

---

---

## ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ В НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2020 г. Н. С. Юрицын\*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

*\*e-mail: yuritsyn@gmail.com*

Поступила в редакцию 30.05.19 г.

После доработки 08.11.19 г.

Принята к публикации 05.12.19 г.

Изучено влияние зародышей кристаллов, образовавшихся при выработке стекла, на кинетику зарождения в нем кристаллов при температурах ниже температуры стеклования. Исследование проведено на стекле состава  $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$  (мол. %) (температура стеклования  $540^\circ\text{C}$ ). Методом проявления определена зависимость числа зародившихся кристаллов от времени термообработки  $N(t)$ , при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Зародыши кристаллов, образовавшиеся при выработке стекла, приводят к необычному, в виде ступеньки, начальному участку кривой  $N(t)$ . Определена скорость стационарного зарождения кристаллов при длительном времени нуклеационной термообработки, превышающем индукционный период зарождения кристаллов. Обсуждаются причины необычного начального характера зависимости  $N(t)$ . Полученные данные позволили расширить температурные зависимости стационарной скорости и индукционного периода зарождения кристаллов для данного стекла в сторону низких температур.

**Ключевые слова:** натриевокальциевосиликатное стекло, зарождение кристаллов, скорость зарождения кристаллов, метод проявления

DOI: 10.31857/S0132665120020134

### ВВЕДЕНИЕ

Впервые был обнаружен необычный, в виде “ступеньки”, начальный участок зависимости числа зародившихся кристаллов от времени,  $N(t)$ , полученный методом проявления [1]. Такой ход зависимости  $N(t)$  формально соответствует временному замедлению или остановке скорости нуклеации  $I = dN/dt$ . Этот эффект был получен для стекла состава  $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$  (мол. %) при температуре  $T_n = 515^\circ\text{C}$  ниже температуры стеклования  $T_g = 540^\circ\text{C}$  и температуры максимума скорости нуклеации  $T_{\max} = 571^\circ\text{C}$ .

Появление “ступеньки” было качественно объяснено зародышами кристаллов, образовавшимися при охлаждении в ходе выработки стекла. В дальнейшем мы будем их называть пф-зародышами. Буквы “пф” указывают на *предварительное формирование* зародышей, то есть образование зародышей до начала контролируемой нуклеационной термообработки при температуре  $T_n$ . Выявить влияние этих зародышей на зависимость  $N(t)$  оказалось возможным благодаря большому индукционному периоду образования новых зародышей кристаллов при  $T_n = 515^\circ\text{C}$ .

В настоящей работе мы продолжаем исследование этого “аномального” поведения  $N(t)$  зависимости на стекле того же состава ( $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$ , мол. %) при более низкой температуре  $T_n = 500^\circ\text{C}$ . При понижении температуры увеличивается индукционный период и в данном случае уменьшается скорость зарождения. Оба эти фактора позволяют более детально изучить начальный участок зависимости  $N(t)$ , на котором проявляется влияние пф-зародышей, так как при временах, превышающих индукционный период зарождения, интенсивное образование новых кристаллов, уже при заданной температуре  $T_n$ , затрудняло бы исследование пф-зародышей. Данные о скорости стационарного зарождения кристаллов при низких температурах важны для сопоставления результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными. Для анализа скорости зарождения кристаллов в стеклах обычно используют классическую теорию нуклеации (КТН). КТН качественно объясняет наличие максимума на температурной зависимости стационарной скорости гомогенного зарождения кристаллов  $I_{st}(T)$ . Однако имеется количественное расхождение рассчитанных по формулам КТН значений скорости с экспериментальными данными при температурах  $T < T_{\max}$ , которое быстро растет с понижением температуры [2–4]. Для более глубокого понимания процесса нуклеации и анализа выводов КТН необходимы надежные данные о скорости зарождения кристаллов в стеклах, особенно при температурах ниже  $T_g$ , где может сильно проявляться связь между изменением структуры стекла при его стабилизации и кинетическими процессами образования кристаллической фазы. Настоящая работа расширяет имеющуюся зависимость  $I_{st}(T)$  в область низких температур.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стекло синтезировали из реактивов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  марки “чда”. Компоненты тщательно перемешивали в шаровой мельнице. Стекло варили в платино-родиевом тигле в электрической печи при температуре  $1400^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Расплав выливали на стальную плиту. Для термообработок использовали кусочки закаленного стекла, имеющие максимальный размер 5–6 мм.

Согласно химическому анализу, состав полученного стекла  $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$  (мол. %). Это стекло принадлежит метасиликатному разрезу  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  натриевокальциевосиликатной системы и расположено в интервале между составами  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , в котором, согласно диаграмме состояния этого разреза [5], образуются кристаллы твердых растворов на основе соединения  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ . Было показано [6, 7], что в стеклах указанного интервала составов зарождаются кристаллы, обогащенные натрием. По данным [6, 7], состав зародышей в исследуемом стекле оказывается близким к составу  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Число зародившихся кристаллов определяли методом проявления. Скорость роста кристаллов при температуре  $T_n$  мала и они остаются невидимыми в оптическом микроскопе после нуклеационных выдержек. Для дорастания кристаллов до видимого в оптическом микроскопе размера образцы на короткое время помещались в печь с температурой проявления  $T_d = 650^\circ\text{C}$ , где скорость роста кристаллов значительно выше, чем при  $T_n$ . Скорость зарождения при  $T_d$  очень мала, так как она лежит существенно выше температуры максимума скорости стационарного зарождения  $T_{\max} = 571^\circ\text{C}$ . За время проявления новые зародыши практически не образовывались.

