

Стеклообразные и аморфные материалы

- Термодинамика и кинетика стеклования.
- Структура стекол.
- Металлические стекла.
- *Стеклоуглерод.*
- Высокочистые стекла для световодов.
- *Биостекло.*
- Фотохромные стекла.
- Стеклокерамика.
- Фотонные кристаллы

Определения

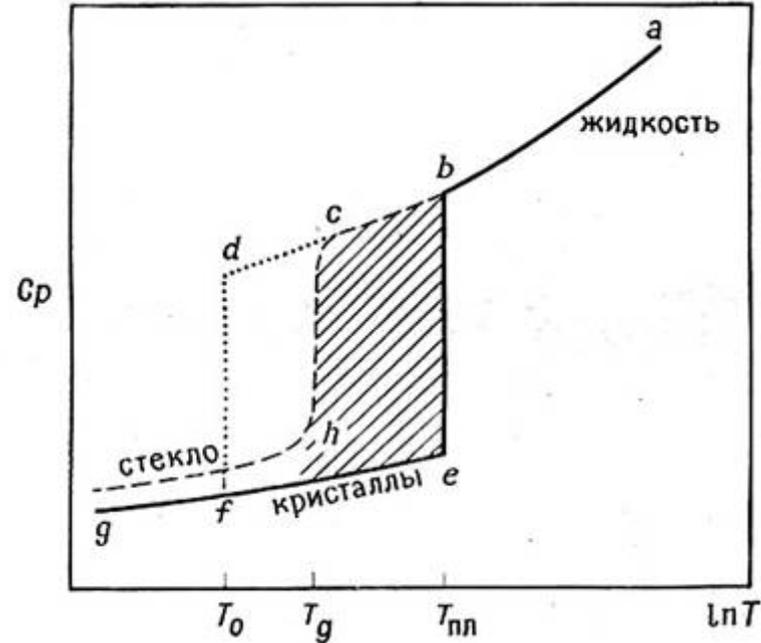
- *Аморфные* вещества – вещества, в которых наблюдается отсутствие кристаллических областей (областей со структурой дальнего порядка) и которые в силу этого обладают изотропными свойствами.
- Рентгеноаморфные вещества – вещества со значительно уширенными рефлексами рентгеновской дифракции (или их отсутствием, или «галло»), обычно если размер кристаллитов $< 1000 \text{ \AA}$ или если присутствует значительное количество дефектов, искажающих межплоскостные расстояния.
- *Стекло (1)* – **аморфное твердое** тело, в котором отсутствует дальний порядок и периодичность в расположении атомов.
- *Стекло (2)* – твердое тело («переохлажденная», «замороженная» вязкая жидкость), полученная охлаждением расплава без его кристаллизации. Следствия: аморфность, компактное тело, температурный диапазон размягчения.
- НЕ стекло – высокодисперсные порошки, гели.
- *Вязкость* – отношение величины приложенной силы к скорости течения, $\eta = F d / A v$, где F – внешняя сила, d и A – расстояние и площадь параллельных пластин, между которыми находится жидкость, v – скорость движения жидкости относительно пластин. Единица измерения является пуаз [П].

Охлаждение расплава

bc- фазовый переход 1 рода
 Наклоны **ab** и **cd** разные (различные КТР жидкости и кристалла).
be – переохлажденная жидкость (смазанный переход),
T_g – стеклование



$$\eta \sim 10^{13} \text{ П}$$



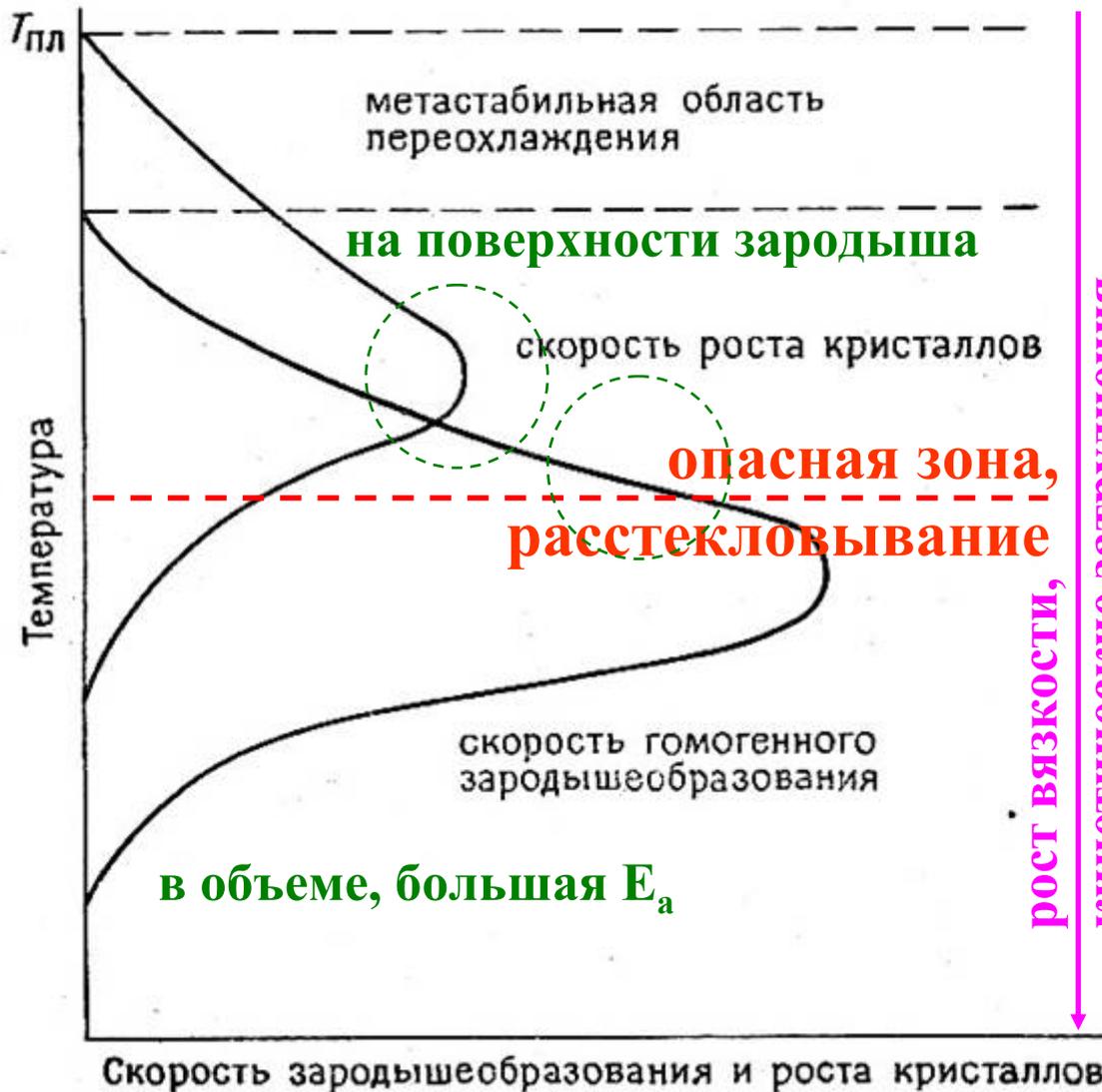
При T_0 (нижняя граница перехода)

$$S_{\text{стекло}} = S_{\text{кристалл}}$$

(разные кривые изменения теплоемкости), T_0 – температура стеклования идеального стекла V_2O_3 ($T_g=250^\circ\text{C}$, $T_0=60^\circ\text{C}$), оконное стекло ($T_g=550^\circ\text{C}$, $T_0=270^\circ\text{C}$)

Кинетика

рост переохлаждения (движущая сила)



Зародышеобразование

$\Delta G =$

$4\pi R^2\sigma$ (поверхность) -
 $(4/3 \pi R^3/V_m)\Delta\mu$ (объем)

R -радиус (сф.) зародыша,

σ - поверхн. натяж.,

V_m -молярный объем

$\Delta\mu$ - «пересыщение»

Максимум при

$R_c = 2\sigma V_m / \Delta\mu$ (крит. зар.)

