

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

**СТРУКТУРА СКЛОКЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

**МОНОГРАФІЯ**

**Харків  
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова  
2023**

УДК 666.1:66.065.5]+681.7.035

C87

**Автори:**

**Саввова Оксана Вікторівна**, доктор технічних наук, професор – розділи 1–4;

**Воронов Геннадій Костянтинівич**, кандидат технічних наук, доцент – розділи 3 та 4;

**Фесенко Олексій Ігорович**, кандидат технічних наук, старший викладач – розділи 3 та 4;

**Смирнова Юлія Олегівна**, кандидат технічних наук, старший викладач – розділи 3 та 4;

**Пилипенко Олексій Іванович**, кандидат технічних наук, доцент – вступ, загальна редакція;

**Покроєва Яна Олександрівна**, аспірант – розділи 3 та 4;

**Тур Олег Георгійович**, аспірант – розділи 3 та 4.

**Рецензенти:**

**Цапко Наталія Сергіївна**, кандидат технічних наук, начальник відділу міжнародного співробітництва та науково-технічної інформації УкрНДІЕП;

**Федоренко Олена Юрївна**, доктор технічних наук, професор, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

*Рекомендовано до друку Вченою радою ХНУМГ ім. О. М. Бекетова,  
протокол № 16 від 16.05.2023*

**Структура** склокерамічних матеріалів : монографія / О. В. Саввова, С87 Г. К. Воронов, О. І. Фесенко та ін. ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. – 152 с.

ISBN 978-966-695-590-9

Проаналізовані основні відомості щодо температурних перетворень структури скла. Наведені особливості хімічної диференціації на первинних стадіях кристалізації скла. Проаналізовані процеси кристалізації алюмосилікатного та силікофосфатного скла.

Монографія призначена для інженерно-технічних працівників і науковців сфери створення та дослідження силікатних матеріалів, а також може бути корисною для здобувачів вищої освіти, які навчаються за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

УДК 666.1:66.065.5]+681.7.035

© О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко,  
Ю. О. Смирнова, О. І. Пилипенко,  
Я. О. Покроєва, О. Г. Тур, 2023

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023

ISBN 978-966-695-590-9

## ЗМІСТ

Вступ.....	5
Розділ 1 Аморфні та кристалічні тіла. Поняття анізотропії та симетрії кристалів.....	6
1.1 Склокристалічні матеріали в сучасному матеріалознавстві.....	6
1.1.1 Історичні відомості з розвитку хімії силікатів.....	6
1.1.2 Історія розвитку технології склокристалічних матеріалів .....	7
1.2 Основні поняття кристалохімії та склоподібного стану .....	10
1.2.1 Поняття про кристал та кристалічну речовину.....	10
1.2.2 Концепція кристалічності .....	13
1.2.3 Структура аморфних речовин. Характерні ознаки склоподібного стану.....	15
1.2.4 Структура кристалічних речовин.....	21
1.3 Фазовий, мінеральний склад і структура керамічних і скломатеріалів.....	36
1.3.1 Основні поняття: фаза, мінерал, структура .....	36
1.3.2 Особливості формування структури склокерамічних матеріалів .....	38
1.3.3 Методи контролю та визначення кристалічності ситалів	43
Розділ 2 Взаємозв'язок структури розплаву зі структурою скла та ситалів	46
2.1 Загальні закономірності взаємозв'язку атомно-молекулярної структури розплавів, скла та полікристалів .....	46
2.2 Неоднорідна флуктуаційна та фазова структура розплаву та твердого скла .....	50
2.3 Взаємозв'язок між структурою скла та ситалу .....	61
Розділ 3 Дослідження структури і фазового складу склокерамічних матеріалів .....	67
3.1 Рентгенографія скла і ситалів .....	67
3.1.1 Основні поняття структури і фазового складу ситалів ....	67
3.1.2 Використання методу рентгенографії для дослідження структури ситалів.....	68
3.1.3 Дослідження формування структури скломатеріалів .....	74
3.1.4 Дослідження модифікації поверхні скломатеріалів .....	86
3.2 Електронно-мікроскопічні дослідження структури скла і ситалів .....	94
3.2.1 Метод просвічувальної електронної мікроскопії .....	94

3.2.2	Метод растрової електронної мікроскопії.....	108
3.3	Інфрачервона спектроскопія скла і ситалів.....	114
3.3.1	Структурування в цинквмісних силікофосфатних скломатеріалах.....	115
3.3.2	Структурування в кальційсилікофосфатних скломатеріалах.....	118
3.3.3	Структурування в магнійалюмосилікатних скломатеріалах.....	122
Розділ 4	Дослідження процесу ситалізації скла.....	128
4.1	Кристалізаційна здатність скла.....	128
4.1.1	Контроль кристалізаційної здатності скла.....	129
4.1.2	Визначення режиму термообробки одержання ситалів.....	130
4.2	Диференціально-термічний аналіз.....	137
4.2.1	Встановлення режиму термообробки склокристалічних матеріалів та вибір каталізатора кристалізації.....	137
4.2.2	Дослідження кристалізаційної здатності скла методом диференціально-термічного аналізу.....	138
4.2.3	Визначення швидкості зародження кристалів у склі методом диференціально-термічного аналізу.....	141
4.3	Метод віскозиметрії.....	147
Список	використаної літератури.....	151

## ВСТУП

Сучасний рівень розвитку людського суспільства характеризується необхідністю вирішення низки важливих завдань, які пов'язують зростання економічного добробуту людства з розробкою нових технологій одержання функціональних матеріалів, здатних забезпечити його потреби.

У нерозривному зв'язку з розвитком світової економіки знаходяться завдання, які виникають перед науковцями нашої країни. Згідно з положеннями Програми сталого розвитку України, яка полягає у створенні високотехнологічних матеріалів для пріоритетних галузей промисловості (машинобудування, будівництва, медицини, фармацевтики, аерокосмічної техніки, озброєння та оборонного комплексу), значна частка досліджень припадає на створення нових класів наноструктурованих силікатних керамічних та скломатеріалів.

Сьогодні дослідження вчених-силікатників спрямовані на розробку матеріалів з тонкою кристалохімічною структурою силікатів. Важливим є вивчення процесів формування наноструктурованих керамічних та скломатеріалів, з'ясування ролі наноструктур у біологічних системах, термостійких та високонавантажених матеріалах та матеріалах, стійких до дії, електромагнітного випромінювання.

Проте з інтенсивним розвитком промисловості не менш важливою проблемою стало збереження екологічного балансу довкілля. Нагальним питанням екологічного напрямку є утилізація техногенних відходів виробництва, яка дозволить створити ресурсо- і енергоощадні технології та дасть змогу використовувати відходи для отримання певної продукції.

Зацікавленість до одержання нових склокристалічних матеріалів пояснюється необхідністю створення нових матеріалів, здатних забезпечувати потреби людства. Створюється ситуація, коли нові матеріали стають основним рушієм розвитку суспільства, оскільки саме їхнє розроблення дозволяє втілювати в життя мрії людства. Нові матеріали забезпечують підвищення функціональності існуючого технологічного оснащення виробництва і водночас створюють умови для розробки нових методів синтезу матеріалів. Майбутнє матеріалознавства – «розумні» та «інтелектуальні» склокристалічні матеріали, які характеризуються рядом унікальних властивостей, які визначаються їхнім складом та структурою. Детальне вивчення структури склокерамічних матеріалів та пошук інноваційних сфер їхнього застосування створює нові можливості для цих матеріалів у сучасному матеріалознавстві.

# РОЗДІЛ 1 АМОΡФНІ І КРИСТАЛІЧНІ ТІЛА. ПОНЯТТЯ АНІЗОТРОПІЇ ТА СИМЕТРІЇ КРИСТАЛІВ

## 1.1 Склокристалічні матеріали у сучасному матеріалознавстві

### 1.1.1 Історичні відомості з розвитку хімії силікатів

Достатньо давно люди помітили, що всі природні тіла, з якими вони мали справу, можна розділити на два діаметрально протилежні класи, властивості яких особливо яскраво проявлялися під час їхнього руйнування. У тіл першого класу на зламі можна було помітити виражену кристалічну структуру; руйнування тіл іншого класу показувало, що їхній злам характеризується раковистою склоподібною структурою з відсутністю виражених кристалів. Розвиток науки дозволив встановити, що тіла другого типу – невпорядковані аморфні утворення, у яких відсутня закономірність у взаємному розташуванні часток, у той час як перші – кристалічні тіла, які характеризуються впорядкованим розташуванням елементарних кристалічних структур.

Аморфні тіла були першими матеріалами, з якими познайомилась розумна людина. Про це свідчать археологічні артефакти, знайдені під час розкопок: сокири, зубила, леза ножів, наконечники стріл. Усі ці матеріали є природними силікатами та першими, з якими довелося «спілкуватися» людині. Хімія силікатів як окремий розділ фундаментальної науки виникла порівняно недавно – приблизно у той час, коли відбулося формування загальної класифікації і номенклатури неорганічних речовин.

Взагалі, розвиток людства нерозривно пов'язаний з розвитком технології силікатного виробництва [1, 2]. Ретельне вивчення будови, складу та інших характеристик силікатів – це важливий крок на шляху до створення сучасних підходів до розробки силікатних матеріалів.

Кожне організоване людське суспільство, незалежно від території, де воно з'являлося, використовувало силікатні матеріали. Наприклад, у стародавньому Єгипті здогадалися використовувати випалене вапно як розчин для мурування. Римляни пішли ще далі і стали комбінувати вапно з вулканічним попелом (пуцоланом) для виготовлення цементу. Потім це мистецтво було втрачено, але гідравлічні властивості слабовипалених вапняків були знову відкриті в Англії в 1750 році і в наступні сто років технологія виробництва цементу збереглися без змін.

Одним із засновників науки про силікати є Михайло Васильович Ломоносов. Елементи фізичної хімії силікатів (далі – ФХС) присутні в його

праці «Курс істинної фізичної хімії», виданої у 1752 році. У своїх дослідженнях про забарвлене скло він вперше особливу увагу звернув на залежність між складом і властивостями скла. У 1738 році І. Г. Гмелін опублікував статті, присвячені фізико-хімії і технології виготовлення порцеляни. Д. І. Менделєєв у своїй праці «Скляне виробництво» вперше виклав наукову теорію склоподібного стану.

Важливим етапом розвитку хімії силікатів було дослідження розчинів та фазових рівноваг, які відповідають за формування структури скла під час затвердіння розплавів із розчинів солей та оксидів при зниженні температури [3]. Вчення про розчини і фазові рівноваги між розчинами виникло давно. Особливе місце в ньому займають роботи Джозаї Вілларда Гіббса, який створив теорію фазової рівноваги. Ним встановлена можливість і необхідність вивчення і кількісного опису закономірностей, що визначають умови фазової рівноваги. У напрямку вивчення фазових рівноваг у силікатних системах при високих температурах провідну роль відіграли роботи Франца Юлійовича Левінсон-Лессинга – творця школи з ФХС і Миколи Семеновича Курнакова – засновника методу фазового аналізу, зокрема термічного аналізу силікатів. У вивченні ФХС і розплавів великих успіхів досягли вчені П. П. Лазарєв, М. П. Воларович, А. А. Аппен. Значний внесок у науку про скло зробив І. Г. Гребенщиков своїми роботами з ультрапористим склом, що утворюється під час дії розбавлених кислот на деяке боросилікатне скло.

У вивченні багатоконпонентних оксидних систем, що мають значення для отримання вогнетривів, велика робота проводилась А. С. Бережним. Численні фізико-хімічні дослідження у сфері синтезу стекол і склокристалічних матеріалів на основі промислових відходів провів також Н. М. Павлушкін.

### 1.1.2 Історія розвитку технології склокристалічних матеріалів

З моменту публікації першого повідомлення про новий клас склокристалічних матеріалів, отриманих шляхом направленої кристалізації і названих у нашій країні ситалами, а за кордоном – пірокерамами і склокерамікою, пройшло більше п'ятдесяти років. Багаточисленні дослідження, проведені за весь цей час у різних країнах, дозволили досягнути суттєвих теоретичних і практичних успіхів у цій галузі і сформуванню нових напрямків матеріалознавства.

Початок досліджень склокристалічних матеріалів відноситься до 50-х років ХХ ст. У 1957 році було опубліковане перше повідомлення фірми «Corning Glass Works» (США) про отримання склокристалічних матеріалів на

основі силікатних стекол. Два наступних десятиріччя відзначились створенням їхнього промислового виробництва в багатьох технічно розвинутих країнах. Провідна роль у цьому належала СРСР, де вперше у світі було організовано безперервне поточне виробництво склокристалічного матеріалу будівельного призначення – шлакоситалу. Наразі випускається близько 100 марок склокристалічних матеріалів, що отримали різні назви – пірокерам, фотокерам, кервіт, геркувіт (США), церодур, керам, шотт-гласкерамік (Німеччина), неокерам, неопаріс, міраклон (Японія), крістон, нукріст (Чехія), ситал, шлакоситал, сігран (Росія). Ці матеріали поєднуються назвою «склокераміка», що підкреслює їхній генетичний зв'язок із склом і схожість за характеристиками з керамікою.

Тривалий час найбільш перспективною сферою використання склокристалічних матеріалів вважався напрямок, орієнтований на використання їхньої підвищеної механічної міцності (конструкційні ситали), термостійкості і регульованої температури розм'якшення (жаростійкі, легкоплавкі ситали), спеціальних спектральних характеристик (прозорі ситали) [4]. Разом із тим за останній час значних успіхів досягнуто в напрямку розробки функціональних склокристалічних матеріалів (ситалів і матеріалів на їхній основі), що часто характеризуються поряд із вказаними специфічними унікальними властивостями, які суттєво розширюють можливості їхнього застосування (медицина, електроніка, будівельна індустрія).

Склокристалічні матеріали становлять штучні неорганічні багатофазні матеріали з полікристалічною структурою, отримані шляхом направленої (каталізованої) кристалізації стекол певного складу. За хімічною природою і структурними особливостями вони є найбільш близькими до кераміки, тому в матеріалознавстві, особливо за кордоном, їх часто розглядають як окремий тип керамічних матеріалів.

Обсяг виробництва нових керамічних матеріалів технічного призначення суттєво поступається металам і пластмасам; у кінці ХХ тисячоліття в США він складав 1,3 млн т. Для порівняння – щорічний світовий обсяг виробництва традиційних видів кераміки (будівельної, вогнетривкої, господарсько-побутової) в сумі перевищує 4 000 млн т. Однак за останнє десятиліття спостерігається стійка тенденція відносного збільшення випуску нових перспективних і високотехнологічних видів керамічних матеріалів порівняно з традиційними. Зокрема, у 1985–2000 роках середні темпи росту виробництва і збуту нових керамічних матеріалів і виробів із них склали більше 16 % на рік, у той час як сталі – приблизно 2 %, технічних пластмас – 7 %, а всієї сфери



нових матеріалів – близько 5 %. У грошовому розрахунку світовий ринок нових керамічних матеріалів до 2000 року перевищив 50 млрд дол. Приблизно 70 % ринку належить найбільш розвиненим у технологічному відношенні країнам – США і Японії. Така ж тенденція спостерігається і при аналізі розвитку склокристалічних матеріалів як складової перспективних керамічних матеріалів.

Склокристалічні матеріали як за хімічним складом і структурою, так і за властивостями і сферами застосування посідають особливе місце серед широкого класу неорганічних матеріалів. Вони характеризуються високими механічними, термічними, хімічними і електричними властивостями (табл. 1.1).

Це визначається багатьма факторами, серед яких найбільш важливими є такі:

1) склад матеріалу. Склокристалічні матеріали є оксидними і відносяться до систем  $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$  ( $R_2O-Na_2O, Li_2O$ ),  $RO-Al_2O_3-SiO_2$  ( $RO-MgO, CaO, BaO, SrO$ );

2) технологічність. Склокристалічні матеріали виробляються методами скляної технології (формування розплаву), керамічної (порошкової) технології, нанотехнології (золь-гель метод). Це обумовлює можливість випуску широкого асортименту виробів різноманітних розмірів і форм;

3) дешевизна сировинних матеріалів і широке розповсюдження їх у природі. Вміст у земній корі і в рудах таких елементів, як кремній, алюміній та їхніх оксидів набагато вищий, ніж більшості інших елементів. Крім того, під час синтезу склокристалічних матеріалів будівельного призначення використовується багато видів промислових відходів – хімічних виробництв, гірновидобувної промисловості, шлаків чорної і кольорової металургії, шлаки і золи теплових електростанцій;

4) відносно низька енергоємність технологічних процесів. Витрати енергії на виробництво однієї тони склокристалічних матеріалів на порядок нижче, аніж за виробництва більшості металів і сплавів;

5) відсутність серйозних екологічних проблем під час їхнього виробництва. Технологія склокристалічних матеріалів пов'язана з незначними викидами в навколишнє середовище.

Основою розширення класу склокристалічних матеріалів і підвищення їхньої ролі в сучасному матеріалознавстві в різних країнах світу є наукові дослідження і розробки в межах національних програм [5]. Провідними центрами в цій сфері є наукові підрозділи фірм «Corning Glass Works», «Owens-Minois Inc.» (США), «Schott glaswerke mainz» (Німеччина), «Nippon

Electric Glass Co. Ltd» (Японія), Краківський, Флоридський, Берлінський, Неапольський, Шанхайський університети.

Найвідоміші вітчизняні наукові центри, які сьогодні працюють у галузі створення склокристалічних матеріалів і покриттів, – це Український державний хіміко-технологічний університет (В. І. Голєус, О. В. Зайчук, Я. І. Кольцова, О. В. Карасик, Т. І. Нагорна, Н. Ю. Ільченко), Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського (М. М. Племянніков), Національний університет «Львівська політехніка» (Я. І. Вахула, Т. Б. Жеплинський, Р. І. Семенген), Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (Л. Л. Брагіна, Г. В. Лісачук, О. Ю. Федоренко, Л. П. Щукіна), Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова (О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко), Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України (В. В. Ріпенко, В. М. Хоменко, О. А. Вишневський, О. О. Косоруков).

## **1.2 Основні поняття кристалохімії та склоподібного стану**

### **1.2.1 Поняття про кристал та кристалічну речовину**

**Кристалами** називають тверді тіла, що мають форму природних багатогранників і характеризуються закономірним розташуванням у просторі елементарних часток – атомів, іонів, молекул. Окремі цілісні кристали називають монокристаллами. Агрегати хаотично орієнтованих дрібних кристалів різного розміру і неправильної форми називають полікристаллами.

Основною властивістю кристалічного стану є наявність правильного, впорядкованого та симетричного розташування матеріальних часток у просторі. Кожна кристалічна речовина фіксованого хімічного складу має визначену кристалічну структуру. Порядок розташування часток, їхня природа та сили зв'язку у кристалі визначають фізичні властивості кристалічної речовини.

**Кристалічна структура** – конкретне розташування матеріальних часток у просторі, їхня симетрія і закони цього розташування [1].

Закономірна та досконала геометрія кристалів є наслідком певних закономірностей їхньої внутрішньої будови. Природні плоскі грані та рівні ребра кристалів відображають їхню внутрішню структуру та є зовнішнім виявом впорядкованого розташування іонів, атомів, молекул або їхніх груп, які формують кристал. Ці впорядковані структурні частки є елементарними

комірками кристалу, які розташовані у певному порядку в просторі і визначають просторову кристалічну ґратку.

**Кристал** – це єдине тіло, у якому кожний структурний елемент (комірка) взаємодії з іншими і «живе» з ними загальними інтересами.

За однорідністю фізичних та хімічних властивостей кристали поділяють на **ізотропні** та **анізотропні**.

В ізотропних тіл фізичні властивості, наприклад, пружність, електропровідність, однакові у всіх просторових напрямках. Ізотропність чітко спостерігається в процесі росту ізотропного тіла – воно росте по всім напрямкам з однаковою швидкістю, у результаті чого формується його об'єкт із шаровою симетрією. У природі такі тіла зустрічаються дуже рідко.

В анізотропних тіл фізичні властивості в різних напрямках різні, але однакові у паралельних напрямках. Анізотропія кристалів особливо добре проявляється в умовах вільного росту. Внаслідок залежності величини швидкості росту від напрямку в цьому випадку утворюється тіло, обмежене плоскими гранями (кристал). Зовнішня форма кристала відображає анізотропію і симетрію швидкостей його росту у різних напрямках. Водночас, анізотропія швидкостей росту визначається структурою кристала. Тому природна багатогранна форма кристала наглядно характеризує закономірності його структури і дозволяє судити про симетрію його властивостей.

Анізотропія та симетрія фізичних властивостей – характерна особливість кристалів, обумовлена закономірністю та симетрією їхньої внутрішньої будови. Наприклад, якщо помістити уламок або пластинку з кристала в розчин або розплав тієї саме речовини і дати їй можливість вільно рости, то знову виростає кристал у формі правильного симетричного багатогранника. Це відбувається тому, що швидкість росту кристала в різних напрямках різна. У кристалічному багатограннику та в пластинці, яка вирізана з нього, однакове періодичне розташування часток [6].

Кристали розділяються на **монокристалічні** та **полікристалічні**. Окремі цілісні кристали (природні або синтетичні) з неперервною кристалічною решіткою є **монокристалами**. Монокристали характеризуються анізотропією властивостей. Зовнішня форма монокристала зумовлена його кристалічною структурою та умовами кристалізації. Часто монокристали мають добре виражену природну огранку.

**Полікристали** – агрегати багатьох дрібних кристалів або монокристалічних зерен. У них не можна розрізнити характерних обрисів кристала. Середній розмір кристалів коливається в межах від  $(1-2) \times 10^{-6}$  мкм

до декількох мм. Властивості кожного дрібного кристалика різні по різних напрямкам; до того ж вони орієнтовані хаотично один відносно одного. У результаті в об'ємі цілого кристала, який значно перевищує об'єм окремих кристаликів, властивості однакові по всім напрямкам, тобто анізотропія не проявляється. Сукупність окремих хаотично орієнтованих дрібних кристалічних зерен іноді називають **кристалітами**. Більшість природних або технічно твердих матеріалів є полікристалічними. Це, наприклад, деякі гірські породи, технічні метали, сплави.

Кожній кристалічній речовині відповідають певний порядок, характерний «візерунок» та симетрія в розташуванні часток, певна відстань між частками, причому всі ці закономірності можна визначити якісно та кількісно. Атоми, з яких складаються гази, рідини та тверді речовини, мають різний ступінь впорядкування. Розташування часток (атомів, іонів, молекул) стає закономірним, впорядкованим, коли речовина переходить з аморфної фази (газ, рідина, склоподібний стан) в кристалічну, яка відповідає мінімуму вільної енергії за цих умов. Закономірність розташування часток, їхня природа, їхній енергетичний спектр та сили зв'язку між ними визначають фізичні властивості кристала [7].

Закономірність та симетрія структури кристала – наслідок динамічної рівноваги багатьох сил або процесів. Внаслідок закономірності і симетрії структури кристали однорідні та анізотропні. Кристал називається **однорідним**, якщо для довільної точки, яка взята всередині нього, знайдеться така, що властивості кристала в обох цих точках аналогічні, причому друга точка знаходиться відносно першої на деякій кінцевій відстані. Такі «однакові», або еквівалентні, точки періодично повторюються в просторі, утворюючи нескінченні ряди, сітки та решітки.

Дискретність внутрішньої будови означає, що властивості кристала не можуть бути однаковими там, де частка є, і там, де частки немає, або в місцях в яких розташовані частки різних сортів. Для опису багатьох властивостей кристала достатньо обмежитися розглядом об'ємів значно більших, ніж власний об'єм частки, і значно менших, ніж об'єм кристала загалом. Саме в такому розумінні розглядають кристал як середовище суцільне та однорідне. Внаслідок того, що в структурі кристала в різних напрямках різні віддалі та сили зв'язку між частками, більшість властивостей кристала анізотропні, тобто різні в різних напрямках, але однакові в напрямках, симетричних один одному.

Отже, всі кристали володіють рядом основних специфічних властивостей, які відрізняють їх від некристалічних аморфних тіл.

З макроскопічного погляду кристалічна речовина має такі основні властивості, як однорідність, анізотропність, здатність до самоогранювання, симетричність.

**Однорідність (ізотропність)** – властивість фізичного тіла бути однаковим у всьому об'ємі. Проявляється в тому, що два однакових елементарних об'єми кристалічної речовини, однаково орієнтовані в просторі, але обрані в різних точках тіла, абсолютно однакові.

**Анізотропність** (відмінність властивостей у різних напрямках) – особливість тіла, яка полягає в тому, що його властивості різні по різних напрямках. Анізотропність – закономірне явище, обумовлене особливостями будови решітки кристалів. Наприклад, коефіцієнт теплового розширення графіту вздовж повздовжньої осі в 14 разів більший, ніж у поперечному напрямку. Кристал кальциту в поздовжньому напрямку під час нагрівання розширюється, у поперечному стискається. Іноді спостерігається анізотропія механічних властивостей. Наприклад, слюда, гіпс, графіт легко розщеплюються на тонкі пластинки внаслідок шаруватої структури [8].

**Здатність до самоогранювання** – властивість кристалів приймати багатогранну специфічну форму при стаціонарних умовах їхнього росту. Багатогранність кристалів визначається неоднаковістю швидкістю росту в різних напрямках. Характер самоогранки визначається внутрішньою кристалічною структурою речовини.

**Симетричність** – це закономірна повторюваність у розташуванні елементарних складових кристалу в просторі. Симетрія кристалів відповідає симетрії їхніх просторових решіток.

### 1.2.2 Концепція кристалічності

Більшість органічних і неорганічних речовин є твердими речовинами, які можуть бути описані структурами, що знаходяться в діапазоні від ідеального кристала до аморфної речовини. Реальні кристали мають структуру, що займає положення між ідеальним кристалом і аморфним станом. Ступінь впорядкованості будови твердого тіла називається **кристалічністю**.

Структура ідеальних кристалів досягається рідко. Структурні одиниці кристала, які називаються **елементарними комірками**, рівномірно і необмежено повторюються у просторі. Елементарна комірка має певну орієнтацію і форму, які визначаються векторами трансляції  $a$ ,  $b$  і  $c$  та кутами  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ . Елементарна комірка має певний об'єм  $V$ , у якому знаходяться атоми і молекули, необхідні для формування кристала. Кристалічна система

визначаються трьома операторами симетрії далекого порядку (трансляційним, орієнтаційним і конформаційним); різні мезофази (рідкі кристали, кристали і пластичні кристали) мають один або два оператора симетрії далекого порядку. Ідеальний аморфний стан визначається відсутністю всіх трьох операторів.

Кожен кристал відноситься до однієї з семи можливих кристалічних систем або сингоній. Сингонії визначаються відношенням між індивідуальними розмірами  $a$ ,  $b$  і  $c$ , а також між індивідуальними кутами  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$  елементарної комірки кристала. Сім сингоній утворюють 14 просторових решіток Браве і 230 просторових груп. Всі 230 можливих просторових груп, видів їхньої симетрії і симетрії їхніх дифрактограм зібрані в Міжнародних кристалографічних таблицях (International Tables for Crystallography).

Значна кількість речовин під час кристалізації утворюють декілька типів кристалічних решіток. Це явище називається **поліморфізмом**.

Кристалічні поліморфні модифікації мають той самий хімічний склад, але різну внутрішню структуру кристалів і, як наслідок, мають різні фізико-хімічні властивості. Різниця кристалічних структур поліморфних модифікацій обумовлена різним розташуванням атомів у комірці кристала упаковки або різним просторовим розташуванням молекул.

Для аморфного стану речовини характерна відсутність симетрії дальнього порядку. У більшості органічних систем зберігається певний ближній порядок, який не продовжується далі зони контакту з найближчим сусідом або наступним найближчим сусідом (на відстань менше 2,0–2,5 нм у невеликих органічних молекулах). Аморфна речовина характеризується відсутністю чітких відбитків на рентгенівських дифрактограмах порошку.

Кристалічність реальних порошоків може бути розглянута з використанням двох моделей кристалічності. В однофазній моделі всі частинки мають однакову кристалічність, а в двофазній моделі кожна частка може бути кристалічною або аморфною, і, таким чином, реальна кристалічність порошку є середнім значенням двох крайніх станів. Такий порошок отримують під час фізичного перемішування кристалічної і аморфної фаз. Насправді порошок може містити частинки з різним ступенем кристалічності, як і частки різних розмірів і форм.

Ступінь неупорядкованості в кристалічній твердій речовині може впливати на її фізико-хімічні властивості. Це обумовлює важливість проведення оцінки ступеня неупорядкованості або кристалічності твердої речовини відповідним кількісним методом.

### 1.2.3 Структура аморфних речовин. Характерні ознаки склоподібного стану

**Аморфний стан** (фр. *amorphe*, від грец. *ἄμορφος* – безформний) – твердий стан речовини, який характеризується відсутністю дальнього порядку в розташуванні часток. Це обумовлює ізотропію фізичних властивостей (механічних, електричних та інших) аморфних речовин, а також відсутність у них точної температури плавлення. Підвищення температури спричиняє розм'якшення аморфної речовини і її поступовий перехід у рідкий стан.

Характерною ознакою аморфного стану є наявність ближнього порядку розташування атомів (молекул, іонів), який наближається до кристалічного стану речовини. Останнє є наслідком природи хімічного зв'язку між найближчими сусідами, що не дозволяє їм істотно змінювати своє положення під час переходу від кристалічного стану до аморфного або навпаки.

Дальній порядок і ближній порядок – впорядкованість у взаємному розташуванні атомів або молекул у твердих тілах і рідинах [7]. Упорядкованість на відстанях, які наближаються до міжатомних, називається **ближнім порядком**, а впорядкованість, що повторюється на необмежено великих відстанях, – **дальнім порядком**. У газоподібних речовинах розташування молекул у просторі не залежить від їхнього взаємного положення. Отже, в газі відсутній далекий і ближній порядок. У рідинах і аморфних тілах існує ближній порядок, тобто деяка закономірність у розташуванні сусідніх часток. На значних відстанях порядок розмивається і поступово зникає, тобто далекий порядок у рідині й аморфних тілах відсутній.

У кристалах атоми розташовані у певному порядку, формуючи просторову решітку; цей порядок повторюється у всьому об'ємі кристалу, тобто в ньому існує дальній і ближній порядок. Основні ознаки дальнього порядку – симетрія і закономірність у розташуванні частинок, що повторюється на будь-якій відстані від цього атома. Наявність дальнього порядку і ближнього порядку обумовлена взаємодією між частинками.

Ближній порядок є також у рідинах, проте в них спостерігається інтенсивна заміна розташування між сусідніми частинками, яка залежить від в'язкості. У цьому розумінні речовину в аморфному стані можна розглядати як переохолоджену рідину з великим коефіцієнтом в'язкості [9].

Ближній порядок, який властивий рідкому стану, не є стабільним: впорядковані групи молекул безперервно руйнуються тепловим рухом, створюються знову і т. д. Тому для кожної температури можна говорити лише про деякий усереднений близький порядок і деяку усереднену рівноважну

структуру рідини з властивою їй енергією активації процесу руху молекул, що обумовлює її в'язкість. Під час зміни температури відбувається перегруповування молекул і встановлення нового рівноважного стану.

У спрощеному вигляді тепловий рух атомів або молекул у рідині можна уявити як послідовність стрибків частинок з одних тимчасових положень рівноваги в інші і теплових коливань у проміжках між стрибками. Якщо температуру рідини змінювати, то починається перерозподіл між трансляційним (стрибковим) і тепловим рухами. За подальшої зміни температури змінюються координаційні числа і структура рідини. Встановлено, що кожній температурі відповідає певна структура рідини, яка називається рівноважною. Такий термін прийнятий в зв'язку з тим, що структура рідини за певних зовнішніх умов (температура, тиск) встановлюється не відразу, а протягом певного часу.

Процес встановлення в системі рівноваги називається *релаксацією*, а час, протягом якого встановлюється рівновага, називається *часом релаксації*  $\tau$ . Отже, необхідний деякий час, тим більший, чим нижча температура і вищий тиск, щоб структура рідини практично набула свого рівноважного значення. У випадку скла і пластичних скломас за нехтування впливом тиску встановлено, що час релаксації прямо пропорційний їхній в'язкості, причому для скла він завжди більший, ніж для пластичної скломаси [10].

З урахуванням фізико-хімічних особливостей склоподібних речовин під терміном «скло» розуміють:

1) всі аморфні тіла, отримані шляхом переохолодження з розплаву, незалежно від його хімічного складу і температурної області тверднення, які в результаті поступового збільшення його в'язкості набувають механічних властивостей твердих тіл, причому процес переходу з рідкого стану в твердий повинен бути зворотнім;

2) твердий, прозорий безбарвний або забарвлений крихкий матеріал, який отримують при переохолодженні розплаву, що містить склоутворювальні компоненти (оксиди Si, B, Al, P, Ti, Zr) і оксиди металів (Li, K, Na, Ca, Mg, Pb).

За внутрішньою структурою скло аморфне. У ньому немає упорядкованої атомної будови. Не має воно і певної температури твердіння або плавлення; після охолодження розплаву переходить з рідкого стану спочатку в пластичне, а потім в тверде (процес склування). Нагрівати і охолоджувати скло без видимих змін його властивостей можна неодноразово.

Разом із вказаною термінологією існують ще інші, суть яких полягає в тому, що скло вважається продуктом розплавлення, яке під час затверднення не



кристалізується. Наприклад, Американське товариство з випробувань і матеріалів вказує: **скло** – неорганічний продукт плавлення, охолоджений до твердого стану без кристалізації.

**Характерні ознаки склоподібного стану.** Всім склоподібним речовинам притаманні такі загальні властивості:

1) **надмірний запас** внутрішньої енергії порівняно з кристалічним станом. Скло отримують переохолодженням розплаву і знаходяться воно в метастабільному стані. Проте такий стан може зберігатися невизначено довго (навіть кілька століть);

2) **ізотропність властивостей**, тобто незалежність їх від напрямку вимірювання. Ізотропність властивостей притаманна аморфним речовинам з однорідною структурою;

3) здатність до поступового і зворотного **розм'якшення і твердіння**. Стекла не мають певної температури плавлення, а характеризуються деяким температурним інтервалом розм'якшення;

4) **температурний інтервал склування**. Оцінюють  $t_g$  – температуру склування (температуру переходу з м'якого стану в твердий). В'язкість скла при цьому становить  $\approx 10^{12}$  Па·с. Оцінюють  $t_f$  – температуру переходу з м'якого стану в розплавлений. В'язкість скла  $t_f = 10^6$ – $10^7$  Па·с [11]. У температурному інтервалі  $t_g - t_f$  скло зазнає різких змін температурного коефіцієнту лінійного розширення (далі – ТКЛР), теплоємності, показника заломлення та ін. (рис. 1.1).

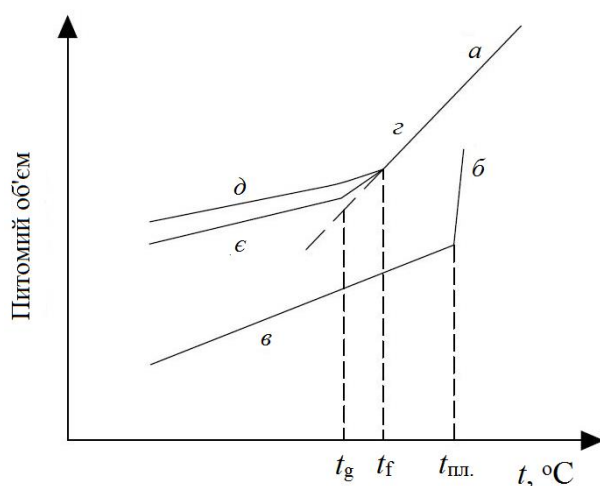


Рисунок 1.1 – Температурна зміна питомих об'ємів речовин: *а* – рідина; *б* – рідина, що кристалізується; *в* – кристал; *г* – переохолоджена рідина; *д*, *е* – скло за різної швидкості охолодження ( $t_{пл.}$  – температура плавлення)

Рентгенограми скла в подібні до рентгенограм розплавів і мають широкі дифракційні смуги (рис. 1.2). Ці смуги розташовані відповідно до найбільш інтенсивних ліній тих саме речовин у кристалічному стані.

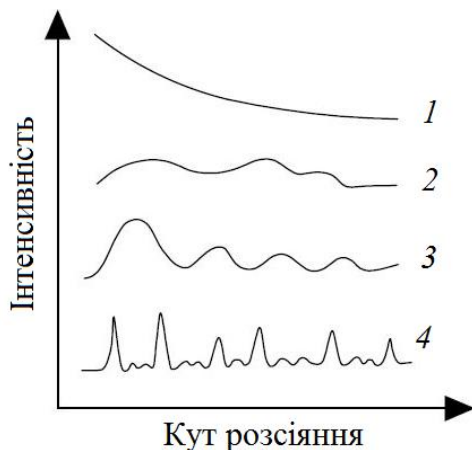


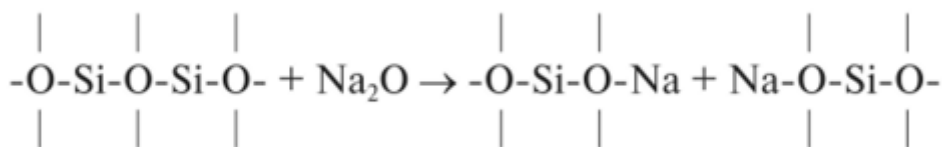
Рисунок 1.2 – Розподіл інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання різними середовищами:

1 – газ; 2 – рідина; 3 – скло; 4 – кристал

Скло утворюється під час переохолодження розплаву, що складається з іонів. Розрізняють три типи іонів у структурі скла і розплавів:

1) іони-склоутворювачі R ( $B^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ) здатні утворювати міцні просторові угруповання атомів  $[RO_4]^{n-}$ . Для просторової структури скла характерно зчленування координаційних багатогранників вершинами і наявність ближнього порядку. Відсутність періодичності їхнього повторення приводить до відсутності дальнього порядку;

2) іони-модифікатори ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ), які не здатні самостійно утворювати просторові структури. Їхня структурна роль полягає в тому, що вони розривають безперервну сітку, утворену тетраедрами  $[RO_4]^{n-}$ , за схемою:



Іони-модифікатори розташовуються у структурних порожнинах сітки скла [12];

3) група проміжних іонів (наприклад,  $Al^{3+}$ ), які можуть брати участь в утворенні просторової сітки скла поряд з іонами-склоутворювачами. Іон  $Al^{3+}$

утворює тетраедр  $[AlO_4]^{5-}$ , який вбудовується у структурну сітку  $[SiO_4]^{4-}$ . Надлишковий негативний заряд компенсується позитивним зарядом атома лужного або лужноземельного елемента, локалізованого на алюмосилікатному тетраедрі.

Для склоподібного стану характерні певні фізико-хімічні особливості – ізотропність, метастабільність, твердість та аморфність.

**Ізотропність** – однаковість фізико-хімічних властивостей скла у різних напрямках. Наприклад, значення звичайного  $n_o$  і незвичайного  $n_e$  показників заломлення для кристалічних речовин різні. Підтверджує ізотропність скла і те, що в ньому відсутнє подвійне променезаломлення, яке виникає в склі тільки в тому випадку, коли воно знаходиться під впливом механічних напружень.

Подвійне променезаломлення полягає в тому, що анізотропні кристали здатні розділяти промінь на два, які поляризовані у взаємно перпендикулярних площинах. Це відбувається навіть тоді, коли промінь падає на кристал нормально до його поверхні. У кристалах явище подвійного променезаломлення добре ілюструється на ісландському шпаті, коли плоскополяризований промінь розкладається прозорим кристалом на звичайний і незвичайний (рис. 1.3).

Один промінь підкорюється законам заломлення і його називають **звичайним** (o). У звичайному промені коливання вектора  $e$  відбуваються у напрямку, перпендикулярному до головної площини кристала, яка проходить через промінь і оптичну вісь.

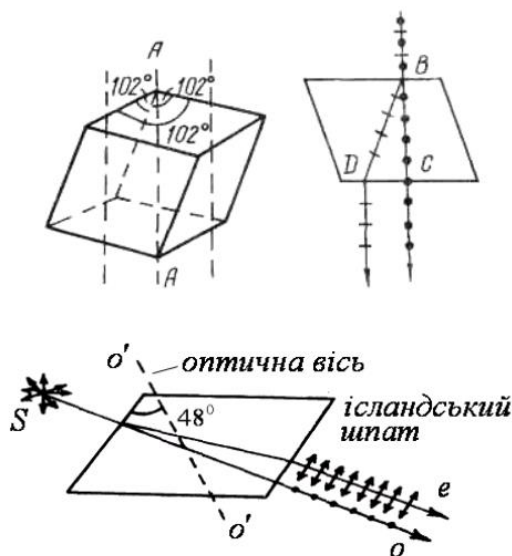


Рисунок 1.3 – Хід променя світла в кристалі ісландського шпату

Для звичайного променя показник заломлення у всіх напрямках однаковий ( $n_0$ ), тоді як незвичайний промінь ( $e$ ) не підлягає законам заломлення (при нормальному падінні він відхиляється в бік). Для незвичайного променя показник заломлення  $n_e$  залежить від напрямку. У напрямку оптичної осі  $n_0 = n_e$ . Це означає також, що швидкості поширення звичайного ( $v_0$ ) і незвичайного ( $v_e$ ) променів різні.

У загартованому склі, в якому є механічні напруження, спостерігається явище подвійного променезаломлення і за різницею ходу між звичайним і незвичайним променями знаходять напруження та механічну міцність скла. Показник заломлення звичайного променя залишається сталим, а незвичайного може буде більший або менший від звичайного. Ці промені мають не тільки різні показники заломлення, але й швидкості розповсюдження. Коли показник заломлення незвичайного променя більший, ніж звичайного, або більша його швидкість ( $V_E > V_3$ ), то таке середовище оптично від'ємне. Якщо  $V_E < V_3$ , то середовище оптично додатне. Якщо на скло або його окрему ділянку діють напруження стискання, воно є оптично від'ємним. Якщо напруження розтягу – оптично додатним [13].

**Метастабільність.** Склоподібна речовина має значну внутрішню енергію, тому знаходиться в метастабільному стані. Кристалічні речовини, на відміну від склоподібних, знаходяться у стабільному стані. Це пов'язане з тим, що під час охолодження розплавів відбувається кристалізація, яка супроводжується виділенням теплової енергії, тобто має екзотермічний ефект. Це відображає прагнення всіх речовин до стабільності, досягнення якої під час охолодження супроводжується зниженням внутрішньої енергії. Скло за сприятливих умов може суттєво знизити внутрішню енергію, закристалізуватися і перейти у стабільний стан. Кристалізація скла зустрічається особливо часто під час формування скляних виробів або під час тривалих теплових обробок.

**Твердість.** Перехід речовини з рідкого в твердий склоподібний стан відбувається в певному температурному інтервалі. В'язкість скла при цьому плавно зростає і воно набуває властивостей твердого тіла.

Для розтоплених кристалічних речовин характерне рантове зростання в'язкості за температури кристалізації, тобто стрибкоподібна зміна фізико-хімічних властивостей. В'язкість скла за звичайних температур досягає значень  $10^{18}$ – $10^{19}$  Па·с. Механічні властивості скла обумовлені його високою в'язкістю. Перехід із рідкого до твердого склоподібного стану є процесом зворотним і може повторюватися за певних режимів охолодження чи нагрівання багато

разів. Температурний інтервал переходу скла з рідкого в твердий стан неоднаковий і залежить як від природи самого скла, так і від швидкості його охолодження. Цей температурний інтервал називають *інтервалом тверднення скла*. На відміну від кристалічних речовин, фізико-хімічні властивості скла під час переходу з рідкого у твердий стан змінюються безперервно.

**Аморфність.** Всі типи скла, незалежно від складу і температурної області тверднення, мають специфічні властивості та будову, що відрізняє їх від кристалів і рідин. Унаслідок неупорядкованої атомної будови скло рентгеноаморфне. Періодичний розподіл частинок на відстанях  $d$ , що можна зіставити з довжиною хвилі рентгенівського випромінювання  $\lambda$ , зумовлює виникнення дифракційних максимумів у структурі кристалічних різновидів діоксиду силіцію під кутами ковзання променів  $\Theta$ , що визначаються з рівняння Вульфа – Бреґга:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \Theta, \quad (1.1)$$

де  $n$  – порядок відбивання.

Для аморфних речовин, зокрема для скла, спостерігається широка дифузна смуга або так зване аморфне гало. Відсутність на рентгенограмах скла інтенсивного розсіяння під малими кутами характерного, наприклад, для газів, свідчить про однорідну і безперервну будову газу. Якщо розглядати рентгенограми рідин, то можна зробити висновок, що в них також існує певний ступінь впорядкованості, бо на них присутні дифузійні кільця або аморфне гало. Розсіювання рентгенівських променів рідинами легко пояснити з точки зору мікрокристалічної будови рідини, згідно з якою вона складається з субмікроскопічних кристаликів, які поділені аморфними прошарками. Порівняно з рідинами аморфне гало чіткіше виражене на рентгенограмах скла, що вказує на схильність скла до локального впорядкування структури.

#### 1.2.4 Структура кристалічних речовин

Речовини, що знаходяться в твердому стані, можуть бути кристалічними чи аморфними. Ознакою, яка відрізняє кристалічний стан від аморфного, є наявність дальнього порядку в розташуванні частинок (атомів, іонів, молекул). Якщо при уявному поступальному переміщенні (трансляції) деякої виділеної в речовині частки або групи часток вона періодично поєднується на деякій відстані з іншими такими ж частками (групами часток), то розташування

частинок характеризується дальнім порядком. Це розташування показане на рисунку 1.4, де виділена група, що включає два атоми і яка періодично повторюється при уявному переміщенні в напрямку  $A$ . Якщо здійснити подібне переміщення атомів у трьох напрямках, отримують тривимірну кристалічну решітку, яка утворена рядами, заповненими атомами. У будь-якому ряді решітки найкоротша відстань між двома атомами, періодичне переміщення на яку дозволяє відтворити весь ряд, називається **періодом ідентичності** (рис. 1.4, відрізок  $B$ ) [14]. Період ідентичності чисельно дорівнює довжині вектора найкоротшої трансляції. Тривимірну решітку можна отримати подібним способом, переміщуючи матеріальні точки. У цьому випадку вона буде носити назву просторової решітки. Частки зручно розміщати в її вузлах, однак це не обов'язково. Через два будь-яких перетнутих рядів кристалічної решітки можна провести площину і отримати плоску сітку або площину. Паралельно одній площині у кристалі можна виділити нескінченне число інших, еквівалентне їй.

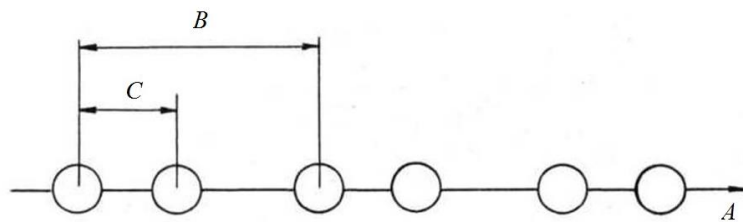


Рисунок 1.4 – Схема розміщення часток у кристалічній речовині

Відстань між двома найближчими площинами називається **міжплощинною відстанню  $d$** .

Розміщення часток у кристалічній речовині характеризується **симетрією**. Центр симетрії характеризується тим, що будь-яка проведена через нього пряма зустрічає з обох боків від нього на рівних відстанях однакові точки. Для куба (рис. 1.5) центр симетрії – (точка перетину діагоналей куба).

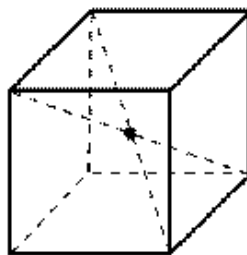


Рисунок 1.5 – Центр симетрії куба

У кристалах існують площини симетрії. Наприклад, у кубі це три площини симетрії, що проходять через середини паралельних ребер та шість площин симетрії, що проходять через протилежні ребра (рис. 1.6).

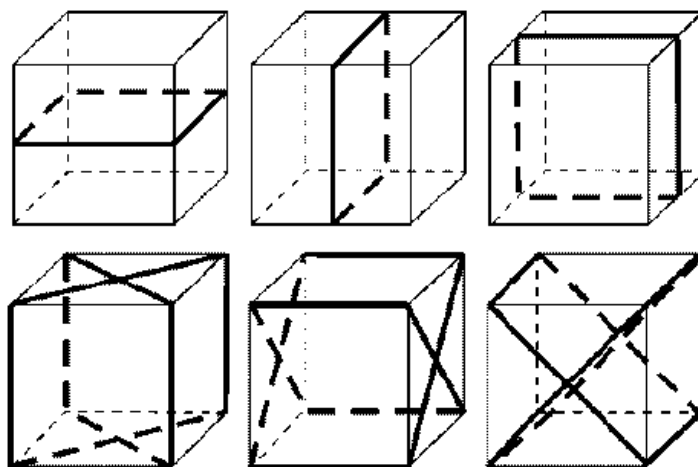


Рисунок 1.6 – Площини симетрії

**Осі симетрії** у кубі – це три осі симетрії, що проходять через центри протилежних граней, чотири осі симетрії, що проходять через протилежні вершини, шість осей симетрії, що проходять через середини протилежних ребер (рис. 1.7).

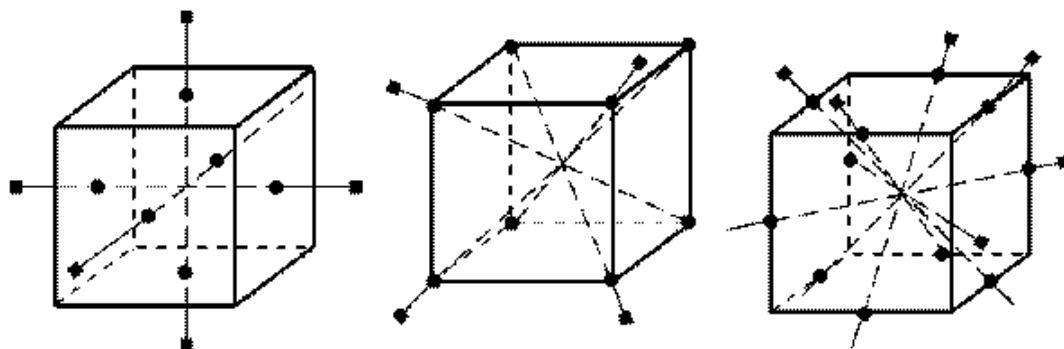


Рисунок 1.7 – Осі симетрії у кубічній решітці

**Класом симетрії** називають сукупність елементів симетрії кристала (або якого-небудь об'єкта), яка характеризує його можливі симетричні перетворення. Для будь-якого кристала можна обрати елементарну комірку і на її основі за допомогою трансляцій побудувати всю кристалічну решітку. **Трансляціями** називають переміщення, кратні розмірам елементарної комірки.

Як простий приклад на рисунку 1.8 показана будова різних комірок для двовимірної (2D) кристалічної решітки. На площині кожна елементарна комірка визначається двома осями (базисними векторами), на яких будується

відповідний елементарний паралелограм. Такі паралелограми заповнюють усю площину 2D-кристала без проміжків. На рисунку 1.8 показано, що в 2D-кристалі можливі тільки п'ять типів решіток, які відрізняються характерним набором елементів симетрії.

У тривимірному просторі (3D) елементарною коміркою кристалічної решітки є паралелепіпед, побудований на трьох базисних векторах. Точки перетину базисних векторів, тобто перетину елементарних трансляцій, що складають просторову решітку, називають *вузлами*. Вузол може знаходитись як у проміжку між матеріальними частинками, так і в центрі ваги однієї частинки або групи частинок [7]. Сукупність координат вузлів, які містить елементарна комірка, називається *базисом комірки*. Як і в плоскій сітці 2D-решітці об'єм примітивної елементарної комірки 3D-кристала не залежить від її форми і є постійною величиною для цієї решітки.

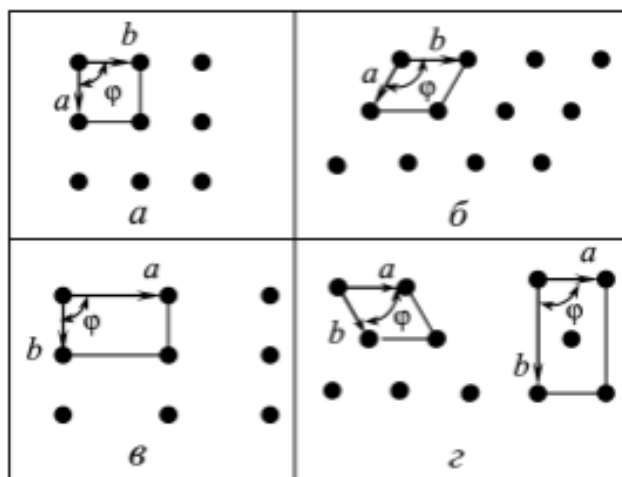


Рисунок 1.8 – Основні двовимірні решітки:

$a$  – квадратна ( $a = b$ ,  $\varphi = 90^\circ$ );  $b$  – гексагональна ( $a = b$ ,  $\varphi = 120^\circ$ );

$v$  – прямокутна ( $a \neq b$ ,  $\varphi = 90^\circ$ );  $z$  – центрована прямокутна

(осі показано як для примітивної, так і для прямокутної елементарної комірки, причому для прямокутної комірки  $a \neq b$ ,  $\varphi = 90^\circ$ )

Залежно від значень і взаємної орієнтації базових векторів, решітка може мати різну симетрію. Три елементарні трансляції визначають елементарний паралелепіпед. Осі координат у кристалі – це три ребра, що виходять з однієї точки вибраного паралелепіпеда, які у такий спосіб визначають кристалографічні осі  $X$ ,  $Y$ , і  $Z$  (рис. 1.9). Іншими параметрами елементарної комірки є кути між цими осями:  $\alpha$  – між осями  $Y$  і  $Z$ ,  $\beta$  – між осями  $Z$  і  $X$ ,  $\gamma$  – між осями  $X$  і  $Y$ . Шляхом паралельного переносу паралелепіпеда можна



побудувати цілий кристал. Вибір цього елементарного паралелепіпеда або елементарної комірки може бути різноманітним, але доцільно їх обирати так, щоб комірка відповідала симетрії кристалічної ґратки.

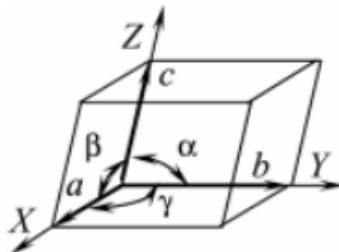


Рисунок 1.9 – Параметри, що визначають вибір метрики (базису) елементарної решітки для різних класів кристалів:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – елементарні трансляції відповідно по осях координат  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  (кристаліграфічна система координат);  $\alpha$  – кут, що лежить проти осі  $X$ ;  $\beta$  – проти осі  $Y$ ,  $\gamma$  – проти осі  $Z$

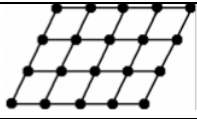
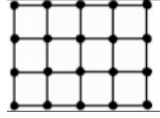
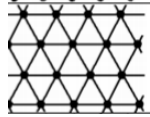
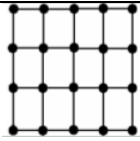
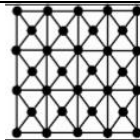
Отже, відповідно до відмінностей  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  параметрів тривимірних комірок ці комірки поділяють на сингонії, які відрізняються набором елементів симетрії. Поділ на сингонії визначає вибір метрики  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (рис. 1.9).

Виходячи з ідеї періодичного розташування центрів тяжіння сферичних матеріальних частинок у кристалічному просторі Огюст Браве в 1848 р. показав, що усе різноманіття кристалічних структур можна описати за допомогою лише 14 типів решіток, які поділяються за формою елементарної комірки і за симетрією. Ці решітки були названі **решітками Браве** (табл. 1.1).

**Сингонії кристалів.** **Сингонією** називається група видів симетрії, які володіють одним або декількома схожими елементами симетрії за однакової кількості одиничних напрямків. Назва «сингонія» походить від грецької «син» – схожість та «гон» – кут. Сингонію кристала визначають за обов'язковими та схожими для кожної сингонії елементами симетрії, а також, враховуючи наявність чи відсутність одиничних напрямів.

Класифікація кристалів за сингоніями визначається вибором кристаліграфічної системи координат або елементарної комірки кристала [10]. Кожний елементарний паралелепіпед характеризується трьома лінійними параметрами  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , які дорівнюють сторонам елементарної комірки (що називаються періодами решітки) та трьома кутовими параметрами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  між його координатними осями. Всі перелічені шість параметрів називають **постійними решітки**.

Таблиця 1.1 – П'ять двовимірних решіток Браве

Решітка	Елементарна комірка	Точкова група симетрії	Графічне зображення
Косокутна	паралелограм $a \neq b, \varphi \neq 90^\circ$	1,2	
Квадратна	квадрат $a = b, \varphi = 90^\circ$	4,4 mm	
Гексагональна	60° ромб $a = b, \varphi = 120^\circ$	3, 3 m 6, 6m	
Примітивна прямокутна	прямокутник $a \neq b, \varphi = 90^\circ$	m, mm2	
Центрована прямокутна	прямокутник $a \neq b, \varphi = 90^\circ$	m, mm2	

Виходячи з цих параметрів, розрізняють 7 сингоній в паралелепіпедах (табл. 1.2):

1) **триклінна сингонія**. До неї відносять два класи симетрії  $L_1$  і  $C$ , у яких відсутні осі і площини (табл. 1.2). Всі три кути між ребрами елементарних паралелепіпедів просторової решітки кристалізації сингонії гострі або тупі. Всі напрямки в кристалах одиничні;

2) **моноклінна сингонія**. До неї належать три класи симетрії, які мають або одну площину  $P$ , або одну вісь  $L_2$ , або наступну комбінацію  $L_2PC$  (кожний з простих елементів симетрії наявний лише в однині). Між ребрами елементарного паралелепіпеда є лише один кут – гострий. Кристали цієї сингонії містять безліч одиничних напрямів і безліч симетрично однакових. Всім напрямам, косим до  $L_2$  або  $P$ , відповідають симетрично рівні напрями. Всі напрями, які лежать у площині симетрії або в площині, перпендикулярній до  $L_2$ , а також збігаються з  $L_2$  або з нормаллю до  $P$ , є одиничними;

3) **ромбічна сингонія** також об'єднує три класи симетрії. Вони характеризуються наявністю подвоєних і потроєних простих елементів симетрії, але не містять поворотних осей вище  $L_2$ . Всі кути між ребрами елементарного паралелепіпеда прямі. У кристалів ромбічної сингонії – три одиничних напрями, які збігаються з  $3L_2$  або з нормаллями до  $P$ ;

4) **ромбоедрична сингонія** містить п'ять класів, які мають один єдиний напрям, який збігається з єдиною  $L_3$ . Цю сингонію можна розглядати як

окремий випадок гексагональної сингонії. Елементарним паралелепіпедом просторової решітки у кристалів цієї сингонії є ромбоєдр;

5) **тетрагональна сингонія** складається з семи класів, які мають єдиний одиничний напрям, який збігається з одиничною  $L_4$  або  $Li_4$ ;

6) **гексагональна сингонія** об'єднує сім класів, які характеризуються єдиним одиничним напрямом  $L_6$  або  $Li_6$ ;

7) **кубічна сингонія** завжди має декілька осей з порядком вище  $L_2$  і обов'язково наявним  $4L_4$ . Одиничних напрямів не має.

Сингонії об'єднуються у три категорії: нижню – триклінна, моноклінна й ромбічна; середню – ромбоєдрична, тетрагональна й гексагональна; вищу – кубічна [11].

Таблиця 1.2 – Характеристика сингоній паралелепіпедів за лінійними та кутовими параметрами

Сингонія	Співвідношення між	
	розмірами ребер	міжреберними кутами
Триклінна	$a \neq b \neq c$ ;	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$
Моноклінна	$a \neq b \neq c$ ;	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбічна	$a \neq b \neq c$ ,	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбоєдрична (тригональна)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Тетрагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональна	$a = b \neq c$ ;	$\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$
Кубічна	$a=b=c$ ;	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Решіткою Браве** називається група трансляцій, які характеризують положення матеріальних частинок у просторі. Решітки Браве обираються так, щоб:

- 1) їхня симетрія залишалася такою самою, як і симетрія всієї решітки;
- 2) число прямих кутів і рівних ребер було максимальним;
- 3) об'єм решітки був мінімальним.

Будь-яку лінійну періодичну структуру можна отримати, застосувавши до вихідної точки одну елементарну трансляцію. Браве розглядав кожну решітку як групу трансляцій, що описує розташування матеріальних частинок у просторі.

Для вибору елементарної комірки Браве використовував три умови:

- 1) симетрія елементарної комірки повинна відповідати симетрії кристалу, точніше, найбільш високій симетрії (гоloedрії) тієї сингонії, до якої кристал відноситься. Ребра елементарної комірки мають бути трансляціями решітки;

2) елементарна комірка повинна містити максимально можливу кількість прямих кутів або однакових кутів і однакових ребер;

3) елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм. Усі ці умови повинні виконуватись послідовно, тобто під час вибору комірки перша умова більш важлива ніж друга, а друга умова більш важлива, ніж третя.

Проілюструємо принцип вибору елементарної комірки з умов Браве використовуючи рисунок 1.10. Комірка 1 відповідає симетрії сітки, але не задовольняє умові мінімуму площі. Комірki 2, 3, 4 відповідають симетрії сітки, але у них немає прямих кутів і одночасно комірки 2 і 3 не виконують умов мінімуму площі. Комірка 5 має найменшу площу, але не відповідає симетрії сітки. Комірка 6 відповідає симетрії сітки і має прямі кути, що стосується третьої умови, то її виконання менш пріоритетне, ніж дві перші умови. Тому комірка 6 найбільше відповідає умовам Браве [7].

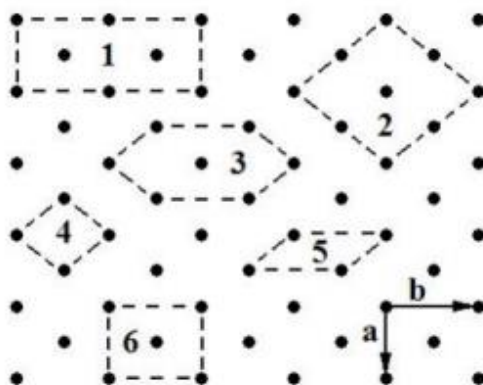


Рисунок 1.10 – Принцип вибору елементарної комірки за умовами Браве

За взаємним розташуванням трансляцій і вузлів Браве розділив кристалічні решітки за чотирма типами (рис. 1.11): примітивні ( $P$ ), базоцентровані ( $C$ ), об'ємноцентровані ( $I$ ) та гранецентровані ( $F$ ).

У примітивній комірці вузли решітки розташовані лише по вершинах комірки. У базоцентрованих комірках додаткові вузли знаходяться у центрах протилежних граней, при цьому відрізняють розташування пари граней, яка перетинає трансляцію  $a$  (позначають  $A$ ),  $b$  (позначають  $B$ ) і  $c$  (позначають  $C$ ). Іноді тільки  $C$  називають базоцентрованою,  $A$  і  $B$  – бокоцентрованими. У об'ємноцентрованій комірці додатковий вузол розташований у центрі комірки (всередині об'єму). Що стосується гранецентрованої комірки, то додаткові вузли розташовуються по центрам всіх граней, що відрізняє її від базоцентрованої (табл. 1.3).

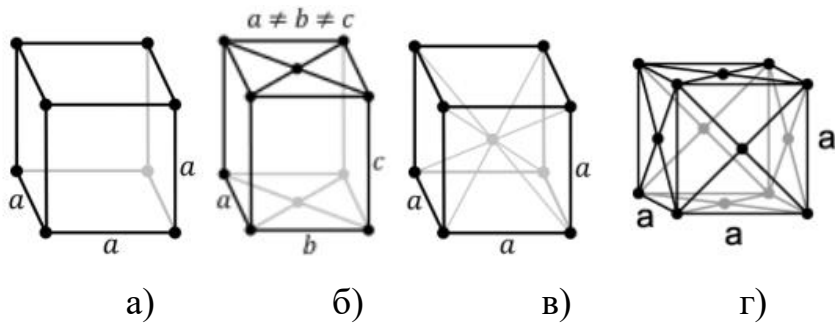


Рисунок 1.11 – Типи кристалічних решіток:

$a$  – примітивна ( $P$ );  $b$  – базоцентрована ( $C$ );  $v$  – об’ємцентрована ( $I$ );  
 $z$  – гранецентрована ( $F$ )

Внаслідок таких умов вибору, решітки Браве можуть бути примітивними, базоцентрованими, об’ємцентрованими та гранецентрованими [13].

На рисунку 1.12 наведені усі 14 комірок Браве.

	1	2	3	4	5	6	7
1							
2							
3							
4							

Рисунок 1.12 – Чотирнадцять типів комірок Браве

По вертикалі позначені типи решіток: 1 – примітивна; 2 – базоцентрована; 3 – об’ємцентрована; 4 – гранецентрована.

По горизонталі позначені сингонії: 1 – триклинна (всі ребра і кути різні, серед них жодного прямого); 2 – моноклінна (всі ребра різні, але два кути з

трьох прями); 3 – ромбічна (всі ребра різні, а всі кути прями); 4 – тетрагональна (два ребра однакові, всі кути прями); 5 – тригональна або ромбоедрична (всі ребра однакові, два кути рівні, але обидва не прями); 6 – гексагональна (два ребра однакові і утворюють між собою кут  $120^\circ$ , два інших кута прями); 7 – кубічна (всі ребра однакові, всі кути прями) [12].

**Кристалографічне індексування. Символи вузлів.** Якщо один із вузлів решітки обрати за початок координат, то будь-який інший вузол решітки визначається радіусом-вектором, який розраховується так:

$$R = ma + nb + pc, \quad (1.2)$$

де  $m, n, p$  – три числа, які називають індексами вузла.

Сукупність чисел  $m, n, p$  (записана в подвійних квадратних дужках  $[[mnp]]$ ), називається **символом вузла**. Числа в символі пишуться послідовно, без ком, а читаються порізно. Коми ставляться лише в тих випадках, коли індекс двозначний. У разі від'ємної координати індексу знак «мінус» пишуть над цифрою. Наприклад,  $[[130]]$  читають «один, три, нуль»,  $[[0\bar{2}3]]$  – «нуль, мінус два, три». На рисунку 1.13, *a* показані символи декількох вузлів у косокутній пласкій сітці (індекс по третій осі дорівнює нулю), а на рисунку 1.13, *б* – символи вершин, центрів граней і центра елементарної комірки, якщо одна з вершин комірки взята за початок координат.

Ряд, або вузлова пряма, а також ребро кристалічного багатогранника характеризуються нахилом в обраній системі координат. Якщо ряд не проходить через початок координат, необхідно подумки зрушити його паралельно самому собі так, щоб він пройшов через початок координат. Тоді напрямок ряду визначиться двома точками: початком координат і будь-яким вузлом ряду. Символ цього вузла беруть за символ ряду й пишуть у квадратних дужках  $[m n p]$ . Вочевидь, цей символ характеризує систему паралельних рядів, а також паралельні ребра кристалічного багатогранника.

Сукупність граней кристала, що перетинаються по паралельним ребрам, утворюють **пояс** або **зону**, а загальний напрямок цих ребер називається **віссю зони**. Символ  $[m n p]$  характеризує вісь зони.

З рисунка 1.14, *a* видно, що ряд  $[1 1 0]$  можна характеризувати символами  $[2 2 0]$  та  $[3 3 0]$  і так далі, але для визначення символу ряду потрібно обирати вузол, найближчий до початку координат. Якщо індекси в символі ряду кратні, їх можна скорочувати на ціле позитивне число. Осі координат  $OX, OY, OZ$  мають відповідно символи  $[1 0 0], [0 1 0], [0 0 1]$  (рис. 1.14, *б*).

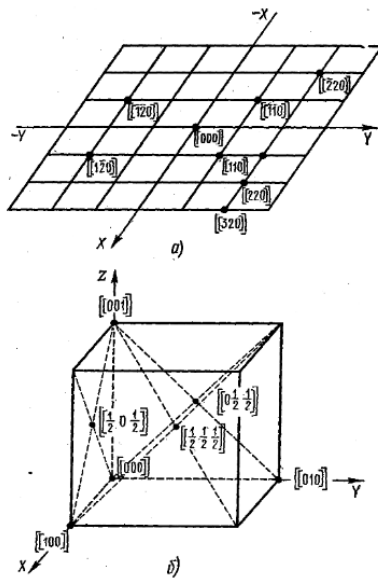


Рисунок 1.13 – Позначення вузлів на пласкій сітці (а) та символів вершин (б)

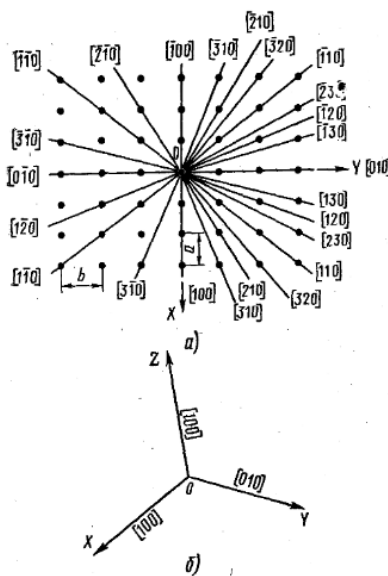


Рисунок 1.14 – Символи напрямів у пласкій сітці (а) і символи осей координат (б)

**Символи площин (граней).** Пласкі сітки в просторових решітках і відповідні їм грані кристалічного багатогранника теж характеризуються нахилом у заданій системі координат. Будь-яка грань кристалу паралельна будь-якій пласкій сітці і нескінченній кількості паралельних їй пласких сіток.

Розглянемо сукупність площин 1, 2, 3, що паралельні осі  $Z$  (рис. 1.15), де для площини 1 по осях  $X, Y, Z$  мають відповідно координати,  $\frac{b}{3}, \infty$ , для площини 2 –  $a, \frac{2}{3}b, \infty$  і т.п.

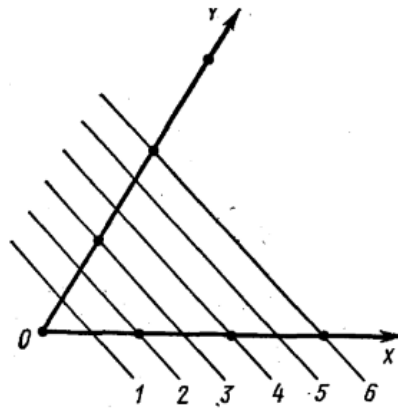


Рисунок 1.15 – Визначення символів системи паралельних площин

У кристалографії прийнято характеризувати площини (або нормалі до них) не параметрами Вейса, а індексами Міллера. Індекси Міллера – це величини, зворотні параметрам Вейса, зведені до цілих чисел. Якщо параметри площини –  $p, q, r$ , то індекси Міллера визначають зі співвідношення:

$$\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = h : k : l. \quad (1.3)$$

У наведеному прикладі (рис. 1.16) маємо  $h : k : l = 2 : 3 : 0$ . Числа  $h, k, l$  називають **індексами площини**; індекси, які написані підряд та взяті у круглі дужки  $(h \ k \ l)$ , називають **символом площини**; у нашому прикладі (рис. 1.16) це  $(230)$ . Як можна бачити, символом  $(hkl)$  характеризується вся сукупність паралельних площин. Цей символ означає, що система паралельних площин розсікає відрізок  $a$  на  $h$  частин,  $b$  на  $k$  частин і  $c$  на  $l$  частин, тобто відтинає на осях координат відрізки  $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ . Отже, щоб побудувати площину  $(hkl)$ , потрібно позначити на осях координат ці відрізки й провести через них площину. У загальному вигляді рівняння площини  $(hkl)$  і всієї родини паралельних їй площин буде мати вигляд  $hx + ky + lz = N$ , де  $N$  – завжди ціле



число;  $h, k, l$  – взаємно прості цілі числа. Для площини, що проходить через початок координат  $N = 0$ ; для площини, найближчої до початку координат  $N = 1$ .

На рисунку 1.16 наведені площини та їхні символи в кубічній системі. З цього рисунка видно, що якщо площина паралельна осі координат, тобто перетинається із цією віссю в нескінченності, то індекс площини по цій осі буде  $\frac{1}{\infty} = 0$ . Символи координатних площин незалежно від куту між осями завжди будуть  $XOY = (001)$ ,  $XOZ = (010)$ ,  $YOZ = (100)$ . Метод опису граней і ребер кристала за допомогою індексів і символів був установлений задовго до того, як дослідним шляхом була доведена структура решітки кристалу. Він ґрунтується на емпіричному законі кристалографії – законі цілих чисел.

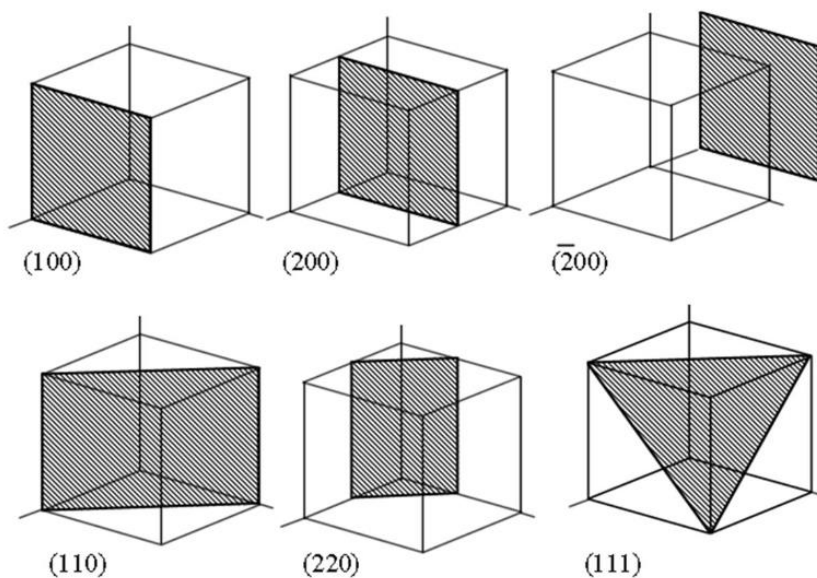


Рисунок 1.16 – Символи площин у кубічній системі

Закон цілих чисел, виведений Гаюї (1783 р.), вказує, що для будь-яких двох граней реального кристала подвійні відношення параметрів дорівнюють

відношенню малих цілих чисел, тобто  $\frac{OA'}{OA} : \frac{OB'}{OB} : \frac{OC'}{OC} = p : q : r$ , де  $p, q, r$  – цілі,

взаємно прості та для реальних кристалів малі числа. Цей закон називається також **законом раціональних відношень** або **законом раціональності параметрів** і пояснює внутрішню будову кристалу [10, 12]. З закону Гаюї очевидно, що серію відношень раціональних чисел для паралельних площин можна представити як відношення цілих простих чисел  $p, q, r$  (параметрів Вейса).

Кожне *сімейство площин* з індексами  $(hkl)$  характеризується своєю міжплощинною відстанню  $d$ , тобто відстанню між двома сусідніми паралельними площинами ( $d_{hkl}$  – у загальному вигляді; це, наприклад –  $d_{010}$  на рис. 1.17).

Всі кристалографічно ідентичні сімейства площин, тобто сімейства площин з однакою міжплощинною відстанню, утворюють *сукупність площин*  $\{hkl\}$ . Розрахунок міжплощинної відстані виконується за формулами що пов'язують індекси відповідної площини та параметри (періоди) решітки. Наприклад, кубічній решітці відповідають розрахункові формули:

$$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{1}{d^2}; \quad (1.4)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (1.5)$$

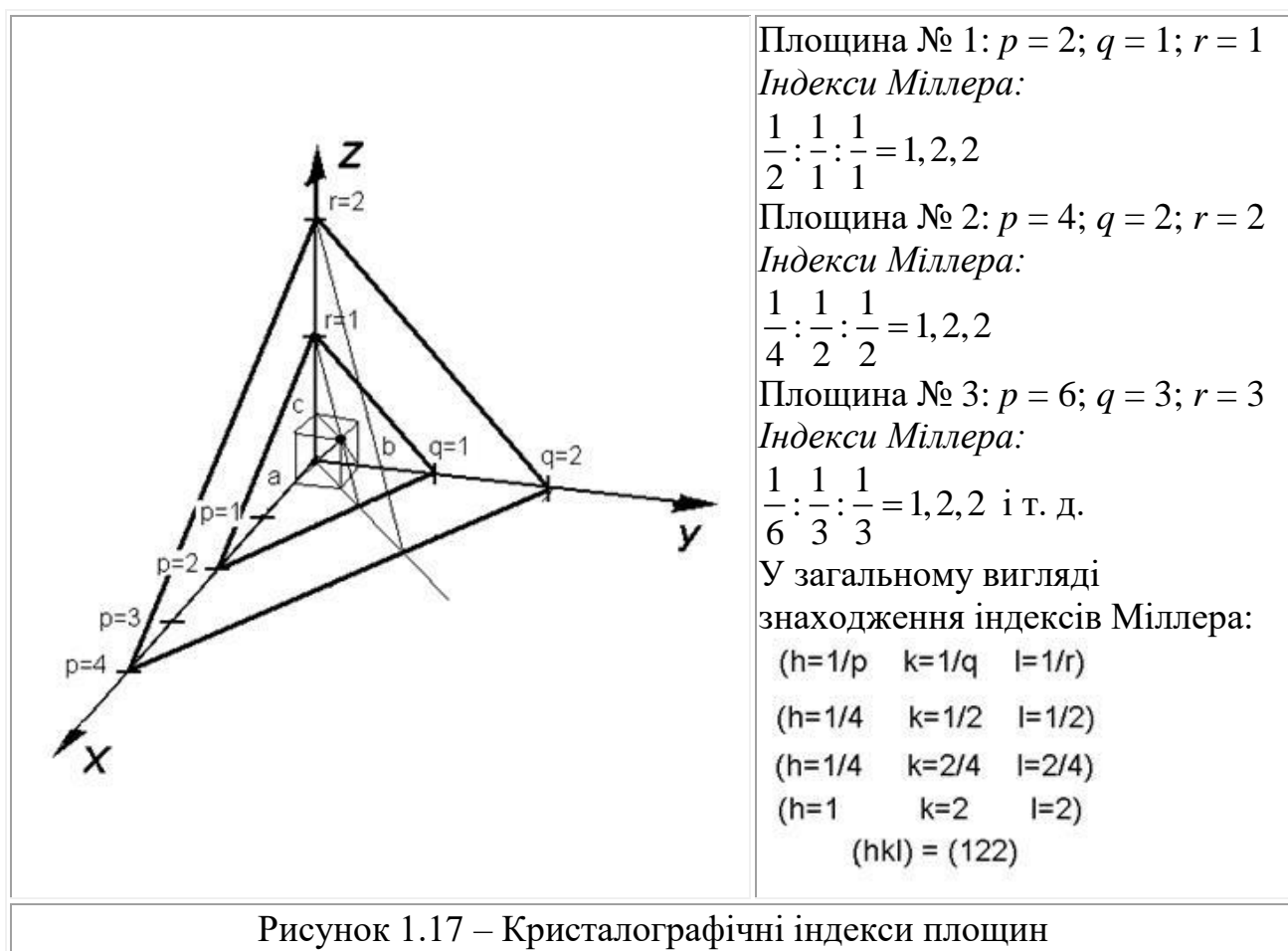


Рисунок 1.17 – Кристалографічні індекси площин

Для пояснення закону потрібно взяти дві непаралельні грані  $A_1B_1C_1$  та  $A_2B_2C_2$  (рис. 1.18), які відсікають по три ребра –  $OA_1, OB_1, OC_1$  та  $OA_2, OB_2,$

ОС<sub>2</sub> відповідно. Ці відрізки відповідають параметрам Вейса. Розділивши параметри однієї грані на параметри іншої і взявши відношення між ними, отримаємо цілі та відносно малі числа:  $\frac{OA_1}{OA_2} : \frac{OB_1}{OB_2} : \frac{OC_1}{OC_2} = p : q : r$ . Позначимо

$OA_1 = u \cdot a$ ,  $OB_1 = v \cdot b$ ,  $OC_1 = w \cdot c$  та  $OA_2 = r \cdot a$ ,  $OB_2 = s \cdot b$ ,  $OC_2 = t \cdot c$ , де  $u, v, w, r, s, t$  – цілі або дробові, але обов'язково раціональні числа,  $a, b, c$  – параметри комірки. Тоді отримуємо  $\frac{ra}{ua} : \frac{sb}{vb} : \frac{tc}{wc} = \frac{r}{u} : \frac{s}{v} : \frac{t}{w}$ , яке можна привести

до спільного знаменника, взяти відношення між ними і прийти до цілих чисел.

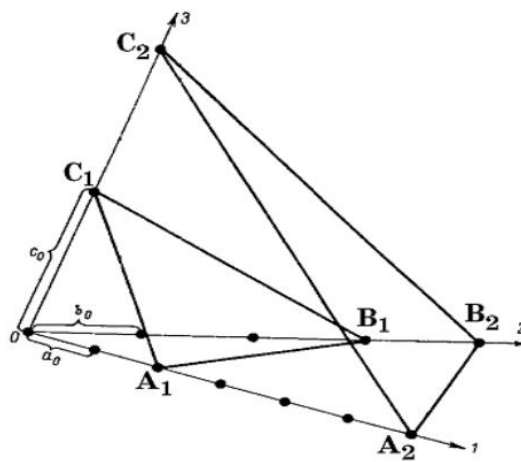


Рисунок 1.18 – Схема-пояснення до закону Гаюї

На рисунку 1.19 показані символи деяких площин у плоскій сітці (індекс по осі  $Z = 0$ ). Неважко помітити характерну рису, загальну для будь-яких структур: чим простіший символ площини (тобто чим менше значення індексів), тим більша ретикулярна щільність цієї площини.

Площини з більшими індексами мають малу ретикулярну щільність. Оскільки загальне число вузлів у одиниці об'єму для кожної певної структури постійне, відстані між паралельними площинами будуть тим більші, чим більша ретикулярна щільність цих площин. Отже, площини з малими індексами мають більшу ретикулярну щільність і більші міжплощинні відстані.

Саме у цих площинах найчастіше зустрічаються вузли плоскої сітки, що припадають на одиницю її площі у реальних кристалах (закон Браве) [3]. Цим пояснюється, що цілі числа в законі раціональних відношень є малими.

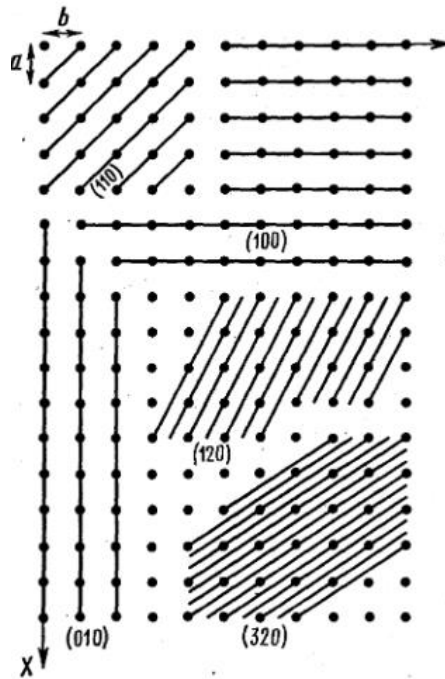


Рисунок 1.19 – Сліди площин із різними символами в простій кубічній решітці

Отже, будь-яку кристалографічну площину та будь-яку грань кристала можна визначити трьома цілими числами-індексами Міллера, які становлять: коефіцієнти в рівнянні площини, написаному в параметричній формі (за умови, що координати виражені у відносних одиницях  $\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}$  або величини, обернено пропорційні відріzkам, що відтинаються площиною на осях координат, або величини, пропорційні подвійним відношенням осьових відрізків відповідно закону цілих чисел.

### 1.3 Фазовий, мінеральний склад та структура керамічних і скломатеріалів

#### 1.3.1 Основні поняття: фаза, мінерал, структура

Успіх розробки нових керамічних і скломатеріалів визначається обґрунтуванням вибору складу, структури і властивостей вихідних природних і технічних сировинних матеріалів та структурою і властивостями продуктів синтезу – тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів (далі – ТНСМ).

На основі хімічного складу сировинних компонентів, що визначається різними аналітичними методами, проводиться розрахунок шихти (маси) для отримання технічного матеріалу або виробу. Проте дані щодо хімічного складу

технічного продукту зазвичай не дають повного уявлення про його фазовий (мінеральний) склад і структуру, які обумовлюють його властивості [5].

Технічні тугоплавкі силікатні матеріали та вироби (скло і ситали, кераміка) характеризуються певною структурою, різним мінеральних і фазовим складом, конкретні знання про які дуже важливі. Тому при дослідженні ТНСМ найширше застосовуються методи, що дають уявлення саме про ці їхні особливості.

Поняття фази є фундаментальним у фізичної хімії ТНСМ.

**Фаза** – це частина термодинамічної системи, що характеризується впродовж тривалого часу однаковими фізичними, хімічними і термодинамічними властивостями і має поверхню розділу з іншими фазами.

Поряд із поняттям фази для характеристики ТНСМ, а також сировинних матеріалів для їхнього отримання використовують поняття «мінерал».

**Мінерал**, за Н. А. Тороповим і Л. Н. Булак, – це хімічний елемент або хімічна сполука, що утворюються в результаті різних фізико-хімічних процесів, що протікають без будь-якого втручання людини в земній корі, в гідросфері або атмосфері. Це визначення відноситься до природних мінералів, але може бути доповнено поняттям синтетичного мінералу, що позначає хімічні елементи або сполуки в техногенних матеріалах (продуктах діяльності людини). Природні і штучні мінерали часто не є визначеними сполуками з однозначним співвідношенням кількостей різних атомів або чистими елементами, а становлять тверді розчини, у яких наявний ізоморфізм.

**Твердий розчин** – кристалічна фаза, яка вміщує два або більшу кількість компонентів; співвідношення концентрацій яких в цій фазі може змінюватися в визначених межах.

Природні і техногенні матеріали можуть бути однофазними (мономінеральними) або багатофазними (полімінеральними). З урахуванням можливості присутності в гетерогенному матеріалі кристалічних, аморфних (зокрема склоподібних) фаз, а також газової фази, його зазвичай характеризують фазовим, а не мінеральним складом. Поняття розрахункового мінерального складу може використовуватися в тих випадках, коли на його основі прогнозують властивості техногенного матеріалу, проте він зазвичай не цілком точно відповідає істинному [7].

**Структура** – взаємне розташування частин деякого об'єкта. Під структурою кристалічної або склоподібної речовини розуміють взаємне розташування в ньому частинок (атомів, іонів, молекул).

Стосовно до природних або штучних матеріалів використовують поняття макроструктури і мікроструктури. Взаємне розташування кристалічних зерен, аморфних сполук, пор, які спостерігаються неозброєним оком, називають *макроструктурою*, а ті, які спостерігаються за допомогою будь-якого збільшувального інструмента, наприклад, оптичного мікроскопа – *мікроструктурою*.

*Текстура* – це поняття, яким описують анізотропне середовище з переважним орієнтуванням кристалічних зерен, пор або інших елементів структури, а також характеристику цього орієнтування.

Фазовий (мінеральний) склад і структура техногенного матеріалу можуть регулюватися шляхом зміни технологічних факторів (температурно-часового режиму теплової обробки й інших) і хімічного складу сировинної суміші. У деякій мірі вони залежать також від структури вихідних сировинних матеріалів, напівфабрикатів або розплаву.

### 1.3.2 Особливості формування структури склокерамічних матеріалів

Відомо, що структура різних матеріалів визначає їхні властивості. Особливо це положення стає актуальним у випадку кристалізації скла. Кристалізація скла є негативним явищем, оскільки скло з кристалічною структурою – це тріщинувата непрозора маса з невисокими механічними властивостями. Технологія скла побудована на виборі таких режимів варіння скла, яка не допускає цього процесу. Скло, які має недостатню стійкість до кристалізації при температурному режимі варки, не рекомендується для виробництва. На відміну від скла, для ситалів вид кристалічної фази багато в чому визначає їхні властивості (табл. 1.4).

Самочинна кристалізація скла за відповідних режимів термообробки є термодинамічно вигідним процесом, оскільки скло є переходженою нестабільною рідиною з аморфною структурою. Кристалізація скла спричиняє впорядкування його структури і зменшення запасу вільної енергії. Для протікання кристалізації скла необхідно створювати спеціальні умови, тому його одержання довгий час не давало бажаних результатів. Принцип отримання склокерамічних або склокристалічних матеріалів полягає у спрямованій каталізованій кристалізації скла. Каталізатори (нуклеатори) кристалізації викликають формування при термообробці скла дво- або багатозфазної кристалічної структури шляхом утворення певної кількості первинних зародків кристалів (нуклеосів). У цій структурі кристали розподілені в склоподібній

матриці або з'єднані дуже тонким шаром склоподібної зв'язки; вміст кристалічної фази у ситалі складає від 90 % і вище [11].

Таблиця 1.4 – Кристалічні включення в склі та фазовий склад ситалів 11

Матеріал	Фазовий (мінеральний) склад	Хімічна формула
Скло		
	$\alpha$ -кварц (низькотемпературний)	$\text{SiO}_2$
	$\alpha$ -кристобаліт	$\text{SiO}_2$
	тридиміт	$\text{SiO}_2$
	девітрит	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$
	метасилікат натрія	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
	бадделеїт	$\text{ZrO}_2$
	кліноенстатит	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
	псевдоволастоніт	$\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$
	воластоніт	$\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$
	дистен (кіаніт)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
	діопсид	$\text{CaO MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$
	циркон	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
Ситали		
LAS	$\beta$ -сподумен	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
	$\beta$ -евкриптит	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
LS	дисилікат літію	
	метасилікат літію	
S	$\alpha$ -кварц (низькотемпературний)	$\text{SiO}_2$
	$\alpha$ -кристобаліт	$\text{SiO}_2$
	тридиміт	$\text{SiO}_2$
MAS	$\alpha$ -кордієрит	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$
	$\mu$ -кордієрит	
	сапфірін	
	муліт	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
MAS	шпінель	
CAS	анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
MCS	діопсид	
	авгіт	
	геденбергіт	
BAS	цельзіан	

Можливість в широких межах змінювати хімічний склад скла, режим термообробки, вводити домішки-нуклеатори кристалізації, дозволяють у широких межах змінювати фазовий склад скла, розмір і форму кристалів, а тим самим і властивості склокристалічних матеріалів.

**Ситали** – це полікристалічні матеріали, які одержують зі скла шляхом спрямованої кристалізації. Проте подібну структуру мають і багато керамічних матеріалів, наприклад, спечені чисті оксиди. Головна відмінність структури ситалів від структури тонкозернистої кераміки полягає в тому, що, по-перше, розмір кристалічних зерен ситалів у багато разів менший, ніж розмір зерен у керамічних матеріалах [12]. У спеченій кераміці розмір кристалів перевищує 10–20 мкм, у той час, як розмір кристалів у ситалах зазвичай не більший 1 мкм і перебуває в межах 0,02–1 мкм.

Отже, перша відмінність ситалів від кераміки полягає в тому, що ситали мають значно більш тонку мікроструктуру з розмірами кристалічних зерен у десятки і сотні разів меншими, ніж у кераміці [5].

Друга відмінність ситалів полягає у тому, що в їхній структурі відсутні пори, порожнечі та інші грубі об'ємні дефекти, характерні для кераміки. Зважаючи на технологічні особливості формування керамічні матеріали завжди містять значну кількість таких включень у вигляді газів, води, пластифікаторів. Істинна поруватість керамічних матеріалів не буває нижчою за 5–6 % за винятком особливих випадків (корундовий мікроліт), де вона становить близько 0,5–1,0 %.

Ситали характеризуються тонкозернистою будовою і підвищеними, порівняно зі склом, фізичними і хімічними властивостями. Вплив мікроструктури на властивості добре видно з даних вимірювань міцності на вигин матеріалів подібного фазового складу, які одержані керамічним методом і методом ситалізації скла (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 – Опір на вигин зразків кераміки та ситалів одного фазового складу

Головна фаза	Опір на вигин, МПа	
	Кераміка	Ситал
Кордієрит	35–105	175
Сподумен	35–70	140
Евкриптит	14	112



До мікроструктури матеріалу відносять поруватість, розмір, склад, структуру і орієнтацію кристалів, концентрацію кристалічної фази в матеріалі і однорідність цього матеріалу. Ці особливості мікроструктури визначають його механічні, оптичні, електричні, термічні і хімічні властивості. Властивості полікристалічного матеріалу залежать від природи і розміру кристалічних зерен, їхньої концентрації і щільності упаковки. Разом із тим не можна сказати, щоб та або інша особливість була пов'язана тільки з якоюсь однією властивістю. Наприклад, механічні властивості визначаються всіма особливостями мікроструктури, хоча найбільше значення для цих властивостей мають природа, розміри і щільність упаковки кристалічних зерен. Для оптичних властивостей має значення переважно природа і розмір кристалічних зерен. Те ж можна сказати й про інші властивості: електричні, термічні й хімічні [1].

***Вплив міжкристалічних прошарків на кінцеві властивості полікристалічного матеріалу.*** Полікристалічні тіла поряд із різними об'ємними дефектами (пори, порожнечі) завжди містять перехідні області від одного зерна до іншого. Ці міжкристалічні прошарки значно впливають на кінцеві властивості полікристалічного матеріалу. Вони можуть займати різний об'єм, але завжди є найбільш ослабленими в механічному відношенні зонами кристалу, тому що саме в них концентрується більша частина об'ємних дефектів і зосереджуються різні домішки, які витісняються в результаті росту зерен основної фази за межі цих зерен. У цій перехідній зоні концентруються також напруги, які виникають внаслідок різниці ТКЛР зерна і прошарку, а у випадку багатофазної структури – напруги на межах зерен різних фаз. Такий механізм утворення областей переходу між кристалічними зернами характерний для спечених полікристалічних матеріалів (наприклад, для кераміки чистих оксидів).

У ситалах також є перехідні області, але в них не спостерігаються об'ємні дефекти (пори, газу). Особливість перехідних областей полягає в тому, що вони є аморфними і мають зазвичай інший склад, ніж кристали. Кількість проміжної аморфної фази в ситалах може бути як доволі малою (одиниці відсотків), так і доволі великою (30–40 %).

***Формування структури ситалів.*** Відповідно до викладених раніше поглядів структура ситалів формується в такий спосіб. Спочатку виникають скупчення елементарних кристалів-зародків, які є центрами кристалізації. Їхнє виділення може бути результатом мікроліквіації або агрегації однорідних часток. Кількість виникаючих центрів залежить від концентрації часток, що

виділяються в мікрокраплі або агрегати, і від умов термообробки. На першому етапі зародження центрів їхній розмір, очевидно, доволі малий ( $\approx 5\text{--}10 \text{ \AA}$ ).

За подальшої термообробки розмір зародків збільшується від 50 до 100  $\text{\AA}$ . У цьому випадку їх можливо виявити за допомогою електронного мікроскопа. На цій стадії завжди спостерігаються частки краплеподібної або сферичної форми. Якщо надалі температура термообробки залишається низькою, сферична форма часток може зберегтися. Проте зазвичай на стадії закінчення росту зерен (близько 0,5–1 мкм) з'являються витягнуті кутові форми зі згладженими кінцями. Кінцева форма кристалів у ситалі визначається багатьма причинами: природою виділеної фази, концентрацією зародків, складом склофази, тепловими й іншими умовами росту. Залежно від цих факторів можливе утворення голкоподібних, сферичних та гострокутних форм кристалічних зерен.

Кристали в ситалах завжди розташовані безладно, що обумовлює ізотропність властивостей цих матеріалів. Кристалічна фаза в ситалі може складатися з кристалів одного або декількох типів. Її вид визначається хімічним складом скла і режимом термообробки і залежно від цих факторів може змінюватись в широкому діапазоні [2].

Кількість типів кристалів, що виділяються в склі під час його ситалізації, уже зараз достатньо значна. Найпоширенішими і важливими серед них є кордієрит,  $\beta$ -сподумен,  $\beta$ -евкрипит і їхні тверді розчини, шпінель, рутил, цельзіан, силікати літію, воластоніт, анортит та ін., які характеризуються високими фізико-хімічними властивостями (табл. 1.6 та 1.7). Можливість широкої зміни фазової складу ситалів (як якісного, так і кількісного) є особливістю та перевагою цих матеріалів, що дозволяють у заданому напрямку змінювати їхні властивості.

Таблиця 1.6 – Властивості високоміцних кристалічних фаз

Показники	Назва сполуки			
	Муліт	Сподумен	Кордієрит	Анортит
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup>	6,2	0,9	2,6	6,1
Густина, г/см <sup>3</sup>	3,00–3,10	3,10–3,20	2,55–2,75	2,72–2,75
Температура плавлення, °C	1810	1432	1365	1307
Твердість за Моосом	6,0	6,5–7,0	6,0–6,5	6,0–6,5
Діелектрична проникність, $\epsilon$	7,0	8,5–9,0	4,0–7,0	6,0–7,0
Тангенс кута діелектричних втрат, $\text{tg}\delta$	0,000 5 – 0,001	0,015 0 – 0,020 0	–	0,000 2 – 0,000 3

Таблиця 1.7 – Механічні властивості кристалічних фаз

Властивості	Кристалічна фаза	
	муліт	кордієрит
Міцність на стискання, $\sigma_{ст}$ , МПа	270	245
Модуль пружності, $E$ , ГПа	220	139
Коефіцієнт Пуассона, $\mu$	0,27	0,31
Твердість за Віккерсом, $HV$ , МПа	11,0	8,2
Показник тріщиностійкості, $K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	2,6	2,3

### 1.3.3 Методи контролю та визначення кристалічності ситалів

Вибір набору фізико-хімічних методів дослідження під час розроблення складів і технології ТНСМ та контролю їхнього виробництва визначається тим, які чинники найбільше впливають на властивості, що цікавлять дослідника. Для визначення кристалічності твердих речовин використовують різні методи. Деякі методи не дозволяють самостійно здійснити виявлення або кількісне визначення зазначеної властивості, що обґрунтовує доцільність комбінування декількох методів. Ці методи часто не дають точних результатів. Крім того, повинні бути зроблені певні припущення щодо залежності між стандартними зразками, які використовуються для калібрування і становлять суміші кристалічних і аморфних частинок (двофазна модель), і випробуваними зразками, які можуть містити невелику частину речовини, що поводить себе відповідно до однофазної моделі. У підсумку, відсутність цілком певних стандартних зразків, які повністю складаються з кристалічної або аморфної речовини, ускладнює валідацію таких методів. Як випливає з пояснень, наведених вище, очевидно, що в твердому порошку існують і навіть співіснують різні аморфні і некристалічні фази. Зазначені різні некристалічні форми твердої речовини можуть по-різному проявлятися залежно від методик, які використовуються для визначення ступеня кристалічності [9].

**Рентгенівська порошкова дифрактометрія.** Цей метод є найчастіше використовуваним для визначення ступеня кристалічності, хоча він має деякі обмеження, пов'язані з розширенням піків, аморфним гало і переважною орієнтацією кристалів, що ускладнює інтерпретацію і кількісне визначення кристалічної фази.

Використання тільки рентгенівської порошкової дифрактометрії часто є недостатнім для того, щоб розділити некристалічні фази, які відрізняються. Дифрактограми рентгенівського випромінювання чисто аморфної і нанокристалічної фази містять широке дифузне гало. Ретельний аналіз

дифрактограми рентгенівського випромінювання показує, що дифузне гало на дифрактограмі нанокристалічного матеріалу проявляє деяку кореляцію з дифрактограмою материнської кристалічної фази, тоді як у разі чистої аморфної фази такої кореляції не існує. Для встановлення справжньої природи матеріалу, визначеної за допомогою рентгенівського випромінювання як аморфна, може знадобитися додаткова процедура.

**Термічний аналіз.** Термічний аналіз кристалічних матеріалів показує переходи при плавленні, що супроводжуються розкладанням або випаровуванням сполук. У разі справжніх аморфних речовин термічний аналіз виявляє перехід у склоподібний стан, в той час як для нанокристалічних речовин буде спостерігатися лише плавлення.

**Мікрокалориметрія.** Мікрокалориметрія є високочутливим методом, який дозволяє проводити визначення швидкості і ступеня перетворення хімічних реакцій, зміни фаз або зміни структури. Аморфні частини речовини можуть бути рекристалізовані шляхом впливу на зразок високої відносної вологості або атмосфери, яка містить пари органічної речовини. Вимірювання теплоти рекристалізації дозволяє визначити вміст аморфної речовини за величиною ентальпії рекристалізації. За допомогою співвідношення даних мікрокалориметрії для випробуваного зразка з даними, які отримані для аморфного стандартного зразка, стає можливим кількісне визначення долі аморфної складової у випробуваному зразку. Діапазон вмісту аморфної складової, що охоплюється цим методом, залежить від зразка; у сприятливих випадках можуть бути досягнуті межі виявлення нижче 1 %.

**Калориметрія розчинів.** Кристалічність випробуваного твердого зразка розраховують за різницею ентальпії розчину твердого зразка ( $\Delta H_x^s$ ) і ентальпії розчину обраного стандартного зразка тієї ж речовини ( $\Delta H_r^s$ ), визначених в однакових умовах. Оскільки стандартний зразок зазвичай вибирають у припущенні його високої кристалічності, ентальпія його розчину зазвичай алгебраїчно більша (більш ендотермічна або менш екзотермічна), ніж для випробуваного твердого зразка в тому саме розчиннику. Визначена кристалічність є негативною величиною, вираженою в кДж/моль або Дж/г. Переважний вибір негативної величини щодо висококристалічного стандартного зразка підтверджує той факт, що більшість зразків має нижчу кристалічність, ніж цей стандартний зразок.

**Спектроскопія в ближній інфрачервоній області (далі – БІЧ)** використовується для вимірювання ступеня кристалічності. Вона застосовується в дослідженнях поліморфізму. БІЧ-спектр зразка містить і

фізичну, і хімічну інформацію. Спектроскопія є неінвазивним, неруйнівним методом, який застосовується за кімнатної температури і є цінним інструментом для оцінки змін в аморфному і кристалічному станах [10].

**Абсорбційна спектрофотометрія в інфрачервоній області і Раманівська спектрометрія** підтвердили придатність також у дослідженнях поліморфізму.

**Спектрометрія ядерного магнітного резонансу (далі – ЯМР)** речовин у твердому стані може бути використана для отримання інформації про поліморфізм і родинні молекулярні конформації. Проте інтерпретація результатів вимагає дотримання певної обережності, оскільки не завжди просто встановити відмінність між зразками, які включають суміш різних фізичних форм (двофазна модель) і тими з них, які включають кристали, що мають невпорядкованість і заміщення, повільно проявляються на шкалі часу ЯМР. Подібно до цього, зразки, що містять дефекти, які виникають внаслідок різних молекулярних конформацій або молекулярних упаковок (однофазна модель), можуть давати додаткові сигнали. ЯМР речовин у твердому стані може бути доволі чутлива до вказаних явищ, навіть якщо параметри кристалічної решітки ледь зазнали впливу і, отже, за допомогою дифракції рентгенівського випромінювання на порошку зміни не спостерігаються або спостерігаються дуже слабо.

**Оптична мікроскопія.** Метод виявлення кристалічності частинок полягає в застосуванні поляризаційного мікроскопа. Водночас частинки проявляють подвійне променезаломлення і зони екстинкції під час обертання предметного столика мікроскопа.

## РОЗДІЛ 2 ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК СТРУКТУРИ РОЗПЛАВУ ЗІ СТРУКТУРОЮ СКЛА ТА СИТАЛІВ

Існує генетична залежність між структурою склорозплаву, склом, яке одержано шляхом швидкого охолодження цього розплаву, та ситалом (склокристалічним матеріалом), який одержано шляхом термообробки скла. Така залежність дозволяє прогнозувати властивості ситалів та розробляти нові ситали із заданими властивостями [14].

### 2.1 Загальні закономірності взаємозв'язку атомно-молекулярної структури розплавів, скла та полікристалів

Оскільки скло – це переохолоджена рідина, його структура в значній мірі визначається структурою рідкого розплаву, який затвердів за швидкого охолодження завдяки різкому уповільненню релаксаційних процесів під час зниження температури.

Більшість промислових ситалів є багатокомпонентними силікатними системами. Для полегшення сприйняття загальних закономірностей будови розплавів розглянемо бінарну систему А–В (рис. 2.1), у якій існують чотири стехіометричні кристалічні сполуки – А, В, С та D. На діаграмі стану системи А–В (рис. 2.1) розплаву відповідає область температур та складів розплаву вище лінії ліквідусу L.

Рівноважна структура розплаву визначається умовою мінімуму термодинамічного потенціалу:

$$\Delta G = F - p\Delta V, \quad (2.1)$$

або, якщо знехтувати змінами об'єму, вільної енергії:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.2)$$

де  $T$  – температура розплаву;  $S$  – ентропія;  $V$  – об'єм,  $p$  – тиск.

Рівноважна структура розплаву є результатом боротьби двох протилежних факторів: тенденції до порядку в положеннях структурних елементів, що спричиняє підвищення енергії та тенденції до розупорядкування (хаосу), що спричиняє збільшення ентропії. Отже, обидва фактори

спричиняють зменшення вільної енергії. Чим вище температура, тим більше значення розупорядковуючого ентропійного добутку  $T\Delta S$  та тим більшу роль він відіграє порівняно з енергією  $E$ , обумовлюючи, зокрема, перехід від кристалів до розплаву  $t_L$ .

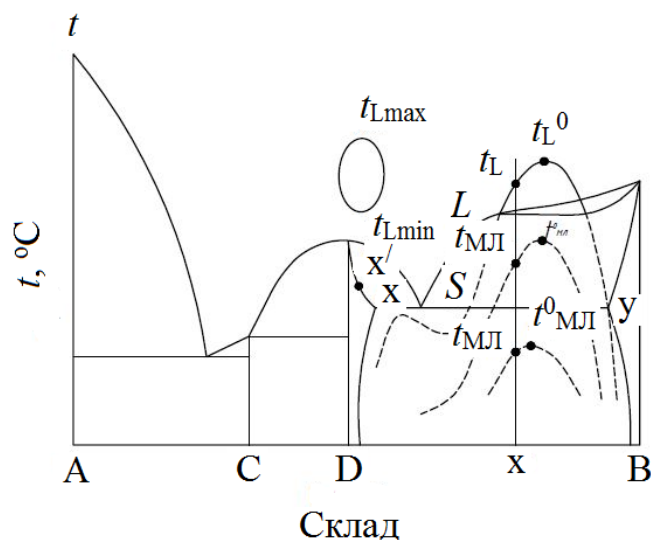


Рисунок 2.1 – Діаграма стану бінарної системи А–В

Атомно-молекулярна структура розплаву та структура решітки кристалічної фази, яка утворюється в системі А–В, мають бути достатньо подібними, оскільки це забезпечує мінімальні значення енергії  $E$ . У першому наближенні можна вважати, що структурні елементи розплаву становлять взаємодіючі одна з одною викривлені решітки або частини решіток кристалів, які можуть утворюватися з розплаву чи скла певного складу під час його кристалізації [7].

Усі розплави та відповідне їм за хімічним складом скло в системі А–В за характером кристалізації можна розділити на дві групи:

– розплави тієї області складів, у якій за досягнення температури солідусу  $t_s$  відбувається розпад на кристалічні фази, які за своїм хімічним складом є відмінними від вихідного розплаву;

– розплави тієї області складів, у якій за досягнення температури солідусу  $t_s$  відбувається утворення твердих розчинів, які за своїм хімічним складом ідентичні до хімічного складу вихідного розплаву.

До першої групи відносяться випадки, коли в кристалічному стані відсутнє повне змішування відносно граничних для цього поля кристалізації кристалів. До другої групи відносяться випадки повного «переміщення» в кристалічному стані.

Якщо під час кристалізації утворюється твердий розчин того саме хімічного складу, що і скло, то в рідкому розплаві відбувається повне «перемішування» відносно структурних елементів граничних стехіометричних кристалів, так що самі викривлені решітки (структурні елементи) розплаву поблизу температури ліквідусу мають деяку змішану структуру, аналогічну структурі твердого розчину. Проте, у деяких випадках, під час плавлення подібність між решітками розплаву та кристалами того саме складу може суттєво порушуватися.

Для структури розплавів, що кристалізуються з розпадом на кристали різного складу  $x$  та  $y$ , які наближаються до стехіометричних  $D$  та  $B$  (рис. 2.1), природно очікувати відсутності повного змішування між структурними елементами  $x$  та  $y$  майбутніх кристалів. Тенденція до агрегації структурних елементів певних видів може бути настільки сильною, що у розплаві відбудеться фазове розшарування на два шари рідини, збагачені відповідно структурними елементами  $x$  та  $y$ . Це явище називається *ліквацією* (рис. 2.1). Елементи  $x$  та  $y$  в цьому випадку можна вважати близькими до решіток високотемпературних модифікацій кристалів  $D$  та  $B$ .

Варто зауважити умовне існування в розплаві лише двох структурних елементів  $x$  та  $y$ . У реальних, особливо багатокomпонентних, системах будова елементів  $x$  та  $y$  значно залежить від температури. Наприклад, вони можуть розкладатися з підвищенням температури, перетворюючись у структурні елементи більш тугоплавких кристалів цієї системи. Наприклад, між температурами солідусу  $t_s$  та ліквідусу  $t_L$  (рис. 2.1) повинна відбуватися перекристалізація через розплав твердого розчину  $x'$  в більш тугоплавкі форми зі складом, який зміщується в напрямку кристалічної фази  $D$ . У разі підвищення температури змінюється і середня структура ґратки кристалів, які знаходяться у рівновазі з розплавом та структура решіток розплаву. За температур вище  $t_L$  варто очікувати збільшення кількості структурних елементів, характерних для кристалів  $A$  та  $B$ .

На рисунку 2.1 максимум ліквації плавно продовжений штриховою лінією нижче лінії ліквідусу  $L$  та навіть солідусу  $S$ . Уся ця ділянка є зоною метастабільної ліквації, яка проходить у переохоложеному розплаві, який, як і рідкі фази, що утворюються при ліквації, є метастабільним, тобто нестійким відносно кристалізації. Вище лінії солідусу  $S$  рідкі лікваційні фази є нестійкими відносно кристалізації фази  $A$ , нижче лінії – відносно кристалізації фаз  $B$  та  $D$  (або  $x$  та  $y$ ).



Якщо тенденція до агрегації однорідних структурних елементів  $x$  та  $y$  виражена не достатньо сильно, то ліквідація на діаграмі може знаходитися нижче лінії ліквідусу і навіть нижче лінії солідуса, та навіть бути відсутньою, оскільки критична структура появи метастабільної ліквідації  $t_{\text{МЛ}}^0$  (якщо вона є) знаходиться занадто низько ( $t_{\text{МЛ}}^0 < t_g$ ).

Щодо структури скла, то в малих межах при миттєвому охолодженні вода дуже подібна до структури розплаву при його вихідній температурі  $t_0$ . Загалом структура скла зберігає в собі сліди усіх проміжних структур розплаву в інтервалі  $t_g < t < t_0$ . Структура будь-якого скла є нерівномірною у двох відношеннях:

- відносно метарівноважної структури скла, як переохолодженої рідини, яка відповідає кінцевій температурі  $t < t_g$ ;
- відносно рівноважної впорядкованої структури кристалів, які здатні утворюватися в результаті кристалізації скла за температури  $t$ .

Відповідно до наведених вище фактів у склі відбуваються релаксаційні процеси двох різних типів:

- процеси склування (встановлення метарівноважної структури скла);
- процеси кристалізації (встановлення рівноважної кристалічної структури) [8].

Ці релаксаційні процеси пояснюються схематично зображеним на рисунку 2.2 термодинамічним потенціалом склоподібної системи  $\Delta G(\xi)$  залежно від деякого узагальненого структурного параметра  $\xi$ , який характеризує ступінь впорядкованості структури скла.

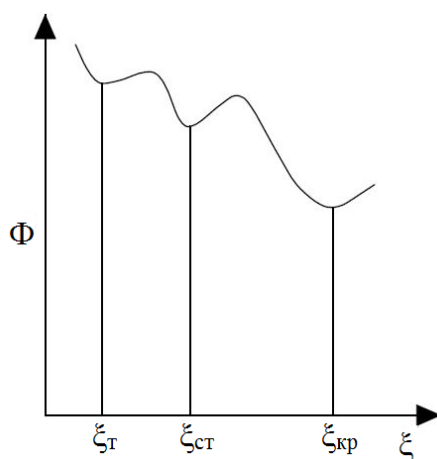


Рисунок 2.2 – Схема залежності термодинамічного потенціалу скла

За температури  $t$  конкретна нерівноважна структура скла характеризується значенням структурного параметра  $\xi$ , що дорівнює  $\xi_T$ . Відповідно, значенню структурного параметра  $\xi_{ст}$  відповідає метарівноважна структура скла за температури  $t$ , яку можливо досягти шляхом відповідного відпалу скла.

Наприклад,  $\xi_{ст}$  – структурний потенціал, що відповідає розшарованому при метастабільній ліквідації скла, яке в початковому стані характеризувалося однорідною структурою  $\xi_T$ . Зі свого боку,  $\xi_{кр}$  відповідає значенню структурного потенціалу  $\xi$  після перетворення скла в кристал. Структури з потенціалами  $\Delta G(\xi_T) > \Delta G(\xi_{ст}) > \Delta G(\xi_{кр})$  відокремлені потенційним бар'єром, причому бар'єр переходу до кристалічного стану найвищий, а бар'єру між структурами  $\xi_T$  та  $\xi_{ст}$ , в деяких випадках може не бути взагалі. Величина бар'єрів суттєво залежить від температури.

## 2.2 Неоднорідна флуктуаційна і фазова структура розплаву та твердого скла

Розглянемо спочатку випадок розплавів першої групи, які кристалізуються без утворення твердих розчинів того ж складу, що і розплав. Вище температури ліквідусу  $t_L$  та вище температури ліквідації  $t_L$  (якщо вона наявна в цій системі) розплав становить макроскопічно однорідну фазу, у якій існує лише тенденція до агрегації лише однакових структурних елементів  $x$  та  $y$ , але фазовий розпад ще не вигідний. Водночас безперервно утворюються та руйнуються більш менш інтенсивні флуктуації складу, та як наслідок, і структури розплаву, що посилюються з наближенням до температури фазового переходу  $t_L$ ,  $t_L$ . Визначимо середню кількість ділянок неоднорідності флуктуаційного походження  $N_\phi(y', r, t)$  складу  $y'$  та радіусу  $r$  в одиниці об'єму бінарного розплаву, склад якого в інтервалі між сполуками  $x$  та  $y$  буде виражений у вигляді формули  $x \cdot (1 - y)y$ . Між  $x$  та  $y$  можна встановити зв'язок, причому  $x = \xi A \cdot (1 - \xi) B$  та  $y = \eta A \cdot (1 - \eta) B$ :

$$y = \frac{x - \eta}{\xi - \eta}, \quad (2.3)$$

де  $\xi$  та  $\eta$  – відповідно склад кристалів  $x$  та  $y$  в молярних частках  $A$ .

Згідно з теорією вірогідності флуктуації можуть бути виражені формулою:

$$N_{\Phi}(y', r, T) = Ne^{-\frac{\Delta G_p}{kT}}, \quad (2.4)$$

де  $\Delta G_p$  – приріст термодинамічного потенціалу розплаву скла внаслідок утворення сферичної області з об'ємом  $V$  ( $V = \frac{4\pi r^3}{3}$ ) та складом, відмінним від початкового ( $y' \neq y$ );  $N_{\Phi}$  – кількість структурних елементів  $x$  та  $y$  в одиниці об'єму розплаву;  $N$  – величина, що має порядок загального числа структурних елементів  $x$ , тобто  $N \approx yN$ .

Для флуктуацій, які є зародками рідких фаз у газах чи кристалічної фази в молекулярній рідині, величина  $N$  є близькою до повної кількості молекул в одиниці об'єму.

Зі свого боку, приріст термодинамічного потенціалу може бути розрахований за формулою:

$$\Delta G_p = \frac{4\pi r^3}{3} \Delta\phi(y', y, T) + 4\pi r^2 \sigma(y', y, T), \quad (2.5)$$

де  $\Delta\phi$  – приріст термодинамічного потенціалу на одиницю об'єму флуктуаційної області;  $\sigma$  – приріст термодинамічного потенціалу на одиницю площі межі розділу між флуктуаційною областю та середовищем (поверхнева енергія).

Розглянемо спочатку гетерофазні флуктуації, пов'язані з появою зародків нової фази.

За температури появи кристалічної фази  $t_L$  різниця термодинамічних потенціалів вихідної та нової фаз (наприклад,  $y$ ) дорівнює нулю ( $\Delta\phi = 0$ ). Тому приріст термодинамічного потенціалу розплаву при флуктуаційному утворенні областей фази  $y$  за температури, що дорівнює температурі ліквідусу, визначається:

$$\Delta G_p = 4\pi r^2 \sigma_{к-р}, \quad (2.6)$$

де  $\sigma_{к-р}$  – поверхневий термодинамічний потенціал на межі розділу кристал-розплав.

Аналогічно може бути визначена формула фазового переходу за температури, що дорівнює температурі ліквідусу, який становить стабільну чи метастабільну ліквіацію:

$$\Delta G_p = 4\pi r^2 \sigma(y'_L, y)(T = t_L + 273), \quad (2.7)$$

де  $y'_L$  – концентрація елемента  $x$  у ліквіаційних зародках.

Ці формули є наближено правильними для випадків, коли  $r$  має невеликі значення та за температури, що наближені до  $t_L$  чи  $t_L$ .

Перейдемо до розгляду флуктуацій складу, які загалом не є зародками кристалічних фаз. Нехай  $\phi(y)$  – термодинамічний потенціал розплаву чи скла з хімічним складом  $y$ . Тоді, враховуючи наведені вище формули та необхідність збереження повної кількості структурних елементів  $x$  та  $y$ , може бути визначено, що за малих флуктуацій за складом ( $|y' - y| \ll 1$ ), приріст термодинамічного потенціалу на одиницю об'єму може бути виражений формулою:

$$\Delta\phi = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} (y' - y)^2, \quad (2.8)$$

Наприклад, для флуктуацій в межах 10 мол. %, коли  $|y' - y| \leq 0,1$ , значення  $\Delta\phi$  буде визначатися похідною  $\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}$ .

У випадку розплаву, який здатний до ліквіації, за температури вище температури ліквіації ( $t_L^0$ ) залежність  $\phi(y)$  схематично наведена на рисунку 2.3 (крива *a*), а значення похідної  $\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}$  більше нуля при всіх можливих значеннях  $y$ . Якщо ж температура нижче, ніж температура ліквіації ( $t_L^0$ ) (рис. 2.3, крива *b*), то між точками *a* та *b* в області куполу ліквіації  $y_1 \leq y \leq y_2$  похідна  $\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}$  менше нуля, тобто флуктуації складу протікають з виграшем в об'ємній частині термодинамічного потенціалу  $V\Delta\phi$  ( $V = \frac{4\pi r^3}{3}$ ).

В області складів поблизу купола ліквації лівіше точки  $y_1$  похідна  $\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}$

більше нуля, але за значенням вона дуже мала, тобто і добуток  $V\Delta\phi$  буде малим. І навпаки, кривизна залежності  $\phi(y)$  достатньо велика в області складів  $y \geq y_2$ , тобто відносно великий і добуток  $V\Delta\phi$ .

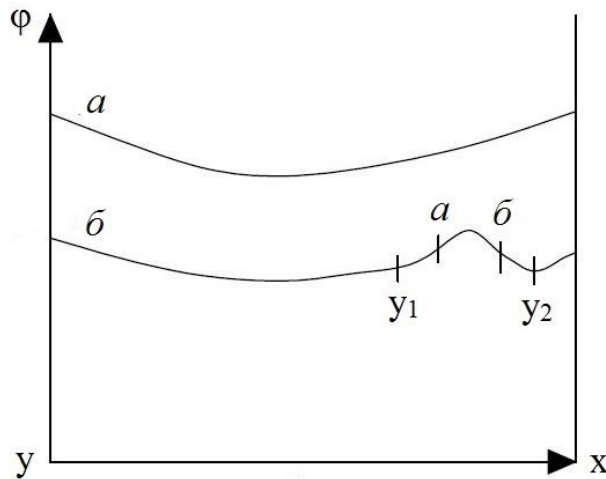


Рисунок 2.3 – Схематична залежність термодинамічного потенціалу розплаву  $\phi(y)$  в області складів від  $X$  до  $Y$ :  $a$  – температура вище температури ліквації ( $t^0_{л}$ ),  $\bar{b}$  – температура нижче температури ліквації ( $t^0_{л}$ )

Таким чином, у випадку ліквації за температури, що дорівнює температурі ліквації, для флуктуації складу поблизу складу  $y_1$ , як всередині, так і ззовні куполу ліквації, об'ємний добуток  $V\Delta\phi$  буде малим відносно поверхневого добутку  $S\sigma$  ( $S = 4\pi r^2$ ) за невеликих значень радіуса  $r$ . Тому в цьому випадку об'ємним добутком  $V\Delta\phi$  можна знехтувати і формула для визначення приросту термодинамічного потенціалу розплаву матиме вигляд:

$$\Delta G_p = 4\pi r^2 \cdot \sigma(y', y, T). \quad (2.9)$$

Для флуктуацій складу поблизу складу  $y_2$  нехтувати добутком  $V\Delta\phi$  не можна, тому формула для визначення приросту термодинамічного потенціалу розплаву залишається незмінною:

$$\Delta G_p = \frac{4\pi r^3}{3} \Delta\phi(y', y, T) + 4\pi r^2 \sigma(y', y, T). \quad (2.10)$$

У випадку кристалізації (за відсутності ліквідації) флуктуації складу за температури, що дорівнює температурі ліквідації ( $t_L$ ), також варто враховувати добуток об'ємної складової термодинамічного потенціалу. Проте за температури нижче температури ліквідусу добуток об'ємної складової термодинамічного потенціалу для упорядкованих флуктуаційних областей від'ємний і можна зробити припущення, що він невеликий і для простих неупорядкованих або частково впорядкованих флуктуацій складів [9].

Для спрощення подальших розрахунків під час оцінювання числа флуктуацій знехтуємо добуток об'ємної складової термодинамічного потенціалу, маючи на увазі відповідні температури (поблизу  $t_L$ ,  $t_L$  чи  $t_S$ ) та склади. Тоді:

$$N_{\Phi}(y', r, T) = N_e \frac{4\pi r^2(y', y)}{kT}. \quad (2.11)$$

Припустимо, що флуктуація така, що показник наведеної вище формули дорівнює 20. Тоді:

$$\lg \frac{N_e}{N_{\Phi}} = 8,6 \approx 9, \text{ тобто } \frac{N_e}{N_{\Phi}} = 10^{-9}. \quad (2.12)$$

Це свідчить про те, що в середньому об'ємі, де міститься близько  $10^9$  структурних елементів X, міститься одна флуктуація, що задовольняє вимозі:

$$\frac{4\pi r^2(y', y)}{kT} = 20. \quad (2.13)$$

Розрахуємо розмір  $r$  цієї флуктуаційної області. Для оцінки  $\sigma(y', y)$  можна використати відомі дані залежності поверхневого натягу  $\sigma_0(x)$  розплаву від хімічного складу  $x$  для межі розділу фаз розплав-повітря.

На рисунку 2.4 наведена залежність поверхневого натягу лужносилікатного скла від вмісту лужних оксидів за температури розплаву 1 200 °С. Аналізуючи цю залежність, можна зробити висновок, що за зміни вмісту  $R_2O$  на 10 мол. % поверхнева енергія змінюється на близько 10 ерг/см<sup>2</sup>. Можна зробити припущення, що поверхнева енергія  $\sigma(x', x)$  на межі розділу флуктуаційних областей та середовища не перевищує різниці між поверхневими енергіями  $\sigma_0(x)$  та  $\sigma_0(x')$  на межі розділу розплав-повітря:

$$\sigma(x', x) < |\sigma_0(x) - \sigma_0(x')|. \quad (2.14)$$

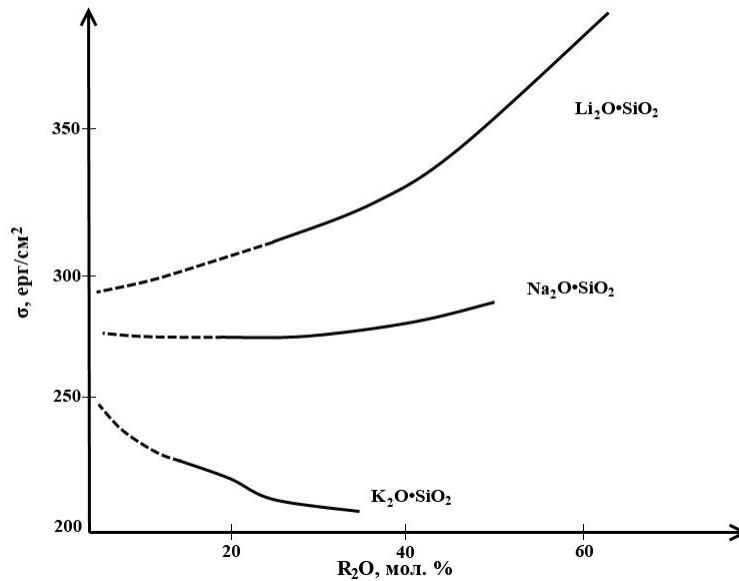


Рисунок 2.4 – Поверхневий натяг лужносілікатного скла

Будемо вважати, що склад розплаву  $x\text{A}(1 - x)\text{B} = x\text{R}_2\text{O}(1 - x)\text{SiO}_2$  знаходиться в області між дисілікатом  $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (наприклад  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) та  $\text{SiO}_2$ . Виразимо склад через  $y$ , вважаючи, що  $x = \text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  та  $y = \text{SiO}_2$ . Тоді з формули розрахунку термодинамічного потенціалу розплаву, та приймаючи, що  $\eta = 0$  і  $\xi = 1/3$ , робимо висновок що  $y = 3x$ .

Припустимо, що склад флуктуації буде відрізнятися від складу середовища за  $x$  компонентом на 10 %, а за  $y$  – на 30 %. Водночас  $\sigma(x', x) = \sigma(y', y) < 10$  ерг/см<sup>2</sup>, як було наведено вище. Тоді, за температури 1 500 К (близько 1 200 °С) і поверхневому натягу від 1 ерг/см<sup>2</sup> до 10 ерг/см<sup>2</sup> радіус флуктаційної області буде знаходитися в межах:

$$r(y, y') = \sqrt{\frac{20}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{kT}{\sigma(y, y')}} \approx 2 - 6 \text{ нм}. \quad (2.15)$$

Для більш детального вираження залежності радіусу від складу флуктуацій необхідно розкласти  $\sigma$  за ступенями  $y' - y$ . Враховуючи, що  $\sigma(y', y) = 0$ , і що  $\frac{\partial \sigma(y, y')}{\partial y'} = 0$ , оскільки лінійний член  $y' - y$  повинен бути відсутнім (оскільки  $\sigma \geq 0$  при всіх значеннях різниці  $y' - y$ ) маємо при доволі малих значеннях  $|y' - y|$ :

$$\sigma(y, y') = \alpha(y' - y)^2; \alpha = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 \sigma(y, y')}{\partial y'^2}. \quad (2.16)$$

Таким чином радіус  $r$  обернено пропорційний модулю різниці  $|y' - y|$ :

$$r = \sqrt{\frac{20}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{kT}{\alpha}} \cdot \frac{1}{|y' - y|}. \quad (2.17)$$

Попередня залежність типу  $\sigma(y', y)$  теоретично справедлива і для випадку ліквіації, який розглянуто в нульовому наближенні теорії регулярних розчинів, коли передбачається, що в кожній рідкій чи склоподібній фазі відбувається хаотичне розподілення елементів  $x$  та  $y$ :

$$\sigma = \frac{U}{l^2} (y - y')^2; U = U_{xy} - \frac{U_{xx} + U_{yy}}{2}. \quad (2.18)$$

де  $l$  – середній розмір структурних елементів  $x$  та  $y$ ;  $\frac{1}{l^2}$  – загальна кількість елементів  $x$  та  $y$  на  $1 \text{ см}^2$  межі розділу;

$U$  – енергія змішування ( $U > 0$ );

$U_{xy}$  – енергія взаємодії двох сусідніх елементів  $x$  та  $y$ ;

$U_{xx}$  – енергія взаємодії двох сусідніх елементів  $x$  та  $y$ ;

$U_{yy}$  – енергія взаємодії двох сусідніх елементів  $x$  та  $y$ . Величина  $U$  пов'язана з критичною температурою появи ліквіації  $T_{\text{л}}^0$  співвідношенням:

$$\frac{kT_{\text{л}}^0}{Uz} = \frac{1}{2}. \quad (2.19)$$

Якщо припустити, що будь-який з елементів  $x$  та  $y$  в середньому має 6 сусідніх елементів ( $z = 6$ ), температура  $T_{\text{л}}^0$  складає 1 500 К, а температура середовища приблизно дорівнює критичній температурі появи ліквіації, то:

$$\alpha = \frac{U}{l^2} = \frac{kT_{\text{л}}^0}{l^2}; \quad (2.20)$$



$$r(y, y') = \sqrt{\frac{20}{4\pi}} \cdot \frac{\sqrt{3}l}{|y' - y|} \approx 2,2 \frac{l}{|y' - y|} \quad (2.21)$$

Вважаючи, що середній розмір структурних елементів  $l$  знаходиться в діапазоні від 0,5 мкм до 1 мкм, а відмінність у складі флуктуацій за  $y$  компонентом не перевищує 20 мол. % ( $|y' - y| \leq 0,2$ ) визначаємо, що розмір областей флуктуації  $r$  змінюється від 5 мкм до 10 мкм. Одержані результати достатньо повно корелюють із наведеними вище даними.

Таким чином, якщо припустити, що середній розмір структурного елемента знаходиться в діапазоні від 0,5 мкм до 1 мкм, то на куб з гранню ( $10^3 \cdot l$ ) від 0,5 мкм до 1,0 мкм, який містить  $10^9$  структурних елементів (з них  $y \cdot 10^9$  елементів  $x$ ), у середньому знаходиться одна флуктуація діаметром від 10 мкм до 20 мкм з відхиленням складу до 20 мол. %.

Ці розрахунки проводилися за умови, що показник ступеня у формулі визначення кількості структурних елементів дорівнює 20, що відповідає випадку достатньо великих і тому відносно рідкісних областей флуктуаційного походження. У випадку дрібніших та менш інтенсивних за складом флуктуацій, показник ступеня у вказаній вище формулі менший, а їхня кількість, відповідно, більша.

Наведені розрахунки є достатньо умовними, оскільки передбачають низку обмежень та припущень. На практиці розплав достатньо неоднорідний за складом та структурою, тому що у флуктуацій відсутня різка межа розділу з середовищем, а їхній радіус доволі умовний. Така флуктуаційна неоднорідність структури розплаву спричиняє відповідну неоднорідність будови скла, одержаного методом швидкого переохолодження розплаву.

Варто зауважити, що середній розмір таких областей неоднорідностей доволі малий, хоча в деяких випадках можуть зустрічатися поодинокі достатньо крупні флуктуаційні неоднорідності. Виходячи з наведеної вище моделі, можна сказати, що за відмінності складу області флуктуації на 30 мол. %, 10 мол.% та 1 мол. % радіус флуктуації буде складати, відповідно,  $l$ ,  $3 \cdot l$  і  $30 \cdot l$ .

Використання цієї моделі обмежується відмінністю складу області флуктуації до 30 мол. %. Окрім цього, розглядалися флуктуації, які знаходяться у структурі розплаву поблизу температури ліквідації чи ліквідусу. За підвищення температури все більшої ролі набуває об'ємний добуток  $V\Delta\phi$ , що спричиняє зменшення вірогідності утворення значних за розміром флуктуацій. Розплав стає більш однорідним, структурні елементи більш рівномірно зміщуються

один з одним, що відповідає збільшенню неупорядкованості структури (навпаки, агрегація однорідних структурних елементів в угруповання відповідає збільшенню упорядкованості структури розплаву чи скла хоча вони і залишаються аморфними).

Розглянемо зміни, які відбуваються у структурі розплаву під час зниження температури. Припустимо, що розплав здатний до ліквідації (рис. 2.1). Тоді за температури нижче температури ліквідації вірогідність або число інтенсивних флуктуацій буде збільшуватися, оскільки об'ємний добуток  $V\Delta f$  в цьому випадку може приймати від'ємні значення, компенсуючи тим самим дію додатного поверхневого добутку  $S\sigma$ . Крім того, після проходження критичного розміру  $r^*$  флуктуаційно утворені області нових фаз можуть продовжити рости. Ріст та злиття областей нових фаз впродовж витримки повинен привести до повного розділення на дві рідкі фази зі складами, вказаними на рисунку 2.1. Таким чином, залежно від швидкості охолодження розплаву в області температур менше температури ліквідації одержане скло буде більш чи менш неоднорідним за своєю структурою. У цьому випадку, окрім флуктуаційних неоднорідностей, потрібно враховувати й ліквідаційні неоднорідності, які відповідають початковим стадіям ліквідації в розплаві.

За температури нижче температури ліквідусу починають розвиватися флуктуації з утворенням зародків кристалічної фази, що також впливає на структуру скла.

Розглянемо випадок, коли в системі відсутня ліквідація, але наявна метастабільна ліквідація – підліквідусна або підсолідусна (рис. 2.1). Тоді за температури, яка знаходиться між температурою початку метастабільної ліквідації ( $t_{мл}$ ) та температурою ліквідації спочатку почнуть розвиватися флуктуації, пов'язані з утворенням зародків кристалічних фаз складу  $B$  та  $Y$ , які то виникають, то розсмоктуються, то впорядковуються, то знову розупорядковуються. Чим більш пологою є крива ліквідусу, тим більше в умовах рівноваги за правилом важеля повинно утворитися кристалічної фази за незначного зниження температури, тим кращі умови для утворення великої кількості флуктуацій складу та структури переохолодженого розплаву, пов'язаних з утворенням зародків кристалічних фаз. Розвиваються також передперехідні флуктуації для ліквідації.

Після досягнення температури початку метастабільної ліквідації  $t_{мл}$  чи нижче неї починається процес метастабільної ліквідації в переохолодженому рідкому розплаві. Закономірності його розвитку аналогічні відповідним для звичайної (стабільної) ліквідації. За температур нижче  $t_g$  розплав твердішає та

перетворюється у скло, але і в склі може продовжуватися процес метастабільної ліквідації. Цей релаксаційний процес рідкого типу (склування) відбувається на ряду з релаксаційним процесом кристалізації. Швидкість цих процесів різко зменшується зі зниженням температури.

У випадку, коли розплав та скло не характеризуються здатністю до ліквідації чи металіквідації, їх неоднорідність обумовлена, загалом, флуктуаціями, які пов'язані з утворенням кристалічної фази. Найбільшого розвитку ці флуктуації досягають поблизу евтектичних точок, де можлива поява одразу двох кристалічних фаз  $D$  та  $B$  (або  $X$  та  $Y$ ).

Структура скла не є їхньою якоюсь рівноважною властивістю, а визначається режимом охолодження та взагалі режимом теплової обробки скла. Отже, про структуру скла та особливо про неоднорідність структури багатокомпонентного скла варто казати лише в контексті режиму його синтезу. У склі заморожені флуктуації складу, які утворилися в розплаві, початкові стадії ліквідаційних та кристалізаційних процесів, різні кінетичні етапи фазових перетворень та інші явища, які можуть виникнути у розчині в процесі силювання.

Відповідною тепловою обробкою можна змінити неоднорідну структуру скла. Зокрема, витримуючи скло за підвищених температур, поблизу  $t_g$ , можна досягти перетворення дрібних зародкових областей стабільної та метастабільної ліквідації у більш крупні області. У той же час у склі, що підлягає такій термообробці, буде відбуватися, відповідно до діаграми метастабільної ліквідації (рис. 2.1), зміна складу утворених раніше за більш високих температурах неоднорідностей та будуть виникати зародки склоподібних фаз нового складу. Ці процеси можуть спричинити суттєві зміни фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей скла, зокрема характеру розсіювання електромагнітних хвиль (поява опалесценції, розсіювання рентгенівських промінів під малими кутами).

Якщо скло не здатне до стабільної (у розплаві) чи метастабільної ліквідації, то в ньому при низькотемпературній термообробці буде релаксувати заморожена флуктуаційна структура розплаву, створюючи структури, що відповідають цій температурі. Крім того, будуть відбуватися релаксаційні процеси, пов'язані з кристалізацією.

**Мікроліквідація** – це дрібна (10–50 мкм) неоднорідна структура скла, яка здатна до стабільної або метастабільної ліквідації. Вона значно пов'язана з макроліквідацією, під якою розуміють відносно великі області нової фази.

Якщо температура вище температури метастабільної (стабільної) ліквідації  $t > t_{\text{м.л.}} (t_{\text{л}})$ , то мікроліквідаційна структура є попередньою перехідною флукуаційною структурою, характерною для скла чи розплаву, як для єдиної, хоч і мікронеоднорідної, фази.

У протилежному випадку, якщо температура нижче температури метастабільної (стабільної) ліквідації  $t < t_{\text{м.л.}} (t_{\text{л}})$ , то мікроліквідацію варто розглядати як початковий етап макроліквідації. Водночас області з радіусом  $r$ , які перевищують критичний радіус  $r^*$ , будуть зростати, а області з меншим радіусом – нічим не відрізняються від флукуацій складу, розглянутих вище, і більш вірогідне їхнє розсмоктування, ніж зростання. Критичний радіус у цьому випадку розраховується за формулою:

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\varphi_2 - \varphi_1} \approx \frac{2\sigma}{q(1 - \frac{T}{T_{\text{л}}})}; \quad (2.22)$$

де  $\sigma$  – поверхнева енергія;

$\varphi_1$  та  $\varphi_2$  – відповідно термодинамічні потенціали вихідної та твердої фаз;

$q$  – теплота ліквідації на одиницю об'єму.

Таким чином, термін мікроліквідація необхідно використовувати, коли йде мова лише про «геометричне» описання стану розплаву чи скла. Його не варто використовувати у випадках, коли температура вище температури металіквідації, оскільки термін «ліквідація» за своїм визначенням вказує на фазове перетворення, хоча воно в цих умовах і не відбувається.

Варто підкреслити, що уся наведена вище у розділі інформація справедлива лише для скла, яке відноситься до першої групи, для яких характерна наявність в розплаві тенденції до агрегації однакових структурних елементів.

У склі другої групи, у яких під час кристалізації утворюються тверді розчини того ж складу, що і скло, навпаки, повинна спостерігатись схильність до повного перемішування в розплаві після зниження температури до температури солідусу ( $t_s$ ), а мікрогетерогенна будова буде відсутня чи слабо виражена. Окрім цього, флукуаційні неоднорідності такого скла повинні мати інший характер.

Як вірогідні причини неоднорідності скла другої групи можна виділити:

– після зниження температури від температури ліквідусу ( $t_{\text{л}}$ ) до температури солідусу ( $t_s$ ) можливий розвиток кристалізаційних флукуацій для

утворення твердих розчинів складу  $x'$ , відмінних від складу  $x$  (рис. 2.1, область складу поблизу  $D$ );

– структурні елементи розплаву за температури, що дорівнює або вища за температуру солідусу, не завжди повторюють, хоча б і в викривленому вигляді, кристалічні решітки кристалу того ж складу. У процесі плавлення структура кристалічних решіток кристалу може суттєво змінюватися. Зокрема, при інконгруентному плавленні поблизу перитектичних точок, коли кристал плавиться з розкладанням, частково перекристалізовуючись у більш туготопку форму, відмінну від початкового складу;

– при конгруентному плавленні (без розкладання), структурні решітки кристалічної фази також можуть розпадатися, перетворюючись у структурні елементи більш тугоплавких сполук системи А – В. Можливе навіть утворення замкненої області високотемпературної ліквідації (рис. 2.1);

– у процесі плавлення складні кристалічні решітки твердого розчину можуть перетворитися в більш стійкі в рідкому середовищі форми, які відповідають кристалічним решіткам інших за складом кристалів цієї системи. Такі кристали можуть бути навіть більш легкоплавкими, але мати більш просту та симетричну будову.

Проте всі ці неоднорідності після зниження температури прагнуть не до подальшого розвитку, а до розсмоктування, зникнення, але будучи замороженими за швидкого охолодження, можуть суттєво вплинути на характер низькотемпературної кристалізації стекол. Наприклад, формування метастабільної, відмінної за складом від складу скла фази або створення умов для швидкого зародження кристалів.

### 2.3 Взаємозв'язок між структурою скла та ситалу

Розглядаючи питання взаємозв'язку між структурою скла та ситалу, можна виокремити два аспекти:

– про подібність між їхніми атомно-молекулярними структурами та, як наслідок, про послідовність появи кристалічних фаз;

– про вплив флуктуаційних, фазових та інших неоднорідностей структури скла на швидкість зародження кристалічних фаз та полікристалічну структуру ситалу (розмір зерна, форма кристалічної фази та ін.).

Швидкість зародження  $I$  нової фази, наприклад кристалічної, тобто кількість зародків кристалів з розмірами  $r^*$ , що з'являються в  $1 \text{ см}^3$  скла за  $1 \text{ с}$  і здатних до подальшого росту, визначається за формулою:

$$I = (Ne^{-\frac{\Delta G}{kT}}) \cdot (Ae^{-\frac{\Delta G_A}{kT}}), \quad (2.23)$$

де  $N$  – кількість точок, у яких можливе утворення зародків нової фази;

$A$  – константа, яка майже не залежить від температури;

$\Delta G$  – бар'єр термодинамічного потенціалу;

$\Delta G_A$  – термодинамічний потенціал активації росту зародка кристалу;

$k$  – постійна Больцмана;

$T$  – температура процесу.

Зі свого боку, бар'єр термодинамічного потенціалу  $\Delta G$ , який необхідно подолати для утворення зародків кристалів критичного радіусу  $r^*$ , виражається формулою:

$$\Delta G = \frac{4\pi(r^*)^3}{3}(\varphi_2 - \varphi_1) + 4\pi(r^*)^3\sigma; \quad (2.24)$$

де  $\sigma$  – термодинамічний потенціал утворення одиниці поверхні межі розділу кристал – скло.

Якщо не брати до уваги наявність особливо сприятливих мікроділянок скла з підвищеним термодинамічним потенціалом (дефектів структури, значно напружених ділянок, домішкових викривлень меж розділу фаз, тріщин, пузирів), то можна вважати, що  $N$  має порядок загального числа структурних елементів або груп (типу комірок майбутніх кристалів), що стали б вихідними елементами кристалічних зародків. Фактично ж особливо сприятливі для зародження мікроділянки скла (для яких сума  $\Delta G$  та  $\Delta G_A$  є мінімальною) відіграють зазвичай вирішальну роль, і в таких випадках під  $N$  варто розуміти міру числа цих центрів – центрів зародкоутворення.

З огляду на це, очевидно, значну роль має первинна неоднорідність скла, яка виникає через флуктуації складу чи ліквіації. Наприклад, метастабільна ліквіація приводить, з одного боку, до зближення складу скла і складу майбутніх кристалів, а з іншого – до утворення в усьому об'ємі скла меж розділу фаз, де полегшена можливість утворення зародків кристалічних фаз. Чим більша площа меж розділу фаз (чим більше дрібних зародкових ліквіаційних областей) тим більша кількість точок, у яких можливе утворення зародків нової фази  $N$  і тим вища низькотемпературна швидкість зародження нової фази  $I$ ; тому розмір кристалів у такому ситалі буде зменшуватись. Режим варки, охолодження та

теплової обробки скла має первинне значення для полікристалічної структури ситалів. Чим сильніше виражена та більш рівномірно розподілена неоднорідність скла, тим більш рівномірну дрібнокристалічну структуру ситалу можливо одержати.

Розглянемо ще один аспект можливого взаємозв'язку між ліквідацією та кристалізацією. Під час процесу утворення зародків кристалів у склі першої групи можливе протікання двох механізмів зародження: з передкристалізаційною ліквідацією та без неї. Під поняттям *передкристалізаційної ліквідації* розуміють розвиток, як першої стадії кристалізації, особливої метастабільної ліквідації з утворенням зародків часток скла зі складом, дуже близьким (чи співпадаючим) зі складом майбутніх кристалів, які в подальшому впорядковуються та кристалізуються. Відмінністю передкристалізаційної ліквідації від звичайної метастабільної ліквідації є те, що вона не зникає у разі збільшення температури та завжди закінчується кристалізацією за всіх температур нижче температури кристалізації (плавлення)  $t_L$  ( $t_s$ ) відповідних кристалів.

Проте багато авторів вважають, що необхідно відмовитися від відмінностей між метастабільною ліквідацією та передкристалізаційною ліквідацією. Будь-яка метастабільна ліквідація – це завжди самостійне фазове перетворення у склі, як у переохолодженій рідині, якому відповідає зменшення термодинамічного потенціалу ( $\phi_1 - \phi_2 < 0$ ). Звісно, це явище, якщо воно характерне для скла, може сприяти іншому фазовому перетворенню – кристалізації та передувати їй відповідно до Оствальдського правила рівнів, але звідси не випливає будь-яка підпорядкована роль метастабільної ліквідації.

Таким чином, залишається лише один із запропонованих вище механізмів утворення зародків кристалів – через утворення у склі нестійких ( $\phi_1 - \phi_2 > 0$ ) флуктуацій складу з подальшим чи паралельним їхнім впорядкуванням та зміною складу, яка перетворює ці флуктуації в стійкі зародки кристалів.

Згідно з міркуваннями Фогеля, який був прихильником теорії комірчастої будови скла, передбачається, що в багатокомпонентному склі відбувається «комірчаста агрегація однорідних іонів, яка є початковим рівнем та попередньою умовою кристалізації». Фактично мається на увазі краплеподібне розшарування, яке розглядається як «передкристалічний» стан скла. Більшість вчених схиляється до думки, що не варто розглядати процес розшарування як процес утворення «комірчастих агрегатів», а як процес звичайної або метастабільної, на різних його етапах, ліквідації «замороженого» скла. Разом із тим утворення краплеподібних неоднорідностей є початковим рівнем не

кристалізації, а метастабільної ліквідації. У загальному випадку склад мікрообластей ліквідації може значно відрізнятись від складу майбутніх кристалічних фаз. Метастабільна ліквідація не є попередньою умовою кристалізації чи будь-яким особливим передкристалічним станом скла, хоча і здатна полегшити процес кристалізації та викликається тими ж, що і кристалізація, міжатомними силами.

Розглянемо випадок кристалізації скла другої групи. Склад такого скла в середньому відповідає складу майбутніх кристалів так, що утворення зародків кристалів пов'язано, здебільшого, тільки зі структурною перебудовою скла, на відміну від скла першої групи, де суттєву роль також відіграють процеси дифузії. Утворення кристалічних зародків у склі цієї групи ускладнене, як і в простому однокомпонентному склі, відсутністю достатньо чітко виражених неоднорідностей структури. Тому швидкість зародження  $I$  в такому склі є незначною. Проте можна чекати відносно великої швидкості росту кристалів, оскільки вона не лімітується, зазвичай повільними процесами дифузії компонентів, як у склі першої групи. Загалом кристалізація скла другої групи повинна спричинити швидкий ріст незначної кількості зародків кристалів та одержання крупнокристалічного крихкого ситалу.

Для одержання високоміцного ситалу з дрібнокристалічною структурою зі скла другої групи необхідно пришвидшити чи каталізувати процес утворення зародків кристалів. Цього можна досягти, штучно створивши дефекти структури зі зниженим бар'єром термодинамічного потенціалу для зародків кристалів шляхом опромінення скла жорстким випромінюванням або шляхом додавання важкорозчинних легковипадних у вигляді дрібних кристалів домішок (наприклад, благородних металів).

Варто зауважити свого роду байдужість кристалізаційної здатності скла другої групи відносно до наявності флуктуацій концентрацій. В області складів утворення твердих розчинів і області скла з хімічним складом, що відповідають  $x$  і області скла з відмінним складом  $x' \neq x$  здатні кристалізуватися без зміни свого складу. Це свідчить про невибагливість впорядкованої кристалічної структури відносно до випадкових змін складу, які спричиняють лише деякі зміни середніх параметрів кристалічних решіток кристалів без їхнього суттєвого розупорядкування. Наявність такої структури з дещо відмінними за параметрами кристалами може бути визначена за розширенням дифракційної лінії на рентгенограмах ситалів. Цей факт повинен сприяти зменшенню термодинамічного потенціалу  $\sigma$  для утворення поверхневого шару між склом та



кристалом і, як наслідок, забезпечення міцного зчеплення між кристалічною та аморфною фазою, що має значний вплив на міцність ситалу загалом.

Згідно зі статистичною теорією зародження та загальних уявлень про міцність полікристалічних матеріалів природа високоміцних ситалів може бути пояснена у такий спосіб.

Утворення зародків кристалічної фази зі скла відбувається шляхом подолання найменших енергетичних бар'єрів та на кожному з етапів підпорядковується принципу мінімуму термодинамічного потенціалу ( $\Delta G + \Delta G_A$ ). Тому в ситалі утворюється менша кількість дефектів структури (тріщин, напруг), які призводять до підвищення термодинамічного потенціалу. Зокрема, передусім випадають кристали фаз, у загальному випадку метастабільних, які найкраще змочуються склофазою (мінімальний термодинамічний потенціал  $\sigma$ ) та, як наслідок максимально міцно зв'язані зі склом.

Загалом утворюється значна кількість дрібних кристалів, які міцно з'єднані один з одним, а також частково зрощених між собою. Дрібні кристали (від 0,1 мкм до 1 мкм), а також тонкі прошарки скла наближаються за міцністю до теоретичної та це поряд з ускладненням розвитку тріщин по межах кристалів є запорукою високої міцності ситалів, аналогічно високій міцності надтвердих металевих сплавів.

Першими випадають ті фази, швидкість зародження для яких максимальна. Кристалічна структура цих фаз, з огляду на ближній порядок, повинна бути максимально наближеною до структури скла – це спричиняє мінімальні значення поверхневої енергії  $\sigma$  та, загалом, мінімізацію бар'єрів на шляху утворення зародків кристалів. Саме найменші бар'єри тільки і можуть бути подолані за тих відносно низьких температур (близько температури розм'якшення), за яких відбувається перша стадія кристалізації скла.

Для скла другої групи цікавим є приклад кристалізації скла стехіометричного сподуменового складу  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ . Його низькотемпературна (500–600 °C) кристалізація спричиняє спочатку утворення  $\beta$ -евкриптити  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  чи твердого розчину сподумену в евкриптиті. Лише у разі підвищення температури термообробки до 800 °C у структурі скла з'являється  $\beta$ -сподумен, а  $\beta$ -евкриптит зникає. Це пояснюється тим, що під час плавлення ромбічного  $\beta$ -сподумену його кристалічна структура руйнується з утворенням структурних елементів у вигляді більш простих та симетричних кристалічних решіток евкриптиту. Саме евкриптит, як більш симетрична та проста фаза (метастабільна в цих умовах), першою кристалізується з ізотропного скла.

Чим більш складний склад має багатоконпонентне скло, тим більшої різноманітності метастабільних станів та фаз варто для нього очікувати, тим більше вірогідність одержання вдалої комбінації властивостей у відповідному ситалі.

Підсумовуючи зазначене вище, можна зробити такі висновки:

1) розплави та скло за характером кристалізації можна розділити на дві групи: з розпадом на дві чи більше кристалічних фази та без нього;

2) структура скла нерівноважна і є функцією режимів його охолодження та термообробок;

3) у склі не існує особливого передкристалізаційного розшарування, яке відрізняється від звичайної метастабільної ліквідації, що є самостійним фазовим перетворенням у склоподібному стані.

## РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ І ФАЗОВОГО СКЛАДУ СКЛОКЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

### 3.1 Рентгенографія скла і ситалів

#### 3.1.1 Основні поняття структури і фазового складу ситалів

Поняття структури кристалічних тіл містить такі принципи:

- електронну будову атомів і характер їхньої взаємодії в кристалі;
- просторове положення, розмір і форму кристалітів;
- протяжність і характер кордонів зерен, частинок;
- наявність і щільність дефектів кристалічної будови (вакансій, дислокацій і т. д.);
- наявність дефектів структури у вигляді пор, раковин, тріщин, хімічної неоднорідності;
- прояв текстурування і т. д.

Залежно від розмірів структурних складових та методів і засобів їхнього виявлення використовують такі поняття: макроструктура, мікроструктура, тонка структура [1].

Макроструктуру вивчають неозброєним оком або при невеликих збільшеннях (до  $\times 30$ ) за допомогою лупи. Виявляють такі параметри: розмір і форму великих кристалітів; характер зламу (крихкий, в'язкий); дефекти різних видів обробки (лиття, різання, термообробки) у вигляді тріщин, пор і т.д.

Макроструктуру досліджують безпосередньо на поверхні деталі в зламі або зразку після полірування і травлення спеціальним розчином. Мікроструктуру вивчають за допомогою оптичних або електронних мікроскопів.

Під час дослідження матеріалів за допомогою оптичного мікроскопа використовують мікрошліфи (зразки шліфують, полірують, піддають травленню). Виявляють форму і розмір кристалічних зерен; наявність різних за своєю природою кристалів, їхній розподіл і відносну кількість; форму і розмір неметалевих включень; наявність текстури; розмір мікротріщин.

Методи електронної мікроскопії дозволяють виявити особливості структури матеріалів, характер руйнування, структуру меж зерен, наявність дефектів кристалічної будови. Вивчення зразків за допомогою електронного просвічуючого мікроскопу вимагає спеціального приготування зразків; метод скануючої електронної мікроскопії дозволяє спостерігати безпосередньо поверхню матеріалів або злами.

Для вивчення мікроструктури використовують також рентгеноструктурний аналіз (дозволяє встановити фазовий склад, визначити величину внутрішніх напружень, щільність дефектів кристалічної будови) і рентгенівську дефектоскопію (дозволяє виявити дефекти різних видів технологічної обробки) на основі взаємодії рентгенівських променів із речовиною.

Термін «тонка структура» містить опис розташування частинок (атомів, молекул) у кристалі, електронів в атомі. Саме цей термін застосовний до наноматеріалів, до яких відносять матеріали, що містять структурні елементи, геометричні розміри яких хоча б в одному напрямку не перевищують 100 нм (від 1 нм до 100 нм).

Вивчають тонку структуру матеріалів за допомогою методів електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю – просвічуючої і скануючої, а також методів скануючої зондової мікроскопії, дифракційних методів – рентгенографії, електронографії, нейтронографії, заснованих на впливі короткохвильового (від  $10^{-10}$  м до  $10^{-12}$  м) рентгенівського випромінювання.

### 3.1.2 Використання методу рентгенографії для дослідження структури ситалів

#### *3.1.2.1 Типи рентгенографії. Завдання методів. Об'єкти дослідження*

Одним із найбільш ефективних методів вивчення будови кристалічних речовин є рентгенографія. Рентгенографія поділяється на 2 типи:

- 1) рентгеноструктурний аналіз (РСТА);
- 2) рентгенофазовий аналіз (РФА).

Перший метод є найбільш загальним та інформативним та дозволяє однозначно визначати всі деталі кристалічної структури (координати атомів тощо). Другий метод дозволяє ідентифікувати речовину та визначити деякі параметри кристалічної структури [1].

Завдання цих методів такі:

- 1) ідентифікація твердої фази;
- 2) якісний і кількісний фазовий склад;
- 3) визначення типу кристалічних структур;
- 4) визначення параметрів елементарних комірок;
- 5) дослідження будови твердих розчинів;
- 6) дослідження діаграми стану «склад – властивості»;
- 7) вивчення фазових переходів (зокрема поліморфних);

8) вивчення структурних змін при термічному розширенні або деформації;

9) виявлення реальної структури (встановлення наявності дефектів, текстури, атомної разупорядкованості, розміру кристалітів, товщини плівки);

10) визначення координат атомів, а саме довжин зв'язків і валентних кутів;

11) дослідження розподілу електронної щільності, і, як наслідок, визначення типу хімічного зв'язку.

Об'єкти дослідження є твердими тілами.

Класична рентгенографія досліджує кристали, порошки, кераміку.

Рентгенографія на малих кутах вивчає полімери, скло, рідини.

### *3.1.2.2 Розшифровка рентгенограм (метод порошку)*

У процесі розшифровки рентгенограм можна виділити шість основних етапів:

- 1) первинна обробка рентгенограми;
- 2) ідентифікація речовини;
- 3) визначення сингонії кристала та індиціювання рентгенограми;
- 4) розрахунок і уточнення параметрів елементарної комірки;
- 5) перевірка правильності розрахунків;
- 6) визначення типу решітки Браве.

У загальному випадку метод дозволяє визначити сингонії кристалічної решітки і параметри її елементарної комірки. Крім того, можлива постановка спеціальних завдань: визначення типу комірки Браве, числа формульних одиниць в елементарній комірці, розмірів кристалітів і т. д. Проте успіх рішення як загальних, так і спеціальних завдань залежить від того, до якої сингонії відносяться кристали і експериментального доробку в цьому напрямку.

***Первинна обробка рентгенограми.*** Запис рентгенограм проводиться на автоматичному дифрактометрі ДРОН (дифрактометр рентгенівський загального призначення) [2].

Для точного ( $\pm 0,05^\circ$ ) визначення положення максимуму дифракції необхідно докласти метричну лінійку до рентгенограми і виміряти відстань від вершини піку до найближчої праворуч вертикальної лінії координатної сітки, з якою збігається штрих відмітки кутів. Отримана відстань, виражена у міліметрах, відповідає десятим і сотим часток у значенні дифракційного кута. У

прикладі на рисунку 3.1, *a* вугол  $2\Theta = 16,85^\circ$ . У методі порошку як інтенсивність максимумів дифракції приймають їхню висоту (на рис. 3.1, *б*).

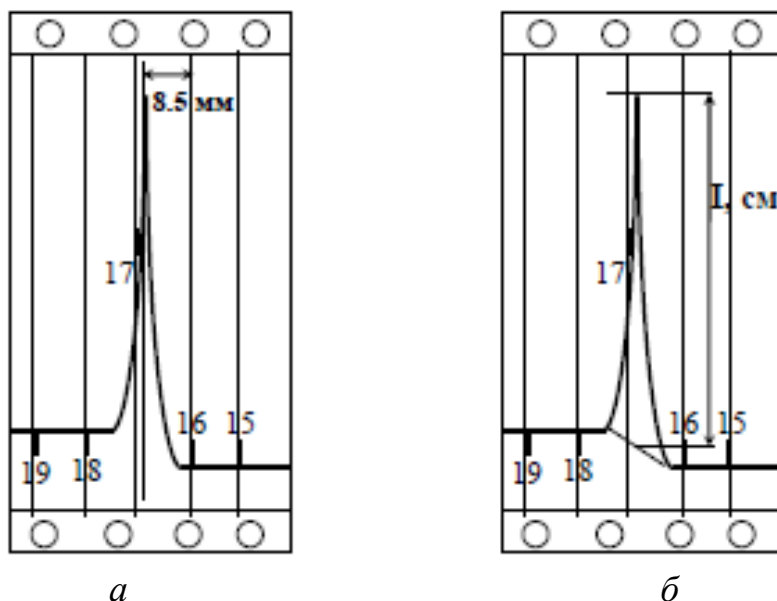


Рисунок 3.1 – Методи визначення значення кута (*a*) та інтенсивності (*б*) дифракційного максимуму

Для її визначення необхідно виміряти відстань від лінії, що з'єднує початок і закінчення піку (лінія фону), до його вершини. Вимірювання достатньо проводити з точністю  $\pm 5$  мм. Отримані значення кутів дифракції максимумів ( $2\Theta^\circ$ ) і їхньої висоти (в сантиметрах) потрібно звести в таблицю, подібну таблиці 3.1, де наведені результати прикладу рентгенограми хлориду натрію (колонки 2 і 4).

Таблиця 3.1 – Результати обробки рентгенограми NaCl (CoKa)

Но- мер з/п	$2\Theta^\circ$	$d_{\text{експ}}, \text{Å}$	$I, \text{см}$	$I/I_0, \%$	$h^2 + k^2 + l^2$	$Q^2$	$hkl$	$a_i, \text{Å}$	$d_{\text{розн}}, \text{Å}$	$\Delta d, \text{Å}$
1	31,90	3,258	3,0	6	3		1 1 1	5,644	3,257	0,001
2	36,95	2,826	50,0	100	4		2 0 0	5,651	2,825	0,001
3	53,30	1,996	23,0	46	8		2 2 0	5,646	1,992	0,004
4	63,50	1,702	1,0	2	11		3 1 1	5,644	1,701	0,001
5	66,70	1,629	7,0	14	12		2 2 2	5,642	1,629	0,000
6	78,75	1,411	5,5	11	16		4 0 0	5,646	1,410	0,001
7	90,85	1,257	5,0	10	20		4 2 0	5,622	1,261	0,004

Кожен з таких дифракційних максимумів відповідає відображенню від того чи іншого сімейства вузлових площин, які характеризуються своїм набором індексів Міллера ( $hkl$ ) і міжплощинною відстанню ( $d$ ). Положення максимуму на рентгенограмі (значення кута  $2\theta$ ) і значення міжплощинної відстані ( $d_{\text{експ}}$ ) задається формулою Вульфа – Брегга (колонка 3). Наприклад,  $2\theta = 31,90$ , тоді:

$$d_{\text{експ.}} = \frac{1,7908}{2 \sin \frac{31,9}{2}} = 3,258 \text{ \AA}. \quad (3.1)$$

Наступний етап – розрахунок інтенсивності дифракційних максимумів (колонка 5). Для цього висоту самого інтенсивного рефлексу приймають за 100 %, висоти всіх інших (у відсотках) розраховують методом пропорції. Наприклад, якщо висота першого максимуму – 3 см, а висота найбільшого – 50 см, тоді:

$$\frac{I}{I_0} = 3 \frac{100}{50} = 6 \%. \quad (3.2)$$

Максимуми відображення з інтенсивністю менше 1 % можна вважати фоном і не враховувати.

### 3.1.2.3 Ідентифікація речовин

Ідентифікація кристалічних речовин за допомогою методу рентгенографії заснована на тому, що індивідуальність кристалічної структури сполуки обумовлює індивідуальний вид її рентгенограми. Визначена кількість дифракційних максимумів відображення і їхнє фіксоване положення на рентгенограмі відповідає набору міжплощинних відстаней. Цей набір є фізичною характеристикою кристалічної речовини. Інтенсивність дифракційних максимумів залежить від багатьох характеристик полікристалічного зразку (текстури і т. п.) і є вторинним. Практично немає сполук, рентгенограми яких збігалися б повністю.

Найбільш часто доводиться вирішувати такі завдання:

- а) визначення виду фази (більш загальне і складне завдання);
- б) визначення відповідності очікуваної фази з тією, що спостерігається на рентгенограмі.

**Розшифровка рентгенограм за допомогою ASTM.** Визначення фазового складу досліджуваної речовини проводять шляхом порівняння експериментального набору значень  $2\Theta$ ,  $d_{hkl}$  і  $\frac{I}{I_0}$ , знайдених із рентгенівських спектрів, із табличними значеннями  $d_{hkl}$  і  $\frac{I}{I_0}$ , які подані в картотеці ASTM (American Society for Testing and Materials, <http://www.astm.org/>). Приклад інформаційної карти ASTM наведено на рисунку 3.2 [3].

33-1160		*	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Silicon Nitride			6.583	34	1	0	0	1.317	5	5	0	0
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>			3.800	35	1	1	0	1.288	18	4	1	1
			3.293	100	2	0	0	1.267	7	3	3	0
Rad. Cu	1.54178		2.660	99	1	0	1	1.255	16	2	1	2
			2.489	93	2	1	0	1.144	3	4	2	1
			2.310	9	1	1	1	1.138	3	3	1	2
			2.194	10	3	0	0	1.096	4	5	1	1
Sys. Hexagonal		S.G. P6 <sup>3</sup> /m	2.180	31	2	0	1	1.083	3	4	3	0
			1.901	8	2	2	0	1.048	6	3	2	2
			1.892	5	2	1	1	1.022	4	4	1	2
			1.827	12	3	1	0	.991	3	5	2	1
			1.752	37	3	0	1	.976	4	5	0	2
			1.591	12	2	2	1	.959	3	1	0	3
			1.547	6	3	1	1	.955	5	3	3	2
			1.511	15	3	2	0	.949	8	6	1	1
			1.453	15	0	0	2	.903	4	4	4	1
			1.437	8	4	1	0	.887	5	3	0	3
			1.432	5	4	0	1	.872	6	7	1	0
			1.341	39	3	2	1	.871	5	6	2	1
			1.330	6	2	0	2	.868	5	4	3	2

Рисунок 3.2 – Приклад картки ASTM для Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Міжнародним союзом кристалографії було прийнято, що дві лінії збігаються, якщо відповідні їм значення  $d_{hkl}$  не відрізняються один від одного більш ніж на 0,03 Å. Під час проведення якісного РФА інтенсивність використовується як другий параметр.

Перш ніж розпочати пошук та ідентифікацію фаз, потрібно визначитись, з групи сполук якого елемента почати пошук. Для цього необхідно знати, з яким матеріалом проводять дослідження, мати дані про його хімічний склад, умови отримання, легуючі елементи, режими термообробки і т.д. Початкову інформацію про стан речовини можна отримати з зовнішнього вигляду рентгенівських спектрів. Зокрема, добре закристалізований і однорідний за параметрами решітки матеріал дає вузькі і високі дифракційні піки, недостатньо закристалізований неоднорідний матеріал – широкі і низькі. Рентгенограма аморфного зразка має характерний вигляд – це широка лінія (гало) з кутовою шириною  $2\Theta = 10\text{--}20^\circ$ .



Наразі подібні завдання зазвичай вирішують за допомогою картотеки рентгенограм JCPDS, яка постійно поповнюється Міжнародним центром дифракційних даних. Кожній речовині в цій картотеці присвоєно номер формату [\*\*-\*\*\*\*] (наприклад, 12-3456), де перше число – це номер розділу, другий – безпосередній номер речовини в розділі. В індивідуальну картку кожної речовини заноситься його рентгенограма (значення міжплощинних відстаней, що відповідають рефлексам, їхня інтенсивність і відповідні їм індекси Міллера), бібліографічний опис джерела цієї інформації, колір речовини, параметри елементарної комірки і т. д. На базі цієї картотеки складено покажчики для пошуку рентгенограми речовини з його хімічною формулою, ідентифікації речовини за найбільш інтенсивними лініями на його рентгенограмі.

У більшості сучасних лабораторій є комп'ютерний варіант цієї картотеки, забезпечений можливістю автоматичного пошуку. Дифракційний пошуковий файл складений за таким принципом. Для кожної речовини взяті найбільш інтенсивні максимуми на його рентгенограмі і з них сформована таблиця 3.2.

Таблиця 3.2 – Вибірка з покажчика JCPDS

Показник	Значення								Речовина	Номер
$d, \text{Å}$	3,257	2,825	1,992	1,701	1,629	1,410	1,294	1,261	NaCl	5-628
$I/I_0, \%$	15	100	55	2	15	6	1	11		
$d, \text{Å}$	3,155	1,931	1,647	1,366	1,253	1,115	1,052	0,966	CaF <sub>2</sub>	4-864
$I/I_0, \%$	95	100	35	12	10	15	7	5		

Дифракційні максимуми відбиття розміщені в порядку зменшення значення міжплощинних відстаней ( $d$ ), що дозволяє швидко проводити ідентифікацію індивідуальних сполук. Для цього необхідно вибрати один з найбільш інтенсивних дифракційних максимумів на рентгенограмі аналізованої речовини і знайти рядок відповідного їй значення ( $d$ ) та інтенсивностей всіх інших ліній. Водночас потрібно враховувати похибку визначення  $d$  та істотну залежність інтенсивності рефлексів ( $I$ ) від умови записи рентгенограми. Для  $d$  допустима розбіжність складає  $0,01 \text{ Å}$ , для  $\frac{I}{I_0} - 20 \%$ . Після знаходження необхідного еталону доцільно звірити всі інші лінії записаної рентгенограми і наведеної для еталона в його картці.

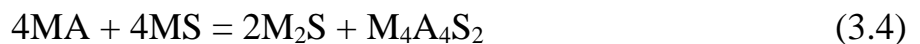
### 3.1.3 Дослідження формування структури скломатеріалів

Прогнозування структури та фазового складу є одним із важливих завдань при створенні нових склокристалічних матеріалів та їхньої експлуатації в умовах дії різних факторів. Проте наявність у синтезованих матеріалах значної кількості розплаву обумовлює істотну непередбачуваність формування структури в заданому фазовому складі внаслідок невідомих меж і швидкостей розчинення в ньому різних кристалічних фаз матеріалу [4]. Тому встановлення механізму процесу кристалізації в скломатеріалах за участю склорозплаву вимагає подальших досліджень та їх наукового обґрунтування з використанням рентгенографії.

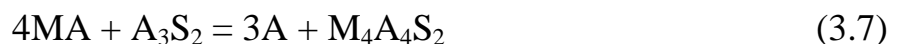
#### 3.1.3.1 Дослідження формування твердих розчинів скломатеріалів у системі $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (M-A-S)

З метою забезпечення формування високоміцної ситалізованої структури шляхом зміни фазового складу і структури муліто-кордієритових склокристалічних матеріалів в умовах їхньої термічної обробки проаналізовані дані щодо термічних перетворень у системі M-A-S [5].

У системі існує можливість протікання трьох твердофазних реакцій обмінного типу, дві з яких – (3.3) і (3.4), зворотні в технологічно значущому інтервалі температур:



Подані реакції можуть спрягатися чотирма допустимими комбінаціями:



Здатність до термодинамічної стабільності кордієриту забезпечується в низькотемпературному інтервалі (до 1 200 °C) за реакцією (3.8), до 1 500 °C – за реакцією (3.7) та до плавлення – за реакцією (3.5). У продуктах взаємодії (3.6)

та (3.4) стехіометричний сапфірин у низькотемпературному інтервалі схильний до диспропорціонування на шпінель та кремнезем.

Отже, температура 1 200 °С є термічно значущою для термічної зміни фазового складу матеріалів у системі М–А–S. Це обумовлюється:

- наявністю безлічі стаціонарних станів для реакцій (3.3–3.8);
- зворотністю твердофазної реакції обмінного типу (3.3);
- термодинамічною невідповідністю диспропорціонування стехіометричного сапфірину;
- зміною механізму диспропорціонування стехіометричного кордієриту на шпінель і кремнезем за 1 500 °С та на сапфірин і кремнезем за більш високої температури [4, 5].

Однак у системі М–А–S не досліджено у повному обсязі впливу присутності склофази та можливих додаткових оксидів на процеси перебігу реакцій. Встановлення механізму формування структурних перетворень кордієриту, які пов'язані з його складним поліморфізмом і особливими випадками формування впорядкованих та неупорядкованих структур у магнійалюмосилікатних скломатеріалах за їхньої ситалізації, дозволить розробити технологічні принципи створення та складу високоміцних полегшених муліто-кордієритових склокристалічних матеріалів в умовах низькотемпературної термічної обробки.

Авторами [6] синтезовані магнійалюмосилікатні склокристалічні матеріали та досліджена їхня структура. За даними рентгенофазового аналізу механізм формування структури та фазового складу під час термічної обробки скломатеріалів суттєво відрізняється для матеріалів I групи (КСК-1, КСК-2, КСК-3, КСК-4, КСК-5, КСК-6 та КСК-7) і II групи (КСК-8, КСК-9 та КСК-10) (табл. 3.3).

Про формування твердих розчинів свідчать дифрактограми розроблених склокристалічних матеріалів, які пройшли термічну обробку за двостадійним режимом (рис. 3.3). Для всіх матеріалів спостерігається зміщення дифракційних максимумів оксидних сполук у бік менших кутів відносно стандартних. У цьому випадку розчинення оксиду магнію відбувається зі збільшенням періоду ідентичності розчинника – оксиду алюмінію. У матеріалах I групи формується евтектична система з твердими розчинами, оскільки на дифрактограмах залишаються зміщені лінії  $\alpha$ -кордієриту, муліту і шпінелі. У матеріалах II групи формується безперервний твердий розчин  $\alpha$ -кордієриту в муліті, оскільки лінії  $d$   $\alpha$ -кордієриту зникають і фіксуються лише зміщені дифракційні максимуми муліту [6].

Таблиця 3.3 – Співвідношення фазоутворювальних компонентів та вміст каталізаторів кристалізації у складі скла

Хім. склад скла, мас. %	Маркування стекол									
	КСК-1	КСК-2	КСК-3	КСК-4	КСК-5	КСК-6	КСК-7	КСК-8	КСК-9	КСК-10
	Співвідношення MgO : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>									
	1,0 :	1,0 :	1,0 :	1,0 :	1,0 :	1,0 :	1,0 :	1,0 :	1,0 :	1,0 : 3,2
	2,5 :	2,5 :	2,5 :	2,0 :	3,0 :	1,7 :	2,6 :	3,0 :	2,7 :	: 5,6
	5,0	6,5	4,3	3,2	5,8	3,7	4,5	5,5	4,8	
ZnO	–	–	–	–	2,5	–	–	2,5	–	–
TiO <sub>2</sub>	2,5	2,5	3,0	5,0	3,0	8,0	3,0	2,0	2,0	2,0
ZrO <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	1,0	2,0	2,5	–	1,5
CeO <sub>2</sub>	–	–	–	0,5	0,5	–	–	–	–	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	–	–	–	3,0	3,0	–	–	2,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	5,0	–	–	–	–	–	–	–	2,0

За даними РФА (рис. 3.2) у структурі скла під час термічної обробки не фіксується сапфірин, який термодинамічно нестабільний та за температур від 1 087 °С до 1 217 °С диспропорціонує на шпінель та кремнезем. Це свідчить про швидкість проходження реакції (3.7) за участю сапфірину і є надзвичайно важливим для передбачення структури матеріалів.

Кордієрит у всіх реакціях при підвищенні температури є лише реагуючою фазою на відміну від корунду та муліту, які виступають і як реагуючі фази, і як продукти реакції. Тому для всіх матеріалів після термічної обробки присутні фази твердих розчинів муліту у різній кількості: для матеріалів I групи це 5–10 об. %; для матеріалів II групи це 50–80 об. %. Для склокристалічного матеріалу КСК-1 із вмістом (MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>) на рівні 85 мас. % зниження температури II стадії термічної обробки до 1 050 °С та утворення за реакцією  $2 MA + 5 S = M_2A_2S_5$  (3.10)  $\alpha$ -кордієриту поряд зі значним вмістом шпінелі пов'язано з вмістом суми модифікуючих добавок (CaO + K<sub>2</sub>O + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на рівні 12,5 мас. % (рис. 3.3, a).

Зменшення вмісту суми оксидів магнію, алюмінію і кремнію до 80 мас. % та підвищення вмісту вказаних модифікуючих добавок до 17,5 мас. % за збереження вмісту TiO<sub>2</sub> на рівні 2,5 мас. % у складі КСК-2 (аналогічному для КСК-1) позначається на зниженні його кристалізаційної здатності та формуванні структури скла з вмістом як основної кристалічної фази  $\alpha$ -кордієриту за реакцією (3.10) за 1 100 °С. Підвищення сумарного вмісту (MgO

+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$ ) до 93 мас. % та зниження вмісту ( $\text{CaO}$  +  $\text{K}_2\text{O}$ ) до 4 мас. % для КСК-3 позначається на інтенсифікації процесу кристалізації твердих розчинів на основі  $\alpha$ -кордієриту при 1 150 °С до 75 об. % (рис. 3.3, б).

Для дослідних матеріалів КСК-4 (рис. 3.3, в) та КСК-5 підвищення вмісту суми каталізаторів кристалізації ( $\text{TiO}_2$  +  $\text{CeO}_2$  +  $\text{ZnO}$ ) до 5,5–6 мас. % та суми модифікуючих компонентів ( $\text{CaO}$  +  $\text{K}_2\text{O}$  +  $\text{SrO}$ ) до 5–7,5 мас. % завдяки вмісту фазоутворювальних компонентів дещо знижує температуру II стадії термічної обробки до 1 100 °С порівняно з КСК-3, однак, значно позначається на зменшенні вмісту кристалічної фази у їхньому складі після термічної обробки. Для матеріалів КСК-6 (рис. 3.3, г) та КСК-7 подібна тенденція зберігається і при загальному збільшенні вмісту суми каталізаторів кристалізації ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) до 10–12 мас. % завдяки фазоутворювальним та модифікувальним компонентам.

Для матеріалів II групи КСК-8 (рис. 3.3, д), КСК-9, КСК-10 (рис. 3.3, е) на загальний вміст кристалічної фази після двостадійної термічної обробки впливає зниження вмісту та виду каталізаторів кристалізації: від сумарного вмісту ( $\text{TiO}_2$  +  $\text{ZrO}_2$ ) на рівні 14 мас. % для матеріалу КСК-8 до  $\text{TiO}_2$  на рівні 6 мас. % для КСК-9. Додаткове введення каталізаторів кристалізації  $\Sigma$  ( $\text{CeO}_2$  +  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) у кількості 2,5 мас. % та  $\text{V}_2\text{O}_3$  у кількості 2 мас. % до складу склокристалічного матеріалу КСК-10 позначається на появі значної кількості зародків кристалів на I стадії термічної обробки за температури 850 °С та протіканні об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла вже за 1 150 °С впродовж 5 годин на кожній стадії.

Складність формування структури магнійалюмосилікатних матеріалів пов'язана з викривлення структури кордієриту, що є наслідком перерозподілення атомів Si та Al в кордієрито-ідіалітових кільцях  $\text{Si}_5\text{AlO}_{18}$ . Невпорядковане їхнє розподілення призводить до утворення гексагональної високосиметричної структури індіаліту, в той час як впорядковане їхнє розподілення формує структуру більш низької симетрії сильно викривленого кордієриту. Таким чином, індекс викривлення є мірою ступеня впорядкованості структури та розподілення атомів Al та Mg між кільцями при переході неупорядкованість-упорядкованість. Під час нагрівання до високих температур кордієрит перетворюється на індіаліт і безперервно проходить через ряд структурних змін, які можна охарактеризувати як неупорядкованість-упорядкованість [7].

Кордієрит, який має максимальний ступінь викривлення, А. Міяширо пропонує називати «perdistortional» – сильно викривленим кордієритом зі

значення індексу викривлення  $\Delta > 0,29^\circ$ , а мінерали, які мають викривлення структури проміжне між індіалітом ( $\Delta = 0^\circ$ ) та сильно викривленим кордієритом, пропонує називати «subdistortional» – слабо викривленим кордієритом ( $0,29^\circ > \Delta > 0^\circ$ ).

Більшість природних та синтетичних кордієритових матеріалів знаходиться структурно між індіалітом та високим сильновикривленим кордієритом ( $\Delta = 0,29^\circ - 0,31^\circ$ ) та належать до двох класів:

- високий слабковикривлений кордієрит ( $0,29^\circ > \Delta > 0^\circ$ ), який має псевдогексагональну структуру (орторомбічну) і стабільний за високих температур;

- низький слабковикривлений кордієрит, який займає проміжне положення між низьким індіалітом та низьким сильновикривленим кордієритом ( $\Delta = 0,29^\circ - 0,31^\circ$ ), що має псевдогексагональну структуру і нестабільний при всіх температурах.

Враховуючи достатньо складну класифікацію кордієритів, яку запропонував А. Міаширо, у науковій літературі часто використовують спрощений варіант. Зокрема, стабільну за високих температур форму кордієриту називають  $\alpha$ -кордієритом. За класифікацією А. Міаширо її можна віднести до високого слабковикривленого кордієриту або до високого індіаліту. У картотеці порошкових дифрактограм за даними ICDD [8] для високого кордієриту та мінералу індіаліту відповідає одна картка № 13-239. У картотеці ASTM є дві картки, присвячені кордієриту № 13-294, 12-303. Всі ці кордієрити мають орторомбічну структуру і встановити чітко, про який різновид цієї сполуки йде мова, можна тільки, якщо вказані значення параметрів решітки або індекси викривлення структури. Н. А. Торопов індекс викривлення називає індексом упорядкування, маючи на увазі, що неупорядкована гексагональна структура з індексом  $\Delta = 0^\circ$  переходить в упорядковану структуру псевдогексагонального ромбічного кордієриту з максимальним показником. Максимальна упорядкованість одержана для стехіометричного кордієриту, термічно обробленого за  $1\,400^\circ\text{C}$  упродовж 120 год; при цьому  $\Delta \approx 0,20^\circ$ . За подальшого підвищення температури індекс  $\Delta$  зменшується. Поблизу точки інконгруентного плавлення відбувається розміцнення структури і зворотне перетворення низькосиметричного ромбічного кордієриту в гексагональний.

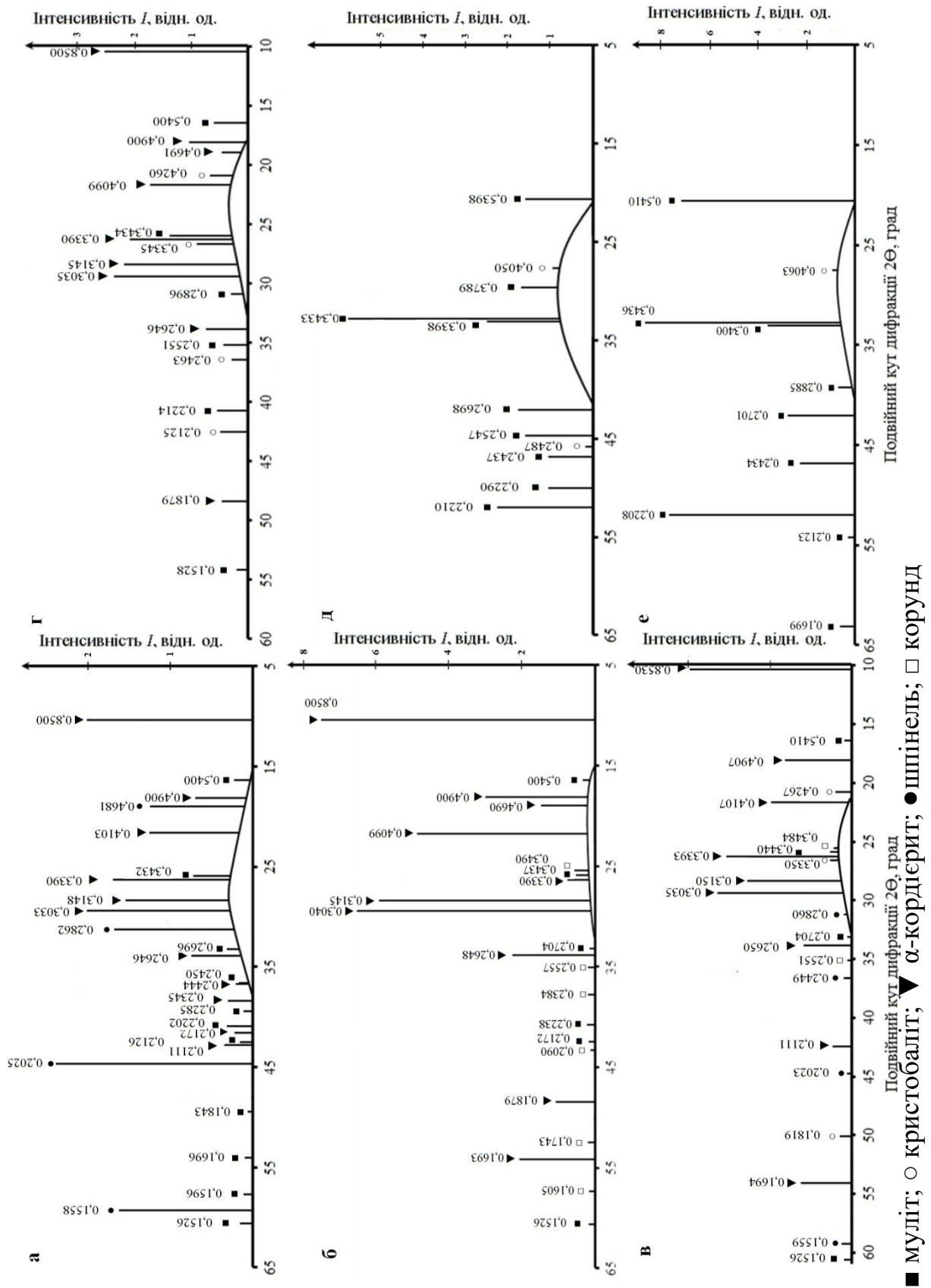


Рисунок 3.3 – Дифрактограми склокристалічних матеріалів

У результаті довготривалої термічної обробки за 1 400 °С з високого (високосиметричного) гексагонального кордієриту отриманий низький (низькосиметричний) ромбічний кордієрит, стабільний до 1 440 °С. У разі підвищення температури до 1 460 °С спостерігається зворотній перехід із неупорядкованої структури кордієриту. Встановлено, що поліморфний перехід, пов'язаний з утворенням ромбічного кордієриту, супроводжується частковою аморфізацією кристалічної структури, яка відбувається зі значною швидкістю у вузькому інтервалі температур.

Індекс упорядкування структури кордієриту  $\Delta$  визначається як різниця в позиціях переходу (131) рентгенівськими дифракційними лініями (511)- та (421)-ліній. Рефлекси у кордієриту визначають А, В та D (від менших до більших кутів). Коли між кутами В та D з'являється іще один кут, то його визначають як С [10]:

$$\Delta = 2\Theta D - \frac{2\Theta A + 2\Theta B}{2} \quad (3.10)$$

Результати проведених авторами [11] дослідження дозволили встановити, що для всіх розроблених матеріалів спостерігається формування муліто-кордієритових твердих розчинів, про що свідчить зміщення дифракційних максимумів у бік менших кутів відносно стандартних за даними ASTM [8] (рис. 3.3, 3.4). У цьому випадку розчинення оксиду магнію відбувається зі збільшенням періоду ідентичності розчинника – оксиду алюмінію.

Під час термічної обробки за температури 900 °С для склокристалічних матеріалів КСК-4 (рис. 3.3, а) та КСК-6 (рис. 3.3, б) чітко фіксується розщеплення максимуму в інтервалі значень кутів  $2\Theta$  між 32° та 33° (для  $\text{CrK}\alpha$ -випромінювання). Положення вторинних кутів А, В та D для вказаних матеріалів вірогідно є відбиттям від площин (511), (421), (131), а С є відбиттям площини (421) кристалічної решітки ромбічного кордієриту. Відстань між А, В та D збільшується з ростом ступеня викривлення у структурі. Під час нагрівання до температури 1 000 °С для дослідних матеріалів усі вторинні максимуми зливаються в один загальний, який відповідає відображенню піка від площини (1231) решітки гексагонального кордієриту. Це пояснюється тим, що індіаліт та кордієрит відрізняються на рентгенограмах, у яких для кордієритів є у крайньому разі три рефлекси, а у індіаліта – лише один.

Загалом термічна обробка за різних температур показала, що з підвищенням температури індекс упорядкованості збільшується і досягає



максимального значення за 900 °С для КСК 4 ( $\Delta \approx 0,29^\circ$ ) (рис. 3.4, *а*) та для КСК 6 ( $\Delta \approx 0,30^\circ$ ) (рис. 3.4, *б*). У разі підвищення температури до 1 050–1 100 °С та вище теплові рухи катіонів у структурі призводять до нового розупорядкування і, відповідно, зменшення індексу упорядкування та формуванням евтектичної системи з твердими розчинами  $\alpha$ -кордієриту, муліту і шпінелі.

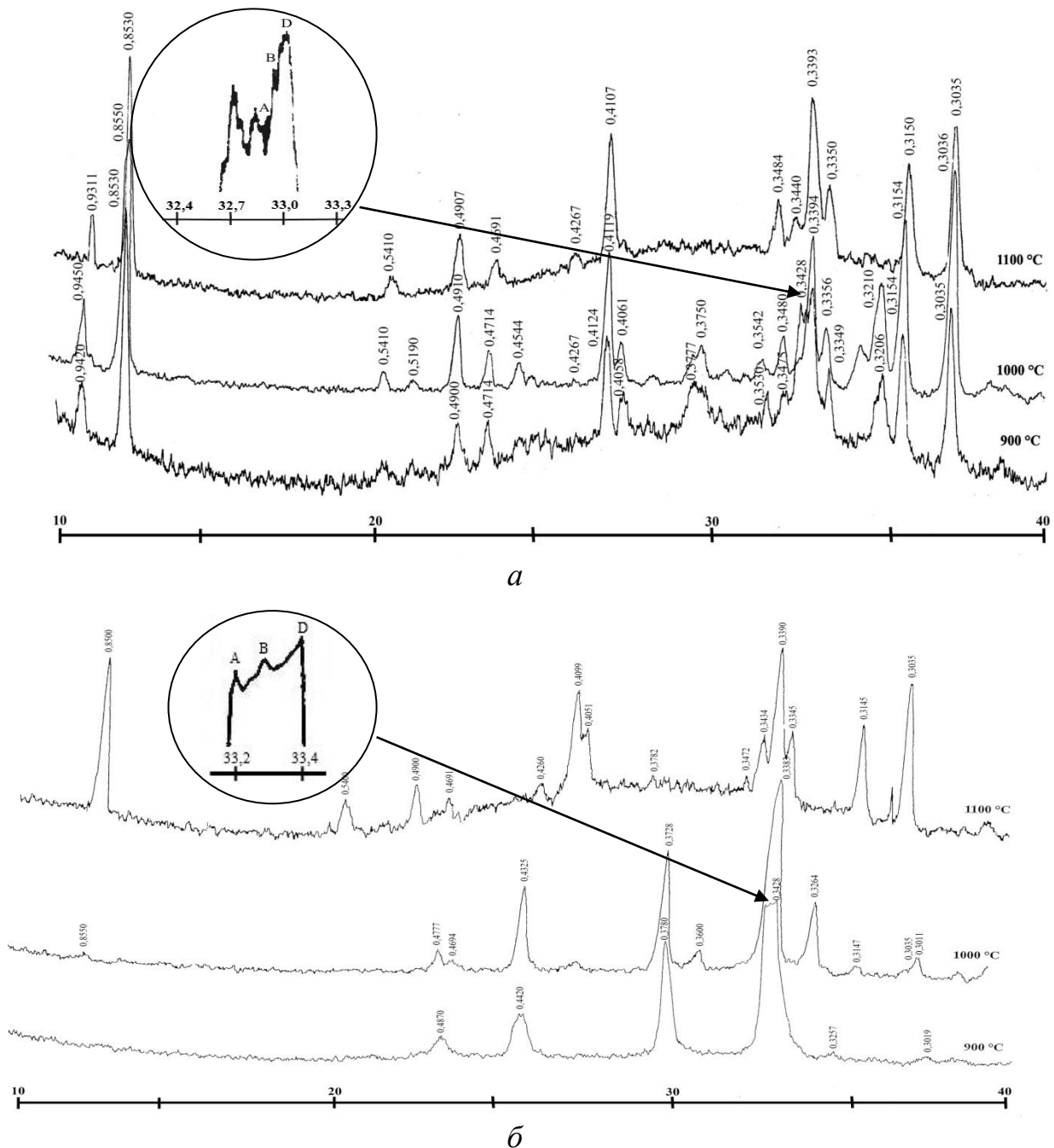


Рисунок 3.4 – Дифрактограми дослідних склокристаличних матеріалів після термообробки: *а* – КСК-4; *б* – КСК-6

Для склокристалічного матеріалу КСК-10 процеси формування твердих розчинів під час термічної обробки проходять більш інтенсивно: розщеплення максимумів для значень кутів  $2\Theta$  між  $32$  та  $33^\circ$  в області вказаних температур не спостерігається (рис. 3.5).

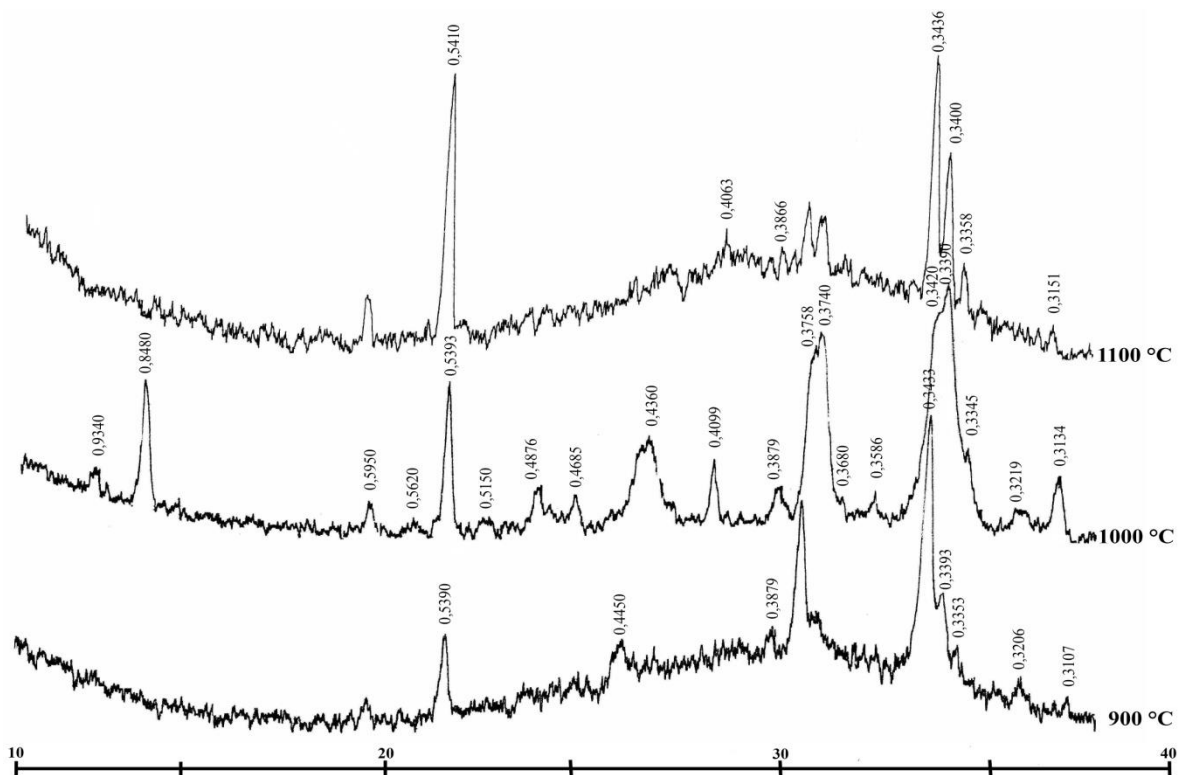


Рисунок 3.5 – Дифрактограми дослідного склокристалічного матеріалу КСК-10 після термообробки

Термообробка при  $1150^\circ\text{C}$  спричиняє формування безперервного твердого розчину  $\alpha$ -кордієриту в муліті, оскільки лінії  $d(hkl)$   $\alpha$ -кордієриту зникають і фіксуються лише зміщені дифракційні максимуми муліту.

### 3.1.4 Дослідження модифікації поверхні скломатеріалів

Під модифікацією поверхні варто розуміти певний механічний, термічний, хімічний (та інші) впливи на поверхню виробу зі скла, що спричиняє кардинальну зміну експлуатаційних властивостей виробу загалом. При цьому поверхневий шар скла змінюється хімічно або структурно-фізично на дуже невелику глибину (від декількох нанометрів до декількох мікрометрів).

Введення модифікуючих агентів у поверхневий шар дозволяє підвищити експлуатаційні властивості скла, механічну міцність, забезпечити регулювання

оптичних властивостей, а також необхідні біологічні властивості. У вітчизняній й закордонній промисловості для зміни фізико-хімічних властивостей скла використовуються новітні технології: лазерна обробка, методи дифузійної модифікації, катодного розпилення, плазмова технологія нанесення покриттів. Застосування зазначених способів обробки скла ускладнене спеціальною підготовкою матеріалу, необхідністю створення вакууму, контрольованої захисної атмосфери, високим рівнем енергоспоживання. Серед новітніх технологій модифікації поверхні скла з метою підвищення його міцності суттєве місце посідає іонообмінна технологія. Вона може бути використана для зміцнення ситалів та інших склокристалічних матеріалів.

#### 3.1.4.1 Іонообмінне зміцнення склокристалічних матеріалів

Тривалий час основним напрямком розробки матеріалів із використанням іонообмінної обробки було одержання промислового скла зі зміцненим поверхневим шаром. Використання вказаного методу для зміцнення склокристалічних матеріалів має свою специфіку: у процесі зміцнення беруть участь як залишкова склофаза, так і кристалічна фаза. У результаті цього в поверхневому шарі матеріалу можуть різко змінюватися показник заломлення та температурний коефіцієнт лінійного розширення кожної із фаз, що може призвести до зниження його світлопропускання і зміни термічних властивостей матеріалів. Для іонообмінного зміцнення були обрані зразки склокристалічних матеріалів, отриманих за низькотемпературної двостадійної термічної обробки. Склокристалічні матеріали мали об'ємну закристалізовану тонкодисперсну структуру з наявністю  $\beta$ -сподумену (СП-10) та дисилікату літію (СЛ-12) з розміром кристалів відповідно  $\approx 1,0$  мкм та  $< 0,4$  мкм (табл. 3.4 та 3.5).

Таблиця 3.4 – Особливості хмічного складу модельних стекол

Маркування	Відмінності за хімічним складом розробленого скла, мас. %			Каталізатори кристалізації та освітлювачі
	Фазоутворюючі компоненти			
	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
СП-10	8,0	20,0	60,0	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnO, CeO <sub>2</sub>
СЛ-12	15,0	2,0	60,0	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnO, ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Таблиця 3.5 – Відмінності температурно-часових режимів варки та обробки склокристалічних матеріалів та характеристика основних кристалічних фаз після термічної обробки

$t$ варки, °C	Інтервал склування $t_g - t_f$ , температури відпалу ( $t_B$ ) та стадій термічної обробки, тривалість стадій термічної обробки ( $\tau$ )				Характеристика основних кристалічних фаз у ситалах після термічної обробки	
	$t_g - t_f$	$t_B, ^\circ\text{C}/\tau$ , град./хв	I ст., ст., $t/\tau$ , град./хв	II ст., $t/\tau$ , град./хв	Вид	Кількість, об. %
1 450	440–640	–	550 / 120	850 / 120	$\beta$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	85
1 270	450–580	450 / 30	630 / 30	850 / 300	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , $\beta$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	50

За характером структури дослідні склокристалічні матеріали можна віднести до комбіновано-дефектних ситалів, для яких об'ємні тріщини менш розвинені, аніж дефекти поверхні. Такі ситали можуть бути зміцнені шляхом іонообмінної обробки. Модифікація поверхні скла проводилась за такою методикою. Скляні зразки діаметром 15 мм та висотою 10 мм, які були відполіровані на установці ОЕС 500 за допомогою суконного круга за швидкості обертання 90 об/хв впродовж 5–7 хв, нагрівали в корундовому тиглі, щільно закритому кришкою, у парах  $\text{NaNO}_3$  протягом однієї години та у розплаві  $\text{NaNO}_3$  протягом однієї години. Структуру скла та хімічний склад поверхневих шарів визначали кількісним методом електронного зондового мікроаналізу на скануючому електронному мікроскопі РЕМ Tescan Mira 3LMU з використанням енергодисперсійного спектрометра Oxford X-max 80 mm.

Проведення іонообмінної обробки дослідних зразків склокристалічних матеріалів дозволило встановити таке. На першій стадії при обробці зразків дослідних склокристалічних матеріалів та СП-10 над розплавом нітрату натрію за температури вище  $500^\circ\text{C}$  на поверхню зразка впливає аерозоль, що складається з найдрібніших крапель розплаву, у результаті чого в матеріалі відбувається обмін іонів літію на іони натрію. Встановлено, що оптимальна температура обробки зразка над розплавом становить  $550^\circ\text{C}$ , а час витримки – одна година. Нижче  $500^\circ\text{C}$  іонний обмін протікає з малою швидкістю і

ефективність процесу зміцнення суттєво знижується, а вище 550 °С в матеріалах виникають перенапруги, що викликають пошкодження поверхні.

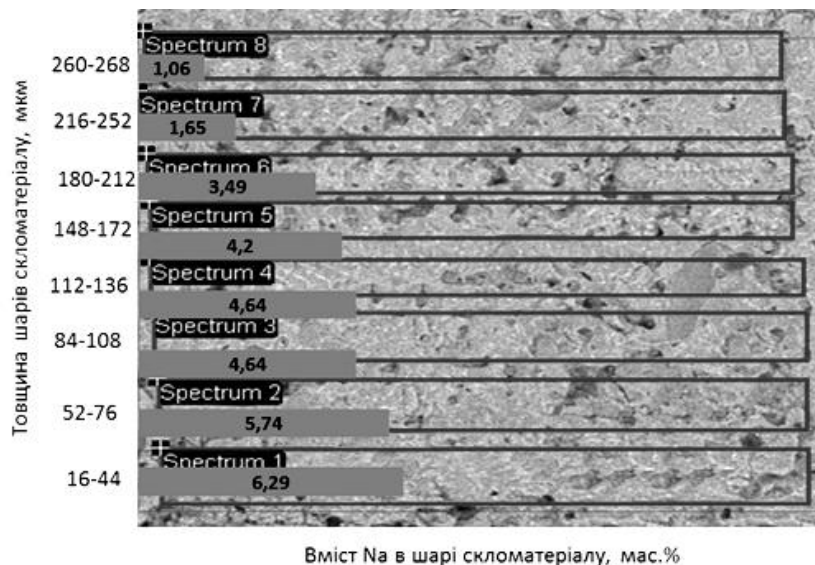
Під час подальшої обробки у парах 550 °С впродовж однієї години спостерігається зниження світлопропускання ( $t$ ) зразка СЛ-12 до 50 %. Це може бути пов'язано з наближенням температури іонообмінної обробки до температури початку розм'якшення  $t_f$ , за якої утворюється значна кількість зародків кристалів метасилікату літію завдяки протіканню процесу метастабільного фазового розділення та, як наслідок, прояву опалесценції. Під час обробки склокристалічного матеріалу СП-10 у парах  $\text{NaNO}_3$  впродовж однієї години не спостерігалось зміни характеру поверхні матеріалу (наявності раковин, розтріскувань, відшаровувань). Збільшення тривалості витримки склокристалічного матеріалу СП-10 до двох годин у парах  $\text{NaNO}_3$  на другому етапі призводить до порушення суцільності поверхні.

Між першою і другою стадіями обробки склокристалічного матеріалу СП-10 у парах  $\text{NaNO}_3$  зразок охолоджують в печі до температури 50–100 °С для стабілізації зміцненого шару. Введення стадії витримки скла над розплавом нітрату натрію дозволяє знизити температуру і скоротити час обробки в розплаві, що дозволяє уникнути будь-яких пошкоджень його поверхні.

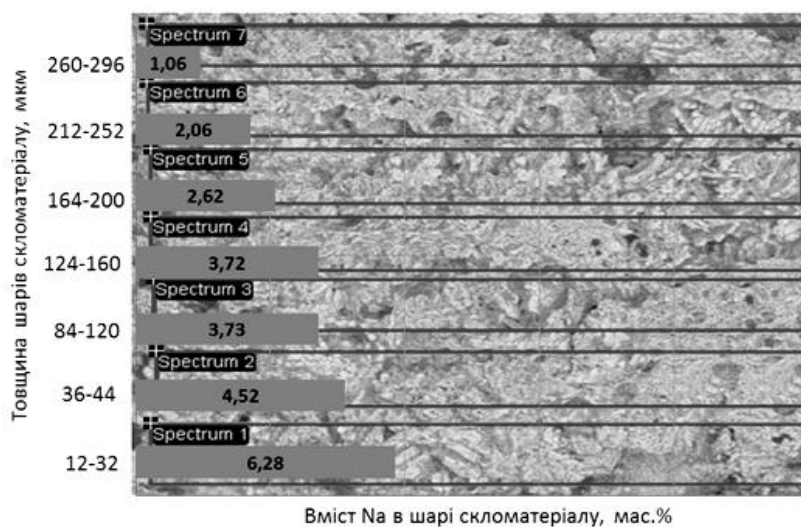
Фізико-хімічні процеси, які забезпечують ефект зміцнення, полягають в обміні іонів  $\text{Li}^+$  на іони  $\text{Na}^+$ , що супроводжується виникненням стискаючих напруг у поверхневих шарах матеріалу і блокуванням поверхневих і об'ємних дефектів на глибині до 252 мкм та 296 мкм. При цьому максимальна товщина сформованого дифузійного шару, що містить іони  $\text{Na}^+$ , для склокристалічного матеріалу СЛ-12 складає 296 мкм після обробки в парах  $\text{NaNO}_3$  впродовж однієї години; вміст натрію у шарі становить з 6,28 мас. % (рис. 3.6). Загалом під час дослідження зміни вмісту елементів по глибині перерізу зразка спостерігається стрімке зменшення вмісту натрію в його структурі.

Повного заміщення іонами натрію іонів літію у досліджених матеріалах не спостерігається. Це пояснюється тим, що частина іонів, які обмінюються, знаходиться в положеннях, недоступних для обміну. Загалом ступінь обміну іонів у поверхневому шарі скла зростає зі збільшенням температури і тривалості іонообмінної обробки. Варто зазначити, що вміст компонентів у складі склокристалічних матеріалів СП-10 та СЛ-12 приведено до 100 % без урахування у їхньому складі оксиду літію та бору, які за цим методом встановити неможливо. Отже, зміцнення розроблених склокристалічних літій-алюмосилікатних матеріалів шляхом низькотемпературного іонного обміну

дозволяє суттєво підвищити їхні механічні властивості за збереження високих експлуатаційних характеристик вихідних ситалів.



*a*



*б*

Рисунок 3.6 – Розподіл натрію в поперечному перерізі зразків склокристалічних матеріалів СЛ-12 (*a*) та СП-10 (*б*) після іонообмінної обробки

### *3.1.4.2 Дослідження хімічного складу та структури поверхні кальційсилікофосфатного склокристалічного скла після витримки в модельній рідині організму*

Прояв біоактивності склокристалічних матеріалів полягає в забезпеченні міцного зв'язку біоматеріалу з кістковою тканиною організму людини. Вона є

наслідком реалізації комплексу поверхневих явищ, у результаті яких на поверхні матеріалу утворюється перехідна аморфно-кристалічна зона, яка включає полікристалічний кальційфосфатний шар з апатитоподібною структурою, близькою до структури кісткового гідроксиapatиту. Ці процеси проходять шляхом розчинення скломатеріалу, осадження на його поверхні компонентів середовища (кальцію і фосфору) та поверхневого гетерогенного зародкоутворення кристалів апатиту.

У випадку силіційвмісних кальційсилікофосфатних скломатеріалів або ситалів склад та структура цієї перехідної зони неоднорідна за товщиною: безпосередньо на поверхні імплантату спостерігається утворення аморфного кремнеземистого шару, збідненого іншими компонентами; далі розташовується кальційфосфатний шар, який має аморфну структуру. Зона цієї структури формується протягом 7–10 діб експозиції зразків у середовищі організму з кристалізацією апатитоподібною полікристалічною фазою.

Стадії процесу формування зовнішнього шару на поверхні біоактивного склокристалічного матеріалу спрощено подаються такими послідовними стадіями:

- біоактивний склокристалічний матеріал;
- утворення зв'язків  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ;
- поліконденсація  $\equiv\text{SiOH}-\text{HOSiO}\equiv \rightarrow \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ;
- адсорбція катіонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{CO}_3]^{2-}$ ;
- кристалізація карбонатного гідроксиapatиту (далі – КГАП).

Подальші процеси спрямовані на формування та кристалізацію кісткової матриці.

Хімічний склад поверхневих шарів визначають з використанням рентгеноструктурних методів аналізу.

Авторами було використано рентгенофлуоресцентний аналіз із застосуванням спектрометру «СПРУТ» для дослідження хімічного складу та структури поверхні кальційсилікофосфатного склокристалічного покриття.

Для кристалізації біоактивних фаз гідроксиapatиту і фторапатиту в області визначених концентраційних меж обрано модельне скло серії FAR зі співвідношенням фазоутворювальних компонентів  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,67$ , які було введено крейдою та амонієм фосфорнокислим двозаміщеним відповідно та вмістом  $\text{CaF}_2 = 1,5\text{--}6,5$  мас. %, який вводили за допомогою фториду кальцію. Для інтенсифікації процесу формування кальційфосфатного шару на ранніх етапах імплантації був модифікований склад модельного скла FAR 5 шляхом

зниження співвідношення  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$  від 1,67 до 1,2 та збільшення співвідношення  $\text{RO/P}_2\text{O}_5$ , від 1,83 до 2,27 (табл. 3.6).

Аналіз хімічного складу поверхневого шару кальційсилікофосфатного склокристалічного покриття дозволив встановити, що значення співвідношення  $\text{Ca/P}$  на рівні 4,57 відповідає співвідношенню цих елементів у складі вихідного покриття (рис. 3.7).

Цей показник є визначальним фактором під час формування апатитоподібного шару *in vitro*. Після витримки в МРО організму впродовж тижня цей показник значно знижується (до 1,5), що може вказувати на протікання процесу кристалізації аморфний фосфат кальцію (далі – АФК) на поверхні покриття. Результати аналізу покриття після витримки впродовж 12, 21 та 28 діб встановлено, що співвідношення  $\text{Ca/P}$  наближується до 1,58–1,64, що вказує на можливість формування осажденного гідроксиapatиту (далі – ОГА) на поверхні розробленого покриття впродовж вказаного терміну.

Таблиця 3.6 – Відмінності хімічного складу вихідного модельного та скорегованого скла

Показники	Маркування вихідного та скорегованих модельних стекл			
	FAR 5	FAR 5.1	FAR 5.2	FAR 5.3
	Відмінності хімічного складу, мас. %			
$\Sigma(\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$	15,27	21,85	16,49	16,49
$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,94	1,66	1,81	1,81
$\Sigma(\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5)$	20,50	17,13	17,02	15,67
$\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$	1,67	1,21	1,20	1,4
$\Sigma(\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$	8,99	9,47	9,34	6,34
$\Sigma(\text{CaF}_2 + \text{ZnO})$	3,01	6,56	6,55	10,90
$\Sigma(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$	52,23	44,99	50,61	50,61
$\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$	1,01	1,07	1,05	0,79
$\text{RO}/\text{P}_2\text{O}_5$	1,83	1,37	1,36	2,25

Після 35 діб співвідношення  $\text{Ca/P}$  на поверхні покриття декілька зростає до 1,67. Цей факт свідчить про те, що кристалізація гідроксиapatиту на поверхні покриття відбувається не безпосередньо, а через стадії осадження проміжних фаз – прекурсорів нестехіометричного гідроксиapatиту (далі – нГАП), який має співвідношення  $(\text{Ca/P}) \leq 1,67$  (рис. 3.7).



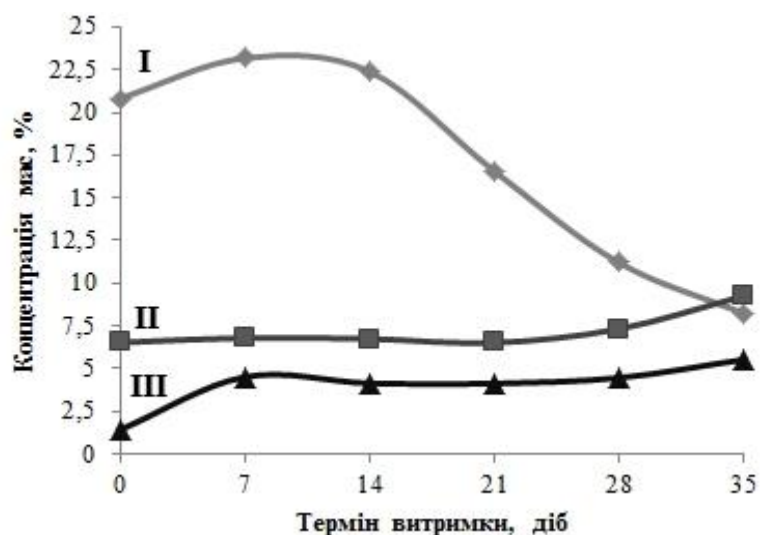


Рисунок 3.7 – Розподіл концентрації елементів у поверхневому шарі покриття FAR 5.2 після витримки в модельній рідині організму (I – силіцій, II – кальцій, III – фосфор)

Дослідження методом рентгеноспектрального аналізу розподілу елементів по глибині шару покриття після витримки в модельній рідині організму дозволило встановити особливості розчинення матеріалів. Вміст силіцію у поверхневому шарі товщиною  $\approx 1$  мкм складає близько 21 мас. %.

Після однієї доби витримки у розчині на глибині 2,1 мкм від поверхні спостерігається підвищення вмісту силіцію до 21,59 мас. %. Це може бути пов'язане з формуванням гелю силікатної кислоти  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . У цьому випадку біоактивність матеріалу реалізується завдяки тому, що негативно заряджені гідроксильні групи на поверхні шару силікатної кислоти притягують з навколишнього розчину міжтканинної рідини іони  $\text{Ca}^{2+}$ . Заряд поверхні стає позитивним, потім на поверхню осаджуються фосфат-іони, що в подальшому спричиняє появу та ріст шару осадженого гідроксиапатиту. Зміна концентрації силіціюму на глибину від поверхні більше 6,3 мкм є практично незмінною і відповідає початковій концентрації елемента в матеріалі. На 14 та 28 добу витримки вміст силіцію як на поверхні покриття, так і на глибині 1,7 мкм поступово знижується, що свідчить про формування змішаного кальційсилікофосфатного шару на вказаному діапазоні глибин.

Підтвердженням формування апатитоподібного шару на поверхні покриття є підвищення початкового вмісту фосфору на глибині шару 2,1 мкм від 1,5 мас. % (рис. 3.7) до 3,26 мас. % після однієї доби витримки. Для кальцію, навпаки, спостерігається незначне зниження з 6,53 мас. % до 7,13 мас. %.

Після 14 та 28 діб витримки концентрація фосфору значно зростає як на поверхні покриття, так і по перерізу покриття товщиною 1,7 мкм. Для кальцію спостерігається підвищення його концентрації на 14 добу до 7,99 мас. % та на 28 добу до 14,73 мас. % порівняно з початковою концентрацією у поверхневому шарі. Концентрація фосфору і кальцію на глибині від поверхні  $\geq 6,3$  мкм після однієї та на глибину  $\geq 15$  мкм на 14 та 28 доби витримки є практично незмінною та нижчою, ніж у поверхневому шарі вихідного покриття. Це може вказувати на те, що на поверхні зразку наявна поверхнева кристалізація фосфатів кальцію, у результаті якої відбувається накопичення вказаних елементів. Винятково важливим є зростання вмісту кальцію та фосфору у шарі покриття глибиною до 6,7 мкм після 28 діб витримки. Це вказує на можливість завершення процесів формування апатитоподібного шару на поверхні склокристалічного покриття. Включення до поверхневого шару на 14 та 28 добу витримки вуглецю може бути свідченням формування карбонів, які є складовою тканин зуба.

Таблиця 3.7 – Розподілення концентрації елементів по глибині покриття після витримки в МРО

Номер шару	Глибина від поверхні, мкм	Концентрація елементів, мас. %												Співвідношення Ca/P
		O	F	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Zn	C	
після однієї доби витримки														
1	2,1	42,40	1,36	3,12	–	5,47	24,09	3,26	0,14	8,39	7,13	4,64	–	2,19
2	6,3	42,46	1,32	3,97	–	5,44	22,52	2,85	–	10,39	6,35	4,70	–	2,23
3	9,1	42,84	1,38	3,15	–	5,53	22,84	2,38	–	10,79	6,46	4,63	–	2,71
після 14 діб витримки														
1	1,7	43,72	1,56	2,08	0,57	2,09	23,78	5,02	1,77	6,48	7,99	3,94	1,04	1,59
2	6,7	42,77	2,21	3,91	–	4,01	23,74	2,55	0,21	9,14	6,94	4,52	–	2,72
3	15,0	42,65	1,41	2,71	–	5,60	23,21	2,91	–	10,82	6,22	4,47	–	2,14
після 28 діб витримки														
1	1,7	53,92	1,63	0,90	1,28	0,28	13,78	7,44	0,92	2,22	11,73	0,88	5,02	1,56
2	6,7	50,65	1,39	0,96	1,06	1,71	14,56	6,29	1,02	5,17	11,34	1,63	2,17	1,83
3	15,0	43,48	2,40	4,47	–	3,78	23,36	2,69	0,85	8,58	6,22	4,17	–	2,31

Підсумовуючи отримані дані (див. рис. 3.8, табл. 3.6), можна зробити висновок про поступове заміщення поверхневих шарів покриття в межах 6,7 мкм за 28-м діб витримки в МРО.

Підтвердженням формування апатитоподібного шару на поверхні дослідного покриття після витримки у МРО є різка зміна співвідношення Ca/P та Si/Ca/P за перші сім діб, який є періодом інтенсивної резорбції поверхні матеріалу (табл. 3.8).

Після 14 та 21 доби витримки на поверхні дослідного покриття концентрація кальцію та фосфору послідовно поступово збільшується. У результаті цього процесу на поверхні формується надлишок іонів  $[\text{HPO}_4]^{2-}$ , адсорбованих поверхнею. Це спричиняє зростання співвідношення Ca/P до 1,64 на поверхні склокристалічного покриття FAR-5.3 після 28 діб витримки в МРО. У цьому випадку спостерігається формування кальційдефіцитного ГАП, який є серією твердих розчинів, де іони  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  заміщені іонами  $[\text{PO}_4]^{2-}$ .

Таблиця 3.8 – Зміна співвідношення Ca/P та Si : Ca : P на поверхні покриття після витримки у МРО

Співвідношення	Тривалість витримки, діб					
	0	7	14	21	28	35
Ca/P	4,57	1,50	1,63	1,58	1,64	1,67
Si/Ca/P	1,0 : 0,31 : 0,07	1,0 : 0,29 : 0,19	1,0 : 0,30 : 0,19	1,0 : 0,39 : 0,25	1,0 : 0,65 : 0,4	1,0 : 1,12 : 0,67

Підвищення ступеня стехіометричності кальційдефіцитного ГАП відбувається завдяки іммобілізації з розчину іонів кальцію та спричиняє формування ГАП зі співвідношенням  $\text{Ca/P} \approx 1,67$ . Формування апатитоподібного шару на основі нГАП на поверхні матеріалів відбувається при забезпеченні  $\text{pH} = 7-11$  до моменту, коли співвідношення Ca/P досягає 1,71, за схемою:  $\text{АФК}(\text{Ca/P} = 1,0) \rightarrow \text{ОКФ}(\text{Ca/P} = 1,33) \rightarrow \text{нГАП}(\text{Ca/P} < 1,67) \rightarrow \text{ГАП}(\text{Ca/P} = 1,67 \div 1,71)$ . Вказаний механізм підтверджується даними електронної мікроскопії в наступному розділі.

### 3.1.5 Вивчення початкових стадій фазового розпаду скла

Метод розсіювання нейтронів під малими кутами (далі – РМУ) є одним з основних і найбільш важливих методів дослідження мікронеоднорідної будови скла і процесів фазового розділення в них. Для вивчення структури ситалів, що містять значні кількості  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZnO}$ , цей метод найбільш перспективний, оскільки негативна амплітуда ядерного розсіювання теплових нейтронів атомами титану (за позитивної амплітуди інших розсіювачів – Si, Na, O) значно

підвищує його чутливість до зміни ядерної щільності при фазовому розподілі скла.

Для більш детального вивчення початкових стадій фазового розпаду перспективним є метод РМУ (від декількох кутових хвилин до декількох градусів), оскільки метод електронної мікроскопії, внаслідок малих розмірів фазових утворень та нечітких меж між ними, не дає кількісної характеристики структури ліквуючого скла.

Інтенсивність РМУ визначається передусім двома факторами: значеннями середньоквадратичної різниці електронних густин  $(\Delta\rho)^2$  та значенням середнього квадратичного радіуса фазових утворень  $R^2$ . Величина  $(\Delta\rho)^2$  пов'язана зі структурою двофазного скла у такий спосіб:

$$(\Delta\rho)^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 \omega_1 \omega_2, \quad (3.10)$$

де  $\rho_1$  та  $\rho_2$  – електронні густини двох співіснуючих фаз,  
 $\omega_1$  та  $\omega_2$  – відносні об'єми цих фаз [24, 25].

Дослідження проводили на автоматичному маловуглецевому рентгендіфрактометрі (джерело випромінювання –  $\text{Cu}^{2+}$ , напруга 30 кВ, струм 18 мА, набір у точці 200 с). Зразками слугували пластинки скла товщиною не більше 100 мкм.

Співставлення результатів дослідження скла № 5, 9, 10, 16 вказує на те, що мікронеоднорідна структура скла визначається здебільшого вмістом  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZnO}$  (густина  $\rho \cdot 10^{-2}$  (кг/м<sup>3</sup>) для  $\text{Ti}^{4+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  складає відповідно 4,5 та 7,14).

У склі № 5, 9, 10 із вмістом  $\text{TiO}_2$  від 15 до 20 масових частин радіуси інерції найменших частинок, які припинили свій ріст, збігаються з радіусами інерції найменших частинок з більш низьким вмістом  $\text{TiO}_2$ . У зв'язку з цим можна припустити, що цей радіус інерції або діаметр частинок близький до 0,01 Å, що характерне для зародків критичного розміру, які виділяються в склі системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  після варки (рис. 3.8.).

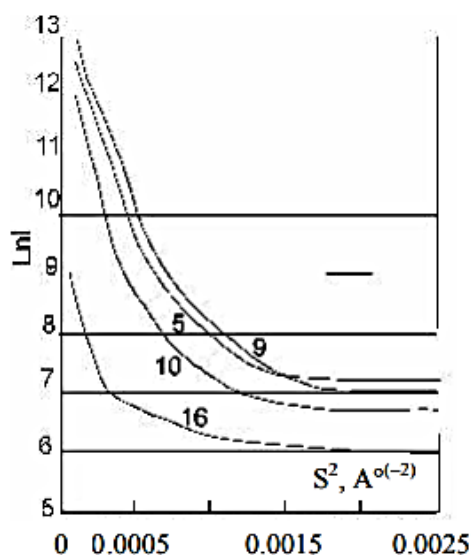


Рисунок 3.8 – Спектри РМУ рентгенівських променів скла системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ , подані в координатах Гінґе

За результатами досліджень РМУ в натрійцинтитанатному склі спостерігаються три типи мікронеоднорідностей. Одержані дані відображені у вигляді кругових діаграм, де наведено фракційний склад дослідного скла: область мінімальних значень 35–63 Å, середніх значень 94–124 Å, крупних значень 155–173 Å (рис. 3.9.).

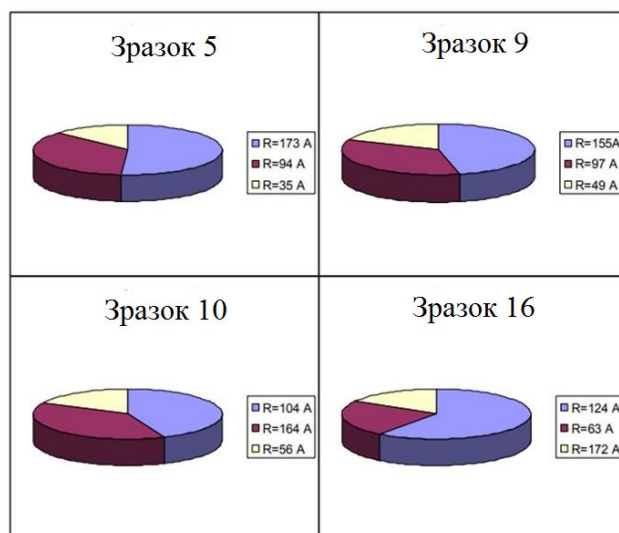


Рисунок 3.9 – Діаграми розподілу за розмірами мікронеоднорідностей в склі системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  після варки

Порівняння питомої кількості мікронеоднорідностей типорозмірів у кожному з чотирьох типів скла з різним ступенем знепрозорення і блиску та

ступенем знепрозорення цього скла після термообробки показали, що найбільша питома вага областей мікронеоднорідностей середнього розміру в склі після варіння визначається його положення поза межами області ліквіації. Для скла № 16 це приводить до утворення прозорого блискучого покриття.

Зі зменшенням цієї області і зростанням характеру фазового розподілу відбувається перехід від позаліквіаційного до ліквіаційного характеру фазового розподілу (від скла № 16 до скла № 5, 10). Відповідно змінюються і оптичні характеристики скла після термообробки.

### **3.2 Електронно-мікроскопічні дослідження структури скла і ситалів**

Використання електронної мікроскопії (далі – ЕМ) для дослідження неоднорідного стану скла сприяло відкриттю в них явища метастабільної незмішуваності. Можливості методу ЕМ відповідають вимогам успішного вивчення цього явища. При роздільній здатності сучасних електронних мікроскопів ( $\approx 0,3$  нм) за їхньою допомогою можна розглядати і надійно фіксувати деталі структури від одиниць нанометрів. При цьому спостерігається невикривлена структура об'єкта. Електронні мікрофотографії містять інформацію про наявність або відсутність мікронеоднорідностей, форму, розмір елементів структури, їхній відносний об'єм, характер і ступінь зв'язаності областей неоднорідностей.

Перевагою методу ЕМ, на думку Б. Г. Варшала [25], є його наочність. Проте похибки під час виготовлення зразків можуть призвести до отримання мікрофотографій, які не відображують дійсну структуру скла.

#### **3.2.1 Метод просвічувальної електронної мікроскопії**

Метод просвічуючої електронної мікроскопії (далі – ПЕМ) дозволяє вивчати внутрішню структуру досліджуваного скла та склокристалічних матеріалів, зокрема:

- визначати тип і параметри кристалічної решітки матеріалу;
- вивчати будову меж зерен;
- визначати кристалографічну орієнтацію окремих зерен, субзерен;
- визначати кути розорієнтації між зернами, субзернами;
- визначати щільність і розподіл дефектів кристалів;
- досліджувати будову дислокацій і дефектів упаковки в матеріалах;
- вивчати процеси структурних і фазових перетворень у скломатеріалах;

– вивчати вплив на структуру скломатеріалів технологічних факторів (термічної, механічної обробки);

– досліджувати структуру склопокриттів.

Поряд із дослідженням статичних об'єктів, які не змінюються в часі, ПЕМ дає можливість вивчати різні процеси в динаміці, наприклад, ріст кристалів, їхню деформацію, зміну структури під впливом електронного опромінення і т. д.

**Електронно-мікроскопічні дослідження** дозволяють одержати уявлення щодо зміни мікроструктури у всьому інтервалі перетворення скла в ситал. За допомогою електронного мікроскопа, застосовуючи доволі високі збільшення, можна виявити стадію зародкоутворення і потім простежити всі подальші етапи росту зародка й появи кристалів.

Дані електронної мікроскопії показують, що для титанвмісного скла, закристалізованого в градієнтній печі, інтервал за межами 620 °С можна розподілити на три основних періоди.

**Передкристалізаційний період** ( $t = 620\text{--}700\text{ °С}$ ). За підвищення температури до 630 °С з'являються окремі краплеподібні зони розміром 0,2–0,6 мкм. Імовірно, що в температурному інтервалі 630–660 °С відбувається ліквідаційний розподіл. За підвищення температури до 680 °С краплеподібні утворення зникають і з'являються дрібні утворення розмірами 0,1 мкм, кількість яких зі збільшенням температури до 700 °С зростає, а їхня структура стає дрібнозернистою.

**Період прозорі кристалізації скла** ( $t = 700\text{--}820\text{ °С}$ ). У цьому періоді зберігається дрібнозерниста структура матеріалу, яка змінюється лише в напрямку зростання кількості новоутворень.

**Період глухої кристалізації скла** ( $t = 820\text{ °С}$  та вище). За цієї температури зразки скла швидко мутніють, а потім стають білими та знепрозореними. У температурному інтервалі 820–1 000 °С відбувається різке укрупнення структури скла. За температури 1 000 °С утворення мають розмір 0,4–0,6 мкм та чіткі грані. Підвищення температури від 1 000 °С до 1 300 °С спричиняє подальше укрупнення кристалів. Вище температури 1 300 °С зразок розплавляється і його кристалічна структура зникає.

### 3.2.1.1 Структура натрійсилікофосфатних скломатеріалів, модифікованих оксидами цинку та титану

Досліджений вплив оксидів цинку та титану на фазове розділення в силікофосфатних скломатеріалах. Відомо, що метастабільна ліквіація як проміжний етап на шляху до кристалізації є більш вигідною з енергетичного погляду, ніж стабільна ліквіація, оскільки флюктуаційна природа мікронеоднорідностей істотно впливає на розшарування скла в передкристалізаційному періоді.

Для забезпечення мікрогетерогенності скла шляхом фазового розділення необхідно обирати його склади на відповідних діаграмах стану в області існування метастабільної ліквіації. Встановлено, що силікатні системи типу  $R_2O-RO-TiO_2-P_2O_5-R_2O_3-SiO_2$  характеризуються доволі широкими областями ліквіації.

Особливий інтерес становить вивчення особливостей процесів ліквіації в кальційсилікофосфатному склі, яке містить катіони  $Ti^{4+}$  і  $Zn^{2+}$ . Взаємний вплив  $ZnO$  і  $TiO_2$  на фазове розділення у системі  $SiO_2-B_2O_3-TiO_2-ZnO-Na_2O$  було вивчено нами раніше. Встановлено, що в склі спінодальної області ліквіації з умістом 15–15 мол. %  $TiO_2$  та 20–25 мол. %  $ZnO$  спостерігалася рівномірна тонкодисперсна кристалізація з переважаючою кристалізацією рутилу.

Ліквіаційні явища в цинквмісному силікатному склі були вивчені низкою авторів. Зокрема, Д. Ф. Ушаковим [28] посилення ліквіації скла в системі  $R_2O-B_2O_3-SiO_2$  при заміні  $SiO_2$  на  $ZnO$  і  $CaO$  пояснювалося наявністю областей незмішуваності в системах  $ZnO-SiO_2$  і  $CaO-SiO_2$ ,  $CaO-B_2O_3$  і  $ZnO-B_2O_3$ . Л. А. Бальскою та ін. встановлено, що в системі  $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-ZnO-Na_2O$  інтенсивна взаємодія  $Al_2O_3$  і  $Na_2O$  призводить до взаємного стримування їхньої гомогенізуючої здатності за співвідношення  $Al_2O_3 : Na_2O = 1$ . Локалізація іонів натрію навколо тетраедрів  $[AlO_4]^{2-}$  є домінуючим фактором, який визначає ліквіаційну картину в цій системі.

Важливим фактором під час вивчення механізму фазового розділення в боросилікатному склі за одночасного вмісту  $ZnO$  і  $TiO_2$  є введення до їхнього складу  $P_2O_5$ . Ідея несумісності силіцій- і фосфоркисневих фрагментів була покладена в основу розробки принципово нових склокристалічних матеріалів з ліквіаційною структурою. Встановлено, що часткова заміна оксиду бору на оксид фосфору спричиняє заміну боркисневого тетраедричного елемента в решітці на фосфоркисневий за одночасної конденсації груп  $[BO_3]^{3-}$ . Підвищення кислотності сітки скла внаслідок входження до боросилікатної



сітки тетраєдрів фосфору обумовлює активне впровадження в неї модифікаторів і відокремлення від неї боратної складової.

Для встановлення впливу ліквідації на кристалізаційну здатність модельних цинквмісних скломатеріалів обрані зразки з різним характером структуро- і фазоутворення: скломатеріали кальційсилікофосфатної області ПЦФ-4, ПЦФ-6 та ПЦФ-10-6 та силікофосфатної області ПЦФ-24.

Структура скломатеріалу ПЦФ-4 мікронеоднорідна, спостерігається об'ємна кристалізація (рис. 3.10, *a* і *б*). Після видалення зі скломатриці окремих мікрочасток, ймовірно кристалічного характеру, у ній чітко спостерігаються пластинчасті та еліпсоподібні неоднорідності з розмитими контурами (неоднорідності вкриті тонким шаром склофази), а також голкоподібні частинки розмірами 0,1 мкм × 2,3 мкм з розщепленими кінцями (рис. 3.10, *б*). Скупчення голкоподібних часток утворюють перисті області, які, за даними РФА, ідентифіковані як фторапатит (далі – ФАП) (рис. 3.10, *б*).

Таблиця 3.9 – Склад модельних скломатеріалів ПЦФ

Маркування	Вміст оксидів, мол. %					
	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	RO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ПЦФ-4	50	20	12	5	5	8,0
ПЦФ-6	50	20	13	4	5	8,0
ПЦФ-10-6	45	16	19	4	8,5	7,5
ПЦФ-24	43	17	24	4	8	4,0

Свідченням фазового розподілення у цьому склі є утворення на його поверхні тонкодисперсної фази, яка складається з рівномірно розподілених неоднорідностей розміром ≈0,03–0,05 мкм і смуги гомогенного скла (рис. 3.10, *в*). Під час оброблення зламу зразку в HF (0,5 %) встановлена наявність сферичних неоднорідностей, області гомогенного характеру і специфічні голкоподібні частинки розмірами 0,15 мкм × 1,6 мкм та розмірами 0,18–0,22 мкм (рис. 3.10, *a*).

Скломатеріал ПЦФ-6 становить багатофазну систему, яка складається з скломатриці і різних за кількістю і розмірами краплеподібних утворень, які, можливо, є центрами кристалізації (рис. 3.11, *a* і *б*). Обробка зламу зразку ПЦФ-6 в HF показала наявність вторинних сферичних неоднорідностей розмірами 0,0018–0,003 мкм, які виділяються на краплеподібних частках (рис. 3.11, *в* і *г*). Це може свідчити про протікання внутрішньої ліквідації з подальшим упорядкуванням структури скла. Смуга шириною 3 мкм подібних подвійних

неоднорідностей межує зі смугою, яка подана скупченнями великої кількості неоднорідностей розмірами більше 0,028–0,3 мкм (рис. 3.11, *д* і *е*). Це свідчить про наявність кількох областей незмішуваності у склі. Поверхня зразку ЦФ-6 характеризується наявністю краплеподібних частинок розмірами 0,08–0,3 мкм (вилучена частинка розмірами 0,2–0,4 мкм) (рис. 3.11, *а*) і рівномірним розподілом сферичних неоднорідностей розмірами 0,002–0,003 мкм (рис. 3.11, *б*). Навколо краплеподібних утворень спостерігалися короткі мікротріщини (рис. 3.11, *а*), що підтверджує флуктуаційну природу мікронеоднорідностей.

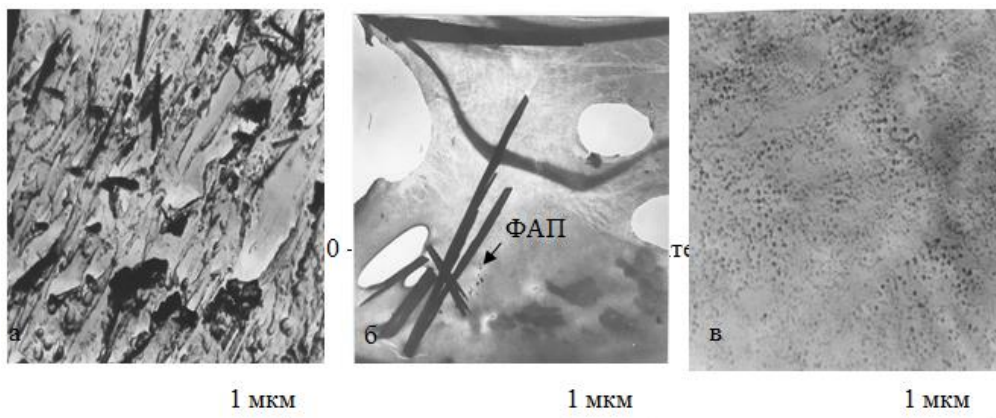


Рисунок 3.10 – Мікроструктура скломатеріалу ПЦФ-4

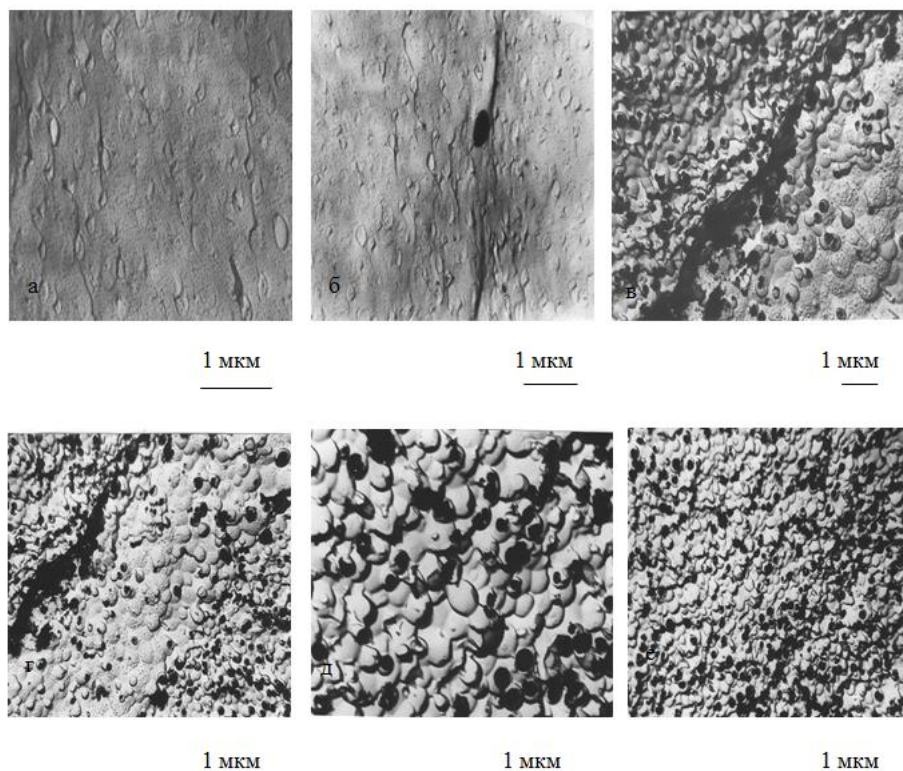


Рисунок 3.11 – Мікроструктура скломатеріалу ПЦФ-6

Мікроструктура поверхні скломатеріалу ПЦФ-10-6 відрізняється нерівномірним характером розділення чітких краплеподібних частинок із розмірами 0,5–1,0 мкм і наявністю окремих ділянок сферичних мікронеоднорідностей (рис. 3.12, *а* і *б*). Виділена на рисунку 3.12, *а* частка має перисту структуру ФАП. Обробка зразка у 0,5 % HF дозволяє спостерігати на його зламі рівномірно розподілені частки з розмірами  $\approx 0,09\text{--}0,17$  (рис. 3.12, *в*) і вторинні утворення в їхніх межах із розмірами 0,001 мкм (рис. 3.12, *г* і *д*). На зламі зразка спостерігаються голкоподібні частинки з розмірами більше за 1 мкм (рис. 3.12, *д*).

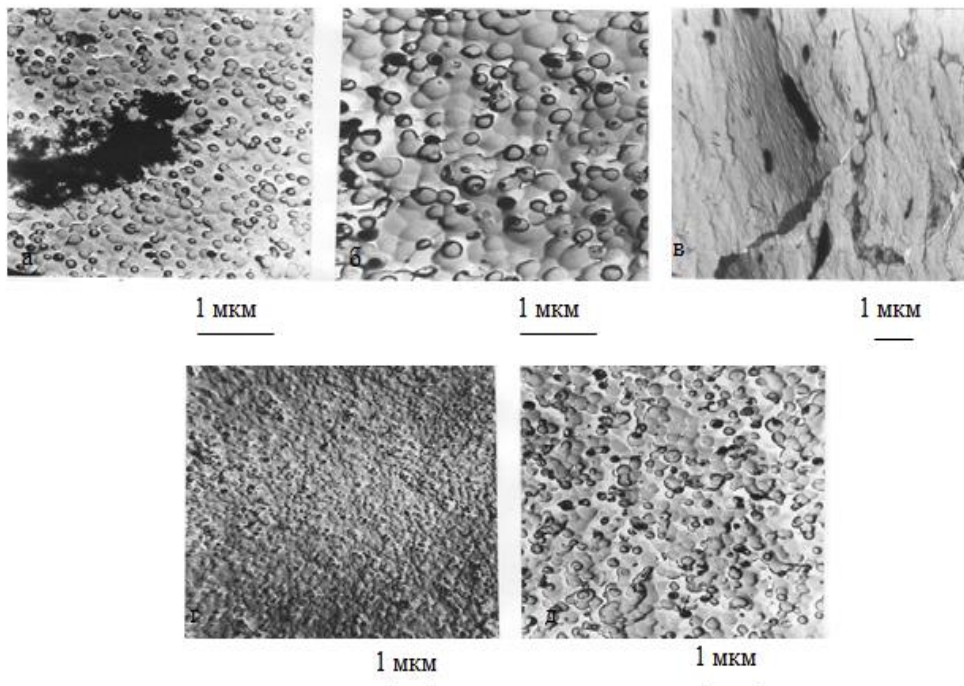


Рисунок 3.12 – Мікроструктура скломатеріалу ПЦФ-10-6

На знімках поверхні скломатеріалу ПЦФ-24 спостерігаються відокремлені чіткі ізольовані замкнуті краплі з рівномірним розподіленням у матриці (рис. 3.13, *а*). Мікроструктура цього скломатеріалу на зламі характеризується великою кількістю сферичних утворень із розмірами від 0,047–0,08 мкм до 0,001 мкм (рис. 3.13, *б* і *в*) і краплеподібних новоутворень розміром 0,5 мкм, орієнтованих у певному напрямку (рис. 3.13, *а* і *б*). Сферичні новоутворення мають флуктуаційну природу і є нуклеаторами, що сприяє утворенню під час термічної обробки тонкодисперсних фаз. За даними градієнтно-термічних досліджень незначна кількість ізольованих краплеподібних новоутворень у цьому зразку характеризується гомогенною структурою, яка зберігається і після термічної обробки.

У загальному випадку в дослідних скломатеріалах при підвищенні вмісту оксиду цинку розмір вторинних сферичних мікронеоднорідностей в межах краплеподібних утворень зменшується від 0,03 мкм до 0,05 мкм для ПЦФ-4 і до 0,001 мкм для ПЦФ-24.

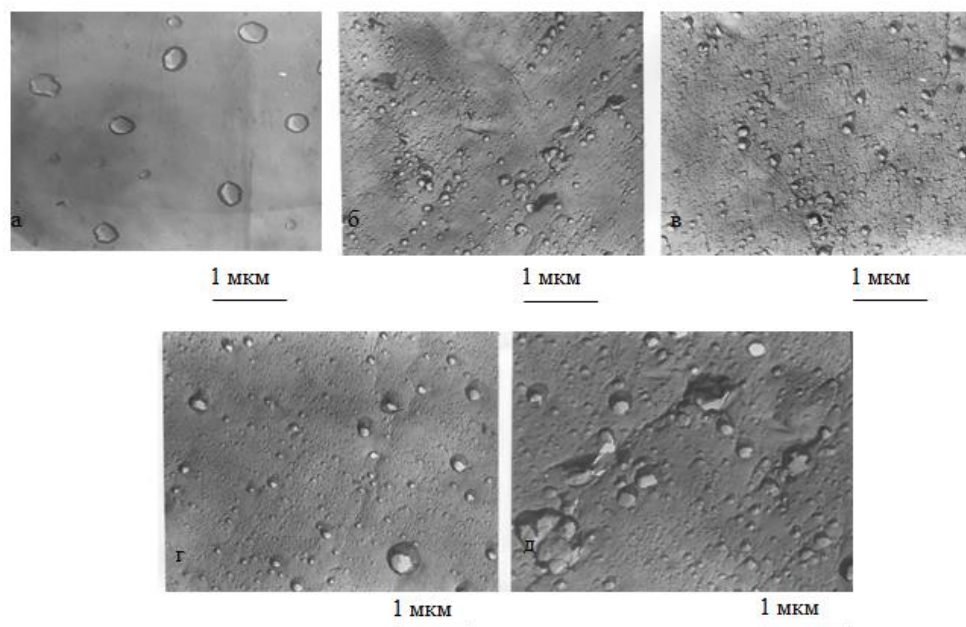


Рисунок 3.13 – Мікроструктура скломатеріалу ПЦФ-24

У натрійсилікофосфатних скломатеріалах, які модифіковано оксидами цинку та титану, крапельна ліквіація спричиняє об'ємну тонкодисперсну ситалізацію кристалічної складової ліквіуючого скла після термічної обробки. Кількість прозорої фази в дослідних скломатеріалах у цих умовах визначається характером процесів кристалізації і розшаруванням на початкових етапах. У скломатеріалах з інтенсивною кристалізацією в області температур до 780 °С вміст прозорої фази після термічної обробки збільшується. У склі з вмістом  $TiO_2$  на рівні 8–10 мол. % наявність вторинних сферичних неоднорідностей розміром приблизно 1 нм у межах краплеподібних утворень спричиняє тонкодисперсну кристалізацію скла. Збільшення вмісту  $ZnO$  до 20 мол. % спричиняє незначне збільшення кількості прозорої фази після термічної обробки.

### 3.2.1.2 Структура кальційсилікофосфатних скломатеріалів

Особливості структуроутворення у фосфатному склі детально досліджені О. Н. Лазаревим і представниками Ризької матеріалознавчої школи.

П. Д. Саркісова із співробітниками під час дослідження структури біоактивних кальційфосфатних стекел особливу увагу приділяла встановленню впливу процесів фазового розділення в цьому склі на їхню кристалізаційну здатність і схильність до резорбції. Основним фактором під час синтезу апатитвмісних стеклокристалічних матеріалів є забезпечення об'ємної рівномірної тонкодисперсної кристалізації фосфатів кальцію, зокрема шляхом реалізації ліквідаційного механізму зародкоутворення. Проте водночас спостерігається складність ідентифікації структури на початкових етапах зародкоутворення. Це пояснюється схожістю флуктуаційної структури з ліквідаційною, оскільки остання розвивається з флуктуаційної структури і завдяки флуктуаціям. Тому під час розроблення тонкодисперсних об'ємнокристалізованих апатитвмісних стеклокристалічних матеріалів і покриттів для кісткового ендопротезування, актуальним є дослідження механізму нуклеації в кальційсілікофосфатному склі в умовах термообробки.

З метою вивчення механізму нуклеації в кальційсілікофосфатному склі були обрані характеристичні температури нижче, поблизу і вище температури розм'якшення, за яких проводилася термообробка скла. Вибір цих температур був зроблений з урахуванням припущень В. Н. Філіповича про послідовність стадій формування структури скла в процесі спрямованої кристалізації.

На першій стадії, що становить процес зародкоутворення, за температур  $t_1$  створюються умови для швидкого зародження кристалів шляхом розвитку процесів метастабільної ліквідації. Цей процес спричиняє рівномірне і швидке зародження у вихідному склі краплеподібних областей іншого складу, розміри яких збільшуються з часом.

На другій стадії під час термообробки скла за температури  $t_2$  випадають передусім такі кристалічні фази, для яких швидкість нуклеації є максимальною і які легко змочуються склом, і, як наслідок, міцно зв'язані з ним. Ця стадія є формуванням навколо нанокристалічних зародків аморфних кластерів, які об'єднуються потім у залишкову мезофазу з утворенням макроскопічної дисипативної наноструктури. На третій стадії за температури  $t_3$  починає швидко зароджуватися і поступово росте перша основна фаза ситалу завдяки малій швидкості дифузії і структурним перебудовам, оскільки процеси кристалізації проходять за відносно низьких температур і тому протікають доволі повільно. На четвертій стадії за підвищення температури швидкість росту кристалів збільшується і відбувається «кінцева» кристалізація, яка відповідає основним екзотермічного піка на кривій ДТА.

З метою ідентифікації структури експериментального скла на початкових етапах зародкоутворення були обрані ділянки скла, вільні від кристалізації. Встановлено, що вихідне скло Т-3 системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  є багатофазною системою, яка складається з маточної скломатриці і замкнених краплеподібних утворень із розмірами приблизно 0,01 мкм. Крім чіткості зображеної мікроструктури, цікавим є факт регулярного на деяких ділянках розміщення сферичних неоднорідностей уздовж прямих ліній з утворенням ланцюгів (рис. 3.14, *a*). Ця мікроліквацийна структура з неоднорідностями, розміри яких близькі до 100–500 Å, є перехідною флуктуаційною структурою, характерною для скла як єдина, хоча і мікронеоднорідна фаза. Це відповідає вимогам мінімуму зміни термодинамічного потенціалу флуктуаційних областей з формою, яка наближається до сферичної. Разом із тим поява витягнутих областей зазвичай пояснюється їхнім злиттям. На поверхні скла також спостерігаються поодинокі сферичні неоднорідності як опуклої, так і увігнутої форми з розмірами 0,5–1,0 мкм.

При термообробці скла Т-3 (температура  $t_1 = 660$  °С) структура, яка утворилася в процесі його охолодження, змінює свій характер (рис. 3.13, *b*). В умовах достатньо високої концентрації неоднорідностей для цього скла спостерігається протікання фазового розподілу з утворенням двокарасної структури при наближенні відносного об'єму кожної з фаз до 50 %. Така диференціація структури є характерною для ліквачії за спінодальним механізмом і проявляється у злитті сферичних нанонеоднорідностей з розмірами близько 100 нм в окремі взаємнопроникні фази з розмірами 0,5–1,0 мкм. Безперервне зростання фази при  $t_1$  є характерною особливістю протікання метастабільної ліквачії як фазового переходу. Значний питомий об'єм нанонеоднорідностей ( $\approx 50$  %) свідчить про близькість температури обробки  $t_1$  до температури максимальної швидкості росту опалесценції.

Подальша термообробка скла Т3 (температура  $t_2 = 720$  °С) спричиняє зникнення ліквацийної картини і появи флуктуаційної неоднорідної структури скла з укрупненням окремих неоднорідностей внаслідок поступової зміни складу новоутворень від периферії крапель до центра з чіткими фазовими межами (рис. 3.14, *c*). Підтвердженням їхньої чіткості на поверхні сферичних неоднорідностей є тіні за межами контурів крапель. На межі розділу рівномірно розподілених у скломатриці крапель із розмірами 0,5–1,0 мкм спостерігається подальше впорядкування структури сферичних крапель завдяки високій

кристалізаційній здатності кальційсилікофосфатного скла, після чого ці краплі можуть виконувати роль центрів кристалізації.

Під час термобробки скла Т-3 (температура  $t_3 = 840$  °С) флуктуаційна неоднорідна структура стає більш дрібною (рис. 3.14, д). Це є підтвердженням принципової різниці флуктуаційної і ліквідаційної структур. Вона полягає в тому, що флуктуаційні неоднорідності за  $t > t_L$  ( $t_L$  – температура ліквідації) не можуть нескінченно рости. Однією з причин незначної кількості фазових неоднорідностей при підвищенні температури до  $t_3$  порівняно з великою кількістю неоднорідностей за низьких температур  $t_2$  є, ймовірно, те, що за більш високих температур утворюються лише відносно великі кристали. Тому рідкі флуктуаційні області можуть стати стійкими зародками нової фази. Інша причина зменшення кількості великих неоднорідностей зі збільшенням температури витримки полягає в зменшенні кількості фази, яка може випадати у вигляді зародків.

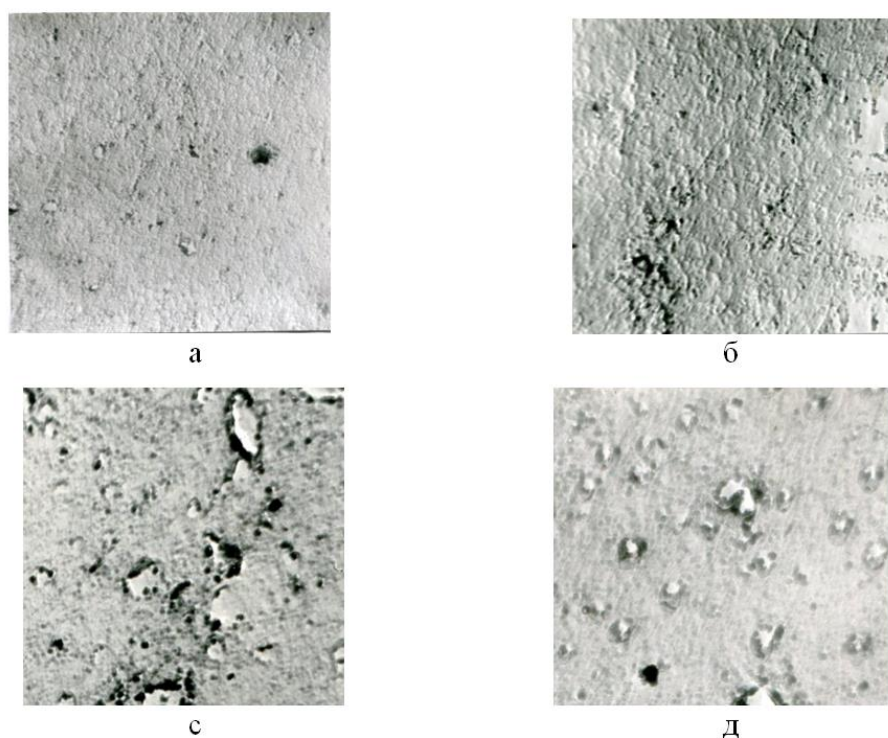


Рисунок 3.14 – Мікроструктура скла Т-3

Частково впорядковані за температури  $t_2$  флуктуації, які мають склад, який відповідає рівноважному за температури  $t_3$ , є стійкими кристалічними зародками, стабілізація яких відбувається шляхом упорядкування структури, що проявляється в зміні форми крапель у процесі термобробки з опуклих на

плоскі, що, згідно з Б. Г. Варшалом, свідчить про досягнення рівноваги в системі.

Структура вихідного скла ЦФ-1 характеризується нерівномірним характером розподілу чітких краплеподібних частинок із розмірами 0,5–1 мкм і значно відрізняється від структури скла Т-3 (рис. 3.15, *a*). Збільшення розміру флуктуацій у склі ЦФ-1 порівняно з Т-3 пояснюється його меншою в'язкістю завдяки більшому вмісту лужних елементів. Флуктуації складу легше протікають у малов'язкому склі ЦФ-1 з  $\eta_{600} = 1,6 \times 10^8$  Па·с, ніж у більш в'язкому склі Т-3 з  $\eta_{600} = 5,1 \times 10^8$  Па·с, де кожна флуктуаційна ділянка не встигає помітно розвинути за час існування сприятливих умов для їхнього виникнення і росту.

Флуктуаційна структура має кінетичну природу і тому здатна найбільш сильно розвиватися в системах з малими енергетичними бар'єрами у напрямку структурно-хімічних перетворень із малим часом релаксації, зокрема в системах із низькою в'язкістю. Тому в умовах малов'язких розплавів поблизу  $t_L$  переходні флуктуації мають значно більші розміри, ніж флуктуації у в'язкому склі.

Під час термообробки вихідного скла ЦФ-1 (рис. 3.15, *a*) за температури  $t_1 = 600$  °С спостерігається скупчення сферичних утворень із розмірами 0,01–0,1 мкм (рис. 3.15, *b*), які виникають всередині подібних утворень із розмірами 0,5–1 мкм і спостерігаються для цього скла після охолодження (рис. 3.14, *a*). Виникнення вторинного розшарування сферичних утворень у досліджуваних стеклах як етап гетерогенного зародження кристалічних центрів пов'язаний з утворенням стабілізованих кластерів – гетерофазних флуктуацій, що утворюють самоорганізовану наноструктуру.

Під час уведення до складу фосфатного скла ZnO спостерігається інтенсивний процес фазового розділення, що виражається в утворенні нано- та мікронеоднородностей в їхній структурі з подальшим утворенням нуклеаторів і голкоподібної кристалічної фази з розмірами до 0,5 мкм.

Структура скла ЦФ-1 після термообробки за температури  $t_2 = 640$  °С характеризується смугастістю (рис. 3.15, *c*). Вона представлена довгими блоками шириною 1 мкм, орієнтованими у напрямку фронту кристалізації, у яких спостерігаються краплеподібні неоднорідності розміром близько 0,01 мкм (рис. 3.15, *a*). Нечіткість меж блоків пояснюється наявністю на них тонкого шару склофази. Поблизу блоків спостерігаються сферичні неоднорідності розміром  $\approx 2$  мкм з наявністю на їхній межі скупчень крапель розміром 0,1 мкм, що може свідчити про нуклеацію кристалів ГАП за ліквацийним механізмом.



Під час обробки цього скла за температури  $t_3 = 740$  °С кількість новоутворень збільшується, а розмір сферичних неоднорідностей зменшується. Цей факт, як і утворення більш однорідної структури, свідчать про інтенсифікацію в цьому склі об'ємної кристалізації (рис. 3.15, д).

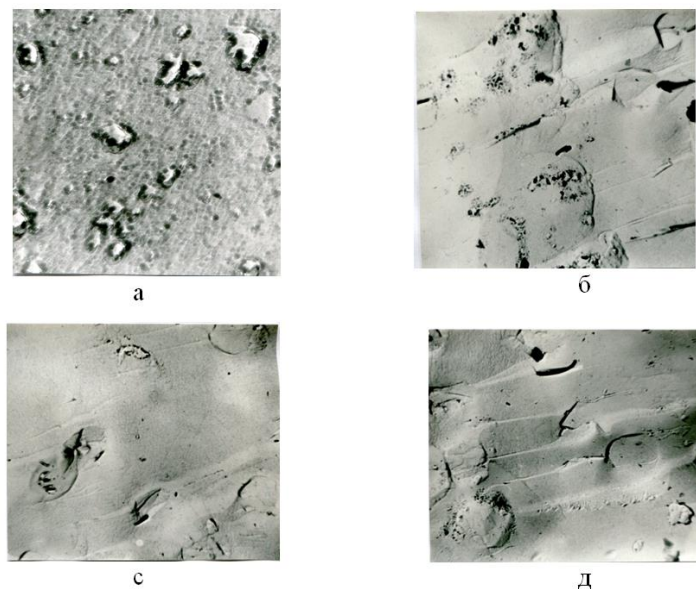


Рисунок 3.15 – Мікроструктура скла ЦФ-1

Встановлено, що термічна обробка скла Т-3 і ЦФ-1 за температур  $t_4 = 920$  і  $940$  °С спричиняє протікання в них об'ємної тонкодисперсної кристалізації з появою кристалів ГАП і кГАП різної кількості та розміру. Для скла Т-3 наявність ліквіації за температури  $t_1$  і флуктуаційної структури за температури  $t_2$  на початкових етапах зародкоутворення в умовах високов'язкого розплаву спричиняє формування в ньому за кінцевої температури кристалізації  $t_4$  кристалів ГАП з розмірами 1–3 мкм у кількості 30 об. %. Перебіг внутрішньокрапельної ліквіації з подальшим упорядкуванням структури в процесі термообробки скла ЦФ-1 за температури  $t_4 = 920$  °С в умовах малов'язкого розплаву спричиняє збільшення кількості кристалів кГАП до 55 об. % і зменшення їхнього розміру до 1 мкм.

Забезпечення ситалізованої структури в процесі термообробки досліджуваного скла, а також наявність в їхній структурі дрібних кристалів розміром близько 1 мкм є запорукою їхньої високої міцності та можливості використання як біоактивних матеріалів на навантажених ділянках кістки.

### 3.2.1.3 Структура літійсилікатних скломатеріалів

Дослідження зі встановлення послідовності процесу кристалізації під час нагрівання літійсилікатного скла проведені у Інституті хімії силікатів ім. І. В. Гребенщикова. Особлива увага була приділена впливу каталізаторів кристалізації (Pt та Au) на кінетику зародження кристалів мета- та дисилікату літію в fotocутливому склі стехіометричного складу з вмістом  $\omega(\text{Li}_2\text{O}) = 23,4\text{--}35,0$  мол. %. Проте важливим чинником під час розроблення технологічних зміцнених елементів поряд зі зниженням вмісту оксидів силіцію і літію є вибір дешевих ефективних каталізаторів кристалізації, які в умовах низькотемпературної обробки дозволять сформувати ситалізовану структуру. Разом із тим ефективним рішенням енергозбереження під час розроблення склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію є зменшення тривалості термічної обробки скла на стадії зародкоутворення.

Для вирішення вказаного завдання досліджене формування структури літійсилікатного скла СЛ (табл. 3.10) на початкових етапах зародкоутворення.

Таблиця 3.10 – Хімічний склад модельного скла, кристалічні фази, які утворюються після їхньої варки і термічної обробки та температура варки

Марка	Хімічний склад модельного скла, мас. %		$t$ варки, °C	Характеристика кристалічних фаз у ситалах після одностадійної термообробки	
	Фазоутворювальні компоненти	Каталізатори кристалізації		Вид	Кількість, %
СЛ	15,0	60,0	1240	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	35

Для вивчення механізму нуклеації та формування структури в цьому скломатеріалі були обрані такі характеристичні температури: температура  $t_1$  нижче температури початку розм'якшення  $t_{\text{пр}}$ ; температура  $t_2$  поблизу  $t_{\text{пр}}$ ; температура  $t_3$  вище  $t_{\text{пр}}$ ; температура «кінцевої» кристалізації  $t_4$ . Для

ідентифікації структури скломатеріалу на початкових етапах зародкоутворення були обрані ділянки, вільні від кристалізації.

За результатами електронної мікроскопії скломатеріал СЛ за  $t_1 = 500$  °С становить багатофазну систему, утворену з маточного скла, вторинних краплеподібних неоднорідностей з розмірами 0,01–0,1 мкм, що виникли всередині подібних утворень розміром приблизно 0,5 мкм (рис. 3.16, а, І) та скупчень сферолітів із розмірами 0,5–0,8 мкм (рис. 3.16, а, ІІ), які, за даними В. Фогеля, можуть відігравати роль нуклеаторів метасилікату літію.

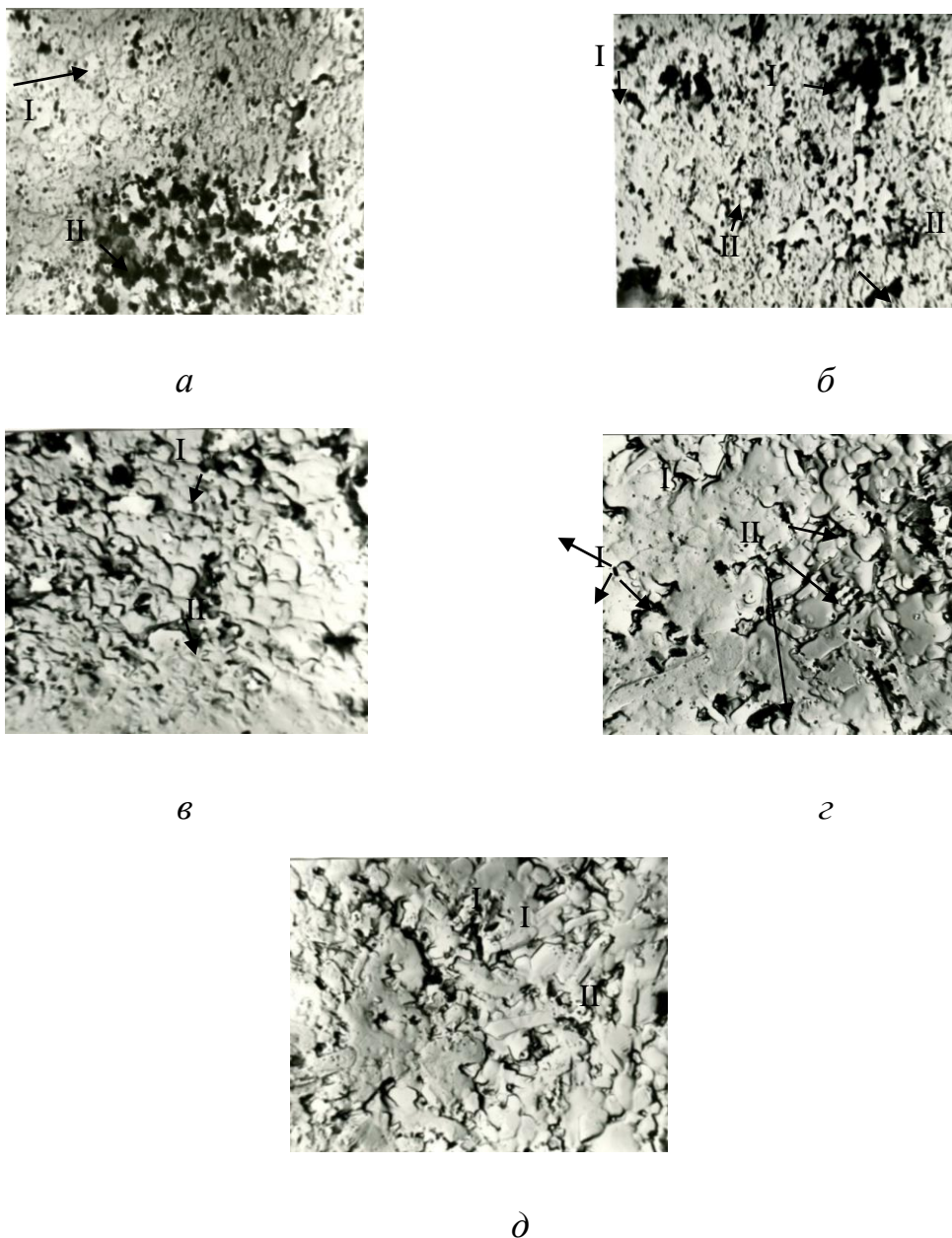


Рисунок 3.16 – Структура модельного скломатеріалу СЛ-6

Безперервний ріст неоднорідностей за  $t_2 = 520$  °С у розробленому скломатеріалі є характерною особливістю протікання метастабільної ліквідації як фазового переходу. Наявність скупчень неоднорідностей у вигляді заглиблень (рис. 3.16, б, I) та вирівнювання крапель свідчить про завершення процесу фазового розподілення з подальшим процесом упорядкування структури.

Під час оброблення дослідного скла за  $t_3 = 620$  °С поряд із наявністю нанонеоднорідностей (рис. 3.16, в, I) спостерігається формування кристалів у вигляді окремих об'ємних сфер (рис. 3.16, в, II). Це може бути пов'язано з наявністю у структурі  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ . За даними В. І. Авер'янова, дисилікат літію за порівняно низьких температур кристалізується у формі сферолітів, які переходять за вищих температур у монокристали. Визначальний вплив мікророзшарування як процесу, який гальмує ріст сферолітів для скла СЛ з вмістом  $\text{Li}_2\text{O} = 15$  мас. % проявляється у формуванні структури з ізольованими краплями  $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ . У такому склі варто чекати ефективного обмеження розмірів кристалів дисилікату літію за підвищення температури. При кристалізації дисилікату літію ліквідаційні неоднорідності не руйнуються, а припиняється лише їхній подальший ріст. Тому за подальшої термічної обробки скла за  $t_4 = 800$  °С поряд із наявністю неоднорідностей (рис. 3.16, г, I) спостерігаються увігнуті пластинчасті або призматичні кристали псевдокубічного габітусу  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  (рис. 3.16, г, II).

Збільшення витримки за температури 520 °С до 10 годин спричиняє формування густої сітки плоских кристалів дисилікату літію з розмірами 0,5–1,0 мкм, зв'язаних один з одним кінцями та розміщених під кутом (рис. 2, д, I) та кристалів плоского призматичного габітусу, зв'язаних один з одним кінцями та характерних для  $\beta$ -сподумену (рис. 3.16, д, II) у кількості 85 об. %.

### 3.2.2 Метод растрової електронної мікроскопії

Метод растрової (скануючої) електронної мікроскопії (далі – РЕМ) дозволяє вивчати такі особливості структури матеріалів:

- визначати структуру зерен (форму і розмір зерен);
- вивчати будову меж зерен;
- вивчати поверхневу топографію, зокрема матеріалів із «грубим» поверхневим рельєфом;
- вивчати злами зразків різних матеріалів і характер руйнування (крихке, в'язке);
- досліджувати межі розділу в шаруватих матеріалах;

– вивчати характер розподілу окремих елементів на поверхні і в об’ємі матеріалів;

– проводити аналіз структури полімерних, біологічних матеріалів і т.д.

Для більш повного розуміння закономірностей формування структури скломатеріалів далі наведені приклади дослідження скла методом РЕМ, які були досліджені ПЕМ (підрозділ 3.2.1) та РФА (розділ 3.1).

### *3.2.2.1 Структура алюмосилікатного скла*

За даними авторів [11] структура матеріалу КСК-6 після варки (рис. 3.17, а) є аморфною, а після термічної обробки за 1 100 °С подана кристалами  $\alpha$ -кордієриту у вигляді ізометричних призм (рис. 3.17, б), які у розрізі шліфа мають вигляд шестикутників. Кристали високотемпературного  $\alpha$ -кордієриту короткопризматичні за габітусом, відносяться до ромбічної сингонії і здвійниковані так, що здаються гексагональними (рис. 3.17, в). Кристали муліту, які фіксуються на дифрактограмі, складно ідентифікувати, оскільки тонкі призми ромбічної сингонії мають вигляд подібний до  $\alpha$ -кордієриту по площині (001).

Важливим фактором інтенсифікації процесу кристалізації в скломатеріалі КСК-10 є присутність у ньому снопоподібних кристалів муліту після варки (рис. 3.17, г). Швидкість кристалізації кордієриту, насамперед, залежить від кількості муліту, оскільки утворення центрів кристалізації прискорює кристалізацію муліту, а отже, і утворення кордієриту. Ріст кристалів у структурі цього матеріалу під час термічної обробки визначається в’язкістю, яка складає  $\approx 10^9$  Па·с. Оптимальним варто вважати такий хід кривої залежності в’язкості від температури, коли максимум її зсунутий в область температур нижче точки розм’якшення, тобто в область значень в’язкості вище  $10^8$  Па·с.

Структура матеріалу КСК-10 після термічної обробки за 1 150 °С (рис. 3.17, д) подана стовбчастими кристалами вторинного муліту розміром  $\approx 1$  мкм з достатньо високим співвідношенням сторін за типом II (3–10 : 1), які сформовані на зародках дрібних кубоподібних короткопризматичних первинних кристалів муліту зі співвідношенням сторін за типом I (1–3 : 1) (рис. 3.17, д), які зустрічаються в матеріалі у незначній кількості. Міжплощинні відстані короткопризматичного і голчастого муліту дуже близькі між собою, тому кристалічну форму зародків муліту рентгенофазового аналізу визначити неможливо. Стовбчастий габітус кристалів муліту, які тісно переплетені та

формують кристалічний зросток, дозволить армувати скломатрицю та підвищити термомеханічні властивості ситалів.

Структура матеріалу КСК-6 після варки (рис. 3.17, *a*) є аморфною після термічної обробки за 1 100 °С та подана кристалами  $\alpha$ -кордієриту у вигляді ізометричних призм (рис. 3.17, *б*), які у розрізі шліфа мають вигляд шестикутників. Кристали високотемпературного  $\alpha$ -кордієриту короткопризматичні за габітусом, відносяться до ромбічної сингонії і здвійниковані так, що здаються гексагональними (рис. 3.17, *в*). Кристали муліту, які фіксуються на дифрактограмі, складно ідентифікувати, оскільки тонкі призми ромбічної сингонії мають вигляд подібний до  $\alpha$ -кордієриту по площині (001).

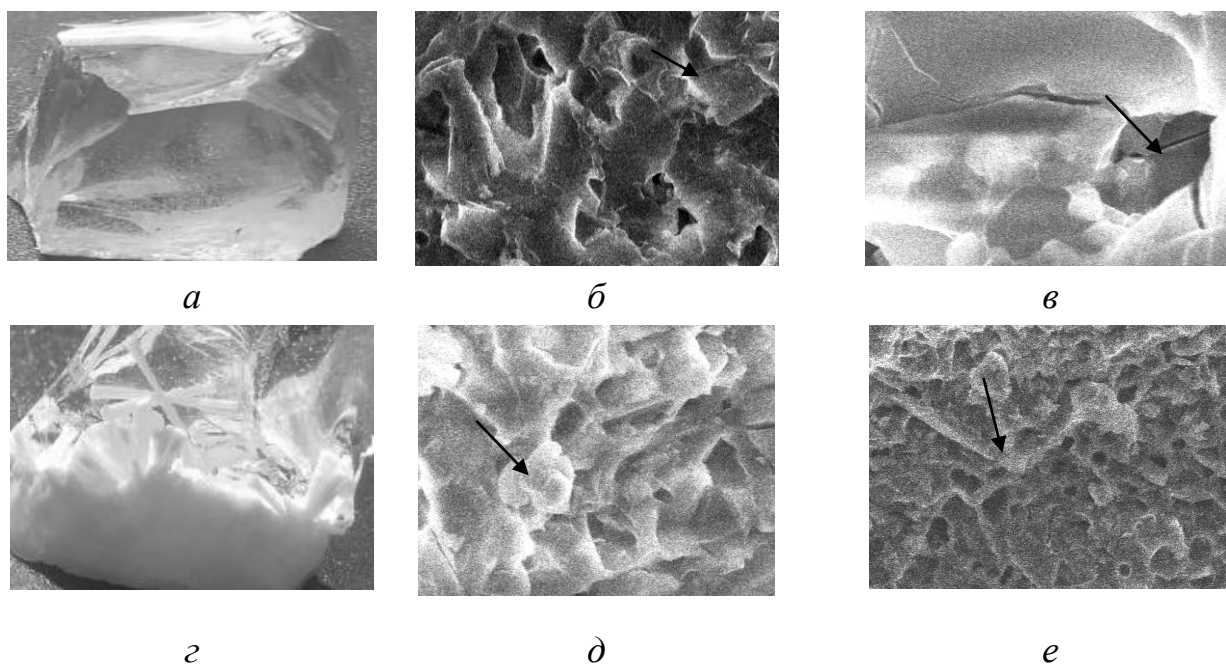


Рисунок 3.17 – Структура модельного скла:

*a* – КСК-6 після варки; *б* і *в* – КСК-6 після термічної обробки;  
*г* – КСК-10 після варки; *д* і *е* – КСК-10 після термічної обробки

Формування взаємопроникної ситалізованої структури КСК-10 на основі твердих розчинів муліту спричиняє блокування мікротріщин, що суттєво позначається на підвищенні в'язкості руйнування матеріалу до 3,5 МПа·м<sup>1/2</sup> та ударної в'язкості до 5,0 кДж/м<sup>2</sup>.

### 3.2.2.2 Структура літійсилікатного скла

Дослідження структури літійсилікатного скла (далі – СЛ) після термічної обробки при характеристичних температурах дозволило встановити процес формування та росту кристалів дисилікату літію. Структура скла після варки є неоднорідною: на загальному фоні нанонеоднорідної структури (рис. 3.18, а, I). Спостерігаються окремі ізольовані краплі (рис. 3.18, а, II), які сформовані на основі сиботаксичних груп кристалів метасилікату літію (LS). Ефективне обмеження розміру кристалів шляхом гальмування процесу росту сферолітів за підвищення температури відбувається завдяки фазовому розділенні скла, який відбувається в області температур 550–600 °С. Тому при підвищенні температури в процесі термічної обробки до температури 630 °С цікавим є факт подальшого поєднання сферолітів в окремі угруповання, які сполучаються між собою, утворюючи хрестоподібні структури (рис. 3.18, б). За температури термообробки 820 °С спостерігається формування кристалів дисилікату літію (LS<sub>2</sub>) чіткого псевдокубічного габітусу у вигляді перехрещених голок (рис. 3.18, в). За подальшого підвищення температури до 850 °С кристали сполучаються та формують дендритні гілки (рис. 3.18, г), які армують сітку скла. Для дослідного ситалу характерним є високий ступінь досконалості текстури, оскільки більшість дендритних гілок орієнтовано в одному напрямку росту відносно загальної кількості кристалів. В об'ємі структури ситалу СЛ на основі скупчень сферолітів із розмірами 0,20–0,25 мкм (рис. 3.18, д), за температури 630 °С формуються голкоподібні кристали LS (рис. 3.18, е), які орієнтовані в одному напрямку. За підвищення температури до 820 °С спостерігається значна кількість кристалів чіткого псевдокубічного габітусу (рис. 3.18, є), які за температури 850 °С формують однонаправлену шарову структуру на основі пластинчастих кристалів LS<sub>2</sub> розміром  $\approx 0,4$  мкм (рис. 3.18, ж).

Встановлено, що досягнення певної кристалографічної орієнтації кристалів дисилікату літію позначається на зниженні розкиду даних за пружними властивостям матеріала та забезпеченні модуля Юнга до 307 ГПа, міцності на стискання до 650 МПа та ударної в'язкості до 5,5 кДж/м<sup>2</sup>.

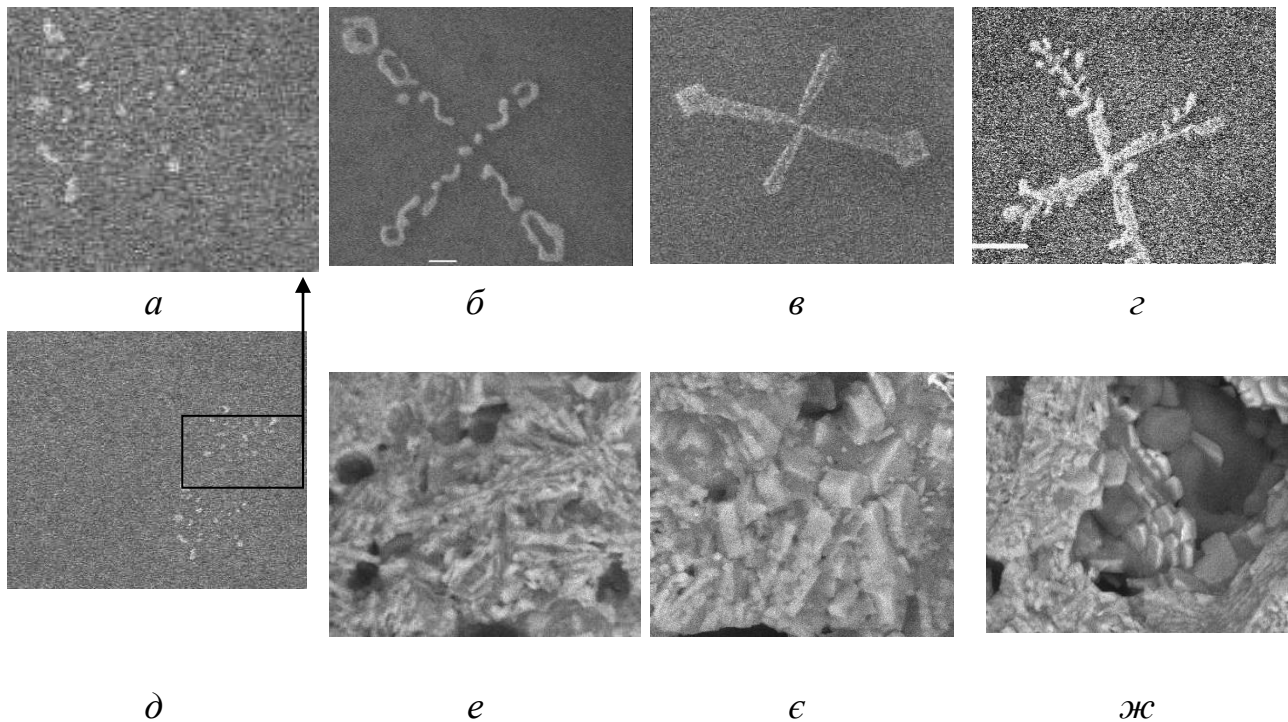


Рисунок 3.18 – Мікрофотографії формування кристалів дисилікату літію у структурі склокристалічного матеріалу СЛ-12 після варки (а) та після термічної обробки за температур: 630 °С (б); 820 °С (в); 850 °С (г) та текстури склокристалічного матеріалу СЛ-12 після варки (д) та після термічної обробки за температур: 630 °С (е); 820 °С (є); 850 °С (ж)

Встановлено, що формування сітчастої замкненої блочної структури на основі пластинчастих кристалів дисилікату літію розміром  $\approx 0,4$  мкм забезпечує високі міцносні властивості розробленого матеріалу (твердість за Віккерсом  $HV = 8\,740$  МПа, в'язкість руйнування  $K_{IC} = 3,1$  МПа $\cdot$ м $^{1/2}$ ), світлопроникність у видимій частині спектра 72 % та дозволяє використовувати його як матеріал прозорих бронеситалів для захисту оптичних приладів військової техніки.

### 3.2.2.3 Структура кальційсилікофосфатного скла

Вказаний механізм реалізується вже в перші години витримки в МРО кальційсилікофосфатного склокристалічного матеріалу шляхом протікання процесу гідролізу з утворенням зв'язків  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  та наступною поліконденсацією  $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$ . Формування тонкого гелеподібного шару (гелю) силікатної кислоти у вигляді сфер на поверхні дослідного покриття (рис. 3.19, а, І) впродовж однієї доби є важливим проявом



біоактивності матеріалів. Відомо, що на стадії синтезу колагенових волокон і на початкових стадіях біомінералізації кістки кремній асоціюється з кальцієм, ініціюючи процес осадження кісткових мінералів. Кремній є важливим перехідним елементом в процесах формування і розвитку хрящових і кісткових структур. Додатковим чинником забезпечення адсорбції катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  та аніонів  $[\text{PO}_4]^{3-}$  і  $[\text{CO}_3]^{2-}$  на поверхні дослідного матеріалу є наявність іонів  $\text{OH}^-$ , характерних для кристалів ГАП (рис. 3.19, а, II).

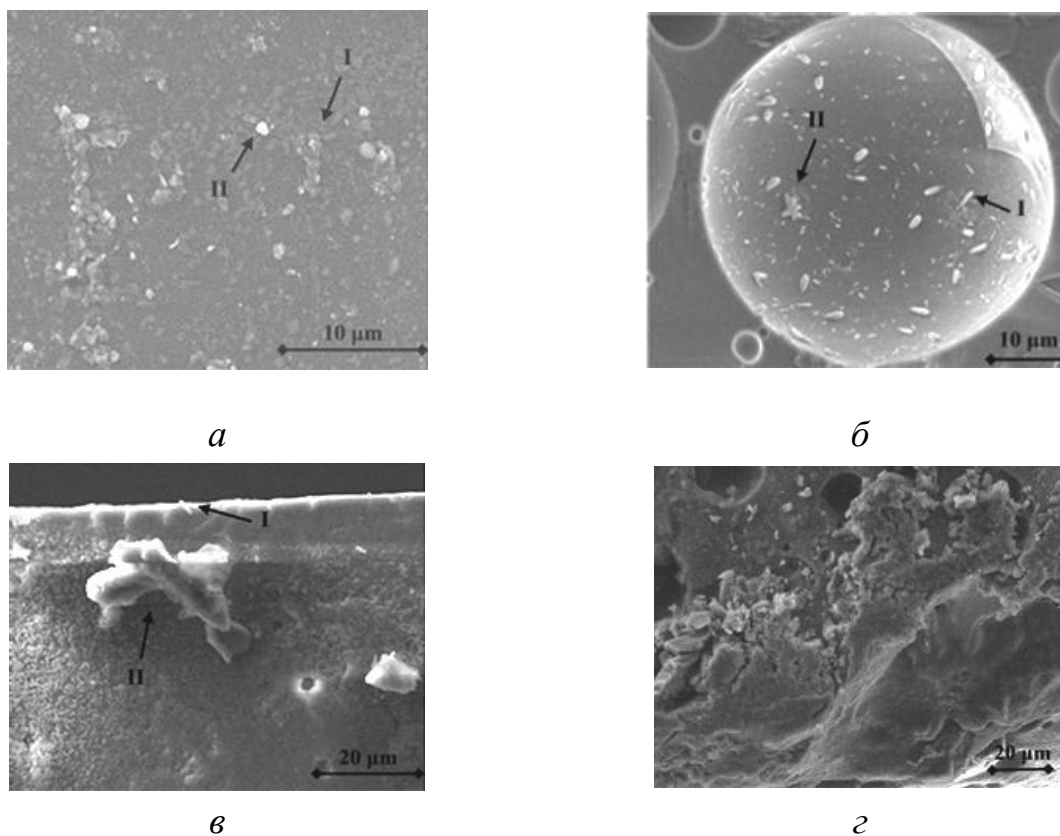


Рисунок 3.19 – Структура кальційсилікофосфатного склокристалічного матеріалу після витримки в модельній рідині організму впродовж:

а, б – однієї доби; в, г – 35 діб

Прискорене формування апатитоподібного шару на поверхні кальційсилікофосфатного матеріалу, за даними авторів [40], пов'язане з його розвиненою поверхнею з великими порами і кавернами, що утворилися на місці більш розчинних іоногенних ділянок склофази. Такий характер структури поверхні покриття сприяє інтенсивній адсорбції біологічно активних речовин апатитовим шаром. На стінках пор спостерігається ріст голкоподібних кристалів гідроксиapatиту (рис. 3.19, б, I) із розмірами 0,5–1,0 мкм та їхнє сполучення у сноповидні агрегати (рис. 3.19, б, II). Після витримки покриття

впродовж 35 діб спостерігається ріст кристалів гідроксиапатиту на поверхні (рис. 3.19, в, I). Нуклеатором цього процесу також є кристалічний гідроксиапатит, що виступає на поверхню покриття після короткотривалої низькотемпературної термічної обробки (рис. 3.19, в, II). Формування щільного кортикального шару пов'язано з наявністю у структурі вихідного матеріалу наскрізних пор із розмірами 10–100 мкм (рис. 3.19, з).

Досліджені закономірності утворення поверхневої перехідної структури склокристалічного покриття, її елементний склад полягають у поступовому формуванні кальційфосфатосилікатного шару зі збільшенням співвідношення Ca/P від 4,57 (0 діб) до 1,64 (28 діб) та 1,67 (35 діб). Це дозволяє створити умови для збільшення площі розпластування мезенхімальних стовбурових клітин на поверхні покриттів, що є одним із факторів зменшення терміну зрощування імплантату з кістковою тканиною.

### 3.3 Інфрачервона спектроскопія скла і ситалів

Застосування методу ІЧ-спектроскопії дає можливість встановити закономірності динаміки процесів фазоутворення в матеріалах, де інфрачервоні спектри можуть фіксувати сполуки та їхні модифікації та обмежена за часом. Особливо цінним є використання ІЧ-спектрів під час дослідження механізму нуклеації в скломатеріалах на початкових етапах їхньої ситалізації. Разом із застосуванням методу електронної мікроскопії цей метод дозволяє чітко визначити температуру першої стадії термічної обробки, що є запорукою ефективного проєктування ситалу з заданими фізико-хімічними та технологічними властивостями. Наявність у склорозплаві сиботаксичних груп, які фіксуються на ІЧ-спектрі, дозволяє під час охолодження сформувати гетерогенну мікроструктуру за ліквацийним механізмом із наявністю нуклеаторів та подальшим ростом кристалів в умовах низькотемпературної термічної обробки.

Метод ІЧ-спектроскопії може бути ефективно використаний для вивчення властивостей поверхні дисперсних оксидних систем. Основною перевагою методу є можливість отримання інформації практично щодо всіх можливих станів, присутніх на поверхні: поверхневих гідроксильних груп, кисню і координаційно ненасичених катіонів. Вивчення спектрів поверхневих коливань як власного М–О зв'язку, так і домішкової (ОН-коливання) природи. Зіставлення їх із даними щодо кристалохімічної будови оксидів і їхньої поверхні дають важливу інформацію стосовно координаційної та лігандної

неоднорідності сполук. Інфрачервона спектроскопія має перевагу у визначенні летких часток у склі (наприклад,  $\text{OH}^-$ , молекулярна  $\text{H}_2\text{O}$ , молекулярний  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) та диференціацію структури з утворенням нанорозмірних сферичних неоднорідностей з подальшим упорядкуванням їхньої структури для синтезу функціональних склокристалічних матеріалів зі зміцненою структурою.

### 3.3.1 Структурування в цинквмісних силікофосфатних скломатеріалах

Детально досліджене структурування в цинквмісних силікофосфатних скломатеріалах, які застосовуються як основа при одержанні антибактеріальних покриттів по сплавах. За даними ІЧ-спектроскопії дослідні скломатеріали високосиліцієвої області (II) ПЦФ-4, ПЦФ-6 та області (III) ПЦФ-10, як і скломатеріали кальційсилікофосфатної області (I) характеризуються широкою смугою поглинання  $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  з глибоким максимумом за  $1100\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про високий ступінь полімеризації тетраедрів  $\text{SiO}_4^{4-}$  (рис. 3.20, а). Для цинквмісних скломатеріалів із вмістом  $\text{SiO}_2 < 50$  мол. % кальційцинкфосфатної області (II) ПЦФ-10-6 та цинкфосфатної області (III) ПЦФ-12-1, ПЦФ-15, ПЦФ-18 та ПЦФ-24 максимум смуги поглинання, що характеризує наявність  $\text{SiO}_4^{4-}$ , дещо зменшується порівняно з наведеними вище скломатеріалами (рис. 3.20, б).

Про наявність зв'язку  $\text{Si-O-Al}$  у дослідному склі свідчить смуга поглинання в області  $720\text{--}780\text{ см}^{-1}$ . Відсутність поглинання при  $580\text{--}680\text{ см}^{-1}$ , характерного для октаедрів  $\text{AlO}_6^{9-}$  у складах скломатеріалах свідчить про те, що алюміній знаходиться в чотирьохкоординатному стані.

У модельних скломатеріалах валентні коливання  $[\text{BO}_3]^{3-}$  у смузі поглинання  $1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  мають нечітко виражений характер, що свідчить про тетраедричну координацію бору. Це пояснюється тим, що все дослідне скло характеризується показником  $\Psi_B > 1$ , за якого бор знаходиться переважно в четвертій координації.

Для модельних скломатеріалів положення іонів титану та цинку в структурі визначається їхнім вмістом у складі скла, вмістом  $\text{SiO}_2$  та співвідношенням  $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2$ . Для усіх складів скломатеріалів характерною є наявність титану в тетраедричному положенні з максимумом смуг поглинання в області  $700\text{--}960\text{ см}^{-1}$  та  $\text{ZnO}_4^{6-}$  – тетраедру в області  $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.20, а і б). Для області (II) скломатеріалів ПЦФ-4, ПЦФ-6 та ПЦФ-10 інтенсивність максимумів смуг поглинання груп  $\text{TiO}_4^{4-}$  зростає зі збільшенням вмісту оксиду титану від 5 мол. % для зразку ПЦФ-4 та до 8 мол. % для зразку ПЦФ-10, а

інтенсивність максимумів смуг поглинання груп  $[\text{ZnO}_4]^{6-}$  – від 4 мол. % для зразку ПЦФ-4 до 10 мол. % для зразку ПЦФ-10.

Порівняно зі скломатеріалом ПЦФ-10 для ЦФ-10-6 інтенсивність смуг поглинання груп  $[\text{ZnO}_4]^{6-}$  різко зменшується, а інтенсивність максимуму смуг поглинання в зоні  $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , який відноситься до зв'язаних груп  $[\text{TiO}_6]^{8-}$ , збільшується. Це пояснюється тим, що за однакового вмісту  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZnO}$  в скломатеріалах ПЦФ-10 та ПЦФ-10-6 для останнього збільшення вмісту  $\text{CaO}$  до 9 мол. % та зниження вмісту  $\text{R}_2\text{O}$  створює умови для переходу титану в октаедричну координацію, та, як наслідок, інтенсивної кристалізації титанатів цинку.

Для цинквмісних скломатеріалів області (III) інтенсивність максимумів смуг поглинання груп  $[\text{ZnO}_4]^{6-}$  та  $[\text{TiO}_4]^{4-}$  визначається вмістом  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZnO}$ . Для скломатеріалів ПЦФ-12-1 та ПЦФ-18 з умістом оксиду титану відповідно 12 та 8 мол.% характерними є більш інтенсивні максимуми смуг поглинання  $[\text{TiO}_4]^{4-}$ -тетраедру в області  $750\text{ см}^{-1}$  та  $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ -тетраедру в області  $450\text{ см}^{-1}$  порівняно зі склом ПЦФ-15 та ПЦФ-20 з вмістом  $\text{TiO}_2$  14 та 9 мол. % (рис. 3.18, б). Для даних скломатеріалів інтенсивність максимумів смуг поглинання  $[\text{TiO}_6]^{8-}$ -октаедру в області  $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$  відноситься до частот коливань титанату цинку і визначається вмістом та співвідношенням  $\text{ZnO}$  та  $\text{TiO}_2$  та вмістом  $\text{SiO}_2$ . Для скломатеріалів ПЦФ-15 та ПЦФ-20 з вмістом  $\text{SiO}_2$  на рівні 40 мол. % та співвідношенні  $\text{ZnO} : \text{TiO}_2 \approx 1\text{--}2,22$  інтенсивність коливань збільшується порівняно зі скломатеріалами ПЦФ-12-1 та ПЦФ-18 з умістом  $\text{SiO}_2$  на рівні 45 мол. % та співвідношенням  $\text{ZnO} : \text{TiO}_2 \approx 2,25\text{--}2,44$ .

Загалом особливість структуроутворення в титанвмісних силікофосфатних скломатеріалах пояснюється тим, що за наявності в них оксиду цинку створюються умови для переходу титану в октаедричне положення. Про це свідчить інтенсивна кристалізація титанатів цинку в дослідних цинктитанатних скломатеріалах. Для титанвмісних кальційцинкфосфатних скломатеріалів ПЦФ-4, ПЦФ-6 та ПЦФ-10 високий вміст  $\text{SiO}_2$  забезпечує цинку та титану можливість зайняти переважно тетраедричні положення. Для області цинквмісних кальційцинксилікофосфатних скломатеріалів (рис. 3.20, а) в областях  $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  також спостерігаються симетричні коливання груп  $[\text{PO}_4]^{3-}$ , що вказує на присутність у цих модельних скломатеріалах фосфатів. Інтенсивність таких коливань збільшується залежно від вмісту  $\text{CaO}$  та з наближенням співвідношення  $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$  до стехіометричного. Зокрема, для зразку ПЦФ-4 інтенсивність симетричних коливань зв'язків  $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$  має більш виражений характер, ніж для зразку ПЦФ-6.

Зниження інтенсивності певних максимумів для ПЦФ-6 пов'язане зі зменшенням у його складі вмісту СаО, та, як наслідок, зниженням його кристалізаційної здатності.

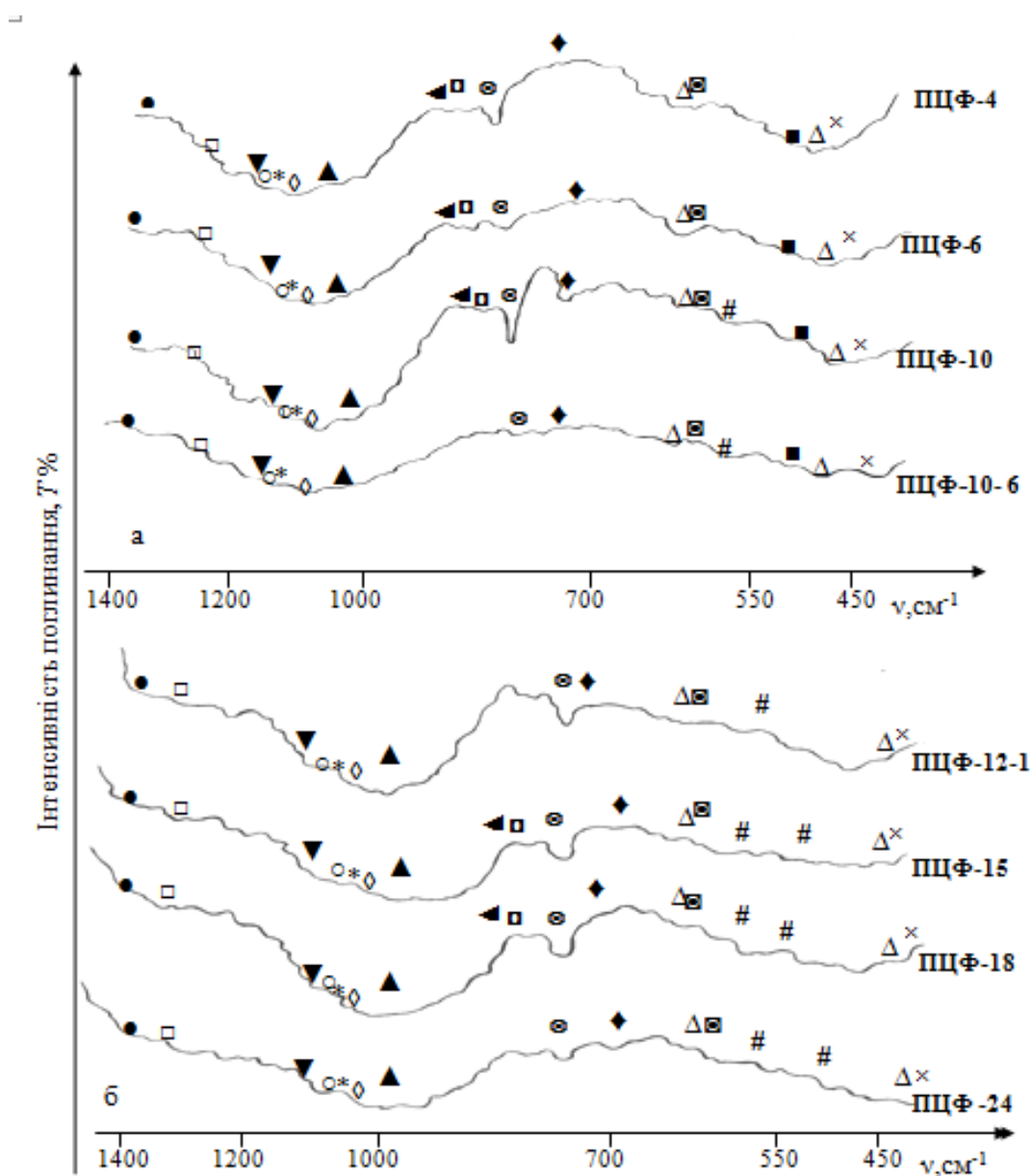


Рисунок 3.20 – ІЧ-спектри скломатеріалів серії ПЦФ

- $\nabla$  – ●  $[\text{BO}_3]^{3-}$ ; ○  $[\text{BO}_4]^{5-}$ ; ■  $[\text{AlO}_4]^{4-}$ ; ◀ Si—O—Al; ◇  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ;  
 #  $[\text{TiO}_6]^{8-}$ , ⊙  $[\text{TiO}_4]^{4-}$ ; Δ  $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ ; ▼ –  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ;  $\nu_{\text{as}}[\text{PO}_4]^3$ ,  $\nu_{\text{s}}[\text{PO}_4]^3$ ;  
 ▲  $[\text{PO}_3]^{n-}$   $\nu_{\text{as}}\text{POP}$ ; ◆  $[\text{PO}_3]^{n-}$   $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ ; □  $[\text{PO}_3]^{n-}$   $\nu_{\text{as}}\text{OPO}$ ; \*  $[\text{PO}_3]^{n-}$   $\nu_{\text{s}}\text{OPO}$ ;  
 ►  $[\text{ZrO}_6]^{4-}$ ; δ – ■  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ; ×  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ; ⊗  $[\text{BO}_4]^{5-}$

За даними ІЧ-спектроскопії (рис. 3.20, б) у скломатеріалах ПЦФ силікофосфатної області з вмістом 4–5 мол. %  $\text{P}_2\text{O}_5$  можна чітко спостерігати

абсорбційні максимуми симетричних коливань зв'язків P–O–P в областях 650–820  $\text{cm}^{-1}$ , які можна віднести до коливань в іонах  $[\text{PO}_3]^{n-}$ . Найбільш чітко ці максимуми смуг поглинання спостерігається для скла ПЦФ-10, що пов'язане з наближенням співвідношення  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  до 1,5 до стехіометричного при кристалізації фторапатиту.

Таким чином, основною умовою при одержанні антибактеріальних склокристалічних покриттів є забезпечення тонкодисперсної кристалізації фосфатів кальцію та титанатів цинку завдяки стехіометричному співвідношенню  $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5\text{--}1,7$  та  $\text{ZnO} : \text{TiO}_2 = 1\text{--}2,25$ . Наявність титанатів цинку в інвертному склі цинкфосфатної області забезпечується шляхом реалізації октаедричної координації іонів титану  $\text{Ti}^{4+}$  при збереженні співвідношення  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2 > 1$ . Одночасна присутність титанатів кальцію та фосфатів цинку в кальційсилікофосфатних скломатеріалах можлива при вмісті  $\text{CaO}$  від 9 до 10 мол. % та реалізації співвідношення  $\text{ZnO} : \text{TiO}_2 : \text{CaO} \approx 1$ .

### 3.3.2 Структурутворення в кальційсилікофосфатних скломатеріалах

Визначення типу будови складного аніона при формуванні і фазових перетвореннях у процесі кристалізації фосфорвміщуючого скла має суттєве теоретичне та практичне значення при розробці біоактивного скла. Для конкретного випадку конденсованих фосфатів результати інтерпретації численних спектрів можуть бути узагальнені у формі діаграми, наведеної на рисунку 3.21.

Зрушення високочастотного краю області фундаментальних коливань складних аніонів найбільш показові для суджень про ступінь конденсації фосфоркисневих тетраедрів. З іншого боку, інтервал частот  $\nu_s\text{POP}$ , який є найбільш широким і не перекривається з будь-якими іншими, видається найкращим для підрахунку кількості смуг з метою перевірки відповідності гіпотетичної моделі складного аніону спектроскопічними даними. Типи будови фосфатних аніонів, які можуть бути прийняті з використанням частот фрагментів, наведені на рисунку 3.22.

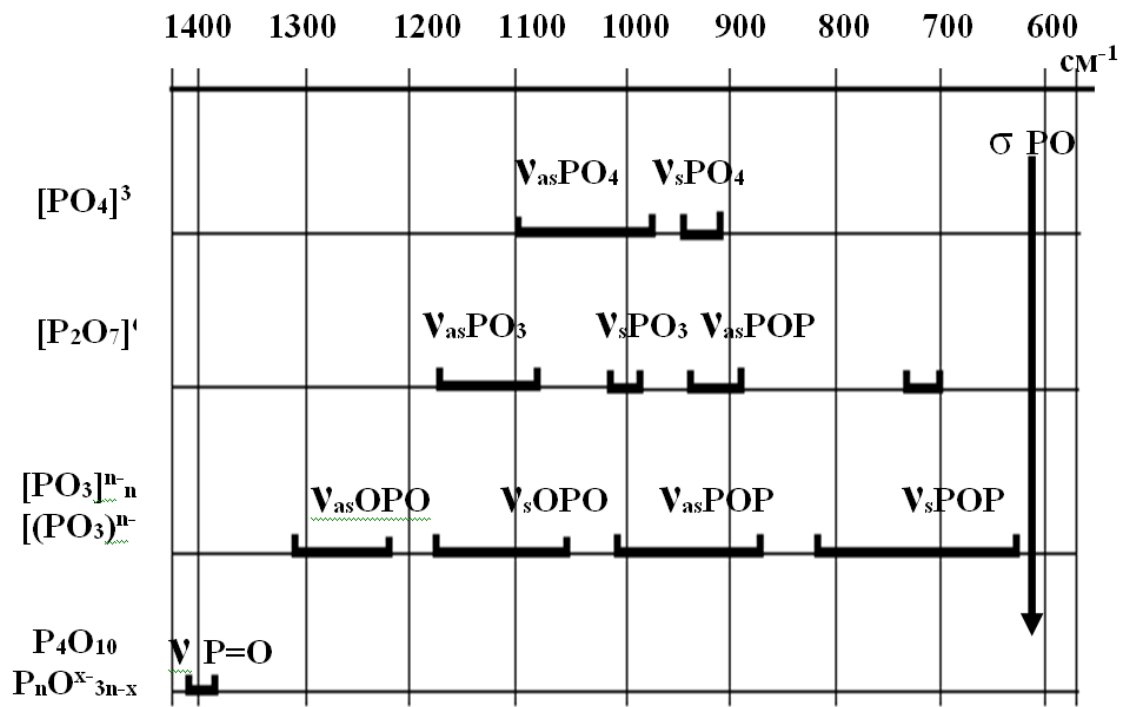


Рисунок 3.21 – Інтервали частот валентних коливань зв'язків Р–О деяких груп, які містяться в складних аніонах та молекулах

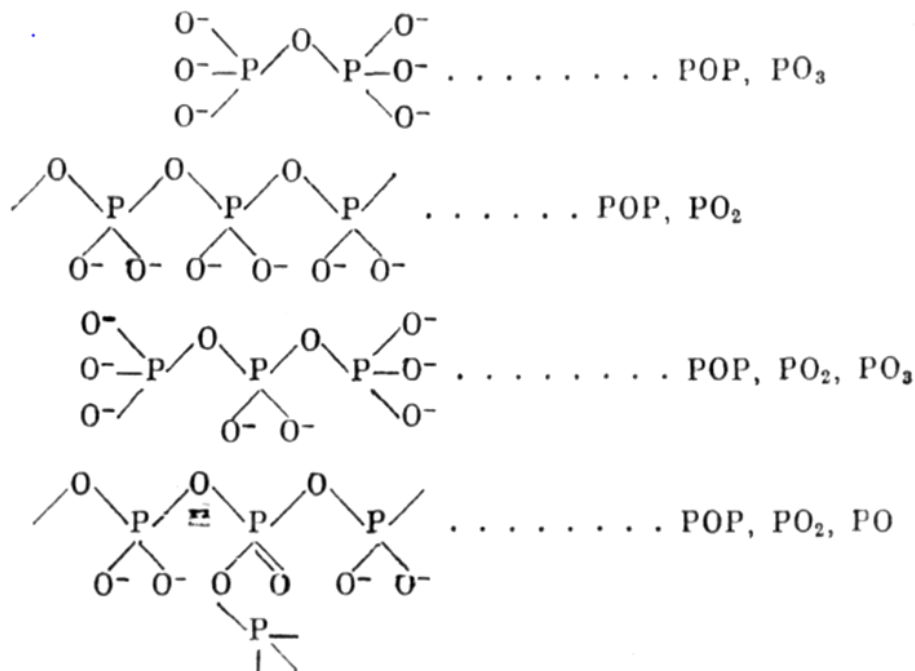


Рисунок 3.22 – Фрагменти будови фосфатних аніонів

Для встановлення закономірностей структуроутворення обрані скломатеріали серії БСз різною кристалізаційною здатністю, які було синтезовано та досліджено авторами.

За даними ІЧ-спектроскопії дослідні матеріали висококремнеземистої області БС-1, БС-11 та БС-12 з умістом  $\text{SiO}_2 > 50$  мол. % характеризуються широкою смугою поглинання ( $\nu$ ) валентних коливань ( $\nu$ ) в області  $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  з глибоким максимумом за  $1050\text{ см}^{-1}$  та деформаційними коливаннями ( $\delta$ ) за  $470\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про високий ступінь полімеризації тетраедрів  $[\text{SiO}_4^{4-}]$  (рис. 3.23). Для скломатеріалу БС-2 з умістом  $\text{SiO}_2 < 50$  мол. % глибина максимуму тетраедру  $[\text{SiO}_4^{4-}]$  дещо зменшується порівняно з наведеними вище скломатеріалами.

Про наявність зв'язку  $\text{Si-O-Al}$  у скломатеріалах БС-1, БС-2, БС-11 свідчить смуга поглинання в області  $720\text{--}780\text{ см}^{-1}$ . Відсутність у скломатеріалах коливань в області  $580\text{--}680\text{ см}^{-1}$ , характерних для октаедрів  $[\text{AlO}_6]^{9-}$ , також вказує на те, що алюміній знаходиться в чотирьохкоординатному стані в області  $710\text{--}780\text{ см}^{-1}$ , ізоморфно заміщуючи силіцій з утворенням змішаної алюмокремнекисневої сітки (рис. 3.22).

У модельних скломатеріалах БС-2, БС-11, БС-12, валентні коливання  $[\text{BO}_3]^{3-}$  зі смугою поглинання  $1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  мають нечітко виражений характер, що свідчить про більш притаманну для скломатеріалів цієї серії тетраедричної координації бору.

Для модельних скломатеріалів серії БС з умістом  $\text{P}_2\text{O}_5$  від 5 мол. % до 10 мол. % можна чітко спостерігати симетричні коливання зв'язків  $\text{P-O-P}$ . За даними Т. Каназави, при співвідношенні  $\text{R}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 > 1$ , що є характерним для скломатеріалів БС, більш вірогідною є наявність поліфосфатних груп  $[\text{PO}_3]^{n-}$ . Абсорбційні максимуми симетричних валентних коливань  $\nu_s$  зв'язків  $\text{P-O-P}$  та  $\text{O-P-O}$  і асиметричних коливань  $\nu_{as}$  зв'язків  $\text{P-O-P}$  та  $\text{O-P-O}$  спостерігаються в усіх скломатеріалах серії БС з різною інтенсивністю. Це характерне і для поліедру  $[\text{PO}_4]^{3-}$  з максимумами валентних коливань  $\nu_{as}\text{PO}_4^{3-}$  та  $\nu_s\text{PO}_4^{3-}$ . Найбільш чітко максимуми поглинання ортофосфатних груп спостерігаються для скломатеріалів БС-2 та БС-11, що є підтвердженням формування у їхній структурі значної кількості біоактивних фосфатів кальцію.

Абсорбційний максимум деформаційних коливань групи  $[\text{OH}^-]$  в області  $630\text{ см}^{-1}$  є характерними для усіх скломатеріалів серії БС, що свідчить про кристалізацію в них ГАП (рис. 3.23).



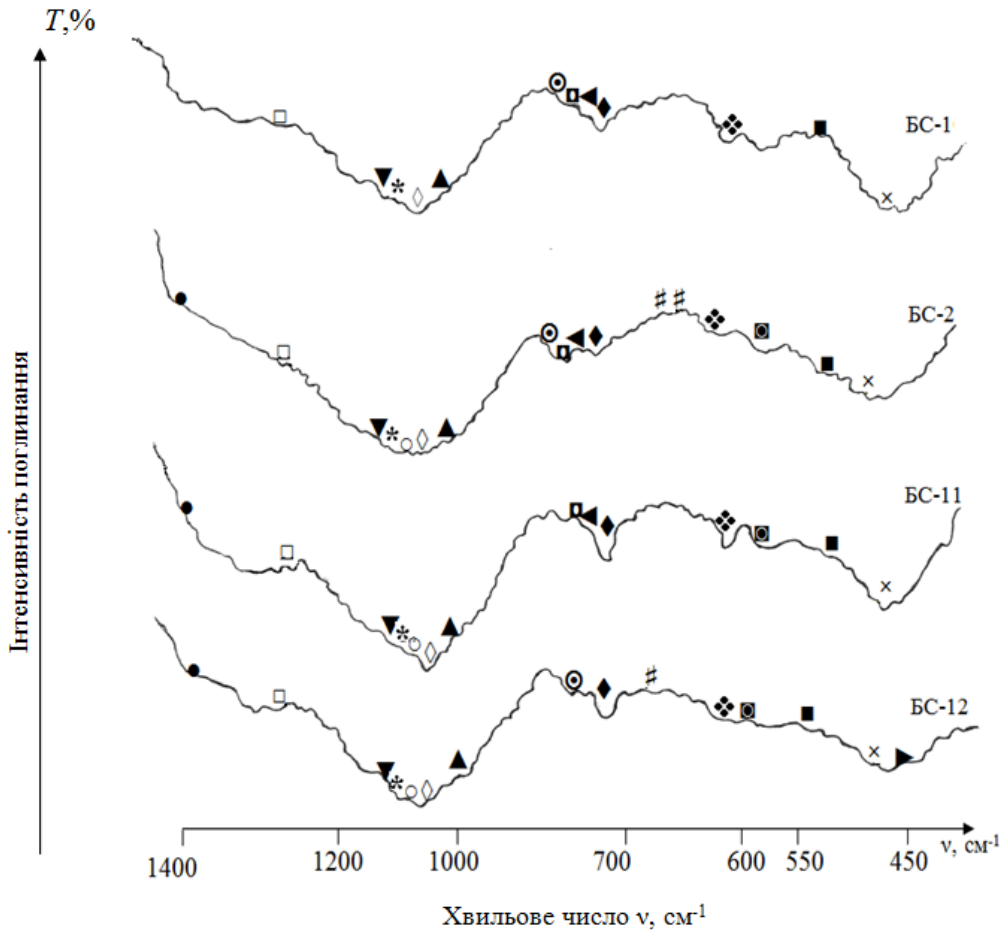


Рисунок 3.23 – ІЧ-спектри скломатеріалів серії BC

$\nu$  – ●  $[\text{BO}_3]^{3-}$ ; ○  $[\text{BO}_4]^{5-}$ ; ■  $[\text{AlO}_4]^{4-}$ ; ◀ Si–O–Al; ◇  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ; #  $[\text{TiO}_6]^{8-}$ , ⊙  $[\text{TiO}_4]^{4-}$ ; ▼ –  $[\text{PO}_4]^{3-}$ :  $\nu_{\text{as}}[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $\nu_{\text{s}}[\text{PO}_4]^{3-}$ ; ▲  $[\text{PO}_3]^{n-}$   $\nu_{\text{as}}\text{POP}$ ; ◆  $[\text{PO}_3]^{n-}$   $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ ;  
 □  $[\text{PO}_3]^{n-}$   $\nu_{\text{as}}\text{OPO}$ ; \*  $[\text{PO}_3]^{n-}$   $\nu_{\text{s}}\text{OPO}$ ; ►  $[\text{ZrO}_6]^{4-}$   
 $\delta$  – ■  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ; ×  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ; ◼  $[\text{BO}_4]^{5-}$ ; ❖  $\text{OH}^-$

У модельних скломатеріалах BC-1, BC-2 та BC-12 при співвідношенні  $\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2 > 1$  реалізується тетраедрична координація титану. Проте в скломатеріалі BC-2 завдяки присутності  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{P}_2\text{O}_5$  спостерігається також наявність титану в октаедричній формі, притаманній модифікаціям рутилу або анатазу. Для скломатеріалу BC-12 інтенсивність коливань  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  помітно знижується і за даними РФА ідентифікуються лише сліди рутилу. Одночасна присутність у BC-12 оксидів титану та цирконію у кількості 5 мол. % кожного сприяє кристалізації титанату цирконію, наявність якого спостерігається за коливаннями  $[\text{TiO}_6]^{8-}$ -октаедру в області 500–700  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.3 Структуроутворення в магнійалюмосилікатних скломатеріалах

Структуру кордієриту можна ідентифікувати за допомогою спектрів поглинання. Головною особливістю спектрів поглинання зразка кордієриту, вивченого А. І. Бахтінім, є наявність широких інтенсивних смуг поглинання за довжини хвилі 570, 980, 1200 нм. Смуга 570 нм має ширину поглинання приблизно  $5\,000\text{ см}^{-1}$  та найбільш інтенсивна в поляризації  $E//b$ , помітно слабша при  $E//a$  та відсутня при  $E//c$ . Смуги 980 та 1200 нм присутні у всіх поляризаціях, однак вони найбільш інтенсивні при  $E//c$ , слабші при  $E//a$  та зовсім слабкі при  $E//b$ , причому найбільше зменшення інтенсивності має смуга 1 200 нм. Слабкі смуги в ближній ультрафіолетовій та видимій областях спектра при 383, 392, 405, 422, 441, 460, 475 та 495 нм за своїм характером і положенням в спектрах можуть бути пов'язані зі спин-забороненими переходами у іонах в октаедрах (табл. 3.11). Перехід високого кордієриту в низький характеризується збільшенням розщеплення смуг поглинання та збільшенням інтенсивності смуги поглинання  $C$ .

За даними авторів монографії, магнійалюмосилікатні склокристалічні матеріали серії КСК після термічної обробки на ІЧ-спектрах характеризуються широкою смугою поглинання коливань ( $\nu$ ) валентних електронів ( $V$ ) в області  $900\text{--}1\,200\text{ см}^{-1}$  з максимумом при  $1100\text{ см}^{-1}$  та деформаційних коливань ( $\delta$ ) при  $470\text{ см}^{-1}$ . Глибина цієї смуги є найбільшою для матеріалів КСК-1, КСК-4, що свідчить про високий ступінь полімеризації тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{5-}$  у їхній структурі (рис. 3.24). Це пов'язане з розміщенням вказаного скла у висококремнеземистій області з вмістом  $\text{SiO}_2$  мас. %.

У скломатеріалах іони  $\text{Mg}^{2+}$  в четвертій координації входять у кремнекисневий каркас у вигляді тетраедрів  $[\text{MgO}_4]^{6-}$  та подані у вигляді структурних фрагментів  $\text{Si-O-Mg}$ , про що свідчать смуги з максимумом в області  $550\text{--}700\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.24). Найбільшою інтенсивністю цих структурних фрагментів характеризуються матеріали КСК, що пов'язане з підвищенням кількості хімічних зв'язків з  $[\text{SiO}_4]^{5-}$  та зниженням структурної міцності каркасу скла при збільшенні вмісту оксиду магнію у складі скломатеріалів.

У дослідних матеріалах алюміній знаходиться в чотирьохкоординатному стані, ізоморфно заміщуючи силіцій з утворенням змішаної алюмосиліцієвої сітки та знаходиться в області коливань  $710\text{--}780\text{ см}^{-1}$ . Оскільки внаслідок перекривання коливань різних груп встановити наявність груп  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  дуже складно, координаційний стан алюмінію визначали за наявністю груп  $[\text{AlO}_6]^{9-}$ . Зокрема, відсутність у складах дослідних матеріалів коливань в області

580–680  $\text{cm}^{-1}$ , характерних для октаєдрів  $[\text{AlO}_6^{9-}]$ , вказує саме на наявність груп  $[\text{AlO}_4^{5-}]$  (рис. 3.23).

Таблиця 3.11 – Смуги поглинання в матеріалах системи М–А–S

Система смуг	Скло	Твердий розчин	Високий кордієрит 980 °С 2 год	Високий кордієрит 980 °С 305 год	Проміжний кордієрит 1 400 °С, 2 год	Низький кордієрит 1 400 °С, 167 год	Окремі смуги	
А	440 b	432	385 428 463	387 429 463	297	295	A <sub>1</sub>	
					344	340	A <sub>2</sub>	
					386	386	A <sub>3</sub>	
					426	425	A <sub>4</sub>	
					440	446	A <sub>5</sub>	
					486	486	A <sub>6</sub>	
В			576	578	569 s	568	B <sub>1</sub>	
					582	582	B <sub>2</sub>	
С		650 s, b	630 s 680 s	628 677	621	620	C <sub>1</sub>	
					679	677	C <sub>2</sub>	
					705 s, vw	708 vw	C <sub>3</sub>	
D		750	769	768	752	751	D <sub>1</sub>	
					771	771	D <sub>2</sub>	
Е	935 b	950 b	956 1 090	957 1 090	911	830 vw	E <sub>1</sub>	
					958	908	E <sub>2</sub>	
					1 029	975 s		
						1 010 s	1 030	E <sub>3</sub>
F	1 100 b	1 115 b	1 175	1 175	1 145 s	1 148	F <sub>1</sub>	
					1 165 s	1 160 s		
					1 182	1 180	F <sub>2</sub>	

b – широка; s – уступ; vw – дуже слабка

У дослідних скломатеріалах КСК-1 та КСК-10 валентні коливання  $[\text{VO}_3^{3-}]$ , які характеризуються смугою поглинання  $1\ 350\text{--}1\ 400\ \text{см}^{-1}$ , мають нечітко виражений характер. Це свідчить про більшу тетраедричну координацію бору, яка знаходиться області коливань  $1\ 000\text{--}1\ 100\ \text{см}^{-1}$  та накладається на валентні коливання груп  $[\text{SiO}_4]^{5-}$ . Значні абсорбційні смуги, які спостерігаються для каркасних силікатів в області довжин хвиль  $9,1\text{--}9,2\ \mu\text{м}$  ( $1\ 098\text{--}1\ 086\ \text{см}^{-1}$ ), обумовлені, здебільшого, валентними коливаннями тетраедричним зв'язком  $\text{O}\text{--}\text{Si}\text{--}\text{O}$  [47].

У дослідних скломатеріалах КСК-6, КСК-7 та КСК-10 також ідентифіковані інтервали частот валентних коливань зв'язків  $\text{P}\text{--}\text{O}$  деяких груп, які містяться в складних аніонах та молекулах фосфатів. Абсорбційні максимуми симетричних коливань  $\nu_s$  зв'язків  $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$  в області  $650\text{--}820\ \text{см}^{-1}$  та асиметричних коливань  $\nu_{as}$  в області  $1\ 010\text{--}870\ \text{см}^{-1}$  спостерігаються в обох дослідних матеріалах з різною інтенсивністю. Для усіх складів скломатеріалів характерною є наявність титану в тетраедричному положенні з максимумом смуг поглинання в області  $700\text{--}960\ \text{см}^{-1}$  та для матеріалу КСК-5, КСК-7  $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ -тетраедру – в області коливань  $400\text{--}650\ \text{см}^{-1}$ , для матеріалів КСК-6, КСК-7 та КСК-10 груп  $[\text{ZrO}_6]^{8-}$ , яким відповідають коливання  $440$  і  $468\ \text{см}^{-1}$ . Складністю відрізняється інтерпретація спектрів кордієритових твердих розчинів, утворених при термічній обробці дослідних матеріалів серії КСК.

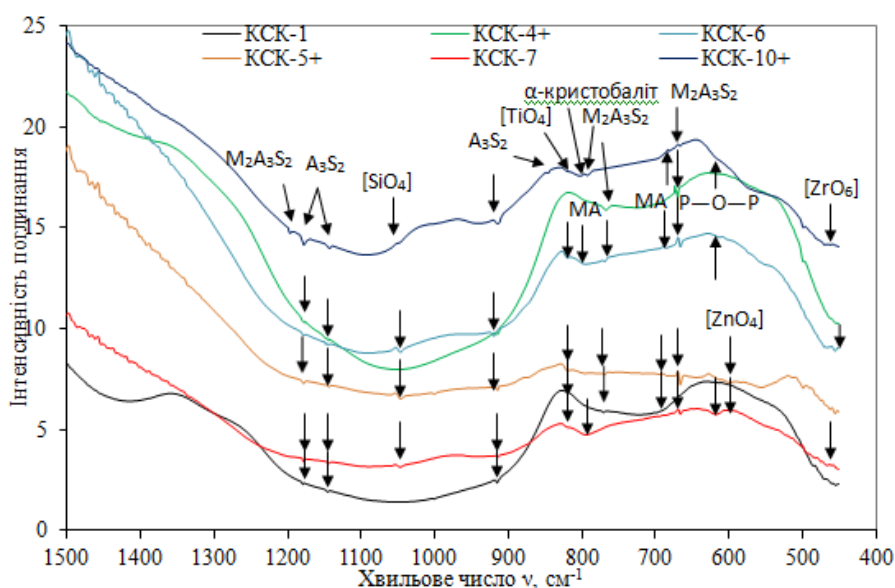


Рисунок 3.24 – ІЧ-спектри дослідних склокристалічних матеріалів

Сильні смуги поглинання в областях близькі до 500 і 1 000  $\text{см}^{-1}$ , характерні для всіх силікатів, інтерпретовані традиційно як активні вібраційні моди тетраедричних ( $\text{TiO}_4^{4-}$ ) конфігурацій: при 1 000  $\text{см}^{-1}$  – це розрихлення зв'язків Ti–O, при 500  $\text{см}^{-1}$  – зв'язування зв'язків Ti–O. Частоти коливань кристалічних фаз, які формуються в склокристалічних матеріалах, наведені в таблиці 3.12.

Для кристалічної фази кордієриту, яка подана шестичленними кремнійкисневим кільцями  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}]$ , перша основна смуга спостерігається в області 8,0–10,5 мкм. Вона складає складний дуплет. Друга смуга при 12,4–13,00 мкм є специфічною для кільцевих силікатів. Для подвоєних шестичленних кілець «підвищена» довжина хвилі кільцевої смуги кордієриту  $[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]^{16-}$  (12,98 мкм) при порівнянні з бериллом, діоптазом і турмаліном (12,42; 12,80; 12,77 мкм) пояснюється, можливо, заміщенням частини силіцію в кільці алюмінієм. Головною особливістю спектрів поглинання зразка кордієриту, вивченого А. І. Бахтіним, є наявність широких інтенсивних смуг поглинання 570, 980, 1 200 нм. Смуга 570 нм має ширину  $\approx 5\,000\ \text{см}^{-1}$  та найбільш інтенсивна в поляризації  $E//b$ , помітно слабша при  $E//a$  та відсутня при  $E//c$ . Смуги 980 та 1 200 нм присутні у всіх поляризаціях, однак вони найбільш інтенсивні при  $E//c$ , слабші при  $E//a$  та зовсім слабкі при  $E//b$ , причому найбільше зменшення інтенсивності має смуга 1 200 нм. Слабкі смуги в ближній ультрафіолетовій та видимій областях спектра 383, 392, 405, 422, 441, 460, 475 та 495 нм за своїм характером і положенням у спектрах можуть бути пов'язані зі спін-забороненими переходами та іонами в октаедрах.

Таблиця 3.12 – Частоти коливань кристалічних фаз, які формуються в розроблених склокристалічних матеріалах

Кристалічні фази	Частоти коливань, $\text{cm}^{-1}$
високотемпературний $\alpha$ -кварц	1 158; 1 093; 796; 778; 694 ÷ 692; 520 ÷ 518; 461; 463
$\alpha$ -кварц	479; 695; 795–807; 1 063
$\alpha$ -крystalобаліт	1 197; 1 096; 793; 621; 493
кордієрит	1 142; 1 102; 1 023; 960; 910; 770; 749; 580; 510
муліт	1 178, 1 145, 915, 845, 750, слабкі 620, 550, 510
магнійалюмосилікатна шпінель	470, 520, 700, 800, 950, 1 150, 1 390
	675, 575, 515
	799,2; 690,4; 556,7

Для дослідних матеріалів на ІЧ-спектрах система смуг  $F_2$  та  $E_2$  в області коливань  $1\,175$ ,  $957\text{ см}^{-1}$  спостерігається для усіх дослідних матеріалів і є характерною для високого кордієриту. Поділ смуг при  $1\,000\text{ см}^{-1}$  на дві окремі системи (E і F) запропоновано віднести за рахунок відмінностей в енергіях коливань  $[\text{SiO}_4^{4-}]$  і  $[\text{AlO}_4^{5-}]$  тетраедрів (наведені розрахункові значення:  $1\,085$  і  $960\text{ см}^{-1}$ , відповідно, що близько до E і F смуг таблиці 3.12).

Про наявність високого кордієриту також свідчить виступ смуги  $C_2$  за частоти коливань  $680\text{ см}^{-1}$ , та смуги  $D_2$  при  $770\text{ см}^{-1}$ . Смуга D віднесена раніше до шестерних кілець у структурі кордієриту, але через присутність такої в кварцеподібному твердому розчині дискусійно віднесена до симетричних коливань тетраедричних мод, активованих відхиленням тетраедрів від кубічної симетрії.

Смуги B, на думку авторів, відповідають октаедричним позиціям  $[\text{MgO}_6]^{10-}$  при  $580\text{ см}^{-1}$ , що пояснюється взаємним впливом смуг C і включенням октаедричних позицій в структуру кордієриту. Перехід високого кордієриту в низький характеризується збільшенням розщеплення смуг поглинання та збільшенням інтенсивності смуги поглинання C.

Найбільшою інтенсивністю коливань кордієриту характеризується матеріал КСК-4, для якого вміст кристалічної фази складає 40 об. %, найменшою – для КСК-10. Для цього матеріалу за підвищення температури до  $1\,150\text{ °C}$  спостерігається взаємодія кордієриту з глиноземом і утворення муліту та шпінелі за реакцією:  $15A + 2M_2A_2S_5 = 4MA + 5A_3S_2$ .

Зважаючи на зворотність вказаної реакції для дослідних матеріалів на ІЧ-спектрах характерним є наявність поряд із високим кордієритом кристалічних фаз муліту та шпінелі (табл. 3.12).

Для матеріалу КСК-10 в області частот коливань  $815$ ,  $915$ ,  $1\,145$ ,  $1\,178\text{ см}^{-1}$  спостерігаються чіткі максимуми муліту; в області  $670\text{--}700$  муліт поглинається слабо. Ідентифікація муліта можлива в області  $1\,200\text{--}1\,100\text{ см}^{-1}$ , яка є в усіх дослідних матеріалів з незначною інтенсивністю, що свідчить про наявність твердих розчинів на основі муліту у структурі дослідних матеріалів.

Дефекти структури муліту фіксуються на ІЧ-спектрі розширенням та дифузійністю смуг. Особливо є характерною є область  $1\,200\text{--}1\,100\text{ см}^{-1}$ , де не поглинаються ні алюмосилікати, ні оксиди. Явище дифузійності смуги спектру муліту також пов'язані з розупорядкованістю смуг муліту. Це пов'язано з тим, що в муліті два іони –  $[\text{SiO}_4^{4-}]$  та  $[\text{AlO}_4^{5-}]$  чергуються неупорядковано за схемою:

1) ліквідація кисневого атому в декілька груп:  $\text{SiO}_4^{4-}$ , та  $\text{AlO}_4^{5-}$ ,  $\text{AlO}_6^{9-}$ ,  $2\text{AlO}_6^{9-} + \text{AlO}_4^{5-}$ ,  $2\text{AlO}_6^{9-} + \text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-} + \text{SiO}_4^{4-}$ ;

2) статичне заміщення  $\frac{1}{4}\text{Si}$  на  $\text{Al}$  структура муліту розупрядкована.

Для дослідних матеріалів спостерігаються коливання при  $800\text{ см}^{-1}$  та широка смуга  $690\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , яка відноситься до магнійалюмінатної шпінелі та є найбільш характерною для матеріалу КСК-1, для якого вміст шпінелі у складі складає 25 об. %.

Кристобаліт фіксується при смузі коливання  $793\text{ см}^{-1}$  лише для матеріалу КСК-10. Спектр кварцу відрізняється від спектру кристобаліту наявністю дублету  $12,56\text{ мкм}$  ( $796\text{ см}^{-1}$ ) та  $12,84\text{ мкм}$  ( $778\text{ см}^{-1}$ ), тоді як для кристобаліту становить лише  $12,6\text{ мкм}$  ( $793\text{ см}^{-1}$ ). Незначна присутність  $\alpha$ -кордієриту, шпінелі та  $\alpha$ -кристобаліту у складі матеріалу КСК-10 свідчить про зворотність протікання реакції  $\text{A}_3\text{S}_2 + 2\text{MA} + 3\text{S} = 3\text{A} + \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$  ( $1\ 000\text{--}1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ ). Можливою причиною відсутності смуги В у кварцеподібному твердому розчині є відсутність октаедричних позицій для катіонів, зокрема і катіонів  $\text{Mg}^{2+}$ , які займають тетраедричні позиції, як і в склі кордієритового складу. Смуги В відповідають октаедричним позиціям.

## РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИТАЛІЗАЦІЇ СКЛА

### 4.1 Кристалізаційна здатність скла

Кристалізаційну здатність скла необхідно визначати для встановлення оптимального режиму його варіння і режиму термообробки при виробництві ситалів.

Перші ознаки кристалізації скла з'являються на межі розділу фаз, уздовж звилів. Поява кристалів спочатку на межі розділу фаз є результатом орієнтуючої дії сил, що існують на ній. Сили обмежують свободу руху окремих частинок і тим самим сприяють утворенню центрів кристалізації.

Характер кристалізації залежить від співвідношення швидкості утворення центрів кристалізації, швидкості їхнього росту і в'язкості [15]. Якщо швидкість росту кристалів достатньо велика, у склі будуть рости поодинокі кристали або кристалічні сфероліти. Навпаки, якщо лінійна швидкість росту кристалів мала, а швидкість утворення кристалізаційних центрів велика, то можливе утворення в масі скла безлічі дрібних кристалів. В'язкість скломаси при цьому не повинна бути надмірно високою.

На рисунку 4.1 наведені залежності швидкостей кристалізації скла від ступеня переохолодження. Нижче температури плавлення кристалів знаходиться метастабільна зона, де центри кристалізації не утворюються. За температур нижче метастабільної зони кристалізація залежить від швидкості утворення центрів і швидкості росту кристалів. За подальшого охолодження сильно наростає в'язкість, яка перешкоджає зародженню центрів кристалізації і росту кристалів.

Чим більший проміжок розділяє максимуми швидкостей, чим менша швидкість росту кристалів і швидкість утворення центрів кристалізації і тим менша схильність скла до кристалізації. На рисунку 4.1 заштрихована область найбільш інтенсивної кристалізації. Зліва від неї можуть утворюватись великі кристали, але в малій кількості (за кількістю центрів кристалізації), праворуч – дуже дрібні, але чисельні кристали.

Кристалізація скломаси залежить переважно від таких факторів: хімічного складу і в'язкості скла, виду сировини, взаємної розчинності окремих компонентів, тривалості витримування розплаву за відповідних температур, наявності активаторів (каталізаторів) кристалізації і умов термічної обробки скла. Найбільш активно скло кристалізується на межі двох фаз за температур, що відповідають в'язкості скла  $10^3$ – $10^4$  Па·с.



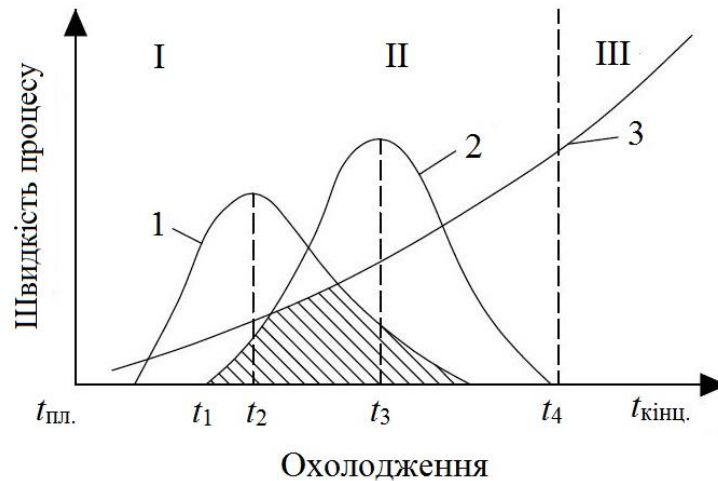


Рисунок 4.1 – Залежності лінійної швидкості росту кристалів (1), швидкості утворення центрів кристалізації (2) і в'язкості скла (3) від ступеня переохолодження: I – метастабільна зона переохолодження; II – зона кристалізації; III – метастабільна зона високої в'язкості

#### 4.1.1 Контроль кристалізаційної здатності скла

Контроль кристалізаційної здатності можна здійснювати декількома методами [16].

**Градiєнтний метод.** Сутність методу полягає у кристалізації в градiєнтній печі великої кількості малих зразків досліджуваного скла, які розміщені у заглибленнях керамічної плитки-кристалізатора. Температура печі підтримується автоматично за допомогою термопари та регулюючого потенціометра. Одночасно досліджуються скло 2–4 складів, шматочки яких розташовані паралельними рядками вздовж кристалізатора. Зразки витримують у печі від 1 год до 8 год.

**Метод масової кристалізації.** І. І. Китайгородського дозволяє швидко оцінювати схильність до кристалізації декількох десятків зразків різного скла при заданій температурі.

Зразки скла розташовують у керамічних тигельках або в чашках з платинової фольги, встановлених у керамічному кристалізаторі, який розміщений в електропечі з платиновим нагрівачем. Температуру вимірюють термопарою. Зразки витримують при заданій температурі певний час. Досліди повторюють з новими партіями зразків при ступеневому зниженні або підвищенні температури витримки.

**Метод вертикально-градієнтної печі.** Метод, запропонований І. І. Китайгородським, поєднує переваги градієнтного методу і методу масової кристалізації. Зразки скла розміщують на етажерці з керамічних кристалізаторів, встановлених у вертикальній градієнтній печі. Температуру у кожному кристалізаторі вимірюють відповідними терморезисторами, які з'єднуються з потенціометром через перемикач. Температура печі регулюється автоматичним потенціометром за допомогою терморезистора.

**Метод загартування.** Точними, але трудомісткими є різні варіанти методу загартування, що ґрунтуються на швидкому охолодженні маленьких зразків скла після витримки в печі при заданій температурі. Зразки після загартування досліджують на вміст кристалів.

Застосовують також швидке введення у розігріту піч частково закристалізованих зразків із наступним загартуванням після витримки при високій температурі. Відповідним підбором температур визначають температури плавлення кристалічних фаз (верхня температура кристалізації). У зв'язку з трудомісткістю метод загартування використовують тільки в науково-дослідних роботах і не застосовують при контролі виробництва.

**Методи якісної оцінки.** Під час розроблення нового скла та порівняльних досліджень застосовують різні якісні оцінки кристалізаційної здатності, за яких скло обробляють в одному чи декількох термічних режимах та візуально визначають ступінь їхнього розклування. Використовують такі методи теплової обробки: а) повільне охолодження печі та тиглів з розплавленим склом; б) повторний нагрів зразків скла до температури 800–1 200 °С; в) обробка у полум'ї пальника. Якісну оцінку ступеня кристалізації здійснюють за шестибальною шкалою. Результати проведених дослідів зазвичай зображують у вигляді діаграми. Кількісну оцінку кристалізаційної здатності проводять за швидкістю лінійного росту кристалів (швидкості кристалізації), що визначається за допомогою огляду закристалізованих ділянок у мікроскопі, та розраховують за формулою. Використовують також підрахунок кількості кристалів у 1 мм<sup>3</sup> (або на 1 мм<sup>2</sup> поверхні шліфу). Аналіз кристалічних фаз, що виділилися, здійснюють петрографічними методами за допомогою поляризаційного мікроскопу або рентгеноструктурним методом.

#### 4.1.2 Визначення режиму термообробки одержання ситалів

У процесі кристалізації в більшій або меншій мірі змінюються всі властивості матеріалу; отже, фіксуючи зміну цих властивостей, можна скласти

наближене уявлення щодо повноти процесу. Як індикатори процесу кристалізації використовують густину, механічні властивості (міцність, міцність на згин, твердість, пружність), теплове розширення, електричні властивості, в'язкість та ін. Паралельно проводять дослідження структури і фазового складу ситалів. Зокрема, для одержання високоміцних ситалів варто визначати залежність міцності від режиму термообробки, для термостійких – температурного коефіцієнта лінійного розширення від режиму термообробки і т. д. Нерідко як індикатор кристалізації використовується густина скла, величина якої під час перетворення скла в ситал зазвичай збільшується відповідно до збільшення ступіня закристалізованості скла. Проте це не завжди зручно, тому що існують кристалічні фази, густина яких близька або навіть нижча густини вихідного скла. У цьому випадку густина ситалів мало відрізняється від скла, і її вимірювання не дає відомостей про протікання процесу кристалізації.

До найбільш часто застосовуваних методів відносяться рентгенівський, електронно-мікроскопічний, диференційно-термічний, віскозіметричний, ділатометричний, різні оптичні методи та ін.

Температура першої стадії відповідає верхній температурі відпалу скла (в'язкість дорівнює  $10^{13}$  Па·с) або на  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  вища неї. Друга стадія термообробки лежить в інтервалі більше високих температур, за яких відбувається кристалізація скла.

**Визначення кристалізаційної здатності методом стабільного падіння температур** засноване на зміні зовнішнього вигляду скла (опалесценції, помутніння, глушіння і т.д.) у процесі кристалізації під час термообробки у градієнтній печі (рис. 4.2).

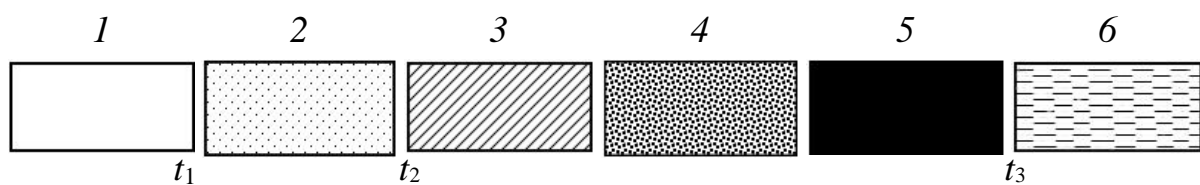


Рисунок 4.2 – Зміна зовнішнього вигляду скла у процесі кристалізації в результаті термообробки у градієнтній печі: 1 – опалесценція; 2, 3 – тонкокристалічна структура; 4 – укрупнення кристалів; 5 – плавлення кристалів

Температурний інтервал  $t_1-t_2$ , у якому спостерігається опалесценція, відповідає температурному стану свідомо вищої температури першої стадії, тому що на цьому відрізку температур вже відбувся ріст центрів кристалізації до часток видимих розмірів. Виняток становлять деякі склади, у яких опалесценція може бути пов'язана не з початком кристалізації скла, а з його мікроліквідацією.

У температурному інтервалі  $t_2-t_3$  спостерігається спочатку тонкокристалічна, а потім більш укрупнена структура. За температури  $t_3$  відбувається плавлення кристалів із появою рідкої фази.

Таким чином, на підставі цього методу можна вважати, що температура першої стадії термообробки перебуває нижче температури  $t_1$ , а температура другого рівня – посередині інтервалу  $t_2-t_3$ . Температура  $t_3$  приблизно відповідає температурі плавлення ситалу з досліджуваного скла.

За градієнтною пробою рентгенівським аналізом можна також визначити фазовий склад, що відповідає безпосередньо тій або іншій температурі.

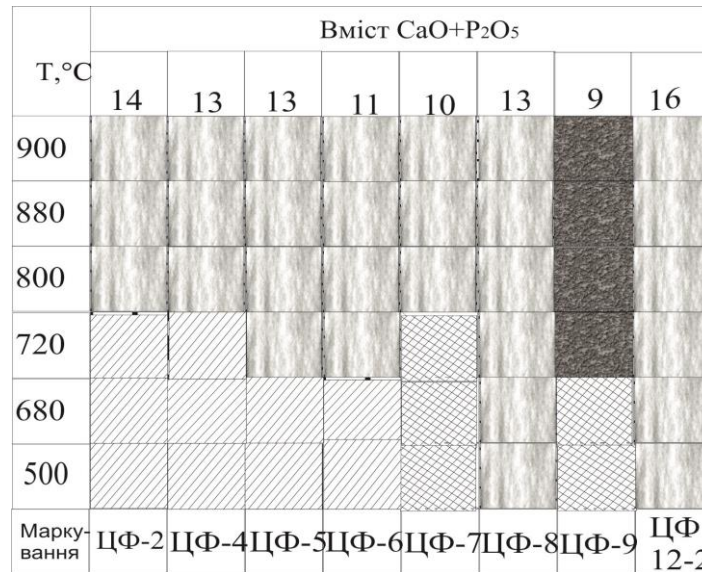
Наведемо приклади дослідження кристалізаційної здатності для проектуванні режимів їхньої термічної обробки.

#### *4.1.2.1 Цинквмісні силікофосфатні скломатеріали*

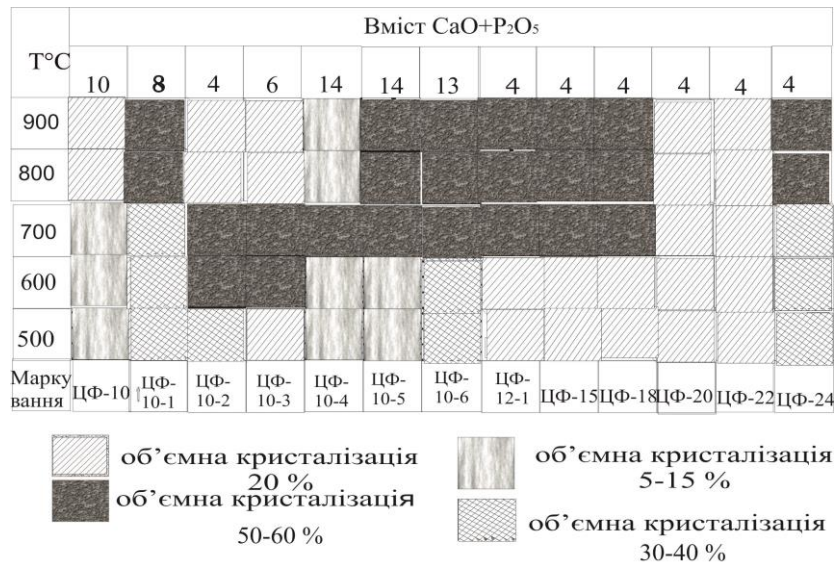
За даними градієнтно-термічного аналізу скломатеріали області (I) ПЦФ-2, ПЦФ-4, ПЦФ-5, ПЦФ-6, ПЦФ-7, ПЦФ-8 та ПЦФ-12-2 з вмістом  $\text{TiO}_2$  від 2,5 мол. % до 5 мол. % (див. пп. 3.1.1) характеризувалися загальним зниженням кристалізаційної здатності в процесі термічної обробки (рис. 4.3). Склوماتеріали ПЦФ-8 та ПЦФ-12-2 з умістом  $\text{ZnO}$  відповідно 7, 8 та 12 мол. % як після варки, так і після термічної обробки є опалесцентними. У зразках ПЦФ-2, ПЦФ-4, ПЦФ-5, ПЦФ-6 та ПЦФ-8 в області температур 600–700 °С знепрозора структура змінюється на опалесцентну. Характер кристалізації для скломатеріалу ПЦФ-9 є типовим для титанвмісних стекол, що характеризуються об'ємною кристалізацією в області температур 720–900 °С.

У скломатеріалах кальційсилікофосфатної області (II) ПЦФ-10, ПЦФ-10-1, ПЦФ-10-2, ПЦФ-10-3, ПЦФ-10-4, ПЦФ-10-5, ПЦФ-10-6 з умістом 10 мол. %  $\text{ZnO}$  відмінність у протіканні процесу кристалізації визначається різним вмістом та співвідношенням  $\text{CaO}$  та  $\text{TiO}_2$  (рис. 4.3). Зокрема, зразки ПЦФ-10-1, ПЦФ-10-2 та ПЦФ-10-3 з умістом 2–4 мол. %  $\text{CaO}$  та вмістом  $\text{TiO}_2$  10–14 мол. % після варки ліквують на прозору фазу у кількості 60 об. % та знепрозору фазу, вміст якої в результаті термічної обробки значно

збільшується від 40 об. % до 50 об. %. Підвищення вмісту CaO до 9–10 мол. % завдяки TiO<sub>2</sub> у склі ПЦФ-10-1, ПЦФ-10-5 та ЦФ-10-6 сприяє інтенсивній об'ємній кристалізації в процесі термічної обробки в області температур 700–900 °С. Зниження вмісту TiO<sub>2</sub> до 8 мол. % позначається на збереженні опалесцентного характеру дослідних скломатеріалів ПЦФ-10 та ПЦФ-10-4 після 700 °С.



*a*



*б*

Рисунок 4.3 – Кристалізаційна здатність скломатеріалів ЦФ:  
*a* – кальційсилікофосфатної області; *б* – силікофосфатної області

Для скломатеріалу ПЦФ-10-4 спостерігається посилення кристалізаційної здатності, починаючи з температури 700 °С, шляхом підвищення вмісту СаО до 10 мол. % у складі вихідного скла. У цинквмісних скломатеріалах області (Ш) підвищення вмісту ZnO до 12–24 мол. % та TiO<sub>2</sub> до 8–14 мол. % позначаються на протіканні в них макроліквації після варки, яка також сприяє інтенсивному фазоутворенню під час термічної обробки (рис. 4.3). У дослідних зразках ПЦФ-20, ПЦФ-22, ПЦФ-24 з умістом 8–9 мол. % TiO<sub>2</sub> у результаті термічної обробки ліквацийний характер зберігається навіть за одночасного збільшення вмісту кристалічної фази для ПЦФ-24. Для ліквуючих скломатеріалів ПЦФ-12-1, ПЦФ-15, ПЦФ-18 з умістом 12–14 мол. % TiO<sub>2</sub> після варки в області температур 700–900 °С спостерігається посилення об'ємної кристалізації завдяки зниженню вмісту прозорої склофази до 20–30 об. %.

За результатами досліджень встановлено, що скломатеріали області (II) характеризуються загальним зниженням кристалізаційної здатності фосфатів кальцію як після варки, так і в процесі термообробки при збільшенні вмісту ZnO. Встановлено, що у разі забезпечення співвідношення ZnO : TiO<sub>2</sub> : СаО ≈ 1 в інвертних скломатеріалах із вмістом 10 мол. % ZnO спостерігається одночасна кристалізація фосфатів кальцію та титанатів цинку.

Визначальним чинником при одержанні біоцидних склокристалічних покриттів є забезпечення у складі скломатеріалів співвідношення СаО : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1,25; 1,6 та 2,25 для тонкодисперсної об'ємної кристалізації скла з утворенням фторапатиту та зберігання співвідношення ZnO : TiO<sub>2</sub> = 1–2,25, необхідного для кристалізації титанатів цинку в достатній кількості (15–40 об. %).

#### *4.1.2.2 Літійсилікатні скломатеріали*

Досліджено кристалізаційну здатність літійсилікатних скломатеріалів та встановлено, що після одностадійної витримки в градієнтній печі літійсилікатні скломатеріали характеризуються тонкодисперсною структурою із вмістом кристалічних фаз у межах 40–50 об. % (рис. 4.4, а і б).

Кристалізація дослідного скла СЛ7, СЛ9, СЛ10, СЛ11 та СЛ12 починається в області температур 600–650 °С та проявляється як опалесценція до температур 800–900 °С. Для скла СЛ8 температура початку кристалізації та опалесценції зміщується і складає 700 °С, що пов'язане зі значним вмістом тугоплавких оксидів (MgO + СаО = 8,0 мас. %). Саме сумарний вміст оксидів MgO та СаО у кількості 4,0 мас. % є причиною забезпечення оптичної

прозорості для скла СЛ7 лише за температури 900 °С. Для скла СЛ11 при вмісті  $\text{MgO} + \text{CaO} = 3,0$  мас. % область появи оптично прозорого скла зміщується до температури 850 °С, а для скла СЛ12 – до 800 °С шляхом заміщення 1,0 мас. %  $\text{MgO}$  та  $\text{CaO}$  на 1,0 мас. %  $\text{SrO}$ , а також вмісту в склі 1,0 мас. %  $\text{ZnO}$ . На оптичну прозорість під час термічної обробки скла СЛ7, СЛ11 та СЛ12 значно впливає присутність 0,5 мас. %  $\text{CeO}_2$ , а для СЛ12 також 1,5 мас. %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Підвищення вмісту  $\text{SiO}_2$  для скла СЛ9 та  $\text{ZrO}_2$  для СЛ10 завдяки виведенню зі складу  $\text{MgO}$  і  $\text{CaO}$  позначається на їхньому опалесцентному характері та підвищенні кристалізаційної здатності. Градієнтно-термічний та петрографічний аналізи дозволили встановити у всіх зразках наявність кристалічної фази метасилікату літію (LS) при 650–700 °С, який за подальшого підвищення до 750–850 °С перекристалізовується у дисилікат літію ( $\text{LS}_2$ ). Виняток складає лише СКМ на основі скла СЛ10, для якого в заданому режимі одностадійної термічної обробки кристалізується лише LS.

Для скла СЛ8 за температури 900 °С, поряд з основною кристалічною фазою  $\text{LS}_2$  (40 об. %) спостерігається незначний вміст муліту (10 об. %), що позитивно позначається на механічних та термічних властивостях матеріалу. Значний вміст кристалічних фаз LS та  $\text{LS}_2$  на рівні 45–50 об. % може негативно позначитися на термічних властивостях матеріалів відповідно на основі скла СЛ10, СЛ7, СЛ9. Наявність  $\beta$ -сподумену (5 об. %) у фазовому складі скла СЛ12, навпаки, дозволить декілька знизити ТКЛА та забезпечити термічні та механічні властивості на достатньому рівні.

Склокристалічні матеріали серії СЛ, одержані за скляною технологією в умовах низькотемпературної термічної обробки (відпал 450 °С, тривалість 30 хв, I стадія кристалізації – 600–680 °С, тривалість 30 хв, II стадія кристалізації – 850–960 °С, тривалість 5–10 хв) характеризуються об'ємною тонкодисперсною структурою з наявністю основної кристалічної фази дисилікату літію (склокристалічні матеріали СЛ7, СЛ8, СЛ9, СЛ11 та СЛ12), метасилікату літію (СЛ7, СЛ8 та СЛ10) та  $\beta$ -сподумену (склокристалічний матеріал СЛ12) або муліту (склокристалічний матеріал СЛ8) з загальним вмістом 50–60 об. %.

T, °C	Маркування					
	СЛ 7	СЛ 8	СЛ 9	СЛ 10	СЛ 11	СЛ 12
600						
650						
700						
750						
800						
850						
900						

a

– прозоре; – опалесцентне

T, °C	Маркування					
	СЛ 7	СЛ 8	СЛ 9	СЛ 10	СЛ 11	СЛ 12
600						
650						
700						
750						
800						
850						
900						

б

– відсутність кристалічної фази, – об'ємна кристалізація 15 об. %,  
 – об'ємна кристалізація 20 об. %, – об'ємна кристалізація 25 об. %,  
 – об'ємна кристалізація 30 об. %, – об'ємна кристалізація 35 об.%,  
 – об'ємна кристалізація 40 об. %, – об'ємна кристалізація 45 об. %  
 – об'ємна кристалізація 50 об. %

Рисунок 4.4 – Оптична прозорість та кристалізаційна здатність дослідного скла серії СЛ за термічної обробки за методом градієнтно-термічного аналізу

Формування високоміцної ситалізованої структури для скла СЛ8, СЛ9, СЛ11 та СЛ12 шляхом низькотемпературної короткотривалої кристалізації з умістом високоміцних кристалічних фаз дисилікату літію,



муліту та сподумену забезпечує високі механічні та термічні властивості склокристалічних матеріалів на їхній основі при знижених значеннях густини.

## 4.2 Диференціально-термічний аналіз

### 4.2.1 Встановлення режиму термообробки склокристалічних матеріалів та вибір каталізатора кристалізації

У технології склокристалічних матеріалів перший температурно-часовий ступінь термообробки є величиною, значення якої знаходять експериментально. Перший ступінь (стадію) термообробки визначають за даними Н. М. Павлушкіна в температурному інтервалі  $T_g - T_f$ , у якому відбувається утворення кристалічних центрів. Найбільш доцільно досліджувати область температур вище та нижче  $T_f$  на 50–150 °С (рис. 4.5).

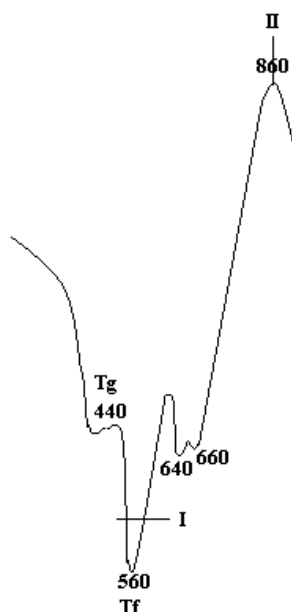


Рисунок 4.5 – Термограма ситалу:  $t_g - t_f$  – інтервал силування;  
I – перший ступінь термообробки; II – другий ступінь термообробки

Другий ступінь термообробки відповідає температурі максимуму росту кристалів, а тривалість цього ступеня відповідає часу, потрібному для кристалізації скла у всьому об'ємі [17].

Температура другого ступеня визначається точніше, ніж першого, бо методом диференціально-термічного аналізу (далі – ДТА) порівняно просто встановити екзотермічний пік, який відповідає температурі максимального

формування тієї чи іншої фази. Завдання ускладнюється, якщо за цієї температури можливе утворення декількох фаз.

Метод ДТА використовують також для вибору кількості каталізатора. Форма, інтенсивність і температура ендотермічних та екзотермічних ефектів значною мірою залежать від кількості каталізатора. Про інтенсивність процесу кристалізації можна судити не тільки за температурами цих ефектів ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ), а й за відстанню між ними, яка характеризує інтервал між температурою утворення зародків кристалізації та температурою формування основної кристалічної фази (рис. 4.6). Зменшення відстані спричиняє зближення кривих утворення і росту кристалів, що доволі сприятливо позначається на процесі кристалізації. Чим інтенсивніше проходить кристалізація, тим вищий кут нахилу екзотермічного піка  $\alpha$  та його висота  $h$  і ширина  $b$ . За оптимальної кількості каталізатора, яка забезпечує якомога повне проходження процесу кристалізації, ці два параметри мають максимальні значення.

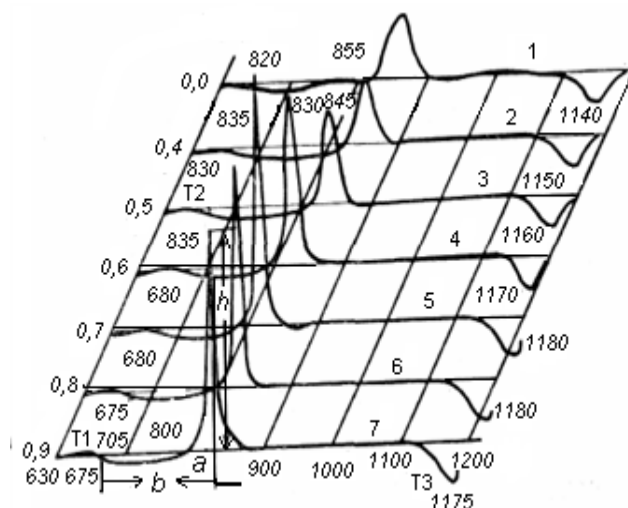


Рисунок 4.6 – Термограми склокристалічних матеріалів, які містять різну кількість  $Cr_2O_3$

#### 4.2.2 Дослідження кристалізаційної здатності скла методом диференціально-термічного аналізу

Досліджена кристалізаційна здатність цинквмісного натрійтитанвілікатного скла методом ДТА дозволила встановити наступне. Встановлено, що скломатеріал ПЦФ-9 кальційсилікофосфатної області (I) з вмістом 9 мол. %  $ZnO$  характеризується значною величиною площі ендотермічного ефекту, яка перевищує першому екзотермічному ефекту. Цей

ендоефект характеризує протікання процесу кристалізації та свідчить про утворення значної кількості кристалічних зародків в області 560–720 °С (рис. 4.7).

Для скломатеріалу ПЦФ-9 спостерігається широкий ендоефект з малим нахилом, який вказує на більш повільну швидкість кристалізації, у результаті якої утворюються крупні кристали. Склوماتеріали ПЦФ-2 та ПЦФ-4 характеризуються пологими невисокими екзоефектами, що може вказувати на зниження їхньої кристалізаційної здатності в процесі термообробки. Склوماتеріал ЦФ-4 в інтервалі температур 600–650 °С має незначний проміжний пік, що вказує на вірогідність протікання фазового розподілення в цьому скломатеріалі з наступним посиленням кристалізації за температур 700–820 °С. Для зразка ПЦФ-2 проміжний екзоефект за температури 670 °С характеризується значно меншою площею порівняно зі зразком ПЦФ-4, що позначається на деякому зниженні кристалізації цього скломатеріалу під час термічної обробки. Характер термограм для скломатеріалів цинксилікофосфатної області (III) визначається переважно вмістом  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZnO}$ . Наприклад, у скломатеріалах ПЦФ-12-1 та ПЦФ-15 спостерігаються стрімкі піки зі значною площею ендоефекту, який передує екзоефекту за температури 700 °С.

У разі підвищення вмісту оксиду цинку в скломатеріалах ПЦФ-18, ПЦФ-20 та ПЦФ-24 спостерігаються широкі пологі екзоефекти, які вказують на укрупнення кристалічної фази в інтервалі температур 540–730 °С. Порівнянням термограм інвертних цинквмісних скломатеріалів кальційсилікофосфатної області ПЦФ-10-4 та ПЦФ-10-6 та силікофосфатної області ЦФ-24 встановлено, що для останнього спостерігається проміжний пік за температури 620 °С та підвищення температури кристалізації основної кристалічної фази за температури 730 °С (рис. 4.7).

У загальному випадку хід кривих термограм для скломатеріалів ПЦФ-10-4 та ПЦФ-24 зі вмістом 8 мол. %  $\text{TiO}_2$  має пологий характер, що свідчить про зниження кристалізаційної здатності скла після термічної обробки. Заміна  $\text{CaO}$  на  $\text{ZnO}$  та підвищення вмісту  $\text{TiO}_2$  до 8,5 мол. % для скла ПЦФ-10-6 сприяє значному виділенню кристалічної фази фторапатиту після термічної обробки, підтвердженням чого є наявність стрімкого піка зі значною площею ендоефекту.

Особливістю кристалізації визначається скло, схильне до ситалізації. Досліджений механізм формування структури літійсилікатних склокристалічних матеріалів в умовах низькотемпературної термічної обробки.

За даними ДТА для модельного скла серії СЛ температури та інтервал склування визначаються їхніми плавкісними властивостями та складають 450–600 °С (рис. 4.8).

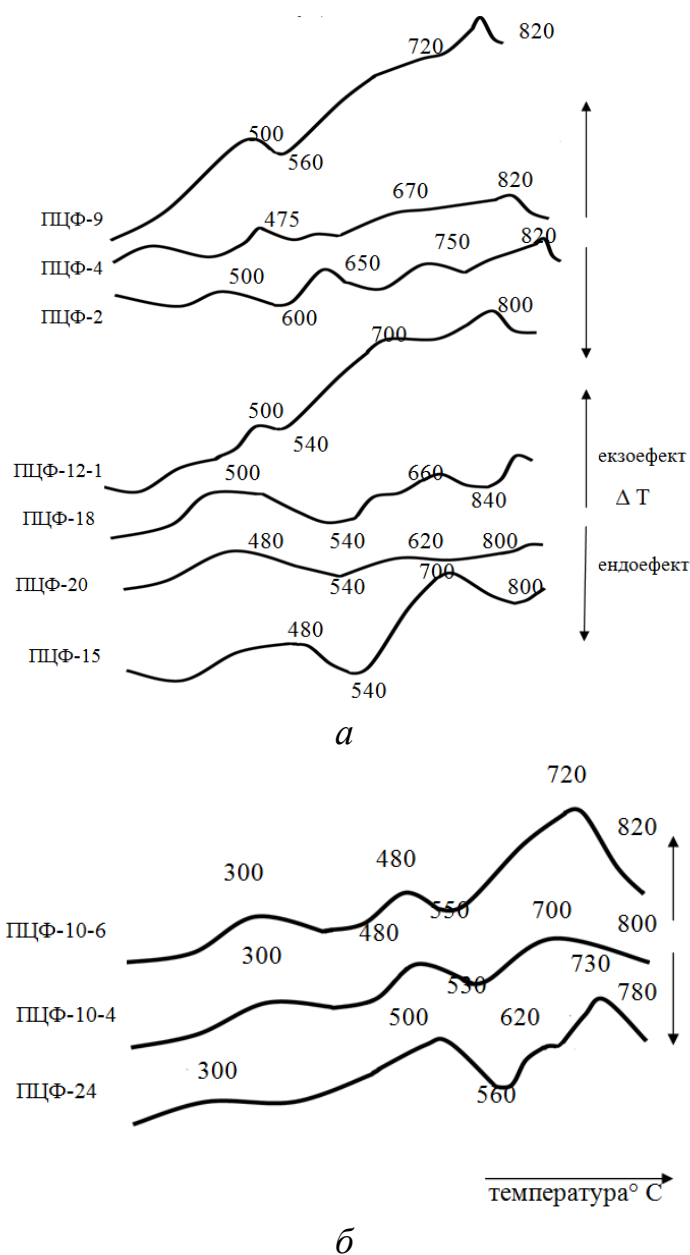


Рисунок 4.7 – Термограми модельних скломатеріалів серії ЦФ: *а* – кальційсилікофосфатної області; *б* – силікофосфатної області

Ендоефект, що спостерігається для цього скла в інтервалі температур 330–400 °С, пов'язаний з видаленням залишкових напруг. Загалом високі та вузькі піки екзоэффектів для дослідного скла можуть свідчити про формування тонкодисперсної структури з наступним протіканням об'ємної кристалізації за підвищення температури. Близькість першого

екзоефекту пов'язана з проходженням кристалізації скломатеріалу при його високій в'язкості поблизу температури розм'якшення, яка дозволяє передбачити, що кристалізація зразку буде відбуватися без його деформації.

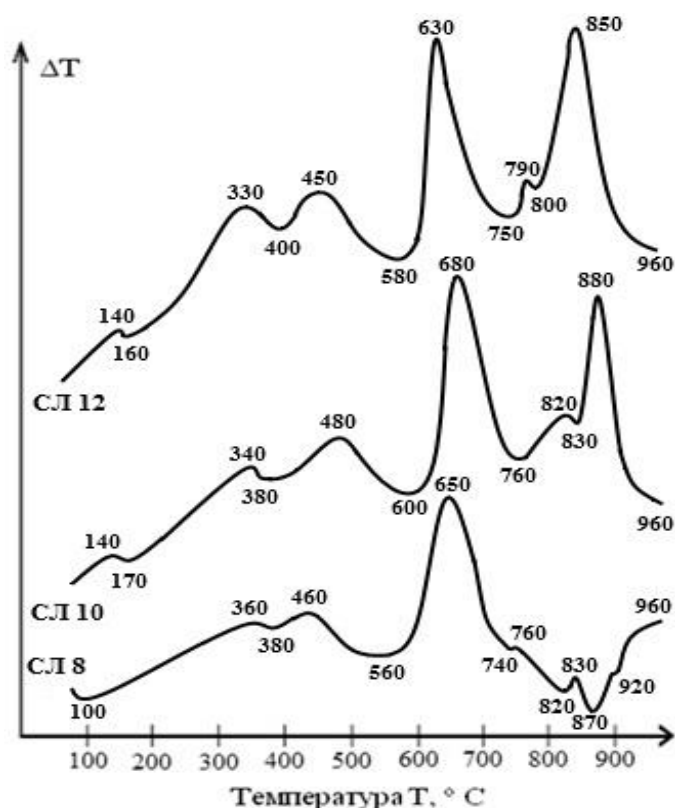


Рисунок 4.8 – Термограми модельного скла серії СЛ

Для дослідного скла СЛ8, СЛ10, СЛ12 за температур 650, 680, 630 °С, відповідно, спостерігається зі значною інтенсивністю високий пік екзоефекту, який відповідає кристалізації LS та незначні піки β-кварцу за температур 830, 820, 790 °С, які перекристалізуються у LS<sub>2</sub> за температур вище 850 °С. Для скла СЛ8 кристалізація муліту спостерігається в області температур 870–960 °С. Зміщення температур кристалізації для скла СЛ10 та СЛ12 в область більш низьких значень пов'язане зі зниженням вмісту у його складі тугоплавких компонентів оксидів силіцію, магнію та цирконію.

#### 4.2.3 Визначення швидкості зародження кристалів у склі методом диференціально-термічного аналізу

З метою встановлення впливу на зміну кількості кристалічної фази в експериментальному склі режиму їхньої попередньої термообробки було

встановлено залежність швидкості росту кристалів від її температурно-часових параметрів методами ДТА та петрографії.

Визначення швидкості зародження кристалів у досліджуваному склі методом ДТА засноване на аналізі впливу попередньої термообробки склоемалей за різних температур  $T_0$  за час  $\tau_0$  на екзотермічний максимум кривої ДТА, який виникає як результат кристалізації скломатеріалів.

Для оцінки точності методу було застосовано теорію Колмогорова, згідно з якою у процесі термообробки в одиниці об'єму скла  $V_0$  зароджується зі швидкістю  $I(T_0 \tau)$  кількість кристалів  $n$ :

$$n = n(T_0 \tau_0) = \int_0^{\tau_0} I(T_0 \tau) d\tau \quad (4.1)$$

Під час ДТА ці кристали ростуть за збільшення швидкості росту температури. Процес кристалізації може бути описаний відповідною формулою Колмогорова:

$$\alpha(T) = \frac{V(\tau)}{V_0} = 1 - e^{-f(\tau)}; f(\tau) = \frac{4\pi\pi}{3} \left( \int_0^{\tau} c(T(\tau')\tau') d\tau' \right)^3, \quad (4.2)$$

де  $V(\tau)$  – об'єм кристалічної фази.

При цьому передбачається, що склад скла співпадає зі складом кристалів. Температура зразка  $T(\tau)$  приблизно визначається за формулою:

$$T(\tau) = T_0 + \beta\tau + \gamma(T(\tau)) \cdot \alpha(\tau), \quad (4.2)$$

де  $\beta$  – швидкість зовнішнього нагріву зразку без урахування екзоефекту.

Коефіцієнт  $\gamma\alpha(\tau)$  враховує підвищення температури завдяки теплоті кристалізації. Коефіцієнт  $\gamma(T)$  залежить від форми і розміру зразків, їхньої теплопровідності, теплоємності, тепловіддачі термопарі та стінкам тигля і інших умов проведення ДТА. Приблизно можна вважати, що положення максимуму на кривій ДТА  $t_m$  (перший максимум на кривих рис. 4.6–4.8), який пропорційний похідній  $\frac{dT}{d\tau}$ , співпадає з положенням максимуму похідної  $\frac{d\alpha}{d\tau}$ .

Введемо ефективну швидкість росту в області максимуму  $t_m$  з умови:

$$\int_0^{\tau_m} c(T(\tau')\tau')d\tau' = c(\tau_m)(\tau_m - \tau_n) \quad (4.3)$$

де  $\tau_n$  – початок максимуму.

Значення  $\tau_n$  може бути розраховане як:

$$\tau_n = \tau_m - \frac{\Delta\tau_m}{2}, \quad (4.4)$$

де  $\Delta\tau_m$  – ефективна ширина максимуму.

Ширина максимуму визначається з умови:

$$h(\tau_m)\left(\frac{\Delta\tau_m}{2}\right) = S_m, \quad (4.5)$$

де  $h(\tau_m)$  – висота,  $S_m$  – площа максимуму. Положення максимуму  $\tau_m$  знаходиться з умови  $\frac{d^2\alpha}{d\tau^2}$ . З урахуванням (4.2) і (4.3) одержуємо:

$$\left(\frac{df}{d\tau}\right)^2 = \left(\frac{d^2f}{d\tau^2}\right)_m; f(\tau_m) = \frac{4\pi}{3} n(\bar{c}(\tau_m))^3 \left(\frac{\Delta\tau_m}{2}\right)^3 = \frac{2}{3} \quad (4.5)$$

Вважаючи, що:

$$\bar{c}(\tau_m) = c_0 e^{\left(-\frac{H_m}{kT_m}\right)}, \quad (4.6)$$

де  $H_m$  – ентальпія активації ефективної швидкості росту кристалів за температури максимуму  $T_m = T(\tau_m)$ , знаходимо з 4.5:

$$\frac{H_m}{kT_m} = \ln c_0 + \frac{1}{3} \ln \frac{\pi}{4} \Delta n_m + \frac{1}{3} \ln n \quad (4.7)$$

Формули (4.6) і (4.7) відрізняються від даних Колмогорова наявністю члена  $\ln \Delta t_m$ , який не є еквівалентом члена  $\ln \beta$ , а також наявністю множника  $1/3$  перед  $\ln n$ . Варто відзначити також, що в інших роботах під час операції інтегрування часто проводять заміну змінної  $t$  на  $T$ , вважаючи, що  $dT = \beta dt$ , тобто  $T = T_0 + \beta t$  – у суперечність із (4.4).

Величина  $\Delta \tau_m$  залежить від  $\beta$  та  $n$ ;  $\Delta \tau_m$  зменшується з ростом  $\beta$ , причому  $T_m$  збільшується. Згідно з (4.5) і (4.6) можна чекати, що  $\Delta \tau_m$  зростає зі збільшенням  $n$ , оскільки зі збільшенням  $n$  температура  $T_m$  та швидкість  $\bar{c}(\tau_m)$  зменшуються. Невелике збільшення  $\Delta \tau_m$  з ростом  $n \approx \tau_0$  спостерігається на досліді, однак воно незначне, тобто ним можна знехтувати. У такому разі, вважаючи, що в рівнянні (4.7)  $n \approx I(T_0)\tau_0$ , одержуємо, що  $\frac{1}{T_m}$  як функція  $\ln \tau_0$  описується для різних  $T_0$  паралельними прямими з тангенсом кута нахилу, який дорівнює  $\frac{k}{3H_m}$ . При заданому  $\tau_0$  величина  $\frac{1}{T_m}$  як функція  $T_0$  лінійно залежить від  $\ln I(T_0)$ , а температура  $T_{0m}$  максимуму  $I(T_0)$  співпадає з температурою мінімуму  $T_m(T_0)$ , причому  $T_{0m}$  не залежить від  $\tau_0$ . У межах справедливості формули (4.4) площа під екзотермічним піком  $S_m = h(\tau_m) \left( \frac{\Delta \tau_m}{2} \right)$  має бути постійною.

Для встановлення можливості застосування методу Колмогорова з поправками авторами монографії була досліджена термограма натрійсилітного скла, модифікованого оксидами титану та цинку. У процесі фіксації ДТА зразок нагрівався зі швидкістю  $7,5$  °C/хв. Попередня термообробка проводилась при  $T_0 = 500$  °C та  $T_0 = 560$  °C за тривалості  $\tau_0 = 30,45$  хв. В області першого екзоэффекту (рис. 4.5) скло закристалізувалось, вірогідно, у вигляді  $TiO_2$ .

За даними ДТА простежується залежність  $(T_{m0} - T_m) = f(T_0)$ , де  $T_{m0}$  – положення екзотермічного максимуму за відсутності попередньої термічної обробки. З наведеного вище випливає, що положення максимуму  $(T_{m0} - T_m)\Delta T$  зміщується до більш низьких температур зі збільшенням  $\tau_0$ . Це може бути пояснено частково тим, що зі зменшенням  $T_0$  експоненціально росте час нестационарного зародження, яке визначається індукційним періодом  $t_{\text{інд}}$ .

На рисунку 4.9 показана залежність  $\frac{1}{T_m} = f(\ln(\tau_0))$ . Експериментальні точки приблизно розміщуються на паралельних прямих, як це і має бути згідно з (4.7). Ентальпія активації  $H_m$  визначається за тангенсом кута нахилу прямих і



складає для  $t_0 = 500$  °С  $H_m = 50,097$  ккал/моль, для  $t_0 = 560$  °С  $H_m = 46,52$  ккал/моль.

Дані ДТА доцільно співставити з прямим визначенням швидкості зародження кристалів методом проявлення, який заснований на збільшенні розмірів кристалів за температури проявлення  $T_{пр}$ , які зароджуються під час термообробки скла за більш низької температури  $T_{пт} = T < T_{пр}$ .

Згідно з А. М. Калініною, В. М. Фокіним та В. Н. Філіповичем метод безпосереднього росту кристалів за температури  $T$  придатний тільки для достатньо тривалого часу, коли кристали мають змогу дорости до розмірів, які можна спостерігати в оптичний мікроскоп, та непридатний для дослідження нестационарного зародження кристалів, коли частки малі, а швидкість зародження кристалів  $I$  залежить від часу. Тому для дослідження нестационарного зародження кристалів використовується метод проявлення.

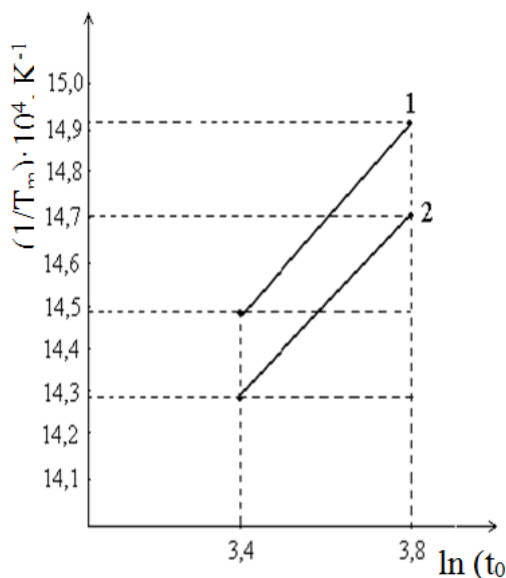


Рисунок 4.9 –Залежність  $1/T_m$  від  $\ln t_0$  1,2 –  $t = 500, 560$  °С

Отримані залежності кількості кристалів, що зароджуються при  $t < 500$  °С

і ростуть при  $t_{пр} = 600$  °С. Кількість  $n(t) = \frac{N_s}{2SR}$  визначається за кількістю слідів

кристалів сферолітів  $N_s$ , що залишаються на шліфі площею  $S$ ,  $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$  – середній радіус максимального сліду еліпсоїди сфероліту з напіввісьями  $R_1$  та  $R_2$ . Окрім цього, було визначено розмір кристалів  $r$  (мкм) при  $t_{ст}$  (хв) та  $\tau$  (хв).

Тривалість попередньої термообробки було обрано так, щоб він дещо перевищував час нестационарного зародження  $\tau(T_{пт})$ , завдяки чому

забезпечувалась наявність рівноважного розподілення докритичних та критичних зародків кристалів із розмірами, які відповідають цій  $T_{пт}$ .

За своїм фізичним змістом  $\tau(T_{пт})$  є часом, за який в склі встановлюються приблизно рівноважні для температури  $T$  розподілення докритичних ( $r < r^*$ ) і критичних ( $r = r^*$ ) зародків розміру  $r$ . Після цього (при  $t > \tau$ ) швидкість перетворення критичних зародків у закритичні ( $r > r^*$ ) є стаціонарною. Як міру  $\tau$  доцільно брати величину, яка називається часом індукційного періоду та визначається за точкою перетину лінійної залежності  $n(t)$ .  $t_{інд}$  обумовлено часом нестационарного зародження кристалів  $\tau_n$  та часом росту  $\tau$  кристалів, що зароджуються за температури ПТ (попередньої термообробки)  $T$  до критичного розміру  $\tau \cdot (T_{пр})$ .

Іншою характерною точкою на осі часу для кривих типу  $n(T)$  є точка  $\tau_0$  – відрізок часу, за який попередня термообробка не давала ніякого ефекту під час аналізу шліфів за допомогою мікроскопа. Починаючи з  $\tau = \tau_0$  спостерігається відносно різкий ріст кількості кристалів. Відсутність впливу ПТ для  $\tau < \tau_0$  контролювалась безпосередньо в мікроскопі МІН-8 (x450) за кількістю кристалів після проявлення.

За індукційний період приймається ділянка від  $\tau_0 = 0$  до точки перетину  $\tau = \tau_{інд}$  з віссю  $\tau$  – прямою, тангенс кута якої дає стаціонарну швидкість зародження  $I_{ст}$  за температури ПТ  $t$ .

Окрім  $\tau_{інд}$  та  $\tau_0$ , існує  $\tau_{ст}$  – час, починаючи з якого, швидкість зародження є практично стаціонарною.  $\tau_{ст}$  визначається з меншою точністю, ніж  $\tau_{інд}$ , і включає в себе весь період встановлення швидкості стаціонарного лінійного росту  $n(\tau)$  з часом. За результатами визначення залежності кількості проявлених кристалів  $n$  від часу попередньої термообробки  $\tau$  (рис. 4.6 – 4.7) було встановлено  $\tau_0$ ,  $\tau_{інд}$ ,  $\tau$ ,  $I_{ст}$  та розмір кристалів  $r$  для температур попередньої термообробки 500 °С і 560 °С (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Тривалість  $\tau_0$ ,  $\tau_{інд}$ ,  $\tau$  та стаціонарна швидкість росту кристалів  $I_{ст}$  за час попередньої термообробки

Температура ПТ, °С	$\tau_0$ , хв	$\tau_{інд}$ , хв	$\tau$ , хв	$r$ , МКМ $t_{ст}$ , хв	$r$ , МКМ $\tau$ , хв	$I_{ст}$ , ММ <sup>-3</sup> /ХВ
500	10,0	20,0	27,5	0,035	0,015	2,14
560	12,0	21,5	30,0	0,052	0,025	3,73

Залежності  $n = f(\tau, t)$  для  $t = 500$  і  $560$  °С свідчать, що при  $\tau < \tau$  залежність  $n = f(\tau)$  нелінійна, при  $t > \tau$  залежність  $n = f(\tau)$  лінійна, тобто при цьому наявна стаціонарна швидкість зародження кристалів  $I_{ст.} = \frac{dn}{dt}$ . За температури попередньої термообробки  $560$  °С вона є найбільшою. Отже, витримка за цієї температури буде забезпечувати зростання розмірів кристалів, що утворюються. З урахуванням часу нестационарного зародження  $\tau$  було обрано час ПТ, який дещо перевищував  $\tau = 30$  хв при  $560$  °С.

За результатами ДТА було обрано  $\tau_{ст} = 45$  хв за  $t_{пт}$ , за якій температура виділення першої кристалічної фази в модельному склі № 13 була найнижчою і становила  $690$  °С.

Використання методу проявлення дало змогу визначити вплив ПТ на швидкість зародження першої кристалічної фази. Найбільш значною при  $t_{пт} < t$  варто відмітити, що її величина зростала зі збільшенням температури попередньої термообробки  $T_{пт} = 560$  °С і часу витримки  $\tau = 45$  хв.

Одержані дані показали перспективність використання методу дифференційно-термічного аналізу під час розроблення склокристалічних матеріалів зі зниженою температурою випалу.

#### 4.3 Метод віскозиметрії

Вплив в'язкості на кристалізаційну здатність напіврозплавів твердорідких систем, до яких відноситься скло, у разі охолодження від температури плавлення має складний характер, оскільки поряд зі структурною в'язкістю, викликаною утворенням просторового каркасу, наявна кристалізаційна в'язкість внаслідок збільшення кількості кристалів.

Відомо, що флуктуаційна структура має кінетичну природу і тому здатна розвиватися найбільш сильно в системах із малими енергетичними бар'єрами на шляху структурно-хімічних перетворень із малим часом релаксації, зокрема, у системах із низькою в'язкістю. Проте висока в'язкість скла обумовлює важливий вклад у кінетику процесу кристалізації. За високої в'язкості скло не може розділитися на два шари, склоподібна фаза, що виділяється з розплаву, утворює дрібнодисперсні краплі, що спричиняє формування розвиненої крапельної двокаркасної структури за короткий час.

Згідно з даними Б. Г. Варшала, головною відмінністю процесу метастабільного фазового розділення є те, що він протікає в умовах підвищеної в'язкості як вихідних розплавів, так і фаз, що утворюються, тобто процес

протікає відносно повільно. Це позначається на утворенні значної кількості зародків кристалів за температури початку розм'якшення  $T_f$  та формуванні ситалізованої структури при кінцевій температурі кристалізації. У таких умовах можливим є створення двофазних матеріалів із малими розмірами фазових новоутворень, що є запорукою високої механічної міцності кінцевого продукту. Для малов'язких розплавів за високої швидкості росту кристалів в умовах термообробки вірогідним є утворення більш крупних кристалів, що може позначитись на зниженні механічних властивостей кінцевого матеріалу. У загальних рисах вплив хімічного складу скла на його кристалізацію можна охарактеризувати у такий спосіб: схильність до кристалізації при заміні одних оксидів іншими зменшується з підвищенням в'язкості скла в температурній області кристалізації.

Скло оптимального для отримання ситалів складу повинне мати малу швидкість росту кристалів  $K_g$  в області температур формування і велику в області температур кристалізації. Важливим є не тільки характер часової залежності  $K_g$ , але і область, у яку зсунутий її максимум. Певно, оптимальним варто вважати такий хід кривої залежності від температури, коли її максимум зсунутий в область температур нижче точки розм'якшення, тобто в область значень в'язкості вище  $10^8$  Па·с.

Аналізуючи наведені вище дані, потрібно відзначити, що дослідження механізму складної взаємозалежності між в'язкістю та кристалізаційною здатністю в умовах термічної обробки є важливим етапом під час розроблення захисних сподуменових склокристалічних матеріалів, що і визначає актуальність цієї роботи.

Для встановлення оптимальних з погляду забезпечення тонкодисперсної кристалізації  $LS_2$  значень в'язкості на етапі зародкоутворення та росту кристалічних фаз було досліджено в'язкість скла СЛ12 та для порівняння в'язкість скла СЛ8 та СЛ10.

За результатами визначення в'язкості встановлено, що особливістю всього дослідженого скла є аномальне зростання в'язкості в інтервалі температур склування  $t_g - t_f$ , що пов'язане з формуванням флуктуацій (рис. 4.10). Після підвищення температури в перехідній області настає момент, коли швидкість температури починає випереджати наростання в'язкості, що призводить до провалу на кривій в'язкості. Цей стан швидко ліквідується, оскільки в нових температурних умовах відбувається більш інтенсивне збільшення кристалічної фази шляхом зменшення кількості склоподібної фази, що і визначає повторне наростання в'язкості до закінчення термічної обробки.

Ступінь підвищення кристалізаційної в'язкості визначається кількістю кристалічної фази, зростаючи з підвищенням її вмісту; структурна в'язкість залежить від ступеня зв'язаності кремнекисневого каркаса скла.

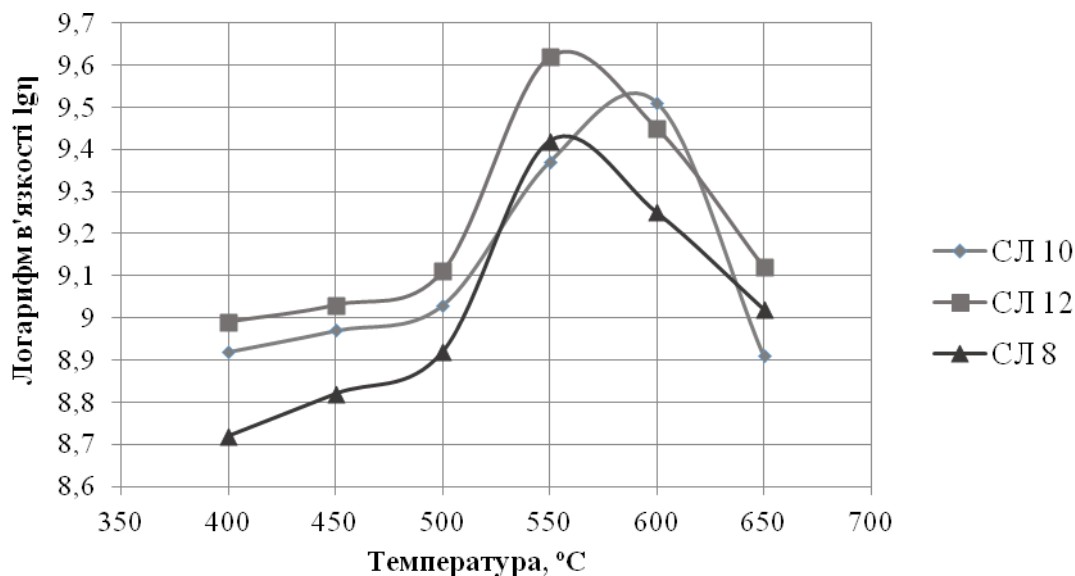


Рисунок 4.10 – Залежність зміни логарифму в'язкості від температури для дослідженого скла серії СЛ

Значне зростання кристалізаційної в'язкості для всього дослідженого скла в області температур 550–600 °C свідчить про інтенсивне формування зародкоутворювачів LS. Найвищий показник в'язкості  $\eta = 10^{9,6}$  Па·с та зміщення температури формування флуктуацій для скла СЛ10 в область більш високих температур (600 °C) пов'язані зі збільшенням у складі вихідного скла  $ZrO_2$ . Зниження в'язкості до  $10^{9,4}$  Па·с та температури формування флуктуацій до 550 °C для скла СЛ8 пов'язане із заміною у його складі  $ZrO_2$  на  $V_2O_5$  та  $SiO_2$ . Введення до складу СЛ12 освітлювачів ( $CeO_2$  та  $Sb_2O_3$ ) у загальній кількості 2,0 мас. % поряд із вмістом каталізаторів кристалізації  $ZrO_2$  на рівні 10 мас. %,  $P_2O_5$  на рівні 2,0 мас. % та  $ZnO$  на рівні 1,0 мас. % забезпечує показник в'язкості ( $10^{9,5}$  Па·с). Це сприятиме нуклеації (зародкоутворенню) та формуванню тонкокристалічної структури в області більш низьких температур. Висока в'язкість скла обумовлює свій внесок у кінетику процесу. За короткий час скло не може розділитися на два шари, виділена склоподібна фаза утворює дрібнодисперсні краплі, що приводить до швидкого формування розвиненої крапельної двокаркасної структури.

Особливістю зміни в'язкості від температури визначається кальційсилікофосфатне скло, які здатне до ситалізації. За результатами

визначення в'язкості методом розтягнення нитки побудовані графіки залежності в'язкості від температури (рис. 4.11). Встановлено, що особливістю усіх досліджених скломатеріалів є аномальне зростання в'язкості в інтервалах температур  $t_g - t_f$ , що пов'язане з утворенням флуктуацій – мікроділянок кристалопоподібної структури.

Після підвищення температури в перехідній області настає момент, коли швидкість температури починає випереджати наростання в'язкості, що призводить до провалу на кривій в'язкості. Причиною утворення на кривій в'язкості провалу є наступна обставина. Склوماتеріал, який кристалізується, становить багатофазну систему, яка складається з матричного скла та деяких змінних за кількістю і розмірами кристалів та зародків. В'язкість такої системи в ізотермічних умовах зростає при збільшенні зародків та кристалів. Після підвищення температури відбувається порушення ходу кривої, яке полягає у тому, що більш висока температура сприяє зниженню в'язкості скломатриці.

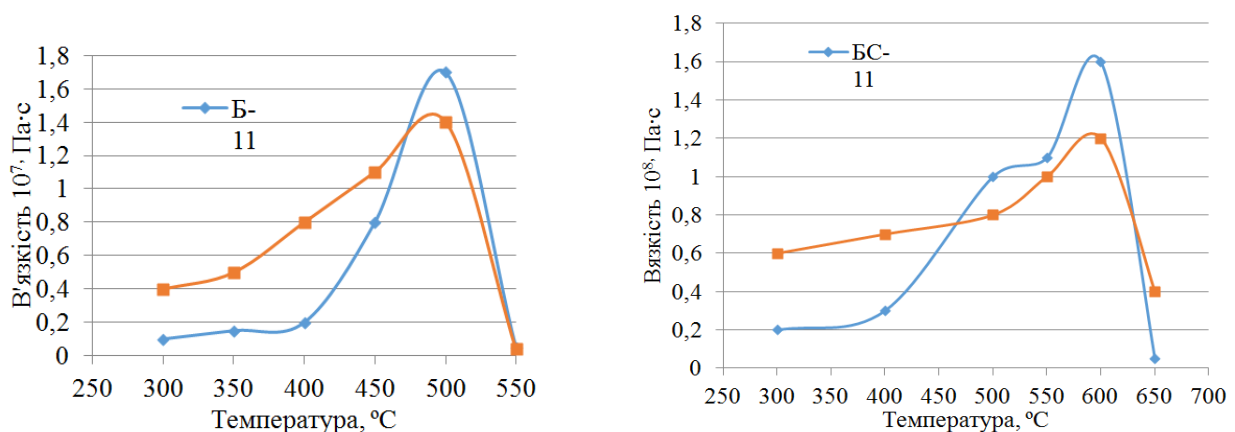


Рисунок 4.11 – Залежність в'язкості зразків дослідного скла від температури

Цей стан швидко ліквідується, оскільки в нових температурних умовах відбувається більш інтенсивне збільшення кристалічної фази шляхом зменшення кількості склоподібної фази, що і визначає повторне наростання в'язкості до кінця термічної обробки.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ящишин Й. М. Технологія скла : в 2 ч. / Й. М. Ящишин. – Львів : НУ «Львівська політехніка», 2001. – Ч. 1. Фізика і хімія скла. – 185 с.
2. Ящишин Й. М. Технологія скла : в 2 ч. / Й. М. Ящишин. – Львів : Бескид Біт, 2004. – Ч. 2. Технологія скляної маси. – 250 с.
3. Pye D. L. Properties of glass-forming melts / D. L. Pye, A. Montenero, I. Joseph. – Boca Raton : Taylor & Francis Group, 2005. – 485 p.
4. Uusitalo O. Float glass innovation in the flat glass industry / O. Uusitalo. – New York : Springer, 2014. – 115 p.
5. Aegerter M. A. Sol-gel technologies for glass producers and users / M. A. Aegerter, M. Mennig. – New York : Springer Science & Business Media, 2013. – 465 p.
6. Krause D. Low thermal expansion glass ceramics / D. Krause, H. Bach. – New York : Springer Science & Business Media, 2005. – 260 p.
7. Bourhis E. L. Glass. Mechanics and technology / E. L. Bourhis. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2014. – 416 p.
8. Jones J. Bio-glasses: an introduction / J. Jones, A. Clare. – West Sussex : John Wiley and Sons, 2012. – 258 p.
9. Hartmann P. Optical glass / P. Hartmann. – Bellingham : SPIE Press, 2014. – 182 p.
10. Garner S. M. Flexible glass. Enabling thin, lightweight and flexible electronics / S. M. Garner. – Hoboken : Scrivener Publishing LLC, 2017. – 365 p.
11. Shelby J. E. Introduction to glass science and technology / J. E. Shelby. – Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2005. – 312 p.
12. Varshneya A. K. Fundamentals of inorganic glasses / A. K. Varshneya, J. C. Mauro. – Elsevier, 2019. – 753 p.
13. Zanotto E. D. Crystals in glass: a hidden beauty / E. D. Zanotto. – Wiley-American Ceramic Society, 2013. – 136 p.
14. Holand W. Glass-ceramic technology / W. Holand, G. H. Beall. – John Wiley and Sons, 2019. – 415 p.
15. Shackelford J. F. Ceramic and glass materials. Structure, properties and processing / J. F. Shackelford, R. H. Doremus. – Springer, 2008. – 209 p.
16. Lewis M. H. Glasses and glass-ceramics / M. H. Lewis. – Springer, 2011. – 392 p.
17. Karmakar B. Functional glasses and glass-ceramics. Processing, properties and applications / B. Karmakar. – Butterworth-Heinemann, 2017. – 416 p.

*Електронне наукове видання*

## **СТРУКТУРА СКЛОКЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

**МОНОГРАФІЯ**

Відповідальний за випуск *О. І. Пилипенко*  
Редактор *О. В. Михаленко*  
Комп'ютерне верстання *О. І. Пилипенко*

Підп. до друку 14.09.2023. Формат 60 × 84/16.  
Ум. друк. арк. 8,8.

Видавець і виготовлювач:  
Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.  
Електронна адреса: [office@kname.edu.ua](mailto:office@kname.edu.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:  
ДК № 5328 від 11.04.2017.