Образцы после термообработок шлифовали и полировали. Приготовленные шлифы обрабатывали в 0.01 н растворе  $\text{HCl}$  для получения контрастного изображения срезов кристаллов. С помощью оптического микроскопа Neophot 32 в отраженном свете определяли число следов кристаллов на единице площади шлифа  $n_s$  и диаметр максимального по размеру следа  $d_{\max}$ . Кристаллы в объеме стекла имели сферическую фор-

му, поэтому для расчета числа кристаллов в единице объема образца  $N$  использовали известную стереологическую формулу [8]  $N = n_s/d_{\max}$ .

После термообработок образцов при  $T_n$  в течение различного времени, и их проявления при  $T_d$ , определяли зависимость  $N(t)$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

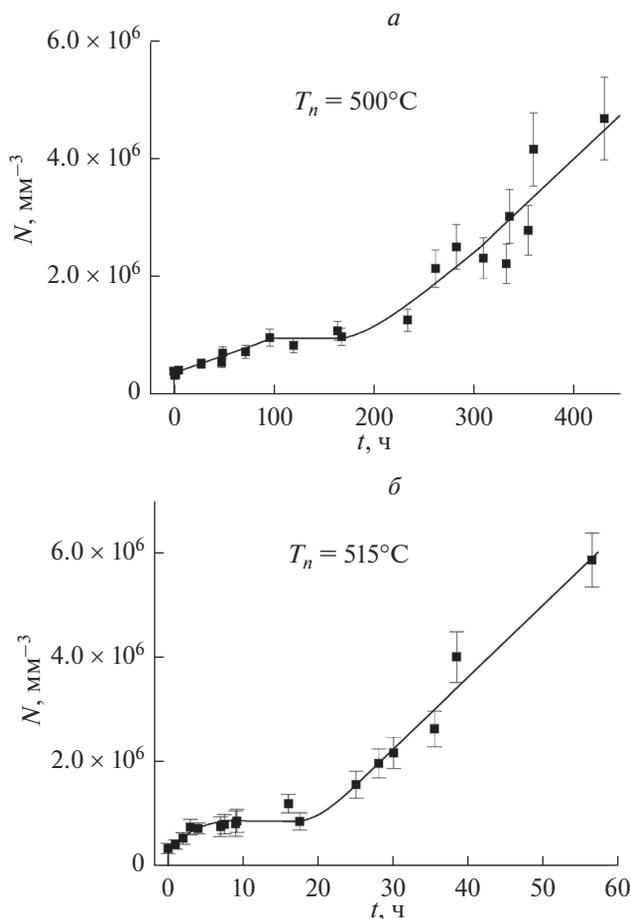
Зарождение кристаллов исследовано при температуре  $T_n = 500^\circ\text{C}$ . Эта температура на  $40^\circ\text{C}$  ниже температуры стеклования и на  $71^\circ\text{C}$  ниже температуры максимальной скорости зарождения для данного стекла  $T_{\max} = 571^\circ\text{C}$  [1]. На рис. 1а показана зависимость числа зародившихся кристаллов от времени термообработки в интервале 0–430 ч. В исходном образце, без нуклеационной термообработки (то есть при  $t = 0$ ), после проявления наблюдалось  $N_0 = 390000 \text{ мм}^{-3}$  кристаллов. После термообработок от нуля до  $t_s = 96$  ч их число возросло приблизительно линейно до значения  $N_s = 950000 \text{ мм}^{-3}$  (максимальное значение числа пф-кристаллов), после чего оставалось неизменным примерно до 170 ч. В дальнейшем  $N$  снова возросло за счет зародившихся при данной температуре кристаллов, и постепенно скорость зарождения кристаллов  $I = dN/dt$  приближалась к стационарному значению  $I_{st}$ .

Зависимость  $N(t)$  при  $500^\circ\text{C}$  (рис. 1а) имеет вид, аналогичный полученной ранее зависимости при более высокой температуре  $T_n = 515^\circ\text{C}$  (рис. 1б). При этих температурах на начальном участке зависимости  $N(t)$  отчетливо наблюдается “ступенька”, обусловленная пф-зародышами. Кривые на рис. 1 существенно отличаются от обычно наблюдаемых кривых зарождения кристаллов, для сравнения на рис. 2а приведена кривая  $N(t)$ , полученная для данного стекла при температуре нуклеации  $557^\circ\text{C}$ , близкой к  $T_{\max} = 571^\circ\text{C}$ . На графике отмечен индукционный период  $t_{ind}$ , который определяется по пересечению линейной асимптотики зависимости  $N(t)$  с осью времени  $t$ .

При обычных исследованиях зарождения кристаллов, при температурах не очень далеких от  $T_{\max}$ , максимальное число проявленных кристаллов  $N_{\max}$  (рис. 2а) значительно превышает уровень насыщения пф-кристаллов  $N_s$  ( $N_{\max} \gg N_s$ ) и их влиянием можно пренебречь. При температурах, значительно превышающих  $T_{\max}$ , где индукционный период пренебрежимо мал, зависимость  $N(t)$  имеет линейный характер. Стационарная скорость зарождения в этом случае имеет низкие значения, и максимальное число проявленных кристаллов оказывается сопоставимым с числом  $N_s$  (пример такой ситуации показан на рис. 2б). В результате наблюдается сдвиг линейной зависимости  $N(t)$  вдоль оси ординат на величину равную числу пф-кристаллов  $N_s = N_0$  [1]. Выход на уровень насыщения  $N_s = N_0$  происходит при этой температуре за очень короткое время.

