № 3 закономерностей, свойственных стеклам №№ 1 и 2, не обнаруживает.

Существование равновесных значений интенсивности и другие описанные выше факты однозначно свидетельствуют об отсутствии фазового разделения в области исследованных составов и температур. Наблюдаемые изменения интенсивности рассеяния обусловлены изменениями степени развития флуктуаций в структуре однофазных стекол.

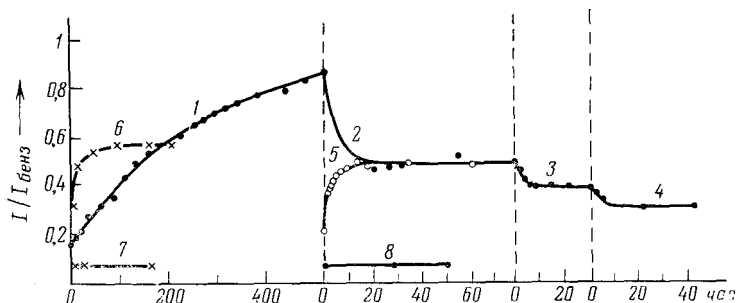


Рис. 1. Изменение со временем интенсивности светорассеяния стеклом № 1 при последовательном увеличении температуры обработки: 1 — 550°, 2 — 600°, 3 — 620°, 4 — 640°; 5 — изменение со временем интенсивности рассеяния исходным стеклом при 600°; 6 — изменение полной интенсивности при 580° и 7 — ее анизотропной части (предварительно стекло было выдержано при 650° в течение 6 час.); 8 — интенсивность рассеяния стеклообразным кремнеземом при 550°

Сопоставление интенсивности полного рассеяния с интенсивностью анизотропного рассеяния (рис. 1, 6, 7) говорит о пренебрежимо малом изменении при тепловой обработке флуктуаций ориентации и ответственности за наблюдаемые явления интенсивности изотропного рассеяния, которое, в принципе, может быть вызвано как флуктуациями концентрации, так и флуктуациями плотности. Однако интенсивность рассеяния на флуктуациях плотности вдали от критической точки, в противоположность наблюдаемой картине, с увеличением температуры увеличивается и, следовательно, в рассматриваемом аспекте решающая роль для стекол №№ 1 и 2 принадлежит флуктуациям концентрации.

Полученный вывод согласуется с косвенными данными работы (9) о существовании при более низких температурах купола расслаивания, который в силу кинетических причин экспериментально не может быть выявлен. Согласно недавней работе Кука (11) интенсивность рассеяния электромагнитного излучения на флуктуациях концентрации при постоянной температуре стремится к равновесному значению $I(s, \infty)$ по закону

$$\Delta I(s, \tau) = \Delta I(s, 0) \exp(-D(s) s^2 \tau), \quad (1)$$

где $s = (4\pi \sin \theta / 2) / \lambda$, $\Delta I(s, \tau) = I(s, \tau) - I(s, \infty)$. $D(s)$ — обобщенный коэффициент диффузии, равный

$$D(s) = \bar{D} (1 + 2\gamma s^2 / f''); \quad (2)$$

здесь \bar{D} — коэффициент самодиффузии, γ — коэффициент градиента энергии, f'' — вторая производная свободной энергии по концентрации.

Обработка экспериментальных данных для угла рассеяния 90° ($s = 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) показала их соответствие (рис. 3) выражению (1) и позволила определить D . Ниже приведены данные для стекла № 1:

$t, ^\circ\text{C}$	550	580	600	610	630	650
$D, \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-15}$	$4,5 \cdot 10^{-15}$	$9 \cdot 10^{-15}$

Для температуры 550° значение $I(s, \infty)$ было принято равным единице, так как в этом случае $\ln[\Delta I(s, \tau)]$ в зависимости от времени выражается

