

Новые стеклообразные материалы и методы их синтеза

Лекция 1

Аморфные и стеклообразные материалы

Аморфное состояние:

- Отсутствие дальнего порядка (рентгеноаморфность)
- Изотропность
- Плавный переход в расплавленное состояние (отсутствие точки плавления)

Стеклообразное состояние:

- Характерный интервал размягчения (стеклование)
- Твердость и способность сохранять форму

Все стекла аморфны, но не все аморфные вещества - стекла

Аморфные и стеклообразные материалы

Американское общество по исследованию материалов, 1971 г.:

«Стекло – это неорганический продукт плавления, который в основном затвердевает без кристаллизации»

Но есть много других методов получения, кроме плавления!

5-е Всесоюзное совещание по стеклообразному состоянию, 1969 г.:

«Стекло – это монолитный материал, состоящий в основном из стеклообразного вещества.

Стеклообразное вещество – вещество находящееся в стеклообразном состоянии.

Стеклообразное состояние – вид аморфного состояния, в котором вещество имеет коэффициент динамической вязкости 10^{12} - 10^{13} Па·с»

Но что такое аморфное состояние?

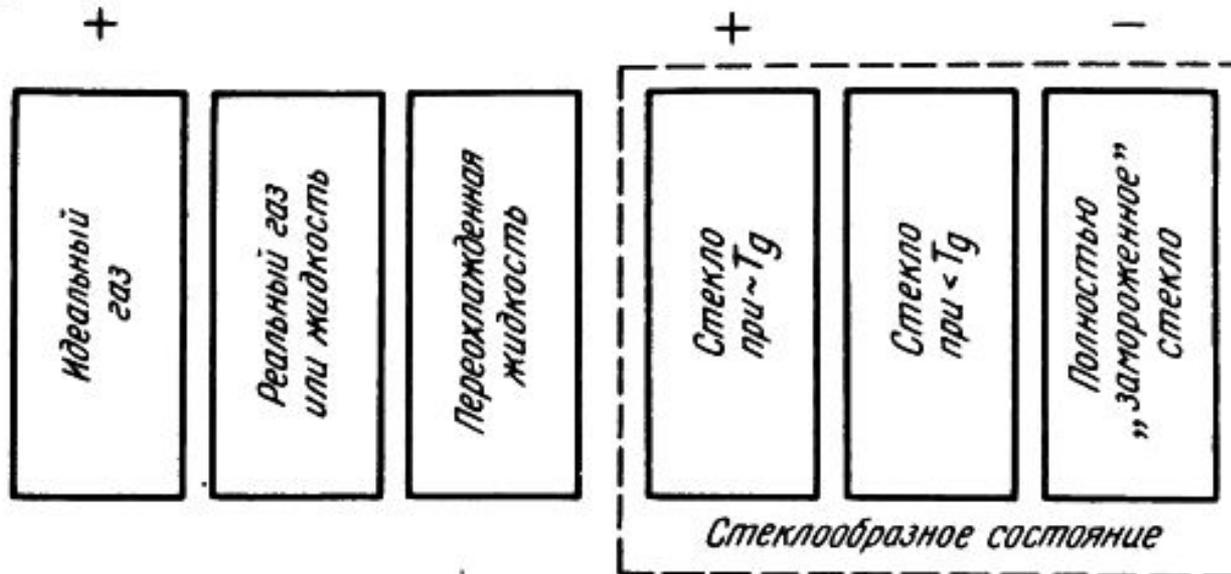
С.В. Немилов, 1991 г.:

«Стеклообразное состояние – это неравновесное (лабильное) состояние переохлажденной жидкости, обладающее свойствами твердого тела»

Разновидности состояния вещества

Долгременная
текучес.ть: +

Состояние
вещества:



Кратковременная
текучес.ть: +

Увеличение числа Деборы

DN:

10^{-10}

1,0

10^{10}

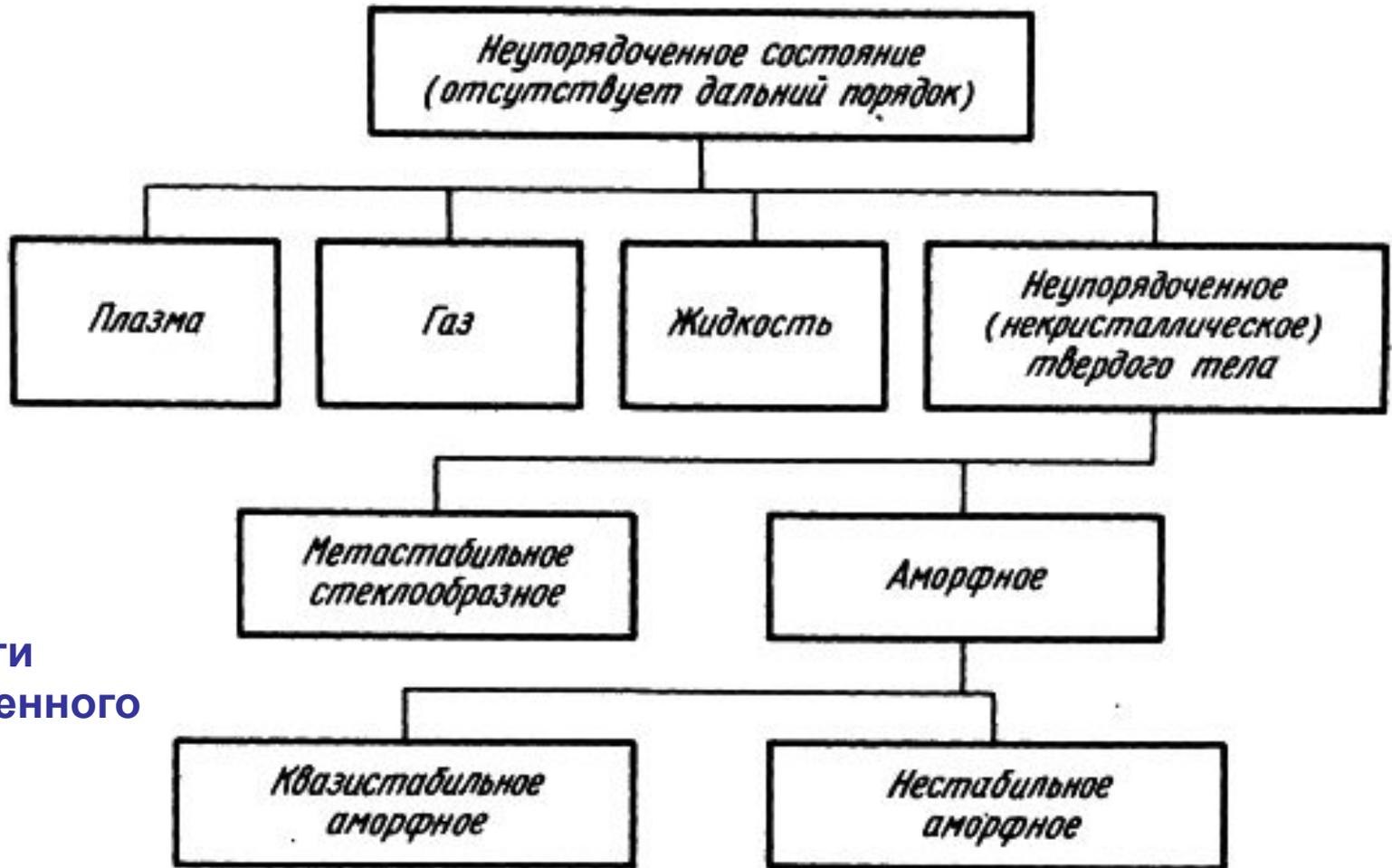
Увеличение жесткости структуры,
уменьшение адаптивности структуры,
увеличение времени релаксации

Число Деборы (Deborah number) $DN = \frac{\text{время релаксации}}{\text{время наблюдения}}$

Классификация веществ в неупорядоченном состоянии по Попову

Агрегатное состояние

Степень устойчивости неупорядоченного состояния



Критерии Захарясова

Стеклообразующие оксиды

- 1) Атом кислорода должен быть связан не более чем с двумя атомами **A** (в оксидах типа $A_m O_n$)
- 2) Число атомов кислорода, окружающих атомы **A** должно быть мало
- 3) Кислородные полиэдры соединяются друг с другом вершинами, но не ребрами или гранями
- 4) Если сетка является трехмерной, то по крайней мере три вершины каждого полиэдра должны принимать участие в ее образовании

Сложные стекла

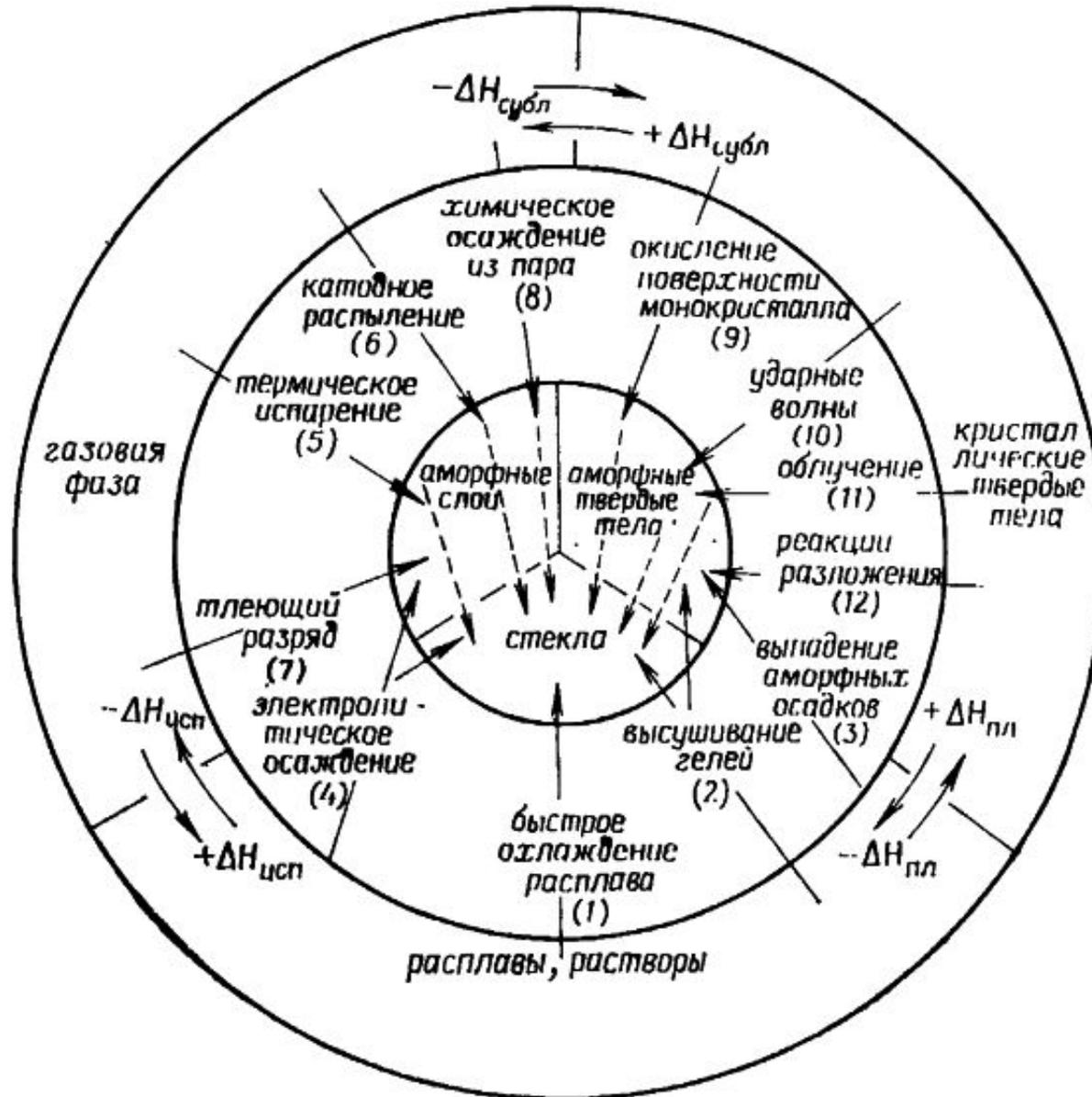
- 1) Состав должен отличаться высоким процентным содержанием катионов, имеющих тетраэдрическое или треугольное окружение
- 2) Треугольные и тетраэдрические полиэдры должны соединяться друг с другом вершинами
- 3) Часть атомов кислорода должна быть связана только с двумя стеклообразующими катионами

Классификация неорганических стекол

- **Силикатные стекла**
- **Кварцевое стекло и его производные**
- **Золь-гель стекла**
- **Несиликатные оксидные стекла**
- **Галогенидные стекла**
- **Халькогенидные стекла**
- **Смешанные стекла**
- **Элементарные стекла**
- **Металлические и металл-металлоидные стекла**

Способы получения стеклообразных тел по Оуэну

(из расплавов, растворов, газовой фазы, кристаллического состояния)



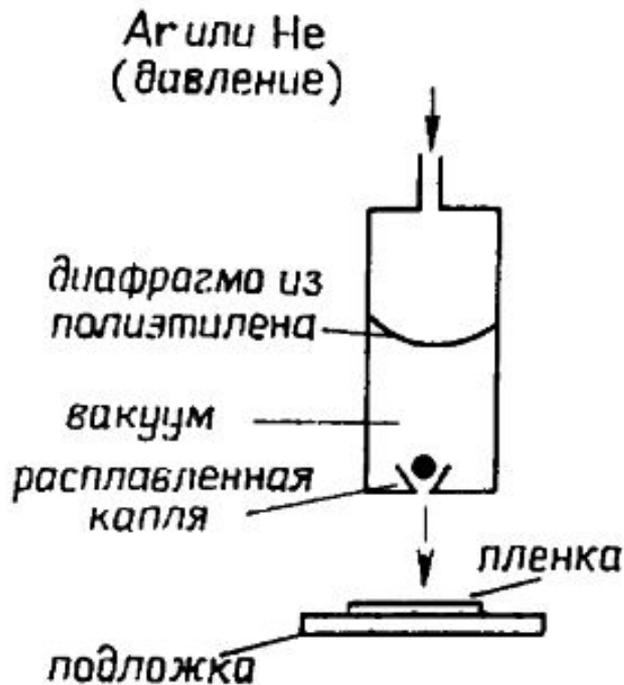
Свойства важнейших стеклообразующих оксидов и BeF_2

Вещество	Температура плавления $T_{\text{пл}}, \text{K}$	Температура стеклования $T_{\text{г}}, \text{K}$	Энтальпия плавления $\Delta H_{\text{пл}},$ кДж/моль	Вязкость η при $T_{\text{пл}},$ дПа·с
SiO_2	1995	1495	8	10^7
GeO_2	1389	853	17,2	$7 \cdot 10^6$
B_2O_3	723	550	23	10^5
P_2O_5	853	537	71	$5 \cdot 10^6$
As_2O_3	585	420	18,7	10^6
BeF_2	823	523	41,2	$>10^6$

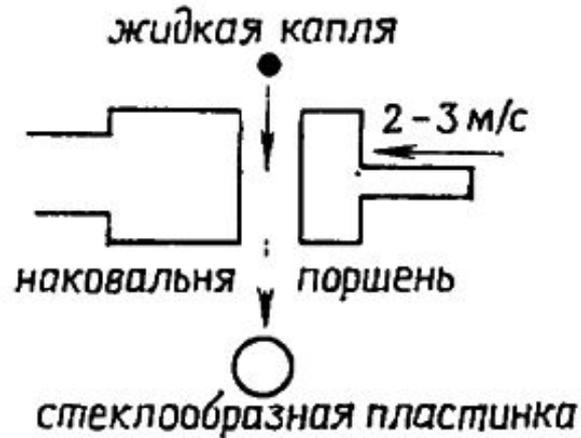
Свойства неоксидных стеклообразующих соединений

Вещество	Температура плавления $T_{пл}$, К	Температура стеклования T_g , К	Энтальпия плавления $\Delta H_{пл}$, кДж/моль	Вязкость η при $T_{пл}$, дПа·с
Se	493	305	6,23±0,17	22,1
P ₄ Se ₄	603	445	–	
As ₂ S ₃	592	447	28,7±1,3	
As ₂ Se ₃	648	445	40,8±1,3	
As ₂ Te ₃	685	380	55,8±1,5	
GeS ₂	1123	765		
GeSe ₂	1013	665		40
CdAs ₂	894	545		
CdSiAs ₂		760		
CdGePs ₂	1073	715		
CdGeAs ₂	943	655		

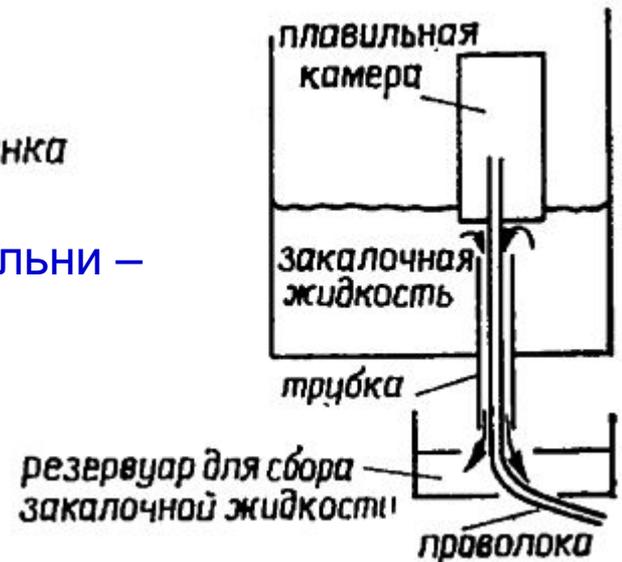
Методы быстрой закалки



Метод распылительной закалки под давлением – *splat quenching* (метод выстреливания расплава)



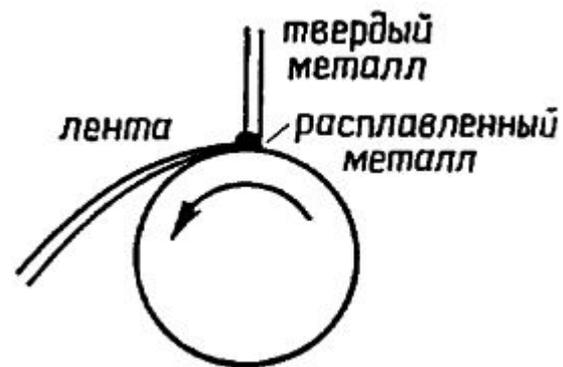
Метод поршня и наковальни – *piston and anvil method*



Метод струйной закалки – *free jet spinning of wires*

Методы быстрой закалки

Методы спиннингования расплава (*melt spinning*)



Скорости охлаждения стеклообразующих расплавов

Скорость охлаждения, К/с	Термическая обработка
10^{-5}	Отжиг больших зеркал телескопов
$\sim 2 \cdot 10^{-4}$	Отжиг оптических стекол
$10^{-3} - 10^{-2}$	Отжиг обычных стекол
1–2	Закаливание на воздухе халькогенидных расплавов массой 10–20 г в кварцевых ампулах с толщиной стенок 2 мм
8–10	Закаливание в воду при температуре 0°C
35	Закаливание в воду 1 г расплава в ампулах с толщиной стенок 0,5 мм
~ 180	Закаливание в воду 0,015 г расплава в тонкостенной ампуле
$\sim 10^3$	Метод разбрызгивания расплава
$10^5 - 10^6$	Метод спиннингования расплава
$10^6 - 10^7$	Метод поршня и наковальни
$10^5 - 10^{10}$	Метод распылительной закалки под действием ударной волны