Если при температуре  $500^\circ\text{C}$  ограничиться нуклеационными термообработками в интервале 0–96 ч, то график зависимости  $N(t)$  (рис. 2в) будет иметь вид, сходный с графиком на рис. 2б. В этих случаях рост числа кристаллов происходит за счет зародышей, образовавшихся в различных условиях. При  $599^\circ\text{C}$  (рис. 2б) рост  $N$  связан с зародышами кристаллов, образовавшихся непосредственно при данной температуре нуклеации, а при  $500^\circ\text{C}$  рост  $N$  (рис. 2в) обусловлен пф-зародышами, образовавшимися при отливке стекла (см. подробнее ниже).

При температуре  $500^\circ\text{C}$  первоначально были проведены нуклеационные термообработки длительностью до 430 ч (рис. 1). Зависимость  $N(t)$  при более длительных нуклеационных термообработках до 1600 ч показана на рис. 3а. В этом случае максимальное число кристаллов  $N_{\max}$  при 1600 ч значительно превышает значение  $N_s$ , и влияние пф-зародышей проявляется не столь заметно как на рис. 1а.



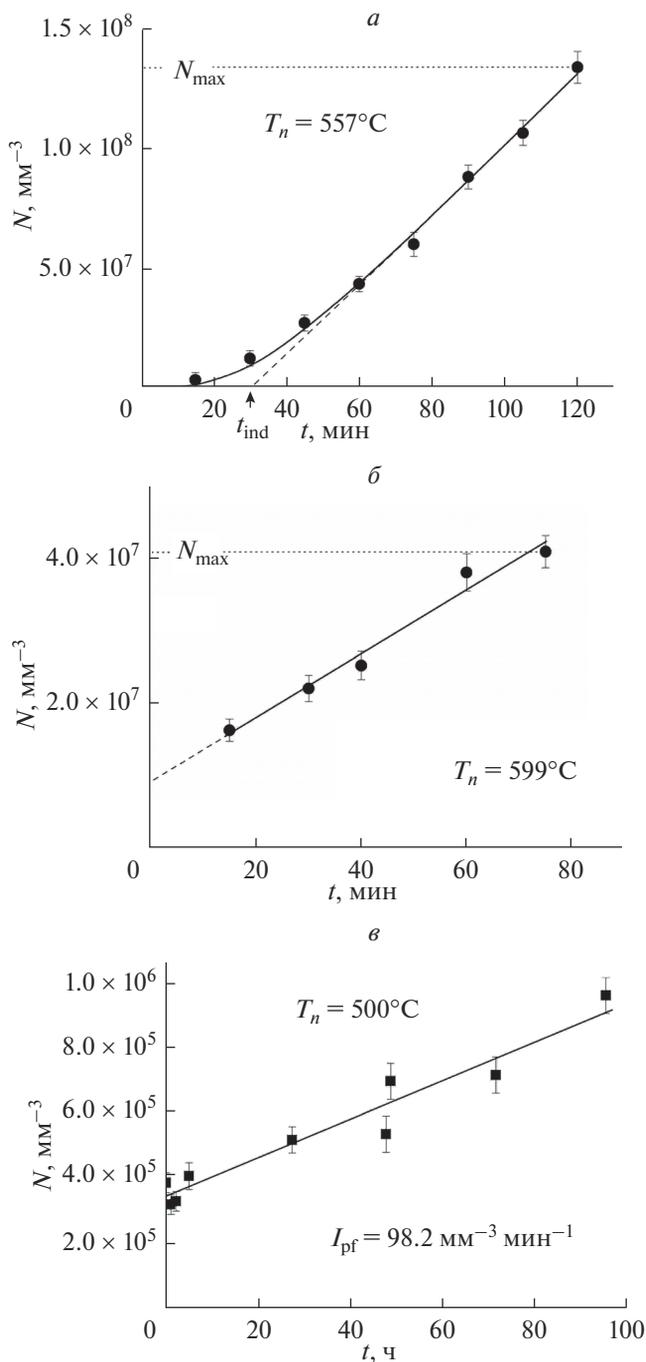
**Рис. 1.** Число зародившихся кристаллов в стекле состава  $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$  (мол. %) в зависимости от времени термообработки при температурах нуклеации  $T_n$  равных  $500^\circ\text{C}$  (а) и  $515^\circ\text{C}$  (б). Температура проявления  $T_d = 650^\circ\text{C}$ .

Для определения стационарной скорости зарождения при заданной температуре нуклеации из зависимости на рис. 3а вычитались кристаллы, обусловленные пф-зародышами (рис. 3б). Число зародившихся кристаллов в классической теории нуклеации определяется по формуле Коллинза–Кашиева [9, 10]