прямой линией. Поскольку в экспериментах по рассеянию света параметр s мал, то в соответствии с выражением (2) можно считать, что D ($s = 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) по порядку величин близок к \bar{D} . По приведенным данным был построен график зависимости $\log D$ от обратной абсолютной температуры. Эта зависимость приблизительно выражается прямой линией. Определенный из тангенса угла наклона линии

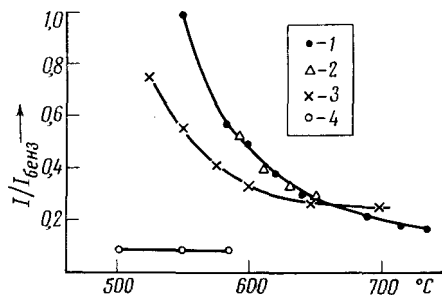


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость равновесных значений интенсивности рассеяния от температуры: 1 — стекло № 1, увеличение температуры с 550°; 2 — № 1, уменьшение температуры от 730°; 3 — № 2, увеличение температуры с 530°; 4 — № 3, увеличение температуры с 500°

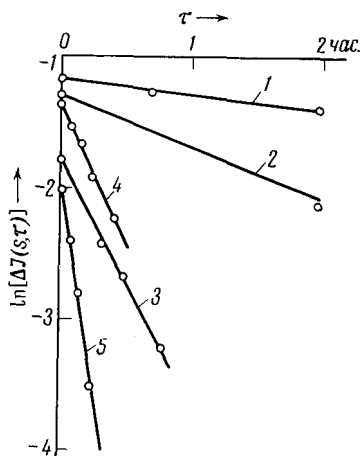


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\ln [\Delta I(s, \tau)]$ от времени для стекла № 1: 1 — 580°, 2 — 600°, 3 — 610°, 4 — 630°, 5 — 650°. Для 1 и 2 приведены только несколько начальных точек

температурный коэффициент диффузионного процесса оказался равным 115 ккал/моль. Температурный коэффициент вязкости для стекла, содержащего 8% окиси калия, по данным (10) равен 100 ккал/моль.

В заключение отметим, что индикатрисы рассеяния исследованных стекол, структура которых при определенной температуре достигла состояния динамического равновесия, имеют форму, близкую к релеевской. Это свидетельствует о том, что области неоднородности, возникающие в результате флуктуаций, имеют эффективные размеры (радиусы), меньшие 200 А. Их более точное значение можно установить методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Е. А. Порай-Кошицу, проф. О. А. Мазурину и В. Н. Филиповичу за постоянный интерес к работе и обсуждение ее результатов.

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
3 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Андреев, Т. И. Ершова, ДАН, 172, № 6, 1299 (1967). ² Н. С. Андреев, В. И. Аверьянов, Е. А. Порай-Кошиц, Сборн. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах, «Наука», 1965, стр. 597. ³ Н. С. Андреев, Д. А. Гоганов и др., Сборн. Стеклообразное состояние, в. 1 Катализирующая кристаллизация стекла, Изд. АН СССР, 1963, стр. 46. ⁴ J. J. Hammel, Proc. VII Intern. Congr. on Glass, Brussels, Belgium, 1965, Paper № 36. ⁵ T. L. Tran, Glass Technol., 6, 5, 161 (1965). ⁶ Y. Moriya, D. H. Warrington, R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, 8, 1, 19 (1967). ⁷ M. Marinov, M. Radenkova-Janeva, C. R. Acad. Bulg. Sci., 19, 10, 917 (1966). ⁸ Ф. Я. Галахов, О. С. Алексеева, Неорганические материалы, 4, 12, 2161 (1968). ⁹ R. J. Charles, J. Am. Ceram. Soc., 50, 12, 631 (1967). ¹⁰ J. P. Poole, J. Am. Ceram. Soc., 32, 7, 230 (1949). ¹¹ H. E. Cook, Acta Metallurgica, 18, 3, 297 (1970).