

Евразийский Союз Ученых. Серия: междисциплинарный

Ежемесячный научный журнал

№ 09 (116)/2024 Том 1

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Макаровский Денис Анатольевич

AuthorID: 559173

Заведующий кафедрой организационного управления Института прикладного анализа поведения и психолого-социальных технологий, практикующий психолог, специалист в сфере управления образованием.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

• **Штерензон Вера Анатольевна**

AuthorID: 660374

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт новых материалов и технологий (Екатеринбург), кандидат технических наук

• **Зыков Сергей Арленович**

AuthorID: 9574

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Отдел теоретической и математической физики, Лаборатория теории нелинейных явлений (Екатеринбург), кандидат физ-мат. наук

• **Дронсейко Виталий Витальевич**

AuthorID: 1051220

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Кафедра "Организация и безопасность движения" (Москва), кандидат технических наук

• **Синьковский Антон Владимирович**

AuthorID: 806157

Московский государственный технологический университет "Станкин", кафедра информационной безопасности (Москва), кандидат технических наук

• **Карпенко Юрий Дмитриевич**

AuthorID: 338912

Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью ФМБА, Лаборатория эколого-гигиенической оценки отходов (Москва), доктор биологических наук.

• **Ильясов Олег Рашитович**

AuthorID: 331592

Уральский государственный университет путей сообщения, кафедра техносферной безопасности (Екатеринбург), доктор биологических наук

• **Глазунов Николай Геннадьевич**

AuthorID: 297931

Самарский государственный социально-педагогический университет, кафедра философии, истории и теории мировой культуры (Москва), кандидат философских наук

• **Штерензон Владимир Александрович**

AuthorID: 762704

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт фундаментального образования, Кафедра теоретической механики (Екатеринбург), кандидат технических наук

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна. Материалы публикуются в авторской редакции.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Художник: Валегин Арсений Петрович
Верстка: Курпатова Ирина Александровна

Адрес редакции:
198320, Санкт-Петербург, Город Красное Село, ул. Геологическая, д. 44, к. 1, литера А
E-mail: info@euroasia-science.ru ;
www.euroasia-science.ru

Учредитель и издатель ООО «Логика+»
Тираж 1000 экз.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Сычева Г.А.

ВЕЛИЧИНА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША
КРИТИЧЕСКОГО РАЗМЕРА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ..... 4

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 544.02; 544.03; 546.02

ВЕЛИЧИНА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША КРИТИЧЕСКОГО РАЗМЕРА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Сычева Г.А.

Курчатовский центр – ПИЯФ –

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2024.7.116.2130

АННОТАЦИЯ

В работе предложен и описан способ оценки величины энергетического барьера на пути образования кристаллического зародыша критического размера. Частота образования таких зародышей, которые стабильны и способны к дальнейшему росту, определяет скорость нуклеации (зарождения). Чтобы зарождение реализовалось, зародышу нужно преодолеть энергетический барьер. Мерой величины этого барьера служит работа для создания поверхности зародыша, W^* , определяемая из значений поверхностной энергии σ и размера критического зародыша r^* для разных температур предварительной термообработки стекол и дальнейшем их проявлении (роста кристаллов); σ и r^* получены из найденных экспериментально скоростей стационарного зарождения кристаллов I_{cm} , времен нестационарного зарождения кристаллов, τ , мерой которого является время индукционного периода t_{ind} , и разности удельных свободных энергий стекла и кристалла, $\Delta\phi$. В работе получены значения W^* для серии составов силикатных стекол для реализации зарождения кристаллов в этих стеклах.

Ключевые слова. Энергетический барьер, критический зародыш, поверхностная энергия, параметры зарождения.

Введение. Повышенный интерес к определению параметров зарождения кристаллов в неорганических стеклах обусловлен в первую очередь вниманием к фундаментальным проблемам кинетики зарождения и роста кристаллов в стеклах как частному случаю общей проблемы зарождения кристаллов в конденсированных системах. Он также стимулируется созданием различных специальных стеклокерамических материалов методом направленной кристаллизации, который был изобретен в 1957г. Материал, полученный из закристаллизованных стекол, в разных странах получил разное название: «пирокерам» - США; «румьинский фарфор» - Румыния; «витрокерам» - ГДР; «кристо» - Чехословакия; «девитрокерам» - Япония; «квазиглас» - Польша; «минельбит» - Венгрия и др. В СССР ему дали название, предложенное профессором И.И. Китайгородским - «ситалл», образованный из слов стекло и кристалл. В 1965 г. по приказу директора Института химии силикатов (ИХС) проф. Н.А. Торопова в физической лаборатории института была создана группа кристаллизации стекла. В задачу группы входили разработка и развитие теории гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов в стеклах и получение параметров, количественно его описывающих. Основными количественными характеристиками (параметрами зарождения), описывающими процесс зарождения кристаллов в неорганических стеклах, являются: 1. Стационарная скорость зарождения I_{cm} . 2. Время нестационарного зарождения t_{ind} . 3. Скорость роста кристаллов U . 4. Температурные зависимости скоростей зарождения $I_{cm}(T)$ и роста кристаллов $U(T)$. 5. Поверхностная энергия на границе зародыш –

стекло σ . 6. Размер критического зародыша r^* . 7. Величина энергетического барьера при образовании критического зародыша W^* (по Филиповичу Φ^*).