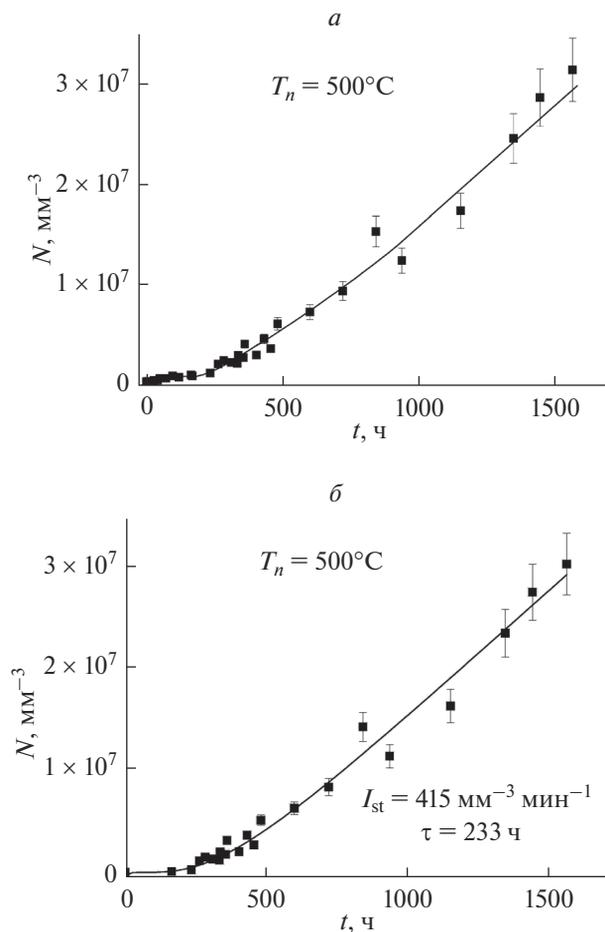
$$N(t) = I_{\text{st}} \tau \left[ \frac{t}{\tau} - \frac{\pi^2}{6} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau}\right) \right]. \quad (1)$$

Индукционный период  $\tau$  связан с  $t_{\text{ind}}$  по формуле  $\tau = 6t_{\text{ind}}/\pi^2$ . При больших временах зависимость (1) стремится асимптотически к

$$N(t) = I_{\text{st}} \left( t - \frac{\pi^2}{6} \tau \right). \quad (2)$$



**Рис. 2.** Число зародившихся кристаллов в стекле состава  $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$  (мол. %) в зависимости от времени термообработки при температурах нуклеации  $T_n$  равных  $557^\circ\text{C}$  (а),  $599^\circ\text{C}$  (б) и при  $500^\circ\text{C}$  в интервале от нуля до 96 ч (в). Температура проявления  $T_d = 650^\circ\text{C}$ .



**Рис. 3.** Число зародившихся кристаллов в стекле состава  $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$  (мол. %) в зависимости от времени термообработки при температуре нуклеации  $T_n$  равной  $500^\circ\text{C}$  (а). Зависимость после вычитания пф-кристаллов (б). Температура проявления  $T_d = 650^\circ\text{C}$ .

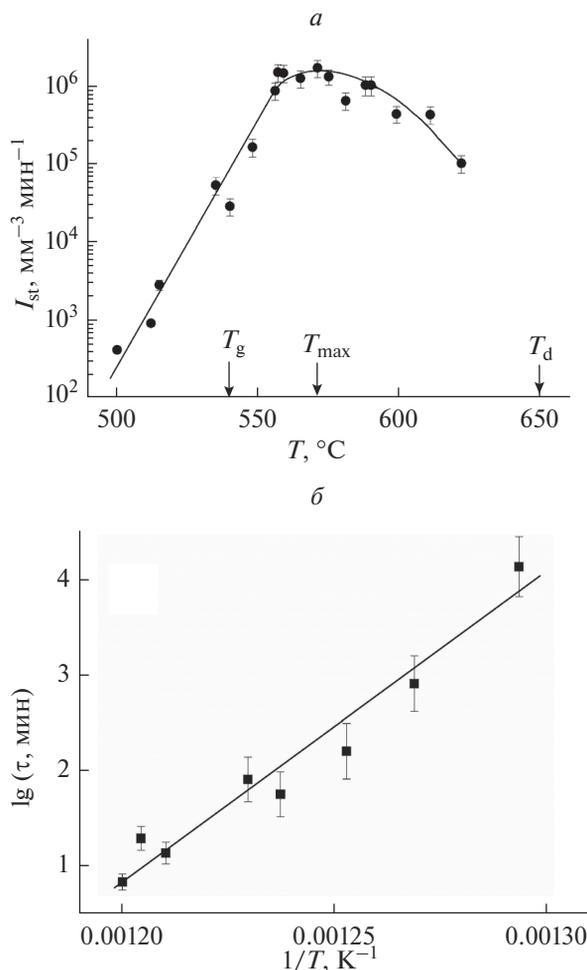
Аппроксимируя с помощью (1) экспериментальную зависимость  $N(t)$  (рис. 3б), определены значения  $I_{st} = 415 \text{ мм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$  и  $\tau = 233 \text{ ч}$  при  $500^\circ\text{C}$ .

На рис. 4 показаны уточненные по сравнению с [1] температурные зависимости стационарной скорости зарождения  $I_{st}$  и индукционного периода  $\tau$  для стекла состава  $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$  (мол. %).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Необычный характер начального участка зависимости  $N(t)$  при низких температурах можно объяснить с помощью качественной модели зарождения кристаллов в стекле стехиометрического состава, основанной на классической теории нуклеации [1].

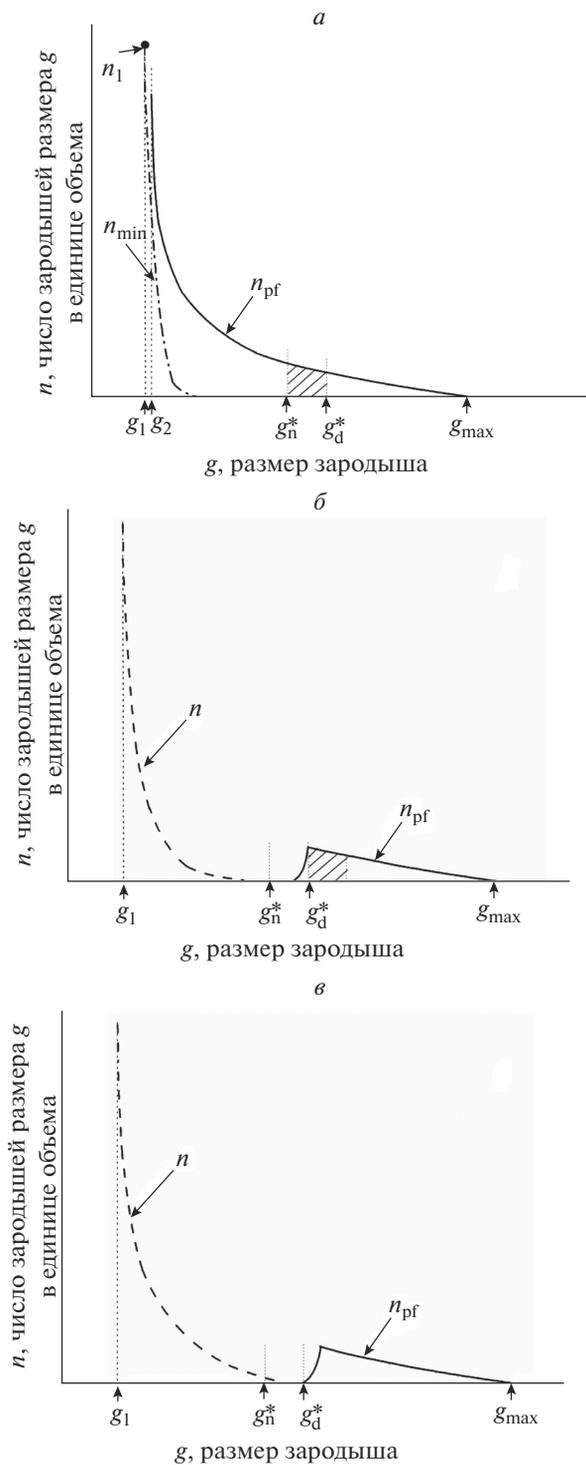
При обсуждении результатов по зарождению кристаллов обычно считается, что в исходном стекле практически не содержится каких-либо кристаллических зароды-



**Рис. 4.** Температурные зависимости стационарной скорости зарождения  $I_{st}$  (а) и индукционного периода  $\tau$  (б) для стекла  $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$  (мол. %).

шей. В случае исследованного нами стекла можно предположить, что оно состоит из структурных (формульных) единиц, в данном случае  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Такое исходное состояние можно изобразить как единичное распределение  $n_1$  (число структурных единиц в единице объема) на рис. 5а.

В действительности в образце стекла, полученном даже с бесконечно большой скоростью охлаждения из расплава, можно ожидать наличия некоторого распределения зародышей кристаллов по размерам. Гетерофазные флуктуации могут наблюдаться в расплаве даже при температурах выше температуры плавления  $T_m$  [11, 12]. Число таких зародышей определяется формулой  $n(g) = n_1 \exp(-\Delta G(g)/k_B T)$  [11, 12], где  $g$  – число структурных единиц в зародыше,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\Delta G$  – изменение свободной энергии Гиббса в расплаве в результате образования зародыша размера  $g$ . Охлаждение расплава с бесконечно большой скоростью до комнатной температуры



**Рис. 5.** Схематическое представление распределения зародышей кристаллов в исходном стекле до начала нуклеационной термообработки ( $t = 0$ ) (а) и после термообработок в течение времени  $t = t_1$  (б) и  $t = t_s$  (в).

позволяет заморозить это распределение, обозначенное как  $n_{\min}(g)$  на рис. 5а. Условно это дискретное распределение показано в виде непрерывной линии. Распределение  $n_{\min}(g)$  можно рассматривать как сумму единичного распределения  $n_1$  и минимально возможного распределения пф-кристаллов  $n_{\text{pf},\min}$  от  $g = 2$  до  $g_{\max}$ . Распределение  $n_{\min}(g)$  очень узкое и можно считать его практически близким к  $n_1$ .

Стационарная скорость зарождения в исследованном стекле  $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$  имеет максимальное значение  $I_{\max} = 1.7 \times 10^6 \text{ мм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$  при  $T_{\max} = 571^\circ\text{C}$  (рис. 4а). Это значение высокое по сравнению с другими изученными стеклами [6]. При охлаждении расплава с обычной скоростью закалки в интервале температур, соответствующих высокотемпературному склону максимума на зависимости  $I_{\text{st}}(T)$ , где индукционный период зарождения очень мал, может образоваться значительное количество пф-зародышей кристаллов. Можно считать, что в исходном образце имеется единичное распределение  $n_1'$  и распределение пф-зародышей  $n_{\text{pf}}(g)$ , которое расположено между  $g = 2$  и  $g = g_{\max}$  (рис. 5а). Распределение  $n_1'$  указывает число структурных единиц в единице объема без учета тех структурных единиц, которые участвуют в распределении  $n_{\text{pf}}(g)$ . Общее число структурных единиц, участвующих в распределении  $n_{\text{pf}}(g)$  намного меньше  $n_1$ . Поэтому распределение  $n_1'$  можно считать практически равным  $n_1$ . Отметим, что в распределении  $n_{\text{pf}}(g)$  к зародышам с  $g = 2$  относим не любые две соседние структурные единицы, а только те, которые расположены относительно друг друга так же, как в кристалле. Поэтому число таких зародышей существенно меньше  $n_1$ . Рис. 5а показывает распределения схематично и нужно учитывать, что на самом деле  $n_{\text{pf}}(g = 2) \ll n_1$ .

