

Химия

УДК 661.11.01; 539.4:541.161.6.

С. А. АКОПЯН, А. Е. РУСТАМЯН, Ю. С. ЧИЛИНГАРЯН

ПОНЯТИЕ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ПРИ  
СТЕКЛООБРАЗОВАНИИ И НЕКОТОРЫЕ  
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СТЕКЛАХ

Сообщается о введении понятия элементарной структурной единицы при стеклообразовании, что основывается на электронной гибридизации в стеклогенных молекулах. Это понятие объединяет стеклогенные вещества по геометрическому строению молекул и развернутым единицам этих структур.

Объясняются некоторые теплофизические явления наблюдаемые на эксперименте.

Основными причинами значительных затруднений на пути создания общей теории стекла следует считать отсутствие единого подхода к строению стекла, процессу стеклообразования и стеклогенности вообще. Так, в основу кристаллитной теории лежит предположение о том, что стекла состоят из хаотично распределенных кристалликов [1], в то время как теория аморфной непрерывной структуры предполагает наличие непрерывной, нерегулярной трехмерной сетки в стеклах [2]. Теория аморфной дифференцированной структуры [3] базируется на предположении о том, что стекла состоят из химически взаимодействующих между собой неоднородностей. Расхождение экспериментальных фактов и несоответствия их с теоретическими предсказаниями настолько велики, что многие исследователи принимают такую степень деформационности кристаллитов, при которой теряются отличительные черты кристалличности. Противоречия между принципами теории аморфной дифференцированной структуры и физико-механическими свойствами стекол, а также общими понятиями о стекле (например, гомогенность) настолько явны, что вышеуказанная теория почти полностью отрицается. Наибольшего внимания заслуживает теория аморфной, трехмерной, непрерывной сетки, разработанная Захарнасеном [2] на основании работы Гольдшмидта [4]. Эта теория интересна тем, что в ней рассматривается также стеклогенность оксидных соединений. Так, по Гольдшмидту способность оксидов состава  $A_mO_n$  образовать стекло определяется отношением радиусов  $R_A: R_0$ , которое в большинстве случаев лежит в интервале 0,2—0,4. Однако такое отношение характерно для тетраэдров, поэтому Захарнасен предположил, что стеклообразующие оксиды должны иметь тетраэдральное строение. Действительно, в оксидах типа  $AO_2$  и  $A_2O_5$  атомы кислорода тетраэдрально соединены с атомом  $A(SiO_2, GeO_2)$ . Однако  $V_2O_3$  образует плоский треугольник и стеклогенен. Пришлось в теорию Захарнасена внести эту поправку. Но имеются оксиды типа  $AO_3$ ,  $A_2O_7$  и  $AO_4$  с октаэдральным строением, и среди них тоже встречаются стеклогенные соединения. Таким образом, в гипотезу Захарнасена не заложены такие фундаментальные понятия о

свойствах веществ, определяющих их стеклогенность, которые позволяли бы объединять уже существующие экспериментальные факты без каких-либо исключений из общих правил. Более того, она не в состоянии предсказать новые, еще неизвестные стеклогенные вещества и системы. Аналогичными недостатками страдают и подход Винтера [5] о р-электронном принципе стеклогенности, взгляды Сана и Роулсона о существовании корреляции между прочностью связи [6], температур плавления (или ликвидуса) [7] и стеклогенностью. В работах [8, 9] выдвинуто предположение о том, что для стеклообразования необходимы электронные переходы из связывающих молекулярных орбиталей в разрыхляющие. При этом допускаются и переходы между разрыхляющими молекулярными орбиталями. Такие переходы возможны только тогда, когда все связывающие молекулярные орбитали заполнены полностью, более того,—если частично заполнены и разрыхляющие молекулярные орбитали. Но это означает, что в соответствующих соединениях в той или иной степени ковалентности связей имеются гибридизации валентных электронов, что приводит к определенной пространственной конфигурации молекул (см. табл.). Если это так, то необ-