При $R > R_c$ - устойчивый

рост (вклад объемной

энергии преобладает над

дестабилизирующим

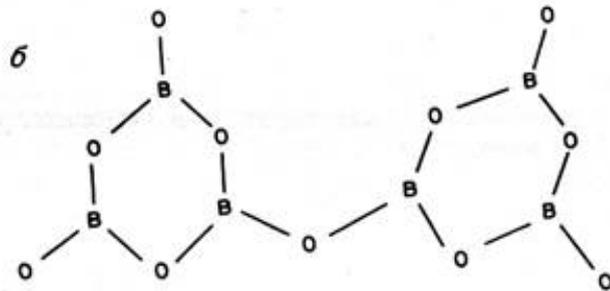
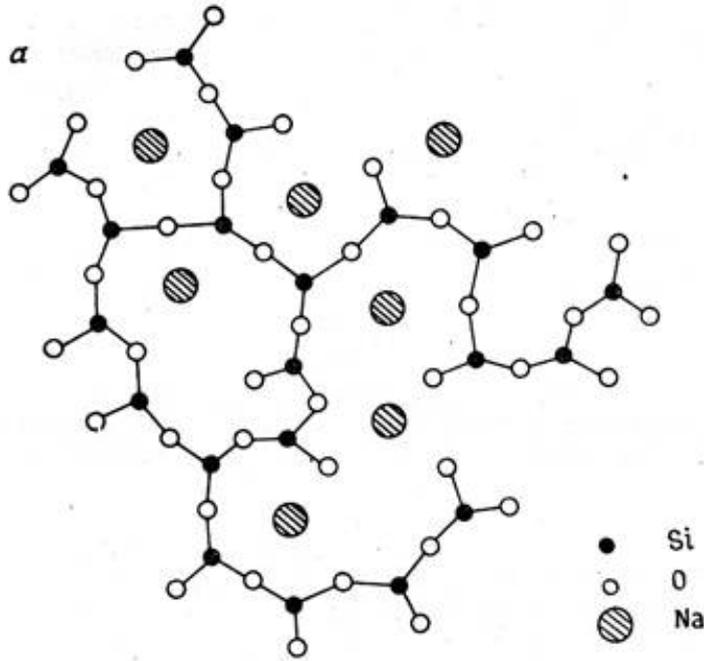
влиянием (...работы

образования новой...)

поверхности).

рост вязкости,
кинетические затруднения

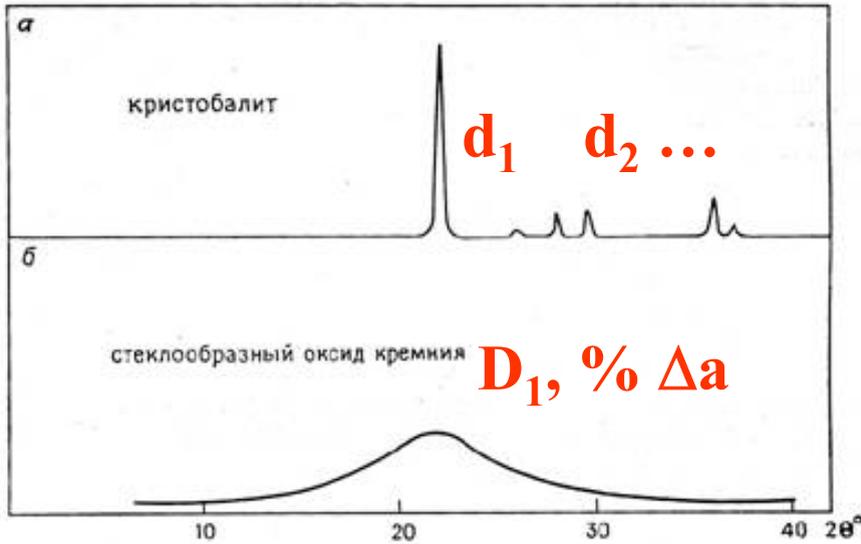
Структура стекла



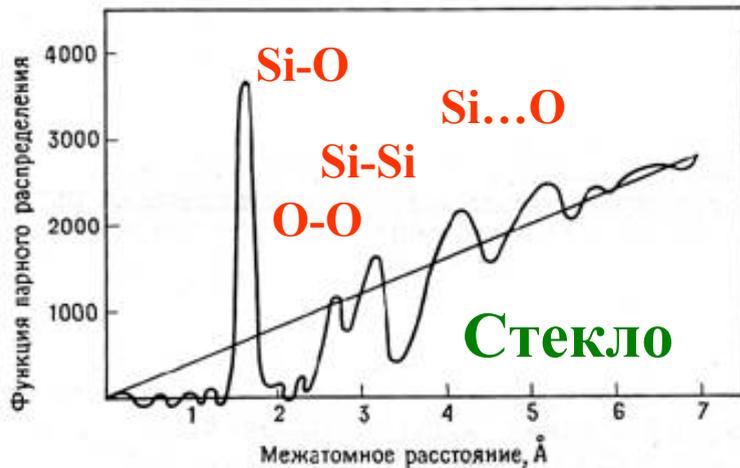
- Халькогениды (1D) – линейные полимерные **цепи**
– дефекты: разветвление цепей
- Бораты (2D) – треугольные бороксоловые группы **BO₃**
– дефекты: полиэдры BO₄
- Силикаты (3D) – тетраэдры **SiO₄**
– дефекты: немостиковый кислород

Структура силикатных стекол (а) и две бороксоловые группы, связанные мостиковым кислородным атомом (б). В структуре силикатов изображены только по три кислородных атома вокруг каждого атома кремния.

Функция радиального распределения



Порошкограммы кристобалита (а) и стеклообразного SiO_2 (б) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).



- Структура дальнего порядка дифракционные методы (РФА, РСА) «коллективное» отражение от электронной плотности периодических атомных рядов (плоскостей),
- Рентгеноаморфное «галло» ($<1000 \text{ \AA}$) определение мозаичной структуры (областей когерентного рассеяния и микронапряжений) рентгенографи-ческими методами анализа (РГА) профилей пиков,
- Анализ локальной структуры (ближнего порядка, первая, вторая координационная сферы, углы): методы рентгеноспектрального анализа (EXAFS тонкая структура полосы поглощения рентгеновских лучей) и ЯГР (ядерная гамма-резонансная или мессбауэровская спектроскопия)

Склонность к стеклообразованию

- **Низкая $T_{пл}$ - высокая вязкость**

Расплав	$T, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{П}$
SiO_2	1715	$10^{7.7}$
B_2O_3	450	10^5
LiCl	613	$2 \cdot 10^{-2}$
H_2O	0	$2 \cdot 10^{-2}$

$\eta = \eta_0 \exp(A/(T - T_0))$ – уравнение Фулчера, $A = \text{const}$

- **Классификация оксидов**

Стеклообразующие оксиды – SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3

Условно стеклообразующие оксиды – TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 ,
 WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , V_2O_5

Полуэмпирические правила

- **Захарянсен** (гибкий каркас из связанных по вершинам полиэдров)
 1. к.ч. кислорода ≤ 2 (трехмерная сетка без дальнего порядка)
 2. к.ч. «других» атомов невелики (полиэдры, не требующие «плотной упаковки»)
 3. координационные полиэдры сочленяются вершинами («рыхлая» и подвижная трехмерная сетка)
 4. трехмерная сетка полиэдров (структурные единицы ближнего порядка)
- **Сан, Роусон** (прочность связи кислорода)

$E_{св}/T_{пл}$ – велико ($E_{св} \geq 330 \text{ кДж/моль}$) \Rightarrow

 1. наличие полимеров в расплаве \rightarrow высокая вязкость, трудность перестройки в кристалл
 2. поиск новых составов стекол вблизи низкоплавких эвтектик

Классификация аморфных веществ

По типу связи:

ковалентные (оксиды, элементы, органические полимеры)

ионные (галогениды, нитраты)

с водородной связью (водные растворы солей)

молекулярная связь (органические жидкости)

металлическая связь (сплавы)

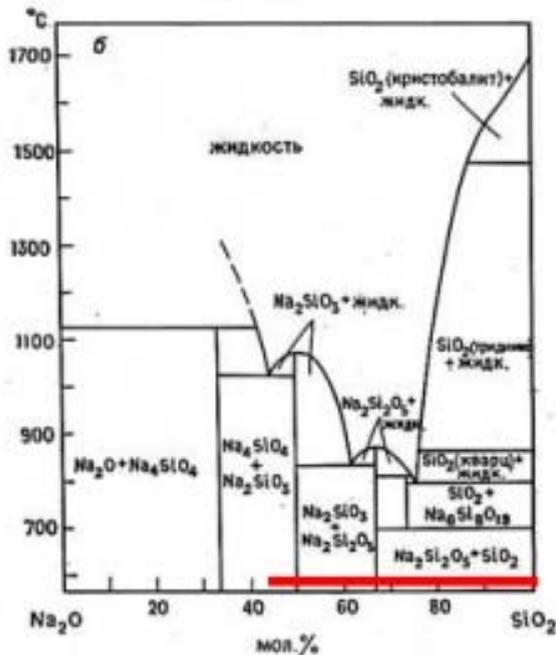
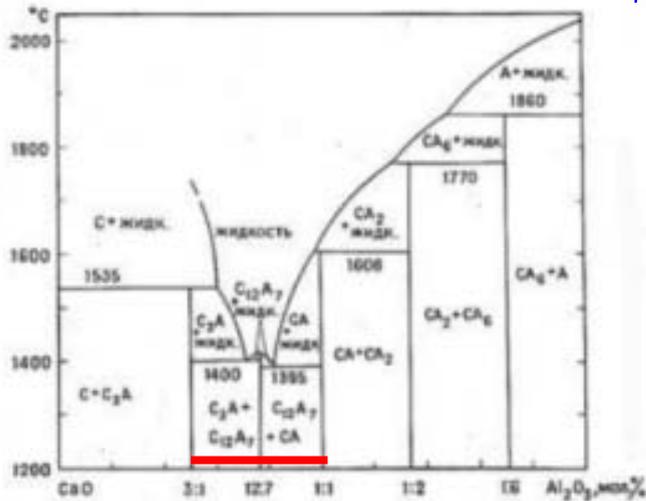
По химическому составу:

1. Элементы (S, Se, Te,...)
2. Оксидные (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ,...)
3. Халькогенидные (As-S, As-Se, P-Se)
4. Галогенидные (BeF_2 , ZnCl_2)
5. Нитраные (KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)
6. Смешанные (оксофторидные, галогенхалькогенидные)
7. Водные растворы (HCl, LiCl, KOH, H_2O_2)
8. Металлические (Au-Si, Fe-B, Co-P)

Общие методы получения



Модификаторы



— стеклование

Модификаторы: оксиды щелочных, щелочноземельных металлов и других металлов с валентностью I – III:

- уменьшение вязкости расплава,
- уменьшение температуры размягчения / стеклования,
- модификация коэффициента преломления (PbO),
- изменение механических, электрических, химических свойств и пр.
- светочувствительность (AgCl),
- изменение цвета (Fe₂O₃ – бутылочное стекло, Co – синий цвет, Cr₂O₃-зеленый, Mn-фиолетовый).

Борная аномалия:

Увеличение вязкости расплава (и других свойств стекол) при введении некоторых модификаторов (макс. при ~ 16 мол.% Na₂O):
BO₃ -> BO₄

Фторидные стекла

Системы:

BeF_2 $T_{\text{пл}} = 540^\circ\text{C}$

система $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ (аналог $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$)

стекла $\text{BeF}_2-\text{AlF}_3$, MgF_2 , CaF_2 , BaF_2

Свойства:

- устойчивы к γ -излучению, HF , F_2 ,
- широкая область пропускания 0.185-5.5 мкм,
- n_D – низкий (BeF_2 – 1.275; H_2O – 1.33),
- анионная проводимость

Ликвация

Причина расщепления расплава – конкуренция катионов к образованию связей $M - O \sim z/r$

Прочные электронные связи

$$\text{ПЭС} = z / \text{к.ч.}$$

(ПЭС) – $K^+(1/8)$;

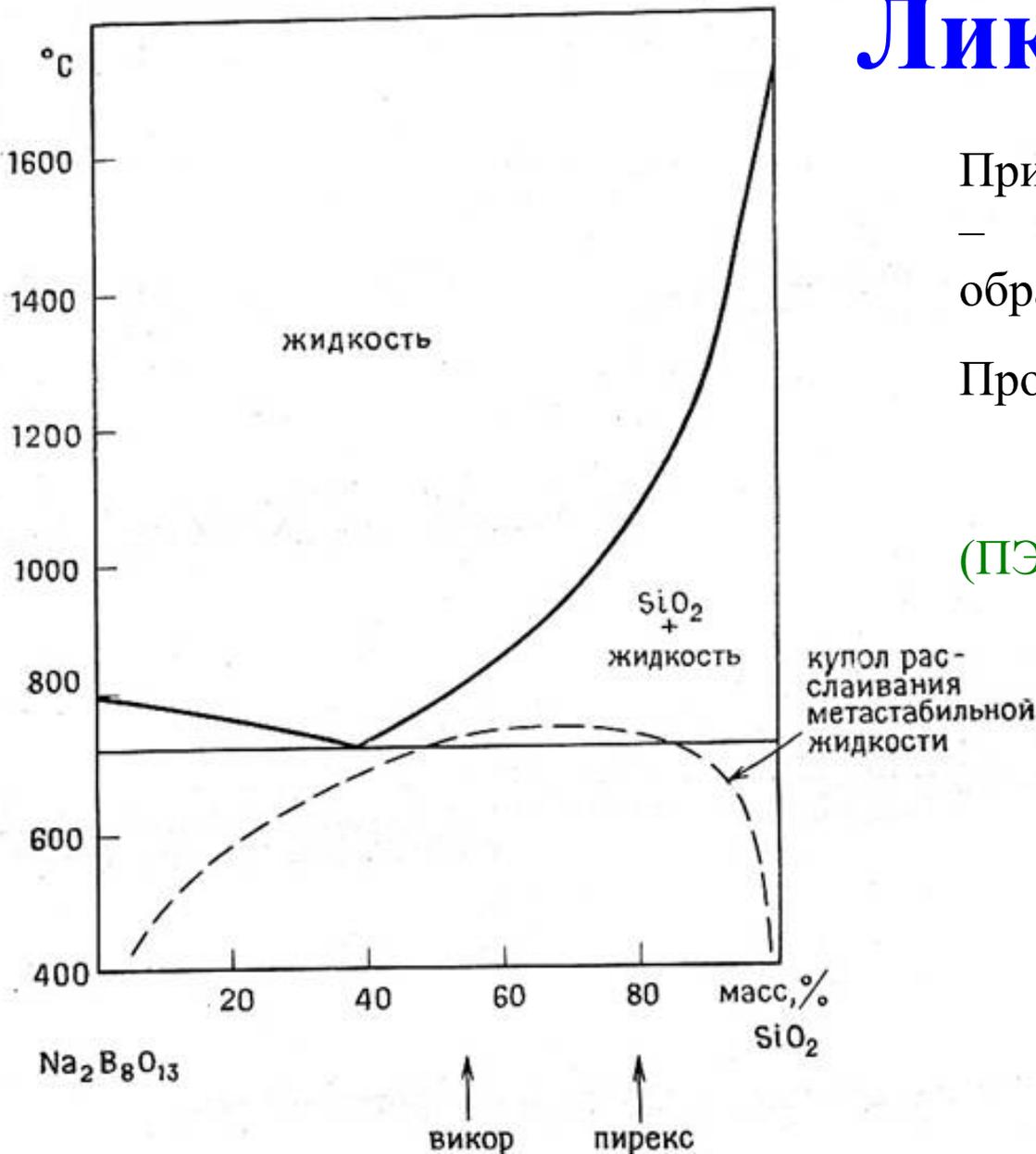
$Na^+, Li^+ (1/6)$;

$Sr^{2+}, Ba^{2+} (1/4)$;

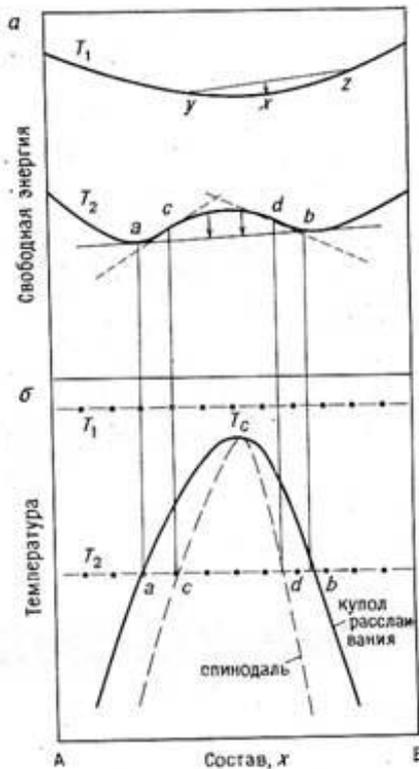
$Fe^{2+}, Zn^{2+} (\geq 1/3)$

Be^{2+}, Al^{3+}

замещают Si



Спинодальный распад



Образование и рост зародышей

Спинодальный распад

Состав второй фазы при постоянной температуре не меняется со временем

Состав обеих фаз меняется со временем, пока не будет достигнуто равновесие

Между двумя фазами всегда существуют резкие границы

Границы между двумя фазами сначала размыты, но со временем становятся достаточно резкими

Частицы второй фазы, как правило, разных размеров

Вторая фаза характеризуется регулярным распределением частиц по размеру, которые определенным способом расположены в образце

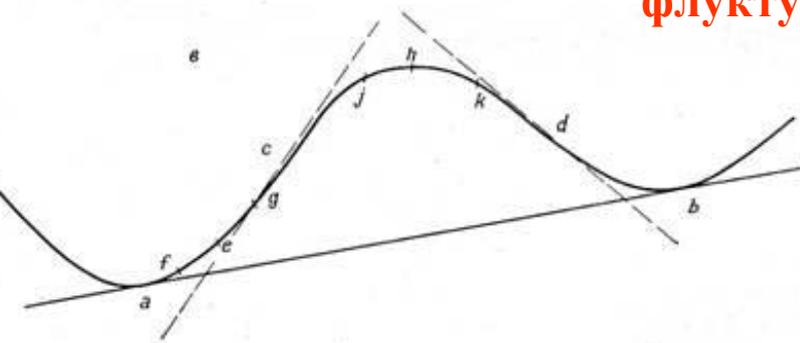
Частицы второй фазы, как правило, представляют собой сферические капли, не связанные друг с другом

Вторая фаза, как правило, представляет собой соединенные друг с другом несферические области

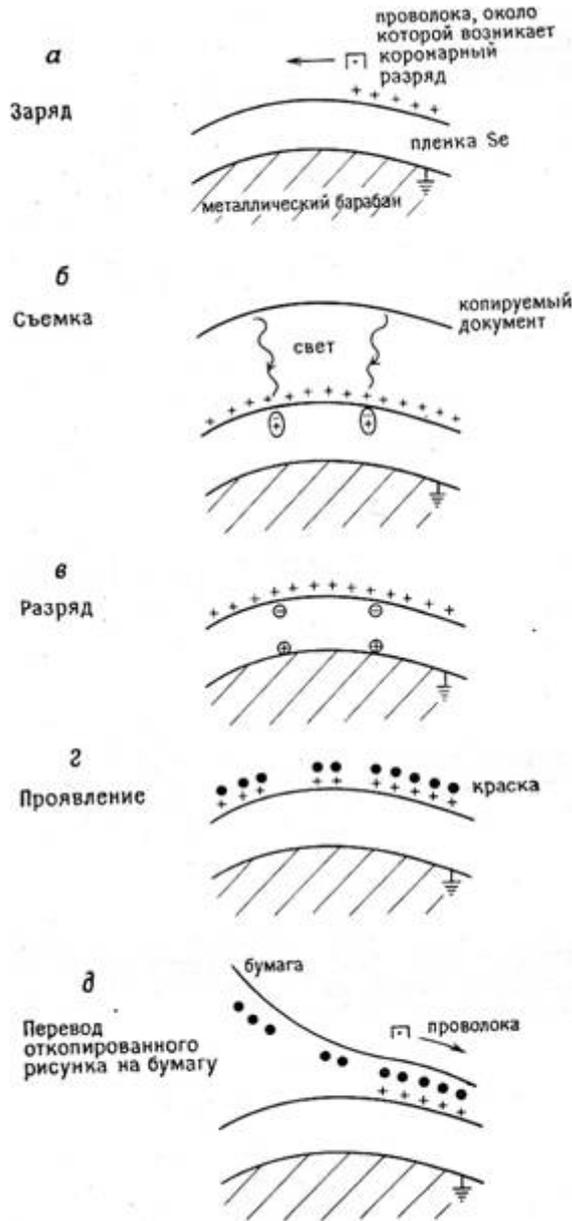
Критерий – перегиб (обращение в 0 второй частной производной по составу) кривой энергии Гиббса, что приводит к «автоусилению» возникающих флуктуаций состава и расслаиванию системы.

(конкуренция гетероатомного и гомоатомного взаимодействия, Кан и Хиллард)

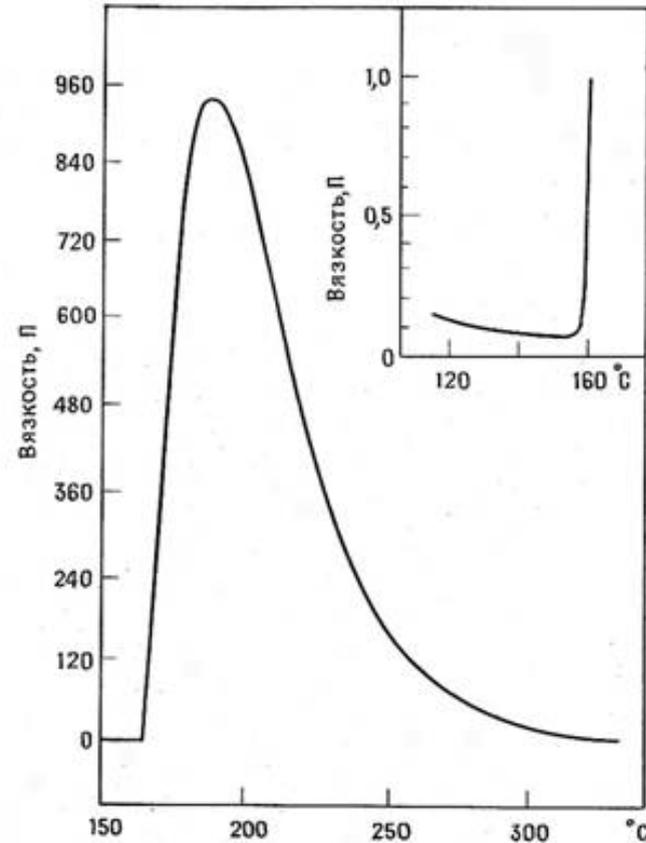
yz – гашение флуктуаций, однородный p-p
 ac, bd – распад на две фазы через з/о,
 cd – расслаивание, спинодальный распад.



Халькогенидные стекла



Se S



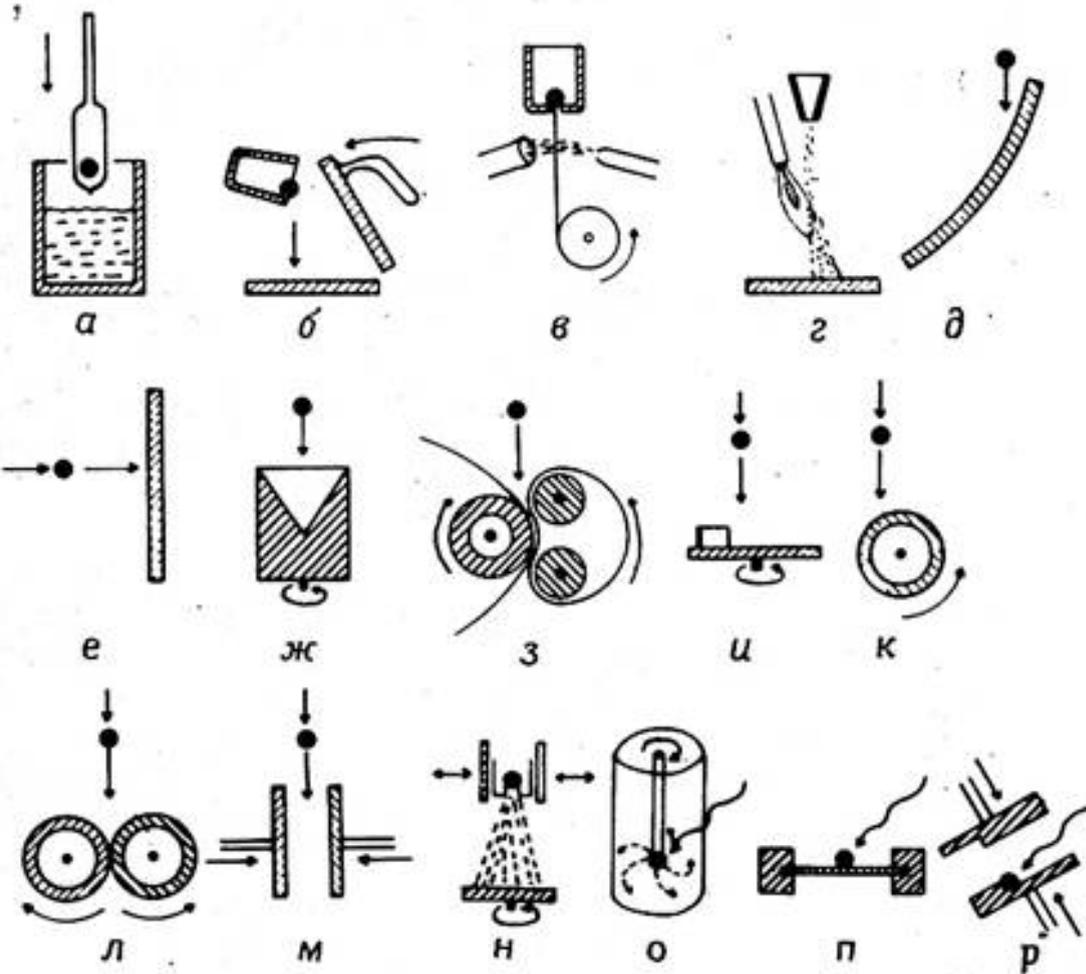
- Аморфные полупроводники (широкая область составов, любая геометрическая форма, менее чувствительны к наличию примесей).
- Технология ксерокс (фотопроводник Se).

Металлические стекла

Обычный состав (закалка $>1000\text{K}/\text{с}$): переходный металл (Т), элемент А (Ве, В, С, Si, Ge, Р, Sn,...), $T_2A \div T_3A$, вблизи эвтектики $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ (643K), $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ (1400K).

Структура: плотная упаковка Т, беспорядочная упаковка А в пустотах.

Свойства (отсутствие границ зерен): высокая прочность (и пластичность), высокая коррозионная устойчивость, узкие петли (магнитного) гистерезиса.