Изменения распределений  $n_{\text{pf}}(g)$  и  $n_1'$  со временем нуклеационной термообработки можно считать происходящими независимо. В распределении  $n_{\text{pf}}(g)$  зародыши с размером  $g = 2$  могут расти или растворяться. Вновь образующиеся зародыши такого размера мы относим к распределению, которое в момент времени  $t = 0$  является единичным  $n_1'$ , а при  $t > 0$ , после появления указанных зародышей, будем обозначать как распределение  $n(g)$  (рис. 5б, в). Его изменение со временем отражает процесс зарождения новых кристаллов при заданной температуре нуклеации.

На рис. 5а отмечены критические размеры зародышей  $g_n^*$  и  $g_d^*$  при температурах нуклеации  $T_n$  и проявления  $T_d$  соответственно. Напомним, что критический размер зародыша увеличивается с ростом температуры, стремится к бесконечности при приближении к температуре плавления  $T_m$ , при этом термодинамическая движущая сила кристаллизации стремится к нулю.

При  $T_d$  способны к росту лишь пф-зародыши с размерами, превышающими  $g_d^*$ . Число кристаллов  $N_0$ , наблюдаемое на кривых  $N(t)$  при  $t = 0$ , соответствует площади под кривой  $n_{\text{pf}}(g)$  на рис. 5а в интервале размеров от  $g_d^*$  до  $g_{\max}$ .

При температуре нуклеации  $T_n$  число зародышей способных к росту больше, чем при температуре  $T_d$ , благодаря пф-зародышам из интервала размеров  $g_n^* - g_d^*$ . При  $T_n$  будут расти пф-зародыши с размерами большими  $g_n^*$ , а пф-зародыши с меньшими размерами в основном растворяться.

Рост пф-зародышей с размерами между  $g_n^*$  и  $g_d^*$  (их число обозначим как  $N_{n/d}$ ) при  $T_n$  приводит в результате к увеличению числа пф-кристаллов с размерами, превышающими  $g_d^*$  и, следовательно, числа проявленных кристаллов на зависимости  $N(t)$ . Однако влияние пф-зародышей ограничено их числом  $N_{n/d}$  и заканчивается, когда пф-за-

родыши с размером  $g = g_n^*$  на рис. 5а достигнут при  $T_n$  критического размера  $g_d^*$ . Эти кристаллы ( $N_{n/d}$ ) обуславливают рост числа кристаллов в интервале времен 0–96 ч на рис. 1а.

Мы предполагаем, что пф-зародыши кристаллов из интервала размеров  $g_n^* - g_d^*$  (или, иначе,  $r_n^* - r_d^*$ , где  $r^*$  – радиус критического зародыша), растут с приблизительно одинаковой скоростью  $U$ . Тогда в момент времени  $t_1 = (r_n^* - r_d^*)/U$  распределение  $n_{\text{пф}}(g)$  будет иметь вид, показанный на рис. 5б. Заштрихованная площадь на рис. 5а со временем смещается вдоль оси  $g$  и в момент времени  $t_1$  будет занимать положение, показанное на рис. 5б. Докритические пф-зародыши с размерами  $g < g_n^*$  (рис. 5а) будут в основном растворяться. Только незначительная их часть превысит критический размер  $g_n^*$  и будет продолжать расти. Эти выжившие пф-зародыши показаны схематически на зависимости  $n_{\text{пф}}(g)$  на рис. 5б при  $g < g_d^*$ . В стекле происходит также постепенное образование новых зародышей кристаллов, в результате единичное распределение  $n_1$  на рис. 5а в момент времени  $t_1$  принимает вид  $n(g)$  на рис. 5б.

Если мы предположим, что значения  $n_{\text{пф}}(g_n^*)$  и  $n_{\text{пф}}(g_d^*)$  приближенно одинаковые (рис. 5а), то тогда зависимость числа зародившихся кристаллов  $N(t)$  в интервале от  $t = 0$  до  $t_1$  должна иметь линейный вид. На экспериментальной зависимости (рис. 1а) рост числа кристаллов действительно происходит приблизительно линейно в интервале 0–96 ч. Мы можем положить время  $t_1$  примерно равным 96 ч. При временах, больших  $t_1$ , может происходить рост числа кристаллов за счет зародышей с размерами меньшими  $g_d^*$  на рис. 5б. В [1] при  $T_n = 515^\circ\text{C}$  мы выделяли на зависимости  $N(t)$  участок времен  $t_1 - t_s$ , в котором наблюдалось незначительное увеличение кристаллов (рис. 1б). При  $500^\circ\text{C}$  на кривой рис. 1а такой участок выделить не удастся. Это связано с тем, что число пф-зародышей с размерами  $g < g_d^*$  мало (рис. 5б). В данном случае значение уровня насыщения числа пф-кристаллов достигается в момент времени  $t_s$  практически совпадающий со временем  $t_1$ .

В момент времени  $t_s$  распределение  $n_{\text{пф}}(g)$  будет иметь вид, показанный на рис. 5в. Поскольку в распределении  $n(g)$  для появления первых зародышей кристаллов с размерами  $g_d^*$  (рис. 5в) требуется время, заметно превышающее время  $t_s$ , то на зависимости  $N(t)$  можно наблюдать при временах 96–170 ч примерно постоянное значение  $N_s$ . Рост числа кристаллов за счет обычного гомогенного зарождения при  $T = 500^\circ\text{C}$ , в результате развития распределения  $n(g)$  (рис. 5), начинает наблюдаться при  $t > 170$  ч (рис. 1а, 3а).

Результаты, полученные при температурах 500 и  $515^\circ\text{C}$ , показывают примерно одинаковые значения числа кристаллов после проявления исходных образцов без нуклеационной термообработки при  $t = 0$  (соответственно  $390\,000$  и  $360\,000 \text{ мм}^{-3}$ ). Этот результат свидетельствует, что образцы, используемые при изучении числа зародившихся кристаллов при этих двух температурах, были отрезаны из частей массивного куска стекла с близкими режимами охлаждения при его отливке. Поэтому у исходных образцов оказалось примерно одинаковое число зародышей кристаллов, превышающих размер  $g_d^*$ . Отметим, что в общем случае из-за различия режимов охлаждения в различных частях отливки стекла распределения пф-зародышей могут заметно различаться. По этой причине, по-видимому, число кристаллов  $N_s$  при  $599^\circ\text{C}$  (рис. 2б) отличается от значения при низких температурах 500 и  $515^\circ\text{C}$ .

Сравнивая результаты, полученные в настоящей работе при  $500^\circ\text{C}$ , с данными при  $515^\circ\text{C}$  [1] можно видеть, что с понижением температуры нуклеационной термообра-

ботки происходит увеличение времени выхода числа пф-зародышей на уровень насыщения от  $t_s = 8$  ч при  $515^\circ\text{C}$  до 96 ч при  $500^\circ\text{C}$ . Это обусловлено уменьшением скорости роста кристаллов  $U(T_n)$  с понижением температуры и, соответственно, увеличением времени дорастания зародышей от критического размера  $g_n^*$  до  $g_d^*$ .

Уровни насыщения пф-кристаллов  $N_s$  имеют близкие значения 950000 и 870000  $\text{мм}^{-3}$ , соответственно, при температурах 500 и  $515^\circ\text{C}$ . Это также подтверждает сделанное выше предположение, что исходные образцы для этих температурах были получены из отливка стекла с одинаковыми режимами охлаждения. Немного большее значение  $N_s$  при  $500^\circ\text{C}$  может быть объяснено тем, что с понижением температуры критический размер зародыша  $g_n^*$  уменьшается, и в результате интервал размеров  $g_n^* - g_d^*$  незначительно увеличивается при переходе от 515 к  $500^\circ\text{C}$ , и, соответственно, при более низкой температуре уровень насыщения  $N_s$  может быть немного выше.

При температуре  $500^\circ\text{C}$  индукционный период зарождения кристаллов  $\tau = 233$  ч существенно больше, чем  $\tau = 16$  ч при  $515^\circ\text{C}$ . Вследствие этого на зависимости  $N(t)$  при  $500^\circ\text{C}$  наблюдается более длительный интервал постоянного значения уровня насыщения пф-кристаллов  $N_s$ , 96–170 ч, чем при  $500^\circ\text{C}$ , где он наблюдается при 8–18 ч.

Для того, чтобы получить надежные данные по скорости зарождения кристаллов, проводилась длительная, около 1600 ч, нуклеационная термообработка (рис. 3а). При этом максимальное число кристаллов  $N_{\text{max}}$  существенно превышало уровень насыщения пф-кристаллов  $N_s$ . Казалось бы, в этом случае можно для расчета  $I_s$  и  $\tau$  даже не вычитать из общей кривой  $N(t)$  пф-кристаллы. Действительно, если аппроксимировать с помощью формулы (1) данные на рис. 3а, то получатся значения  $I_s = 388 \text{ мм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$  и  $\tau = 169$  ч близкие к результатам аппроксимации кривой без пф-кристаллов (рис. 3б),  $I_s = 415 \text{ мм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$  и  $\tau = 233$  ч. После вычитания ступеньки получают немного более высокие значения параметров.

Возможность влияния пф-зародышей на кинетику зарождения кристаллов нужно обязательно учитывать при проведении исследований зарождения кристаллов при низких температурах. Если при температуре  $500^\circ\text{C}$  провести нуклеационную термообработку в течение времени меньшего или равного времени  $t_s$ , например 100 ч, то после проявления зависимость  $N(t)$  будет выглядеть как показано на рис. 2в. Она напоминает зависимость, полученную при температуре  $599^\circ\text{C}$ , превышающей температуру максимума стационарной скорости зарождения (рис. 2б). Поэтому формально можно подумать, что при  $500^\circ\text{C}$ , как и при  $599^\circ\text{C}$ , индукционный период пренебрежимо мал (хотя это кажется невероятным) и стационарное значение скорости зарождения достигается начиная от  $t = 0$ . На самом деле определенное из линейного участка зависимости на рис. 2в значение скорости  $I_{\text{pf}}$  представляет собой не стационарную скорость зарождения кристаллов при заданной температуре  $500^\circ\text{C}$  в данном стекле, а примерно постоянную скорость увеличения в ограниченном интервале времен числа пф-зародышей распределения  $n_{\text{pf}}(g)$  из интервала размеров  $g_n^* - g_d^*$ , превысивших при своем росте критический размер зародыша при температуре проявления  $g_d^*$  (рис. 5). Численно полученное значение  $I_{\text{pf}} = 98.2 \text{ мм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$  меньше значения  $I_{\text{st}} = 415 \text{ мм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$  при  $500^\circ\text{C}$ . Для получения правильного значения  $I_{\text{st}}$  необходимо проведение длительных термообработок, существенно превышающих индукционный период зарождения новых кристаллов  $\tau$  при заданной температуре (рис. 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование зарождения кристаллов методом проявления в натриевокальциево-силикатном стекле состава  $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$  (мол. %) при температуре  $500^\circ\text{C}$ , лежащей ниже температуры стеклования на  $40^\circ\text{C}$ , проведено с целью проверки существования при низких температурах необычного, в виде ступеньки, начального участка зависимости числа зародившихся кристаллов  $N(t)$ , полученной ранее при  $515^\circ\text{C}$ . Появление ступеньки обусловлено зародышами кристаллов, образовавшимися при охлаждении расплава во время отливки стекла (пф-зародыши). При  $500^\circ\text{C}$  наблюдается примерно такое же число кристаллов уже в момент времени  $t = 0$ , как при  $515^\circ\text{C}$ , за счет пф-зародышей, размер которых превышает критический размер  $g_d^*$  при температуре проявления. Затем происходит практически линейный рост числа кристаллов в течение времени 96 ч, на порядок большего по сравнению с  $515^\circ\text{C}$ , до выхода на уровень насыщения числа пф-кристаллов  $N_s$ . Этот рост происходит за счет постепенного доростания до критического размера при температуре проявления  $g_d^*$  пф-зародышей из интервала размеров  $g_n^* - g_d^*$ , где  $g_n^*$  – критический размер зародыша при температуре нуклеации. Уровни насыщения при  $500$  и  $515^\circ\text{C}$  имеют близкие значения. Полученные результаты свидетельствуют о примерно одинаковых режимах охлаждения участков отливки стекла, из которых вырезаны экспериментальные образцы в проведенных опытах. Поэтому в них сформировались примерно одинаковые распределения по размерам зародышей кристаллов (пф-зародышей). Результаты указывают на важность учета возможного влияния пф-зародышей на кинетику зарождения кристаллов в стеклах, для которых характерны высокие значения максимальной стационарной скорости зарождения кристаллов, наблюдаемой вблизи температуры стеклования.

Предложенная качественная модель объяснения влияния пф-зародышей на кинетику зарождения кристаллов в дальнейшем должна быть дополнена моделью, позволяющей провести также количественные расчеты числа зарождающихся кристаллов с учетом пф-зародышей.

Для того, чтобы получить надежные данные по скорости зарождения кристаллов, образующихся непосредственно при низких температурах нуклеации необходимо проводить длительные нуклеационные термообработки, в течение которых произойдет зарождение кристаллов в количестве  $N_{\text{max}}$ , существенно превышающем уровень насыщения пф-кристаллов  $N_s$ .

Полученные результаты позволили расширить температурные зависимости стационарной скорости и индукционного периода зарождения кристаллов в сторону низких температур для стекла состава  $22.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 28.0\text{CaO} \cdot 49.6\text{SiO}_2$  (мол. %). Низкотемпературные данные по скорости нуклеации кристаллов важны для сравнения их с теоретическими расчетами, поскольку при таких температурах возникают проблемы согласования классической теории нуклеации и эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuritsyn N.S. Influence of preformed nuclei on crystal nucleation kinetics in soda-lime silica glass // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 427. P. 139–145.
2. Abyzov A.S., Fokin V.M., Rodrigues A.M., Zanutto E.D., Schmelzer J.W.P. The effect of elastic stresses on the thermodynamic barrier for crystal nucleation // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 432. P. 325–333.
3. Fokin V.M., Abyzov A.S., Zanutto E.D., Cassar D.R., Rodrigues A.M., Schmelzer J.W.P. Crystal nucleation in glass-forming liquids: variation of the size of the “structural units” with temperature // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 447. P. 35–44.
4. Abyzov A.S., Fokin V.M., Yuritsyn N.S., Rodrigues A.M., Schmelzer J.W.P. The effect of heterogeneous structure of glass-forming liquids on crystal nucleation // J. Non-Cryst. Solids. 2017. V. 462. P. 32–40.

5. *Moir G.K., Glasser F.P.* Phase equilibria in the system  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--CaSiO}_3$  // *Phys. Chem. Glasses.* 1974. V. 15. № 1. P. 6–11.
6. *Fokin V.M., Potapov O.V., Chinaglia C.R., Zanotto E.D.* The effect of pre-existing crystals on the crystallization kinetics of a soda-lime-silica glass. The courtyard phenomenon // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V. 258. P. 180–186.
7. *Fokin V.M., Zanotto E.D., Yuritsyn N.S., Schmelzer J.W.P.* Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a 40 years perspective // *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. V. 352. P. 2681–2714.
8. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия. 1970. 375 с.
9. *Collins F.C.* Time lag in spontaneous nucleation due to non-steady effects // *Z. Electrochem.* 1955. Bd.59. № 5. S. 404–407.
10. *Kashchiev D.* Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics // *Surface Sci.* 1969. V. 14. № 1. P. 209–220.
11. *Френкель Я.И.* Общая теория гетерофазных флуктуаций и предпереходных явлений // *ЖЭТФ.* 1939. Т. 12. № 8. С. 952–961.
12. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. 1975. 592 с.