Таблица

Типы гибридизаций и соответствующие геометрии

Тип гибридизации		Тип гибридизации	Геометрическая модель гибридных орбиталей
sp или dp	прямая линия (линейная)	$sp^3d_{x^2} - y^2(sp^3d)$	квадратная пирамида
$sp^2, dp^2, sd^2$	плоский треугольник	$sp^3d^4$	додекаэдр
$pd^2$	треугольная пирамида	$sd^4$	тетрагональная пирамида
$sp^3, sd^3$	тетраэдр	$sp^3d_{z^2} - y^2d_{x^2}(sp^3d^3)$	октаэдр
$sp^3d$	плоский квадрат	$sp^3d_{xy}d_{yz}(sp^3d^3)$	тригональная
$sp^3d_{z^2}, spd^3$	тригональная бипирамида	$sp^3d_{z^2}, sd_{x^2}^2 - y^2d_{xy}(sp^3d^3)$	пентагональная бипирамида

ходимым условием стеклогенности является наличие пространственной структуры у соответствующей молекулы. Необходимое условие определяется с энергетикой развертывания этих структур, отношением между энергиями межмолекулярных взаимодействий и наислабейшей связи в развернутой структуре с условием минимизации внутренней энергии полученной структуры стекла и в пределах практических возможностей.

Вышеупомянутые структуры мы будем называть элементарными. В процессе синтеза стекла, начиная с определенных температур, эти элементарные структуры могут деформироваться по углам и длинам связей, развертываться с образованием текстуры стекла («вязи»). С повышением температуры структура этой «вязи» непрерывно изменяется до состояния ньютоновской жидкости.

Ввиду того, что деформации элементарных структурных единиц носят статистический характер и при образовании «вязи» стекла в расплаве взаимодействуют развернутые структурные единицы, имеющие различные степени деформированности, энергии связей между этими структурами ( $E_{св}$ ) должны отличаться от энергий связей внутри самой

структурной единицы ( $E_D$  и  $E_D \geq E_{св}$  при данных условиях). С повышением температуры эти связи могут оборваться, и образованные свободные концы будут связываться с другими, подобными близлежащими соседями. Образованная структура должна быть энергетически стабилизирована при заданной температуре. При дальнейшем повышении температуры, аналогичное явление произойдет уже с той связью, которая в этом случае будет иметь наименьшее значение энергии или окажется более возбужденной. Естественно, что до разрыва связей произойдет пространственная деформация структур элементарных единиц. К такого рода деформациям приведет и присоединение развернутых элементарных структур, различающихся своей деформированностью. Таким образом, при изменении температуры эти деформационные эффекты приведут к пространственному «перемещению» элементарных структурных единиц в решетке расплава. Это означает, что при поддержании температуры расплава постоянной его структура статистически будет непрерывно изменяться и в конечном итоге достигнет несимметричного и неупорядоченного, метастабильного равновесного состояния с локальным минимумом свободной энергии в данных условиях для данной системы. Это и есть так называемое внутреннее равновесное или стабилизированное состояние расплава стекла. Время, необходимое для практического достижения этого состояния, представляет собой время релаксации  $\tau'$ . Это время близко к среднему времени  $\tau$ , в течение которого кинетические частицы (т. е. развернутые элементарные структуры) системы успевают сместиться из одного состояния равновесия в другое—последующее. В общем случае  $\tau' > \tau$ . Для такого смещения каждая кинетическая частица должна иметь энергию активации  $U_\tau$ . Величины  $\tau$  и  $U_\tau$  связаны соотношением

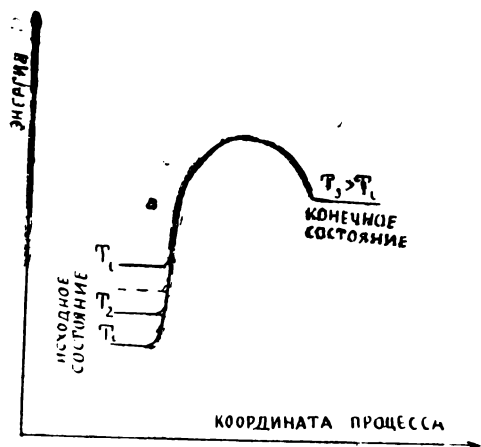
$$\tau = \tau_0 \exp(U_\tau/kT).$$

Утверждение, что энергия активации такого релаксационного процесса  $U_\tau$  зависит от вязкости [10] весьма сомнительно. Дело в том, что при отсутствии движений во время релаксации понятие вязкости становится фикцией. Допустим, что релаксация рассматривается при температуре  $T_j$ . Исходное состояние определяется температурой, так как взаимное расположение элементарных структурных единиц (конформация) согласно нашей гипотезе зависит от температуры и от условий получения этих структур. Это означает, что при различных температурах ( $T_1 < T_2 < \dots < T_1$ ) имеем различные исходные состояния, где