В данной работе приведены результаты исследований основных характеристик гомогенного зарождения кристаллов в ряде силикатных стекол.

Экспериментальная часть. Силикатные стекла синтезировали при температуре 1450 °С из карбоната лития или натрия и безводного диоксида кремния (все реактивы марки «ч.д.а.») в стандартных лабораторных условиях: силитовая печь, платиновый тигель на 250 г. готового продукта. Выработывали расплав на монокристаллическую металлическую плиту. Отливки были бесцветными и прозрачными.

Зарождение кристаллов в стеклах. Кристаллизация переохлажденных стеклообразующих расплавов представляет собой фазовый переход первого рода. Для характеристики фазы при постоянстве температуры T и давления p используют свободную энергию Гиббса G [1]. При заданных T и p в многофазной гетерогенной системе термодинамически более стабильной будет фаза с меньшей свободной энергией Гиббса. При температуре плавления свободные энергии кристалла и расплава равны и обе фазы находятся в равновесии. Ниже температуры плавления расплав становится термодинамически неустойчивым по отношению к кристаллической фазе, т.к. $G^{кр} < G^ж$. Это приводит к фазовому переходу жидкость-кристалл. Разность свободных энергий $\Delta G = G^ж - G^{кр}$ является термодинамической движущей силой

кристаллизации. Изменение свободной энергии Гиббса системы при образовании в переохлажденной жидкости сферического кристалла с радиусом r записывается как

$$W = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma, \quad (1)$$

где $\Delta G_V = \frac{G^* - G^{кр}}{V_M^{кр}}$ – разность свободных энергий жидкости и кристалла, в расчете на единичный объем кристалла. $V_M^{кр}$ – молярный объем кристаллической фазы. Разностью молярных объемов жидкости и кристалла здесь пренебрегают. σ – удельная свободная поверхностная энергия границы раздела кристалл/жидкость.

• На пути образования стабильного кристаллического зародыша имеется энергетический барьер W^* (второе слагаемое в формуле (1)), который представляет собой работу создания поверхности зародыша. Наличие барьера свободной энергии W^* , впервые установленное Гиббсом [1], является причиной того, что переохлажденная жидкость может быть устойчивой по отношению к образованию зародышей стабильной фазы, т.е. находится в метастабильном состоянии в зависимости от температуры, состава и т.д. довольно длительное время. Время нахождения ее в этом метастабильном состоянии оценивается индукционным периодом зарождения, $t_{инд}$. Кристаллы, размер которых превосходит размер критического зародыша, r^* , кинетически стабильны, так как их рост сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Размер r^* определяется из (1)

при условии $\left(\frac{dW}{dr}\right)_{r=r^*} = 0$.

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V}. \quad (2)$$

Подстановка (2) в (1) дает выражение для работы образования зародыша критического размера W^*

$$W^* = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2}. \quad (3)$$

Критический зародыш ($r = r^*$) находится в состоянии неустойчивого равновесия, поскольку и уменьшение, и увеличение его размера сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Докритические зародыши, радиус которых меньше критического ($r < r^*$), имеют тенденцию к самопроизвольному исчезновению (растворению). Зародыши размером больше критического ($r > r^*$) способны к дальнейшему

росту. Частота их образования определяет скорость нуклеации. Докритические и критические зародыши образуются благодаря гетерофазным флуктуациям, которые могут иметь место даже в термодинамически равновесных состояниях.

Стационарная скорость нуклеации (зарождения кристаллов) I_{cm} и время нестационарного зарождения τ являются фундаментальными характеристиками, описывающими кинетику образования центров кристаллизации в стеклах. Выражения для I_{cm} и $t_{инд}$ ($t_{инд}$ – мера τ), получены Филиповичем в [2, 3]. Величина $t_{инд}$ отличается от τ независимым от температуры множителем ($t_{инд} = \tau \cdot \pi^2/6$)

$$I_{cm} = 2N \left(\frac{\sigma l^2}{kT}\right)^{1/2} \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Phi_\tau + \Phi^*}{kT}\right),$$

$$\Phi^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta\varphi^2} \quad (4)$$

$$t_{инд} = \frac{\pi^3}{6} \frac{kT}{\sigma l^2} \left(\frac{r^*}{l}\right)^2 \tau_0 \exp\left(\frac{\Phi_\tau}{kT}\right)^2,$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta\varphi} \quad (5)$$

Здесь I_{cm} – стационарная скорость зарождения кристаллов. N – число структурных единиц кристаллизующегося вещества в единице объема. $l = N^{1/3}$ – линейный размер структурной единицы, переходящей из стекла в зародыш на расстояние, близкое к l . σ – поверхностная энергия на границе «зародыш – стекло». $\Delta\varphi$ – разность свободных энергий стекла и зародыша на единицу объема зародыша. Φ_τ – свободная энергия активации перехода структурных единиц из стеклообразного в кристаллическое состояние на границе «зародыш – стекло». Поскольку этот переход совершается посредством переключения химических связей, которое реализуется и при вязком течении стекла, можно считать, что Φ_τ близка к свободной энергии активации вязкого течения Φ_η . k – постоянная Больцмана. T – температура. Здесь τ_0 (не путать с временем нестационарного зарождения τ) – время порядка периода колебаний атомов в химической связи, за счет переключения которой реализуется переориентация структурной единицы при переходе ее в упорядоченное состояние, соответствующее кристаллической структуре зародыша. Выражая τ_0 из (5) через $t_{инд}$ и подставляя его в (4), получаем

$$I_{cm} = \frac{4\pi}{3l^3} N \frac{\sigma^{3/2}}{\Delta\varphi^2} (kT)^{1/2} \frac{1}{t_{инд}} \exp\left(-\frac{\Phi^*}{kT}\right). \quad (6)$$

$$\text{Подставив в (15) } l^3 = \frac{1}{N} \text{ и } \Phi^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta\varphi^2},$$

преобразуем его в:

$$I_{cm} = \frac{4}{3}\pi^3 N^2 \frac{\sigma^{3/2}}{(\Delta\varphi)^2} (kT)^{1/2} \frac{1}{t_{инд}} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta\varphi)^2}\right). (7)$$

Из уравнения (7) может быть найдена $\sigma(T)$ - зависимость поверхностной энергии σ [4, 5] от температуры, если известны следующие величины:

$\Delta\varphi$, I_{cm} и $t_{инд}$. I_{cm} и $t_{инд}$ определяют экспериментально, используя метод проявления. Если известны все вышеперечисленные величины,

можно определить $r^* = \frac{2\sigma}{\Delta\varphi}$ и энергетический

барьер W^* (по Филиповичу Φ^*) на пути образования стабильного кристаллического зародыша.

Методика определения скорости зарождения кристаллов в стеклах. Метод проявления. В типичных стеклообразующих жидкостях гомогенное зарождение кристаллов наблюдается при больших переохлаждениях. Критический размер зародышей при этом обычно имеет порядок нанометра. Обычными методами их число определить не удастся. Кристаллы, зародившиеся при температуре T , нужно дорастить до видимого в оптический микроскоп размера. Построив зависимость числа зародившихся кристаллов от времени нуклеационной термообработки $n(t)$, можно определить скорость зарождения кристаллов $I = dn/dt$. В стеклообразующих жидкостях температурные зависимости скорости зарождения $I(T)$ и роста кристаллов $U(T)$ имеют вид пиков с максимумами. Максимум скорости гомогенного зарождения располагается обычно вблизи температуры стеклования T_g , максимум скорости роста располагается при более высоких температурах. При использовании метода проявления образцы стекла подвергали сначала термообработкам различной длительности t при температуре зарождения. После охлаждения до комнатной температуры их помещали в печь при температуре проявления для выращивания кристаллов до видимого в микроскопе размера. Далее образцы полировали и просматривали в оптическом микроскопе в проходящем (тонкие пластины стекла) либо в отраженном (шлифы стекла) свете. С помощью микроскопа определяли число кристаллов $n(t)$ в единице объема образца или число следов кристаллов на единице площади шлифа и размеры максимальных по величине кристаллов. Во втором случае число следов кристаллов на единице площади шлифа переводили в число кристаллов в единице объема образца. Число кристаллов сначала возрастает нелинейно со временем и затем выходит на линейный участок роста. Тангенс угла наклона линейного участка зависимости $n(t)$ дает значение стационарной

скорости зарождения, I_{cm} . Пересечение продолжения линейного участка зависимости $n(t)$ с осью времени определяет индукционное время зарождения $t_{инд}$. Это время, необходимое для достижения скоростью зарождения стационарного значения. Величины $t_{инд}$ и τ связаны соотношением $\tau = 6t_{инд}/\pi^2$.

Первые экспериментальные исследования стационарной скорости зарождения кристаллов в стеклах были выполнены для простых стехиометрических составов. Такие системы были выбраны в качестве модельных объектов в предположении, что составы исходного стекла и образующейся кристаллической фазы совпадают. Таким образом, систему формально можно рассматривать как однокомпонентную, что значительно упрощает анализ экспериментальных данных в рамках классической теории нуклеации. Основная задача при исследовании кристаллизации стекол состоит в количественном описании эксперимента. Одна из проблем связана с тем, является ли измеряемая скорость нуклеации гомогенной (зарождение из однородного расплава) или гетерогенной (зарождение на поверхности образовавшейся ранее метастабильной фазы). Проблема выяснения природы зарождающейся фазы связана в первую очередь с тем, что размер критического зародыша для больших переохлаждений, характерных для стеклообразующих расплавов, составляет несколько десятков ангстрем, что делает практически невозможным применение прямых методов. Метод проявления позволяет преодолеть эти трудности. Зародыши, образовавшиеся при нуклеационной термообработке, имеют из-за низкой скорости роста размеры, меньше разрешения оптического микроскопа, их необходимо «проявить», достигнув увеличения размеров кристаллов практически без изменения их числа. В этом и заключается основная идея метода проявления - в выращивании зародышей до видимых размеров при более высокой температуре, называемой температурой проявления $T_{пр}$. Температура проявления выбирается такой, чтобы скорость роста кристаллов была достаточно велика, а скорость зарождения пренебрежимо мала. Таким образом, при "проявлении" достигается увеличение размеров кристаллов практически без изменения их числа. Метод проявления позволяет получать значения стационарной скорости зарождения для различных температур, строить температурные зависимости скорости зарождения, оценивать значения поверхностной энергии на границе раздела зародыш-стекло (если известны значения разности свободных энергий $\Delta\varphi$) для стекла данного состава. Способ оценки поверхностной энергии на границе зародыш-стекло заключается в преобразовании уравнений для стационарной скорости зарождения и времени нестационарного зарождения (выраженного через $t_{инд}$) в трансцендентное уравнение и решении последнего графическим способом.

Оценка поверхностной энергии σ на границе зародыш-стекло. Для определения поверхностной энергии необходимо иметь определенные экспериментально значения стационарной скорости зарождения и времени нестационарного зарождения для стекла конкретного состава. В табл. 1 приведены эти данные для стекла $46\text{Na}_2\text{O}\cdot 54\text{SiO}_2$ мол %. Особенности зарождения кристаллов в стекле $46\text{Na}_2\text{O}\cdot 54\text{SiO}_2$ мол % являются: отсутствие времени дорастания зародыша до критического размера (для температур 460, 480 и 490 °C) и малость значений времен нестационарного зарождения (для температур 420 и 440°C). В [6, 7] получены значения $\Delta\varphi$ для серии составов натриево-силикатной системы, включая и данное стекло. Наличие совокупности известных величин I_{cm} , $t_{инд}$ и $\Delta\varphi$ позволяет провести расчет поверхностной энергии на границе зародыш-стекло в указанном стекле. Для расчетов использованы:

линейный размер структурной единицы метасиликата натрия $l=(V/N_A)^{1/3} = 4.34 \text{ \AA}$, где $V=49.6 \text{ см}^3$ - объем одного г-моля метасиликата натрия, N_A - число Авогадро; постоянный множитель в (7), не зависящий от T , $4/3 \pi^3 N^2$ для метасиликата натрия составит значение $6.13 \cdot 10^{45} \text{ см}^6$. После подстановки в (7) вычисленных значений линейного размера структурной единицы метасиликата натрия и постоянного множителя оно примет вид

$$I = 6.13 \cdot 10^{45} \frac{\sigma^{3/2}}{(\Delta\varphi)^2} (kT)^{1/2} \frac{1}{t_{инд}} \exp\left(-\frac{16.75\sigma^3}{(\Delta\varphi)^2 kT}\right) \quad (8)$$

Рассмотрим расчет σ на примере стекла состава $46\text{Na}_2\text{O}\cdot 54\text{SiO}_2$. I_{cm} и $t_{инд}$ для температур 693 – 763К для него известны из опубликованных работ автора, $\Delta\varphi$ - из данных работы [6, 7]. В табл. 1 сведены все известные величины в размерностях, удобных для дальнейших расчетов.

Таблица 1.

Значения используемых величин (2-6) для расчета σ (7).

номер опыта i	$T, \text{ К}$	$I_{cm} \cdot 10^2, \text{ М}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$t_{инд}, \text{ сек}$	$(kT)^{1/2} \cdot 10^{15}, \text{ Дж}$	$(\Delta\varphi)^2 \cdot 10^{-14}, \text{ Дж}^2/\text{м}^2$	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж}/\text{м}^2$
	2	3	4	5	6	7
1	693	25.84	178860	30.92	355.32	84.0
2	713	43.38	14400	31.37	336.72	85.6
3	733	60.01	1620	31.80	318.84	86.0
4	753	48.01	120	32.24	300.68	87.9
5	763	6.00	30	32.45	291.04	90.4

После подстановки известных величин I_{cm} , $t_{инд}$, $(\Delta\varphi)^2$; преобразования уравнения (8) к виду

$$I = A\sigma^{3/2} e^{-a\sigma^3} \quad (9)$$

и логарифмирования (9) получим трансцендентное уравнение

$$\ln(A/I) = a\sigma^3 - \frac{3}{2} \ln \sigma \quad (10)$$

которое для каждого конкретного i примет вид:

$$i = 1 \quad 25.20 = 5.06 \cdot 10^{-5} \sigma^3 - 3/2 \ln \sigma \quad (10a)$$

$$i = 2 \quad 26.20 = 5.16 \cdot 10^{-5} \sigma^3 - 3/2 \ln \sigma \quad (10б)$$

$$i = 3 \quad 27.14 = 5.23 \cdot 10^{-5} \sigma^3 - 3/2 \ln \sigma \quad (10в)$$

$$i = 4 \quad 30.02 = 5.36 \cdot 10^{-5} \sigma^3 - 3/2 \ln \sigma \quad (10г)$$

$$i = 5 \quad 33.52 = 5.47 \cdot 10^{-5} \sigma^3 - 3/2 \ln \sigma \quad (10д)$$

Полученные трансцендентные уравнения можно решены графически, построив с достаточной степенью точности в одной системе координат графики функций

$$f_1(\sigma) = a\sigma^3 \quad (11)$$

и

$$f_2(\sigma) = 3/2 \ln \sigma \quad (12)$$

Откладывая разность между функциями (11) и (12) и приравнивая ее величине $\Delta = \ln(A/I)$, находим искомое значение σ , которое и будет являться решением уравнения (10). В таблице 1 (столбец 7) приведены полученные значения σ для $T= 420, 440, 460, 480$ и 490 °C. В таблице 2 приведены значения σ , r^* и W^* для стекла состава метасиликата натрия.

Таблица 2.

Значения σ , r^* и W^* для стекла состава метасиликата натрия.

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж}/\text{м}^2$	$r^* \cdot 10^8, \text{ м}$	$W^* \cdot 10^{-20}, \text{ Дж}$
420	84.00	8.91	27.92
440	85.60	9.33	31.18
460	86.00	9.66	33.60
480	87.90	10.14	37.80
490	90.40	10.60	42.48

Аналогичные вычисления σ , r^* и W^* были проведены и для других стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, а также для серии стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (табл.

3 и рис. 1) [6-8]. На рис. 2 приведены снимки кристаллов, зародившихся и выросших при температуре проявления в стеклах на основе литиевосиликатной системы.

Таблица 3.

Значения σ и r^* для силикатных стекол

№	Состав, мол%	Интервал ΔT , °C	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	$r^* \cdot 10^8$, м
1	20.96Li ₂ O·79.04SiO ₂	413-504	153.5-160.0	7.1-8.4
2	23.28Li ₂ O·76.72SiO ₂	413-504	153.5-160.0	7.1-8.4
3	23.40Li ₂ O·76.60SiO ₂	413-504	153.5-160.0	7.1-8.4
4	26.00Li ₂ O·74.00SiO ₂	420-520	158.2-162.5	7.4-9.0
5	26.18Li ₂ O·73.82SiO ₂	420-520	158.2-162.5	7.4-9.0
6	29.10Li ₂ O·70.90SiO ₂	420-520	158.0-162.2	7.4-8.9
7	29.23Li ₂ O·70.77SiO ₂	420-510	158.0-162.2	7.4-8.9
8	29.74Li ₂ O·70.26SiO ₂	420-510	158.0-162.2	7.4-8.9
9	30.45Li ₂ O·69.55SiO ₂	420-510	158.0-162.2	7.4-8.9
10	30.61Li ₂ O·69.39SiO ₂	420-500	158.0-162.2	7.4-8.9
11	31.47Li ₂ O·68.53SiO ₂	420-500	148.9-156.4	7.2-7.9
12	33.00Li ₂ O·67.00SiO ₂	420-500	148.9-156.4	7.2-7.9
13	33.50Li ₂ O·66.50SiO ₂	420-485	148.9-156.4	7.2-7.9
14	33.83Li ₂ O·66.17SiO ₂	420-504	150.9-155.6	7.2-8.4
15	33.85Li ₂ O·66.15SiO ₂	420-504	150.9-155.6	7.2-8.4
16	34.65 Li ₂ O·65.35SiO ₂	430-480	150.8-153.7	7.2-7.9
17	34.72Li ₂ O·65.28SiO ₂	430-480	150.8-153.7	7.2-7.9
18	35.46Li ₂ O·64.54SiO ₂	413-514	140.3-156.7	7.2-8.5
19	36.20Li ₂ O·63.80SiO ₂	413-514	140.3-156.7	7.2-8.5
20	37.00Li ₂ O·63.00SiO ₂	430-510	149.0-151.1	7.2-8.2
21	37.20 Li ₂ O·62.80SiO ₂	430-510	149.0-151.1	7.2-8.2
22	37.98Li ₂ O·62.02SiO ₂	413-513	147.6-153.2	7.1-8.2
23	39.00Li ₂ O·61.00SiO ₂	413-520	141.0-150.1	6.9-7.9
24	40.67Li ₂ O·59.33SiO ₂	413-520	141.0-150.1	6.9-7.9
25	41.15Li ₂ O·58.85SiO ₂	440-520	162.5-191.5	4.0-5.3
26	42.45Li ₂ O·57.55SiO ₂	440-520	162.5-191.5	4.0-5.3
27	44.11Li ₂ O·55.89SiO ₂	440-520	162.2-191.2	4.0-5.3
28	46.00Li ₂ O·54.00SiO ₂	430-513	162.3-191.0	4.0-5.2
29	34.67Na ₂ O·2.74Cr ₂ O ₃ ·62.68SiO ₂	420-490	61.5-57.7	12.5-14.8
30	44Na ₂ O·56SiO ₂	408-465	91.15-95.0	9.5-10.82
31	46Na ₂ O·54SiO ₂	420-490	84.0-90.4	8.9-10.6
32	35.6Li ₂ O·3.6Al ₂ O ₃ ·60.8SiO ₂	430-540	150-153	7.0-9.0

Как видно из рис. 1, величина W^* для этих стекол при $T=520$ °C уменьшается в 2 раза при изменении концентрации Li₂O от 26 до 39 мол.%. Аналогичное уменьшение наблюдается для всех использованных в эксперименте температур.

Заключение.

Определены размеры критических зародышей r^* кристаллов ди- и метасиликатов лития и натрия, зарождающихся в стеклах литиево- и натриевосиликатной систем. Сравнение размеров критических зародышей с размерами элементарных ячеек ди- и метасиликата лития и натрия позволяет сделать вывод о том, что для того, чтобы реализовалось зарождение кристалла на критическом зародыше, достаточно чтобы размер критического зародыша был равен одной – двум элементарным ячейкам. Величины W^* в этих стеклах варьировались в пределах значений от 27.92 до $42.48 \cdot 10^{-20}$ Дж.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук 1023032900385-8-1.4.3.

Список литературы

1. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М., Л.: Гос. изд. технико-теоретич. литературы, 1950, 492 с.
2. Калинина А.М., Фокин В.М., Филипович В.Н. Индукционный период зарождения кристаллов в стекле Li₂O·2SiO₂ и его температурная зависимость // Физ. и хим. стекла. 1977. Т.3. № 2. С.123-129.
3. Калинина А.М., Фокин В.М., Филипович В.Н. К методике определения параметров, характеризующих зарождение кристаллов в стеклах // Физ. и хим. стекла. 1976. Т. 2. № 4. С.298-304.

4. Борисова Н.В., Ушаков В.М., Шульц М.М. Термодинамические свойства некоторых силикатных и боратных стекол и кристаллов / Тез. докл. III чехословацко-советского симпозиума "Строение и свойства силикатных и оксидных систем". Братислава. 1986. С. 7-8.

5. Шульц М.М., Ушаков В.М., Борисова Н.В. Исследование стеклообразных и кристаллических силикатов натрия методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Физическая химия. 1984. Т. 274. № 4. С. 865-867.

6. Сычева Г.А. О возможности оценки поверхностной энергии на границе кристалл-стекло в натриевосиликатном стекле состава 46мол.%Na₂O 54мол.%SiO₂ // Физ. и хим. стекла. 1998. Т. 24. № 1. С. 72-81.

7. Сычева Г.А. Определение размера критического зародыша в литиевосиликатных и натриевосиликатных стеклах // Физ. и хим. стекла. 2009. Т. 35. № 3. С. 342-351.

8. Sycheva G.A. 50-Year Anniversary of the Method of Determining the Parameters of Crystal

Nucleation in Inorganic Glasses // Inorganic Materials. 2020. Vol. 56. No. 13, pp. 20–33. DOI: 10.1134/S0020168520130026

Подписи к рисункам статьи **ВЕЛИЧИНА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША КРИТИЧЕСКОГО РАЗМЕРА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ**

Рис. 1. Зависимости Φ^* от температуры для стекол, близких по составу к дисиликату лития.

Рис. 2. Разнообразие форм кристаллов в стеклах на основе литиевосиликатной системы: 26Li₂O·74SiO₂ – а; 26Li₂O·5CaO·69SiO₂ – б; 26Li₂O·5MgO·69SiO₂ – в; 26Li₂O·5Na₂O·69SiO₂ – г; 26Li₂O·5K₂O·69SiO₂ – д; 25Li₂O·4.4MgO·4.9CaO·65.7SiO₂ – е; 20Li₂O·5.0Li₂O·5.0K₂O·3.0MgO·3.0CaO·64SiO₂ – ж.

Перечень таблиц статьи **ВЕЛИЧИНА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША КРИТИЧЕСКОГО РАЗМЕРА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ**

Таблица 1.

Значения используемых величин (2-6) для расчета σ (7).

номер опыта <i>i</i>	<i>T</i> , К	$I_{cm} \cdot 10^2$, М ⁻³ ·с ⁻¹	$t_{инд}$, сек	$(kT)^{1/2} \cdot 10^{15}$, Дж	$(\Delta\phi)^2 \cdot 10^{-14}$, Дж ² /м ²	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²
	2	3	4	5	6	7
1	693	25.84	178860	30.92	355.32	84.0
2	713	43.38	14400	31.37	336.72	85.6
3	733	60.01	1620	31.80	318.84	86.0
4	753	48.01	120	32.24	300.68	87.9
5	763	6.00	30	32.45	291.04	90.4

Таблица 2.

Значения σ , r^* и W^* для стекла состава метасиликата натрия.

<i>T</i> , °С	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	$r^* \cdot 10^8$, м	$W^* \cdot 10^{-20}$, Дж
420	84.00	8.91	27.92
440	85.60	9.33	31.18
460	86.00	9.66	33.60
480	87.90	10.14	37.80
490	90.40	10.60	42.48

Таблица 3.

Значения σ и r^* для силикатных стекол

№	Состав, мол%	ΔT , °C	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	$r^* \cdot 10^8$, м
1	20.96Li ₂ O·79.04SiO ₂	413-504	153.5-160.0	7.1-8.4
2	23.28Li ₂ O·76.72SiO ₂	413-504	153.5-160.0	7.1-8.4
3	23.40Li ₂ O·76.60SiO ₂	413-504	153.5-160.0	7.1-8.4
4	26.00Li ₂ O·74.00SiO ₂	420-520	158.2-162.5	7.4-9.0
5	26.18Li ₂ O·73.82SiO ₂	420-520	158.2-162.5	7.4-9.0
6	29.10Li ₂ O·70.90SiO ₂	420-520	158.0-162.2	7.4-8.9
7	29.23Li ₂ O·70.77SiO ₂	420-510	158.0-162.2	7.4-8.9
8	29.74Li ₂ O·70.26SiO ₂	420-510	158.0-162.2	7.4-8.9
9	30.45Li ₂ O·69.55SiO ₂	420-510	158.0-162.2	7.4-8.9
10	30.61Li ₂ O·69.39SiO ₂	420-500	158.0-162.2	7.4-8.9
11	31.47Li ₂ O·68.53SiO ₂	420-500	148.9-156.4	7.2-7.9
12	33.00Li ₂ O·67.00SiO ₂	420-500	148.9-156.4	7.2-7.9
13	33.50Li ₂ O·66.50SiO ₂	420-485	148.9-156.4	7.2-7.9
14	33.83Li ₂ O·66.17SiO ₂	420-504	150.9-155.6	7.2-8.4
15	33.85Li ₂ O·66.15SiO ₂	420-504	150.9-155.6	7.2-8.4
16	34.65 Li ₂ O·65.35SiO ₂	430-480	150.8-153.7	7.2-7.9
17	34.72Li ₂ O·65.28SiO ₂	430-480	150.8-153.7	7.2-7.9
18	35.46Li ₂ O·64.54SiO ₂	413-514	140.3-156.7	7.2-8.5
19	36.20Li ₂ O·63.80SiO ₂	413-514	140.3-156.7	7.2-8.5
20	37.00Li ₂ O·63.00SiO ₂	430-510	149.0-151.1	7.2-8.2
21	37.20 Li ₂ O·62.80SiO ₂	430-510	149.0-151.1	7.2-8.2
22	37.98Li ₂ O·62.02SiO ₂	413-513	147.6-153.2	7.1-8.2
23	39.00Li ₂ O·61.00SiO ₂	413-520	141.0-150.1	6.9-7.9
24	40.67Li ₂ O·59.33SiO ₂	413-520	141.0-150.1	6.9-7.9
25	41.15Li ₂ O·58.85SiO ₂	440-520	162.5-191.5	4.0-5.3
26	42.45Li ₂ O·57.55SiO ₂	440-520	162.5-191.5	4.0-5.3
27	44.11Li ₂ O·55.89SiO ₂	440-520	162.2-191.2	4.0-5.3
28	46.00Li ₂ O·54.00SiO ₂	430-513	162.3-191.0	4.0-5.2
29	34.67Na ₂ O·2.74Cr ₂ O ₃ ·62.68SiO ₂	420-490	61.5-57.7	12.5-14.8
30	44Na ₂ O·56SiO ₂	408-465	91.15-95.0	9.5-10.82
31	46Na ₂ O·54SiO ₂	420-490	84.0-90.4	8.9-10.6
32	35.6Li ₂ O·3.6Al ₂ O ₃ ·60.8SiO ₂	430-540	150-153	7.0-9.0

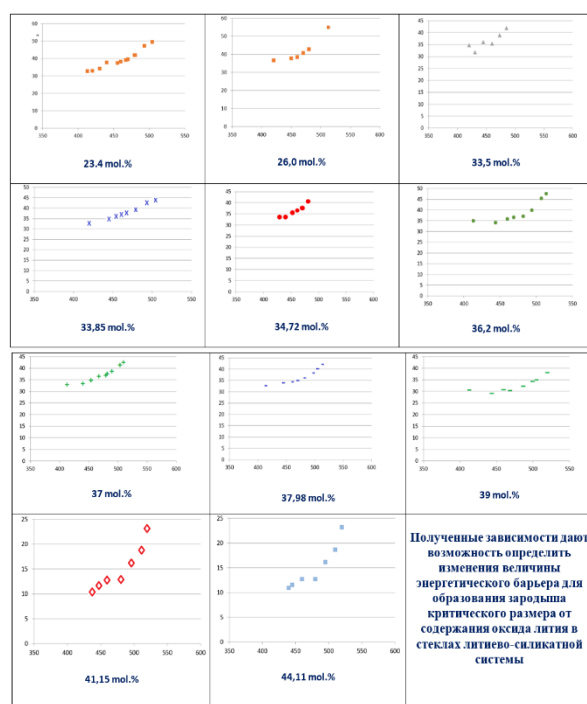


Рис. 1. Зависимости величины энергетического барьера Φ^* от температуры для стекол, близких по составу к дисиликату лития, от температуры

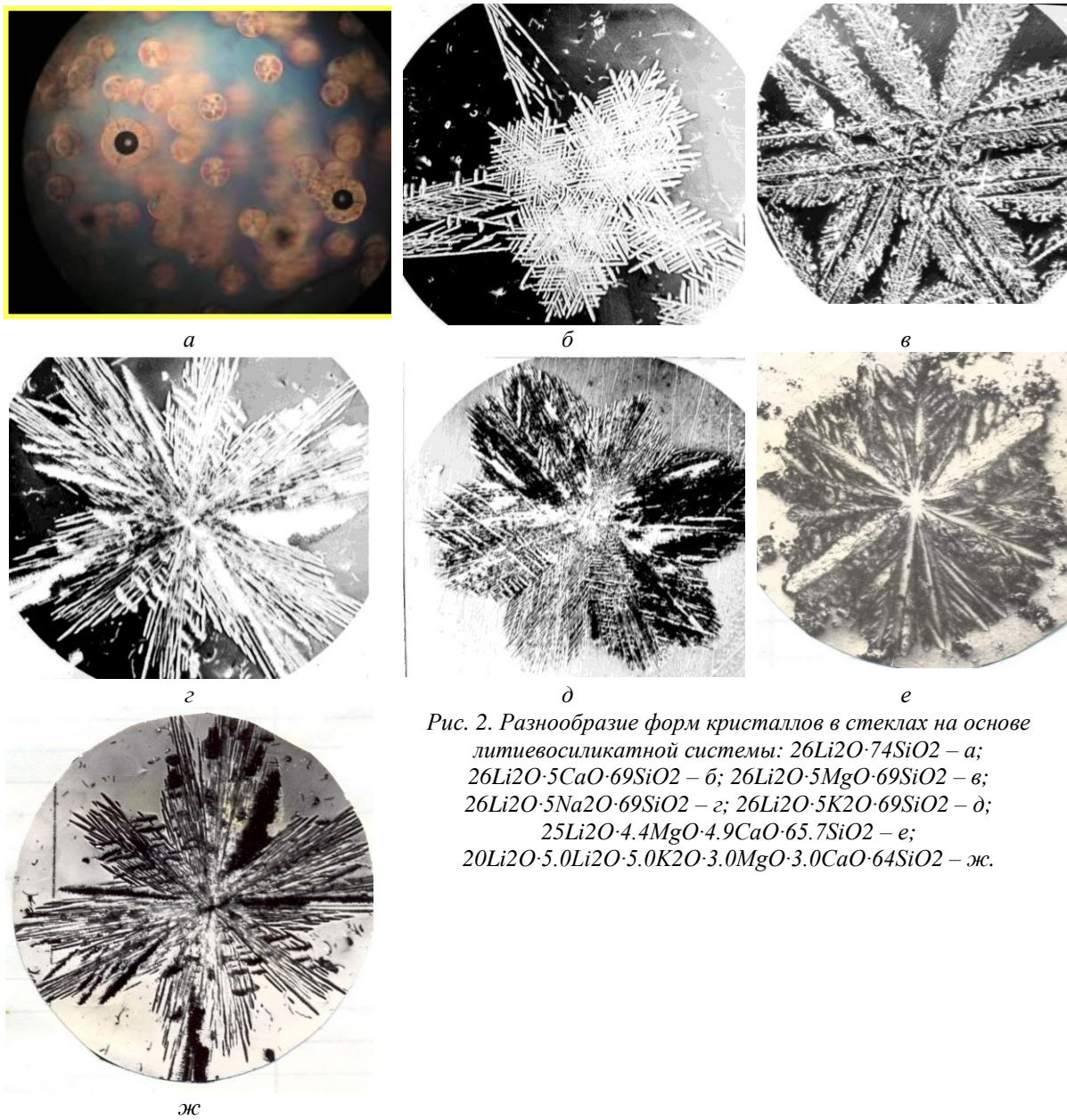


Рис. 2. Разнообразие форм кристаллов в стеклах на основе литиевосиликатной системы: $26\text{Li}_2\text{O}\cdot 74\text{SiO}_2$ – а; $26\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{CaO}\cdot 69\text{SiO}_2$ – б; $26\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{MgO}\cdot 69\text{SiO}_2$ – в; $26\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{O}\cdot 69\text{SiO}_2$ – г; $26\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{K}_2\text{O}\cdot 69\text{SiO}_2$ – д; $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 4.4\text{MgO}\cdot 4.9\text{CaO}\cdot 65.7\text{SiO}_2$ – е; $20\text{Li}_2\text{O}\cdot 5.0\text{Li}_2\text{O}\cdot 5.0\text{K}_2\text{O}\cdot 3.0\text{MgO}\cdot 3.0\text{CaO}\cdot 64\text{SiO}_2$ – ж.

Евразийский Союз Ученых. Серия: междисциплинарный

Ежемесячный научный журнал

№ 09 (116)/2024 Том 1

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Макаровский Денис Анатольевич

AuthorID: 559173

Заведующий кафедрой организационного управления Института прикладного анализа поведения и психолого-социальных технологий, практикующий психолог, специалист в сфере управления образованием.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

• **Штерензон Вера Анатольевна**

AuthorID: 660374

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт новых материалов и технологий (Екатеринбург), кандидат технических наук

• **Зыков Сергей Арленович**

AuthorID: 9574

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Отдел теоретической и математической физики, Лаборатория теории нелинейных явлений (Екатеринбург), кандидат физ-мат. наук

• **Дронсейко Виталий Витальевич**

AuthorID: 1051220

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Кафедра "Организация и безопасность движения" (Москва), кандидат технических наук

• **Синьковский Антон Владимирович**

AuthorID: 806157

Московский государственный технологический университет "Станкин", кафедра информационной безопасности (Москва), кандидат технических наук

• **Карпенко Юрий Дмитриевич**

AuthorID: 338912

Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью ФМБА, Лаборатория эколого-гигиенической оценки отходов (Москва), доктор биологических наук.

• **Ильясов Олег Рашитович**

AuthorID: 331592

Уральский государственный университет путей сообщения, кафедра техносферной безопасности (Екатеринбург), доктор биологических наук

• **Глазунов Николай Геннадьевич**

AuthorID: 297931

Самарский государственный социально-педагогический университет, кафедра философии, истории и теории мировой культуры (Москва), кандидат философских наук

• **Штерензон Владимир Александрович**

AuthorID: 762704

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт фундаментального образования, Кафедра теоретической механики (Екатеринбург), кандидат технических наук

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна. Материалы публикуются в авторской редакции.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Художник: Валегин Арсений Петрович
Верстка: Курпатова Ирина Александровна

Адрес редакции:
198320, Санкт-Петербург, Город Красное Село, ул. Геологическая, д. 44, к. 1, литера А
E-mail: info@euroasia-science.ru ;
www.euroasia-science.ru

Учредитель и издатель ООО «Логика+»
Тираж 1000 экз.