

НУКЛЕАЦИЯ CuCl В СТЕКЛЕ НА СТАДИИ НАГРЕВАНИЯ ОБРАЗЦА© 2020 г. А. Л. Ашкалунин¹, Е. С. Деркачева², В. О. Кабанов¹, В. И. Лейман¹, *¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологии и энергетики, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 Россия²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: leiman@inbox.ru

Поступила в редакцию 05.03.2018 г.

После доработки 08.06.2019 г.

Принята к публикации 07.08.2019 г.

Методом экситонно-термического анализа изучены особенности нуклеации наночастиц CuCl на стадии нагревания в натриевоалюмоборосиликатном стекле. Установлено, что при данном процессе концентрация частиц CuCl достигает своего максимума. Концентрация частиц CuCl возрастает с увеличением времени нагревания, при этом уменьшается средний радиус. Численное моделирование показало, что при нагревании образуется максимальное количество зародышей новой фазы, что обусловлено быстрым ростом критического радиуса. С некоторого момента нагревания наблюдается растворение ранее образовавшихся зародышей. Концентрация фазы CuCl и средний радиус распределения по радиусам частиц при нагревании больше 5 мин стремятся к равновесному значению для соответствующей температуры нуклеации.

Ключевые слова: натриевоалюмоборосиликатное стекло, линейный нагрев, нуклеация, фаза CuCl , распределение по радиусам, критический радиус, расчет нуклеации

DOI: 10.31857/S0132665120030026**ВВЕДЕНИЕ**

Ранее были изучены процессы образования двойного распределения наночастиц CuCl в стекле при использовании двухстадийного отжига при температурах 700 и 500°C. Снижение температуры приводит к уменьшению критического радиуса частиц новой фазы. В образцах после двухстадийного отжига получены двойные распределения наночастиц CuCl со значительно отличающимися средними радиусами [1]. В работе [2] показано, что многостадийный отжиг позволяет не только управлять параметрами частиц новой фазы, но и определять критические параметры начальной стадии нуклеации. В работе [3] было исследовано влияние условий охлаждения на формирование нанокристаллов CuCl . Обнаружено, что в твердых растворах после термообработки при температуре 740°C и последующей обработке образца при температурах 500–600°C, можно эффективно управлять концентрацией зародышей, средним радиусом и шириной распределения зародышей по радиусам. В зависимости от температуры обработки были получены узкие распределения частиц CuCl в стекле [3]. Влияние скорости линейного нагревания на формирование фазы CuCl было рассмотрено в [4]. Выявлено, что при медленном нагревании концентрация зародышей фазы CuCl достигает максимума при 540°C. Распределение по размерам наночастиц CuCl в стекле на различных стадиях нуклеации изучено в [5], кинетика нуклеации в [6].

В настоящей работе на примере промышленного фотохромного стекла типа ФХС7 [7], исследуется нуклеация в условиях разной скорости нагревания образцов. Распределения фазы CuCl по радиусам частиц определяли по экспериментальной кривой их плавления методом экситонно-термического анализа (ЭТА). Метод ЭТА основан на обработке данных изменения поглощения при плавлении нанокристаллов (НК) CuCl, имеющихся в образце, с использованием зависимости температуры плавления НК от их размера.

НУКЛЕАЦИЯ ФАЗЫ CuCl ПРИ ЛИНЕЙНОМ НАГРЕВАНИИ ОБРАЗЦА

Для исследования формирования распределения наночастиц CuCl на стадии нагревания и последующего отжига был взят ряд одинаковых исходных образцов стекла, которые отжигали и вынимали из печи в разное время в соответствии с режимом нагревания. При линейном нагревании образца регистрировались кривые изменения $K(E_0, T)$ (E_0 – энергии “узловой точки” [5]) коэффициента поглощения НК CuCl в области температур плавления частиц CuCl. $K(E_0, T)$ пропорционален концентрации нерасплавленных нанокристаллов CuCl, результирующие распределения представлены как $f_V(r)$ – распределение объема фазы CuCl по радиусам частиц.

В [5] были показаны изменения распределений $f_V(r)$ в образцах через каждые 10 мин увеличения их времени отжига. На вставке рис. 1 точками обозначены времена отжига образцов. Кривые 1–6 показывают распределения $f_V(r)$ в образцах в процессе медленного (60 мин) нагревания до температуры 650°C и выдержке 30 мин. Для кривых 7–9 характерно распределение $f_V(r)$ в образцах в режиме быстрого нагревания (2 мин) до температуры 650°C и выдержке 30 мин через каждые 10 мин отжига (рис. 1).

В случае медленного нагревания за первые 20 мин НК CuCl в образце не образуется (точка 0 на вставке). Температура возрастает с 500 до 550°C. На 30-ой минуте (температура 575°C) образуется распределение CuCl (кривая 1) со средним радиусом 2.6 нм. За следующие 10 мин (кривая 2) средний радиус распределения в образце растет до 3.3 нм. Высота кривой распределения резко увеличивается (в 2.4 раза). Следующие 20 мин продолжается рост температуры образца и, соответственно, рост R до 4.17 нм (кривые 3 и 4). Высота распределений резко уменьшается. При неизменной температуре 650°C в образцах (кривые 5 и 6) средний радиус возрастает до 4.2 нм и 6.0 нм соответственно.

При быстром (2 мин) нагревании до 650°C (кривые 7–9) за первые 10 мин средний радиус распределения CuCl в образце достигает 9.7 нм (кривая 7). За 30 мин обработки при 650°C максимум распределения сдвигается до 11.7 нм (кривая 9). Концентрация НК CuCl в образцах в 4 раза меньше чем при медленном нагревании, а распределения становятся более узкими.

На рис. 2 показаны изменения среднего радиуса R и концентрации N частиц CuCl в образцах в условиях медленного (кривые 1–2) и быстрого нагревания до 650°C (кривые 3–4), которые получены из анализа данных рис. 1 [2]. Значения N определяли делением площади под кривой $f_V(r)$ на рис. 1 на соответствующий средний радиус распределения.

При режиме медленного нагревания за 30 мин средний радиус R быстро вырастает до 2.62 нм (см. кривую 1). Концентрация N к 40-ой минуте вырастает почти в два раза. С увеличением времени отжига следует резкий спад N , который происходит вследствие растворения некоторого количества наночастиц CuCl из-за роста критического радиуса с ростом температуры и падением пересыщения [2].

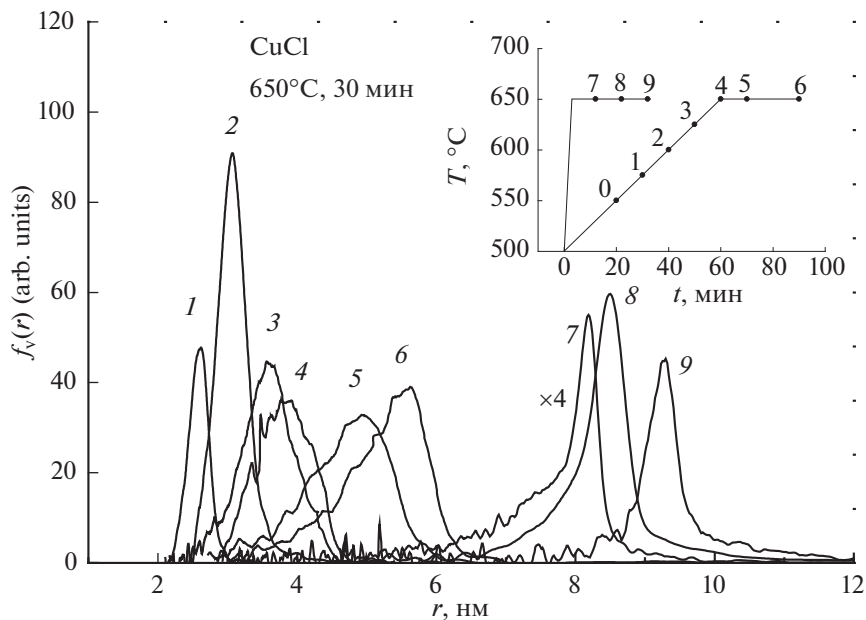


Рис. 1. Изменения распределения объема фазы CuCl по радиусам частиц в образцах в режиме медленного (60 мин) нагрева (кривые 1–6) и быстрого (2 мин) нагрева (кривые 7–9) до температуры 650°C и выдержке 30 мин. Режим отжига образцов показан на вставке, номера у точек соответствуют номерам распределений. Точка 0 на вставке означает отсутствие фазы CuCl в образце.

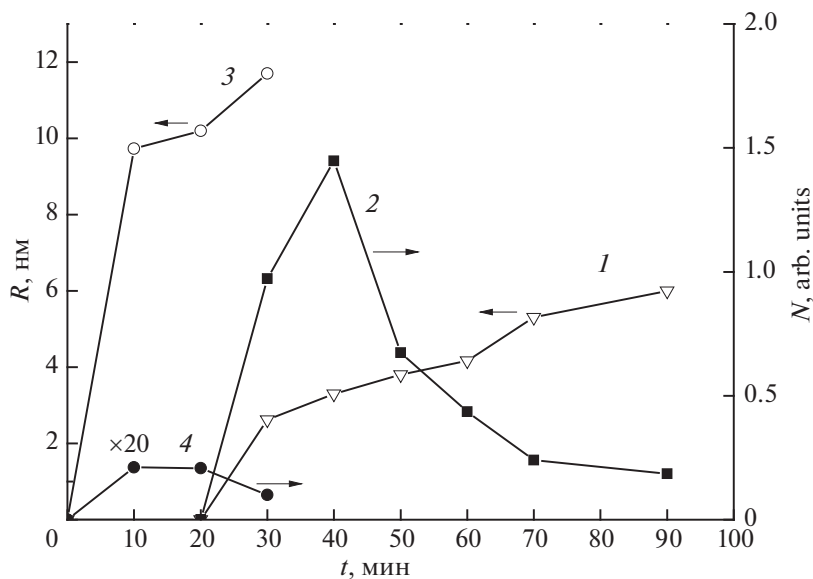


Рис. 2. Изменения среднего радиуса R (кривая 1) и концентрации N частиц CuCl (кривая 2) в условиях медленного (60 мин) нагрева и (кривые 3–4) в условиях быстрого (2 мин) нагрева до 650°C и выдержке 30 мин.

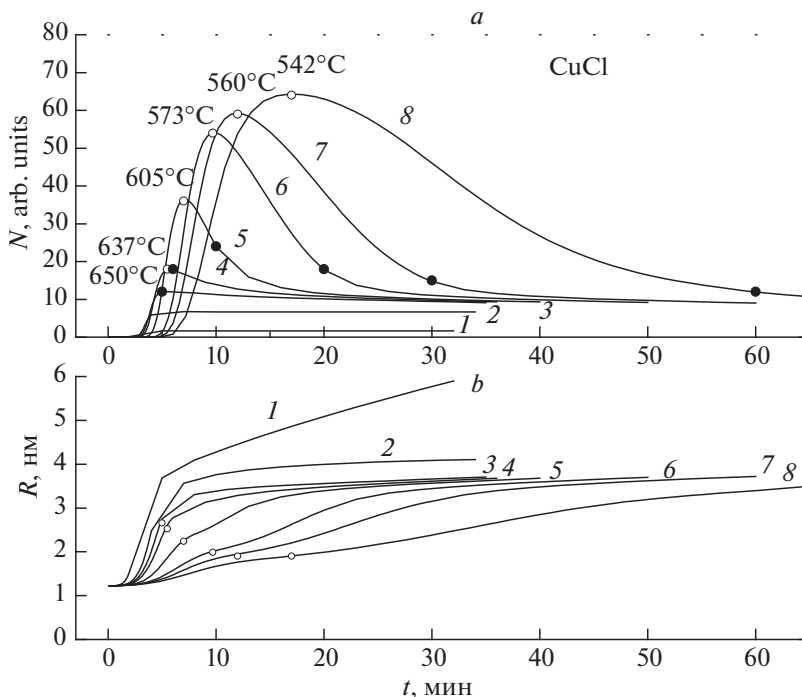


Рис. 3. Расчетные зависимости изменения (а) концентрации N частиц CuCl и (б) среднего радиуса распределений R при изменении времени разогрева раствора до 650°C от 2 до 60 мин и отжига 30 мин (кривые 1–8). Время разогрева, мин: 2 (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4), 10 (5), 20 (6), 30 (7), 60 (8). Точками обозначено начало изотермического отжига при 650°C.

В быстром режиме (2 мин) нагревания до 650°C средний радиус R (кривая 3) уже за 10 минут достигает 9.73 нм, в конце отжига вырастает до 11.7 нм. Концентрация N при этом (кривая 4) много меньше, чем при медленном режиме.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗЫ CuCl В СТЕКЛЕ

Для лучшего понимания процессов формирования новой фазы в твердых растворах в условиях разной скорости разогревания было проведено численное моделирование процесса нуклеации новой фазы в твердом растворе по методике, изложенной в [6]. Численное моделирование позволяет подробнее исследовать происходящие процессы на стадии нагревания образцов. При этом растет коэффициент диффузии и критический радиус. Пересыщение падает, а критический радиус дополнительно возрастает из-за обеднения раствора в процессе нуклеации. Изменение этих параметров существенно влияет на образование закритических зародышей новой фазы.

На рис. 3 показаны расчетные изменения концентрация N частиц CuCl и среднего радиуса R распределений $f_i(r)$ с увеличением времени разогрева до 650°C от 2 до 60 мин и выдержке 30 мин (кривые 1–8). На рис. 3 видны два эффекта. Изменение критического радиуса от пересыщения и от температуры [2]. За 60 мин образуется большое количество закритических зародышей новой фазы ($H_{\max} = 64$, кривая 8, рис. 3а). Из-за уменьшения пересыщения (обеднение раствора) критический радиус возрастает.

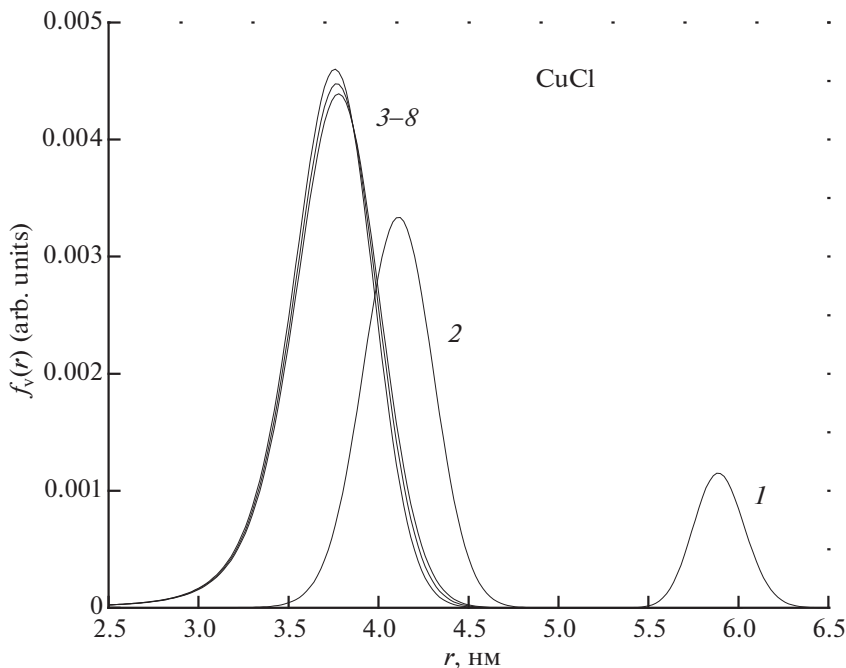


Рис. 4. Расчетные конечные распределения фазы CuCl по радиусам частиц при изменении времени разогрева раствора 2 мин (кривая 1), 4 мин (кривая 2) и 5–60 мин (кривые 3–8).

Растворение ранее созданных ансамблей начинается уже при 542°C (пустые кружки и цифры у них). Уменьшение времени нагревания раствора от 30 до 5 мин приводит к уменьшению концентрации зародышей и, соответственно, уменьшению критического радиуса из-за уменьшения пересыщения. Максимум N наступает при более высокой температуре. При 560 и 650°C , когда температурный рост критического радиуса связано с началом растворения ранее образовавшихся зародышей. На рис. 3а показаны моменты достижения раствором температуры начала изотермического отжига (650°C – заполненные кружки). На рис. 3б показаны (пустыми кружочками) средние радиусы распределений, при которых начинается растворение ранее созданных зародышей. Конечный средний радиус распределений R увеличивается почти в два раза при уменьшении времени нагревания с 5 до 2 мин (рис. 3б, кривые 1–3).

При нагревании 5 мин и более концентрация N частиц CuCl и их средний радиус R стремятся к квазиравновесному (мало изменяющемуся) значению (кривые 3–8 в конце нуклеации, рис. 3) и, скорее всего, определяются конечной температурой изотермического отжига. Распределения частиц CuCl по радиусам также стремятся к некоторому одному квазиравновесному распределению для данной температуры нуклеации (кривые 3–8, рис. 4).

ЗАВИСИМОСТЬ НУКЛЕАЦИИ ОТ КОНЕЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗОГРЕВАНИЯ

Эксперименты были проведены на образце с размерами $60 \times 15 \times 1 \text{ мм}^3$, помещенном в градиентную печь при температуре $500\text{--}640^{\circ}\text{C}$. Разогревание каждого участка образца до соответствующей температуры составлял более 5 мин, затем проводили от-

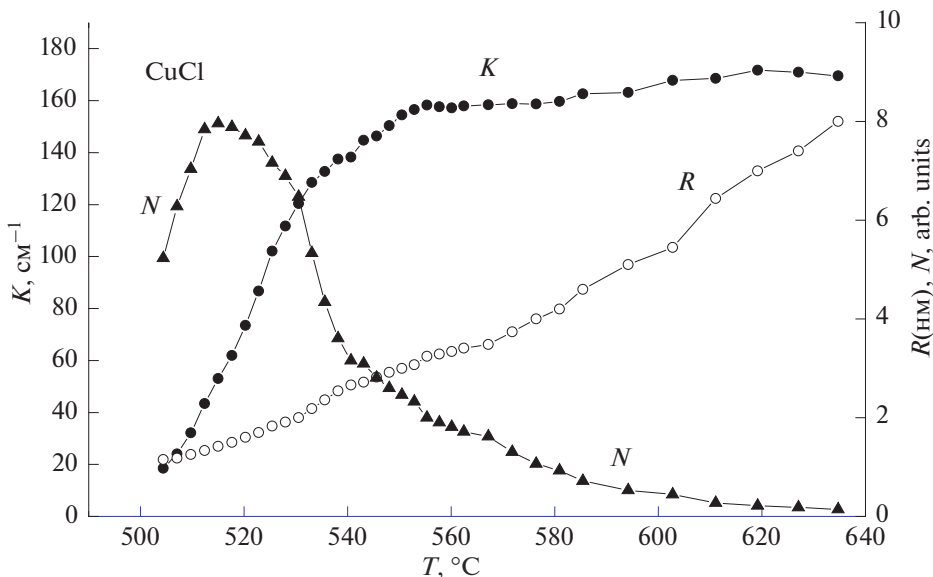


Рис. 5. Изменения среднего радиуса R распределения, концентрации N частиц CuCl и общей концентрации $K(\text{см}^{-1})$ фазы CuCl при отжиге протяженного образца в течение 3 часов в зависимости от температуры изотермической нуклеации.

жиг в течение 3 ч. На рис. 5 показаны полученные квазиравновесные значения среднего радиуса R распределения, концентрации N частиц CuCl и общая концентрация фазы CuCl, определяемой по оптическому поглощению $K(E_0)$. Из рис. 5 видно, что начиная с 560°C изменение R и N происходят в условиях сохранения концентрации ($K, \text{см}^{-1}$) выделившейся фазы CuCl в стекле, что характерно для стадии переконденсации [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На практике при изотермическом отжиге экспериментальных образцов необходимо учитывать условия нагревания до заданной температуры нуклеации. При достаточно быстром разогревании твердого раствора средний радиус наночастиц новой фазы может отличаться до 2 раз, а значения концентраций могут быть на порядок меньше по сравнению с медленным нагреванием. Полученные результаты важны для теории процессов нуклеации, учитывающих стадию нагревания и для практического управления размером и концентрацией частиц новой фазы в образцах различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валов П.М., Лейман В.И., Деркачева О.Ю., Максимов В.М., Марков Е.С. Образование двух распределений наночастиц новой фазы в твердом растворе // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 5. № 5. С. 273–276
2. Валов П.М., Лейман В.И. Создание и распад докритических зародышей в твердом растворе // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. № 11. С. 656–658.
3. Лейман В.И., Ашкалуни А.Л., Валов П.М., Деркачева О.Ю., Максимов В.М. Неизотермическая нуклеация в твердом растворе CuCl в стекле: температурная область образования за- критических зародышей фазы CuCl // ФТТ. 2018. Т. 60. № 5. С. 984–988.

4. Ашкалунин А.Л., Деркачева Е.С., Лейман В.И., Осовская И.И., Герасин Н.А. Особенности образования наночастиц CuCl в стекле // Физ. и хим. стекла. 2017. Т. 43. № 4. С. 373–381.
5. Валов П.М., Лейман В.И. Распределение по размерам наночастиц CuCl в стекле на различных стадиях нуклеации // ФТТ. 2009. Т. 51. № 8. С. 1607–1612.
6. Валов П.М., Лейман В.И., Максимов В.М., Деркачева О.Ю. Кинетика нуклеации в твердом растворе CuCl в стекле: расчет и сравнение с экспериментом // ФТТ. 2011. Т. 53. № 3. С. 446–451.
7. Голубков В.В., Екимов А.И., Онущенко А.А., Цехомский В.А. Кинетика роста монокристаллов CuCl в стеклообразной матрице // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 4. С. 397–401.
8. Slezov V.V. Kinetics of First-order Phase Transitions. Wiley-Blackwell, Hardbak (2009). 429 p.