$T_j > T_1$ . При достижении  $T$  имеется одно и то же состояние.

Каждое изменение состояния  $T_1 \rightarrow T_j$  должно иметь свою энергию активации, что изображено семейством кривых, приведенных на рисунке. Фактически все эти кривые относятся к изотермическому процессу, протекающему при  $T_j$ .

Конечно, все это имеет место, когда природа релаксирующих частиц не меняется. Это утверждение носит принципиальный характер потому, что в [10] в качестве релаксирующих частиц в стеклах необос-



Изменение энергии активации и теплового эффекта релаксации кинетических частиц в расплаве стекла при нагревании.

новано принимаются атомы, ионы и тем более молекулы. Релаксирующими частицами особенно в однокомпонентных стеклах могут быть только элементарные структурные единицы. Строго говоря, релаксируют не отдельные частицы, а общие текстуры (структуры) стекла. При охлаждении расплава, начиная от температур стеклования (тем более отвердевания), с той или иной скоростью и «эффективностью» (соблюдение всех необходимых условий охлаждения расплава с тем, чтобы максимально сохранить его структуру) происходит «замораживание» предшествующих структур, поэтому охлажденное таким образом стекло находится в неравновесном состоянии. Оно характеризуется структурой, в той или иной степени близкой к структурам, свойственным более высоким температурам. Во всех случаях полученные таким образом стекла стремятся стабилизироваться, но этот процесс может длиться очень долго. Между стабилизированной структурой стекла и температурой существует взаимно-однозначное соответствие, а именно—при данной температуре в псевдоравновесном состоянии стекло должно иметь именно данную структуру; и, наоборот, если стекло в псевдоравновесном состоянии имеет данную структуру, то для того, чтобы ее сохранить, оно должно находиться только при данной температуре. Таким образом, для получения структуры, соответствующей данной температуре  $T_1$ , можно либо быстро нагревать систему до  $T$  и долго подвергать изотермической выдержке, либо нагрев производить очень медленно, в принципе за время порядка изотермической выдержки при  $T$ . Из сказанного следует, что данную структуру можно получить при нагревании системы с маленькими скоростями при более низких температурах, чем при нагревании с более высокими скоростями (без изотермической выдержки). Следовательно, если нам неизвестно, какой температуре соответствует данная структура (состояние) стекла в его псевдоравновесном состоянии, то эту структуру можно получить при различных температурах в зависимости от скорости нагрева. Это заключение полностью подтверждается экспериментально. Из [11] следует, что чем меньше скорость нагревания образца, тем ниже температура трансформации. В работе [12] приводятся аналогичные результаты с той лишь разницей, что испытуемые образцы первоначально подвергались изотермической выдержке. В этих случаях температура трансформации с увеличением скорости нагревания и понижением температуры первоначальной изотермической выдержки повышается. Что же касается влияния скорости охлаждения на характер изменения структуры расплава при температуре  $T_0 \geq T_f$ , то чем эта скорость больше, тем структура получаемого твердого стекла меньше отличается от структуры расплава при  $T_0$ . Такое стекло неравновесно и характеризуется большими временами релаксации. Если этот образец нагреть до температуры  $T' < T_0$ , то физические свойства образца будут устанавливаться близко к тем значениям, которые характеризуют равновесное состояние при  $T'$ . Важно отметить, что различия в этих свойствах с большой точностью будут такими же, какими они получились бы, если расплав охладить из  $T_0$  до  $T'$ . Исходя из сказанного, можно предвидеть уменьшение объема стекла при нагревании. Действительно, объем образца при температуре  $T' > T_n$  меньше, чем объем твердого стекла, потому как объем образца при  $T_n$  мало отличается от объема при  $T_0$ . Здесь  $T_n$ —температура начала размягчения стекла при нагревании, которая близка к температуре стеклования  $T_g$  при охлаждении. Такие эффекты наблюдаются на эксперименте [13, 14], что позволило авторам ввести понятие о температуре контракции, т. е. температуре начала уменьшения объема. Утверждение о характеристичности этой температуры нам кажется весьма дискуссионным.