Скорости охлаждения

Скорость охлаждения, К/с	Метод термообработки
10^{-5}	Отжиг зеркал телескопов
$\sim 2 \cdot 10^{-4}$	Отжиг оптических стекол
$10^{-3} - 10^{-2}$	Отжиг обычных стекол
1 - 2	Закалка на воздух
10 - 200	Закалка в воду
$\sim 10^3$	Разбрызгивание расплава
$10^5 - 10^6$	Спиннингование расплава
$10^6 - 10^7$	Метод поршня и наковальни
$10^6 - 10^{10}$	Распыления ударной волной



Требуется: отсутствие взаимодействия, быстрая теплопередача/теплоперенос, большая теплоемкость. Жидкий азот – изолирующая газовая «подушка», сплав Вуда, In/Ga эвтектика, Hg - быстрая закалка.

Стеклокерамика

Синтез – кристаллизация стекла

Создание зародышей $10^{12} - 10^{15}/\text{см}^3$ (гетерогенное: коллоидный раствор Cu, Ag, Au, Pt; добавки TiO_2 , P_2O_5 , $\text{ZrO}_2 \rightarrow$ ликвация \rightarrow малое поверхностное натяжение, возможность эпитаксии, гомогенное: отжиг ниже T_g).

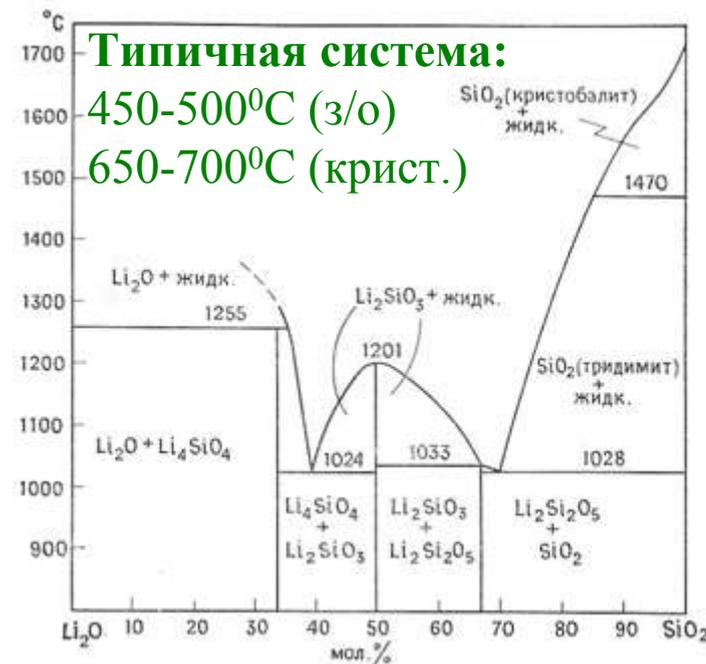
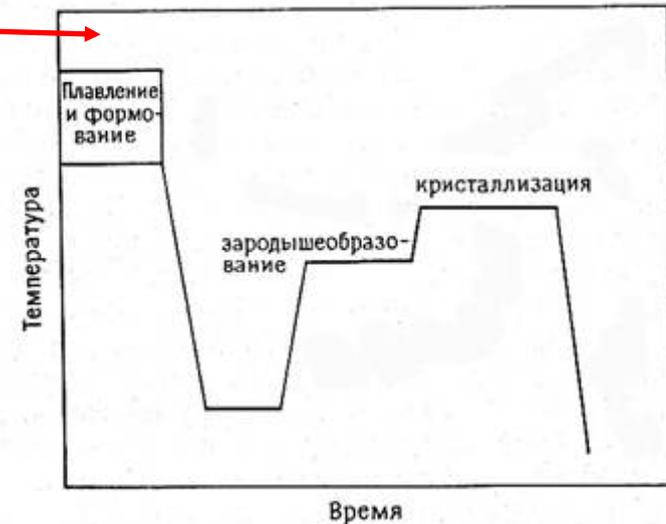
Строение – поликристаллическое, $d = 0.1 - 1\text{мкм}$, полностью или частично закристаллизовано

Свойства:

- высокая прочность ($3 - 4 \cdot 10^3 \text{кг/см}^3$) – стопоры развития трещин,
- регулируемый КТР $0 \div 2 \cdot 10^{-5}$,
- высокая температура деформации (стекло: $T_g \sim 500^\circ\text{C}$, стеклокерамика: $1000 - 1200^\circ\text{C}$)
- изоляционные свойства,
- регулируемая прозрачность,
- 0% пористость

Применение:

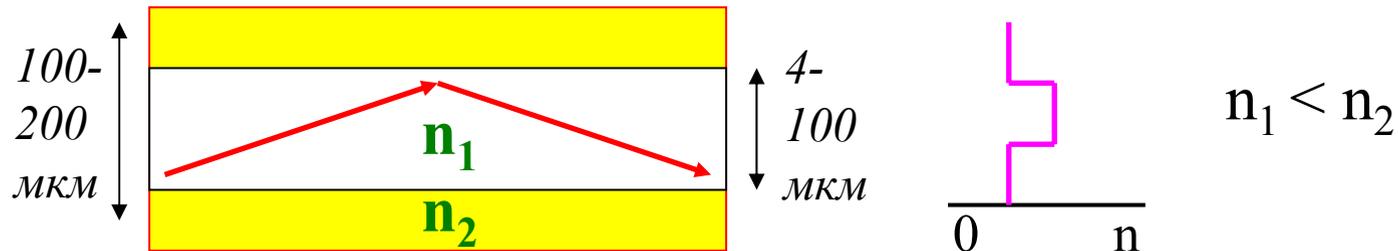
- обкладка печей,
- сочленение металла и керамики,
- теплозащитная оболочка ракет,
- печатные платы



Оптические волокна

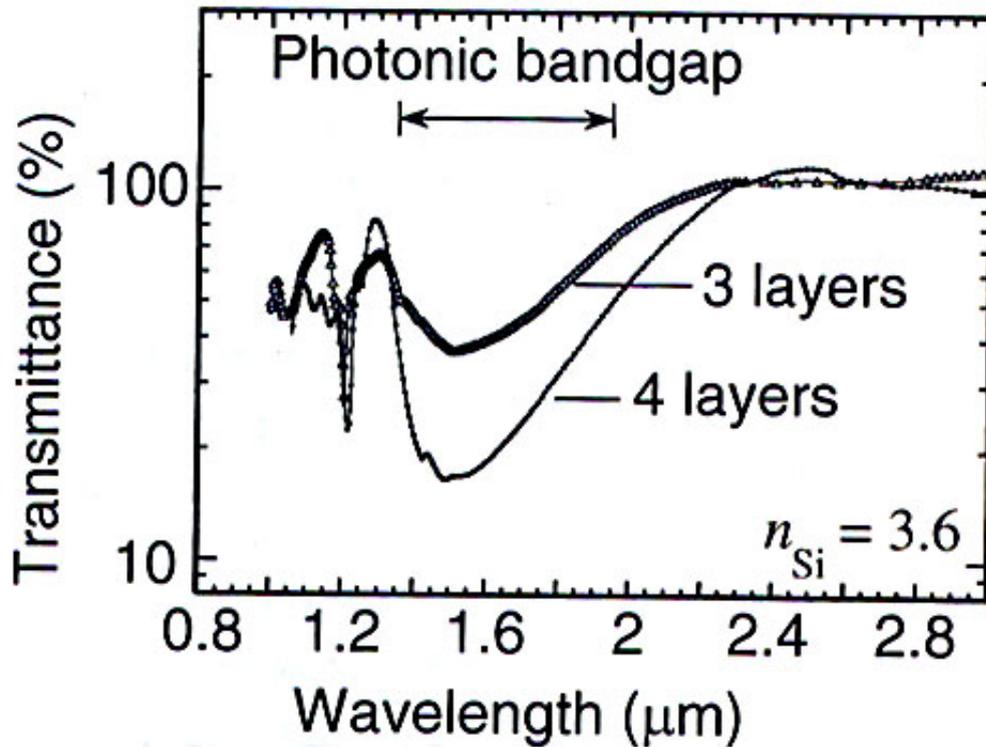
Состав: сердцевина- «проводник» фотонов и оболочка – отражатель фотонов (волокна на основе SiO_2 , потери до **0.2 дБ/км**, полоса пропускания до **100 ГГц/км**).

Применение: передача информации на большие расстояния (телефон, ТВ, Интернет), оптоэлектроника, передача световой энергии (лазерная техника, световоды).

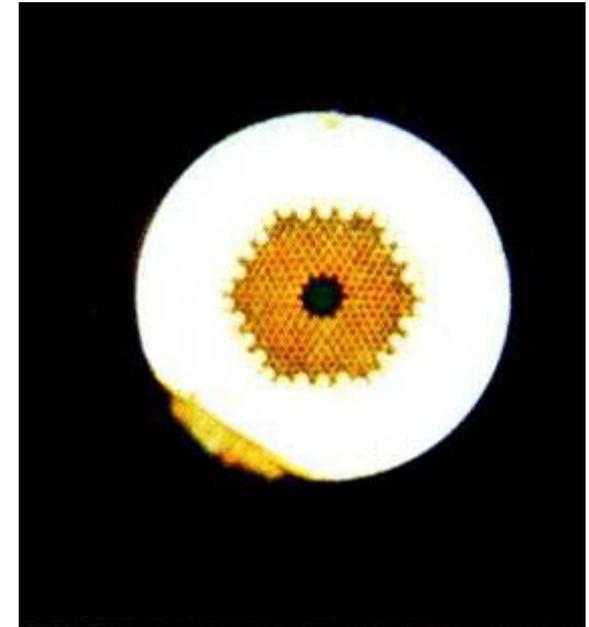


Получение: химическое осаждение из газовой фазы внутри стеклянных трубок (капилляров), $\text{SiCl}_4 + \text{CF}_4 + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \dots$ (1500-1700 $^\circ\text{C}$, 1 слой), $\text{SiCl}_4 + \text{GeCl}_4$ (1500-1700 $^\circ\text{C}$, 2 слой), схлопывание ($\sim 2000^\circ\text{C}$), протяжка, прокатка (получение волокна), формирование из оптоволокна оптических кабелей.

Фотонные кристаллы (идея)

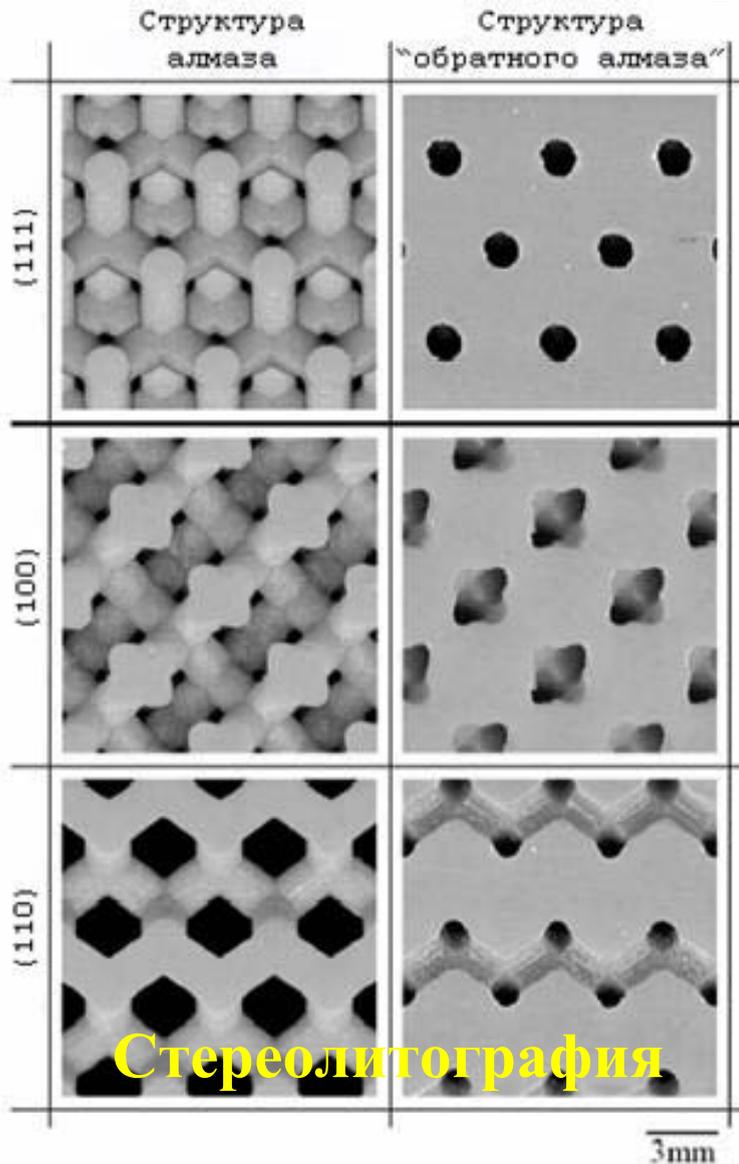


Transmission spectra of a 3D photonic crystal for three- and four-layer thicknesses (n is the refractive index).

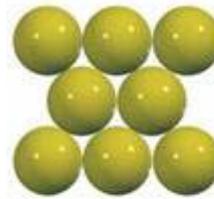


Optical micrograph of the output face of an air-core photonic-bandgap fiber illuminated at the input face using a white-light source. The core is surrounded by the photonic-crystal cladding, which is embedded within a pure silica jacket. The air core has an area of seven unit cells. The strongly colored light in the core is confined by the bandgap of the surrounding photonic crystal. The outer diameter of the fiber is 110 μm.

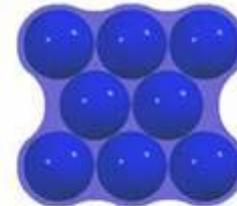
Фотонные кристаллы (получение)



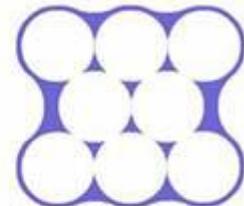
Стереолитография



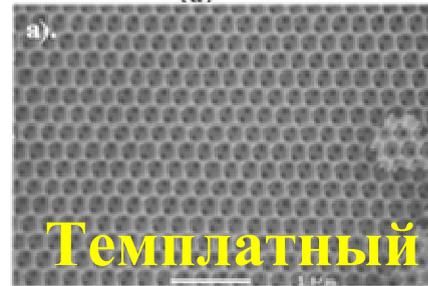
(a)



(б)

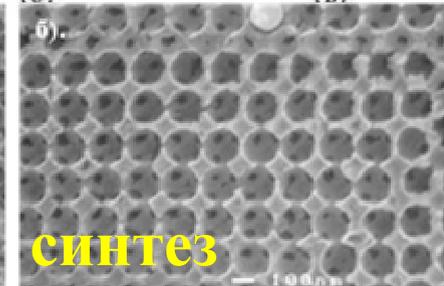


(в)



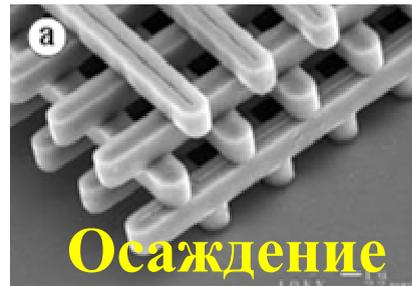
а)

Темплатный



б)

синтез



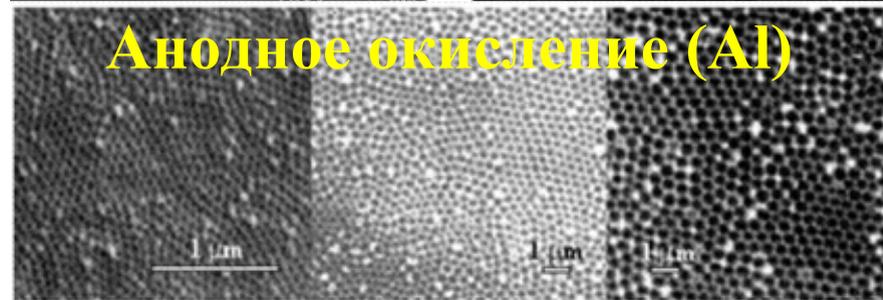
а)

Осаждение



б)

– травление

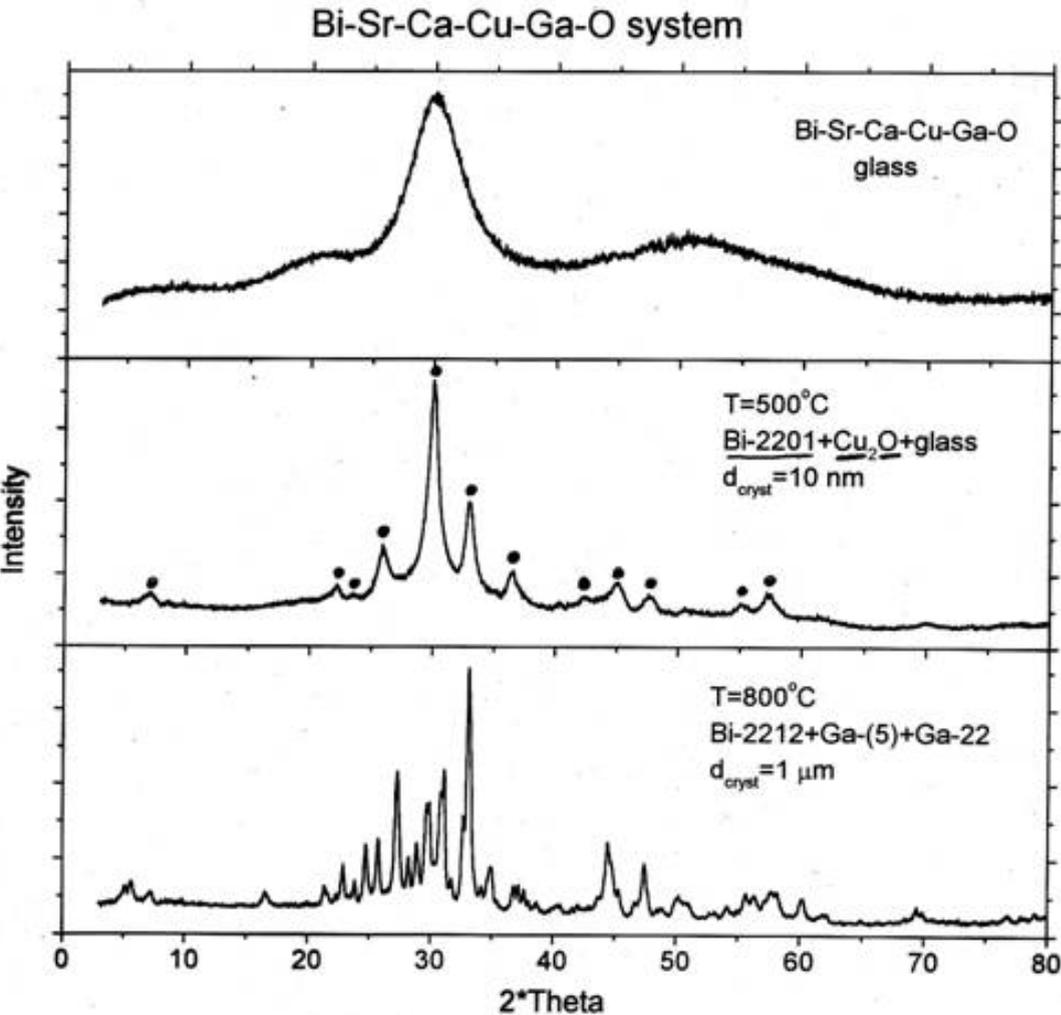


(a)

(б)

(в)

Стеклообразные прекурсоры



-Формирование высокодисперсных (рентгено-аморфных) частиц реагентов, находящихся в тесном контакте: увеличение **скорости** и **полноты** превращения,

-Включение **нанодисперсных частиц** в основную матрицу,

-Воспроизведение формы изделия (**литье** в форму),

-Расслаивание стекла и рост нитевидных кристаллов (**вискеров**)

Контрольные вопросы

1. Предложите способ(ы) получения прозрачного стекла и мелкопористого стекла на основе SiO_2 . Как получают стекло марки «пирекс»?
2. Предложите способ(ы) получения стекла, окрашенного в голубой, зеленый, красный, коричневый цвета, а также фотохромного стекла.
3. Расположите в ряд по увеличению стеклообразующей способности следующие вещества: Ag, Hg, B_2O_3 , BeF_2 , MgF_2 , NaCl, SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , S, Se.
4. Расположите в ряд по увеличению тенденции к расслаиванию системы с SiO_2 следующие добавки: CaO, GeO_2 , SrO, TiO_2 , Fe_2O_3 .
5. Докажите, что существует температура стеклования, ниже которой невозможно существование переохлажденной жидкости.
6. Каковы основные различия между аморфным, «полимерным», кристаллическим и стеклообразным состоянием вещества.
7. Каким образом можно регулировать коэффициент(ы) преломления в оптическом волокне?

Литература

1. А.Вест, Химия твердого тела, ч.2, М.: Мир, 1988.
2. Б.В.Некрасов, Основы общей химии, М.:Химия, 1973.
3. Materials Today, номера 2002 г.
4. Интернет