Обозначим энергии связей между элементарными структурными единицами  $E_i$ , а энергии связей внутри элементарной структурной

единицы  $E_i$ , где  $i=1, 2, \dots, n$  ( $n$ —координационное число). Ввиду сохранения природы элементарной структурной единицы на протяжении всего процесса получения стекла должно выполняться соотношение

$$\min_{i=1, n} \{E_i\} > \max_{i=1, n} \{E'_i\}.$$

Если  $\max_{i=1, n} \{E'_i\}$ , изменяясь в указанном интервале, становится близким к энергии разрыва наипрочной связи между элементарными структурными единицами ( $E_D$ ), то последние станут более «подвижными» в указанном выше смысле. С повышением температуры  $\max_{i=1, n} \{E'_i\} - E_D \rightarrow 0$ . Исходя из этого, можно полагать, что должна существовать для данной системы определенная температура  $\theta$ , выше которой структура расплава практически неизменна, а расплав максимально приближен к ньютоновской жидкости. Именно температуру  $\theta$  можно считать одной из характеристических температур расплава данного состава, в том числе и стеклогенного.

Кафедра оптики

Поступила 26.03.1985

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев А. А. О полиморфизме и отжиге стекла.—Труды ГОИ, 1921, т. 2, № 10, с. 1—10.
2. Zachariasen W. H.—J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 3841.
3. Гребенщиков И. В. Строение стекла.—Сборник, Гостехиздат, Л., 1933.
4. Goldschmidt V. M. Sterifter Norsfre Videns kamps Akad. (Oslo).—J. Mathnaturwis Kl. 1928, № 7, p. 8.
5. Winter A.—Verres Refract, 1955, № 9, p. 147.
6. Sun K. H.—J. Am. Ceram. Soc. 1947, № 30, p. 271.
7. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. Мир, М., 1974.
8. Акопян С. А. Новый подход к стеклогенности веществ и систем.—Уч. Зап. ЕГУ. 1984, № 1, с. 142.
9. Акопян С. А., Чилингарян Ю. С. Новый феноменологический подход к статистическому описанию стеклообразного состояния.—Уч. Зап. ЕГУ, 1984, № 2, с. 71.
10. Аппен А. А. Химия стекла, «Химия», Л., 1974.
11. Fuldo M.—Sprechsaal. 1927, v. 60, p. 810.
12. Rahlfs P. and Zold K. F.—Glastechn. Rev. 1955, v. 27, p. 310.
13. Prod'homme P. Certains aspects de l'evolution thermique et de la stabilisation des proprietes du verre. Paris, 1957.
14. Tool A. Q.—J. Am. Ceram. Soc. 1946, v. 29, 240.

Ս. Ա. ՀԱԿՈՑՅԱՆ, Ա. Ե. ՌՈՒՍԱՄՅԱՆ, ՅՈՒ. Ս. ԶԻԼԻԳԱՐՅԱՆ

**ԳԱՂԱՓԱՐ ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՄԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ՄԻԱՎՈՐՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ԶԵՐՄԱՑԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅՔՆԵՐ ԱՊԱԿՈՒ ՄԵՋ**

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Հաղորդվում է ապակեգոյացման դեպքում տարրական կառուցվածքային միավորի գաղափարի ներմուծման անհրաժեշտության մասին: Այդ միավորների սիմետրիան պայմանավորված է էլեկտրոնային հիբրիտացմամբ: Այդ գաղափարը ապակեծին նյութերը միավորում է ըստ մոլեկուլների երկրաչափական կառուցվածքի: Տրվում է փորձով դիտված շերմաֆիզիկական մի քանի իրևույթների բացատրությունը: