

# СТЕКЛА: СТРУКТУРА И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. А. ХОНИК

Воронежский государственный педагогический университет

## GLASSES: STRUCTURE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS

V. A. KHONIK

*Structural state, vitrifying, structural relaxation and crystallization of structurally disordered solids, i.e., glasses are described.*

*Рассмотрены вопросы структурного состояния, стеклования, структурной релаксации и кристаллизации структурно неупорядоченных твердых тел – стекол.*

### ВВЕДЕНИЕ

Термин “стекло” для неспециалиста ассоциируется с прозрачным, хрупким материалом, таким, как обычное оконное стекло. Между тем оконное стекло является лишь одним из представителей обширного класса материалов – стекол. К этому классу можно отнести все материалы с некристаллической структурой, которые при определенных условиях могут переходить из жидкого состояния в твердое (и/или, наоборот, из твердого в жидкое) непрерывным образом, без скачкообразного изменения структуры. Иногда для обозначения этих же материалов используется термин “аморфные материалы”, однако часто под этим термином понимается существенно более широкий класс материалов. В частности, к аморфным материалам иногда относят расплавы.

Статья посвящена рассмотрению основных вопросов физики стеклообразного состояния. При этом анализируются лишь те закономерности, которые являются общими для всех некристаллических материалов – стекол.

### КЛАССИФИКАЦИЯ СТЕКОЛ

К стеклам можно отнести обширную группу некристаллических материалов, отличающихся по химическому составу и технологии изготовления. Упрощенная классификация стекол по их химическому составу может быть следующей.

**1. Элементарные стекла.** Это материалы, образованные одним элементом, таким, как Si, Ge, B, P, Se. Элементарные стекла представляют главным образом научный интерес, хотя некристаллический кремний широко используется в качестве рабочего материала солнечных батарей, а селен – в качестве светочувствительного материала в копировальной технике (лазерные принтеры, ксерография).

**2. Оксидные стекла.** Основой этих стекол являются окислы SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. Соответственно при добавлении некоторых металлов образуются силикатные, германатные, фосфатные и боратные стекла. Так, упоминавшееся оконное стекло является силикатным

и может содержать 60–70 мас. % кремнезема  $\text{SiO}_2$ , а остальное – окислы  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и др. Оксидные стекла очень хрупки при комнатной температуре и являются оптически прозрачными диэлектриками. Область использования оксидных стекол очень широка: научное приборостроение, строительство, промышленность, декоративное искусство.

**3. Халькогенидные стекла.** Эти стекла образованы сульфидами, селенидами и теллуридами элементов, например  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{P}_4\text{Se}_4$ ,  $\text{As}_2\text{Te}$ . Халькогенидные стекла обладают худшими механическими свойствами и более низкой термической стабильностью по сравнению с оксидными стеклами. Почти все халькогенидные стекла интенсивно поглощают в видимой части спектра и являются непрозрачными материалами с полупроводниковыми свойствами. Халькогенидные стекла находят применение в качестве сред, прозрачных в инфракрасной области спектра, а также используются в копировальной технике.

**4. Металлические стекла.** Различают металлические стекла типа металл–металл (например,  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ,  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ ) и типа металл–металлоид (например,  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ,  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ ). Эти стекла обладают металлическим типом проводимости, очень прочны и пластичны при комнатной температуре. Металлические стекла применяются в технике, в основном в качестве высококачественных магнитомягких материалов (см. также статью И.В. Золотухина в СОЖ [8]).

**5. Полимерные стекла.** Образуются полимерами с нерегулярными последовательностями мономеров (например, полистирол), а также сетчатыми (разветвленными) полимерами. Некристалличность этих материалов является следствием нерегулярности исходной молекулярной структуры. Часто применяются в качестве конструкционных и электроизоляционных материалов.

Перечисленные выше стекла относятся к так называемым структурным стеклам, характеризующимся неупорядоченностью в расположении составляющих их атомов или молекул. Однако в более широком смысле к стеклам относят материалы с пространственной неупорядоченностью какого-либо параметра. Например, в спиновом стекле отсутствует упорядоченность в пространственном расположении магнитных моментов атомов. При этом в структурном отношении спиновое стекло может быть как кристаллом, так и стеклом. Ниже мы будем говорить только о структурных стеклах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

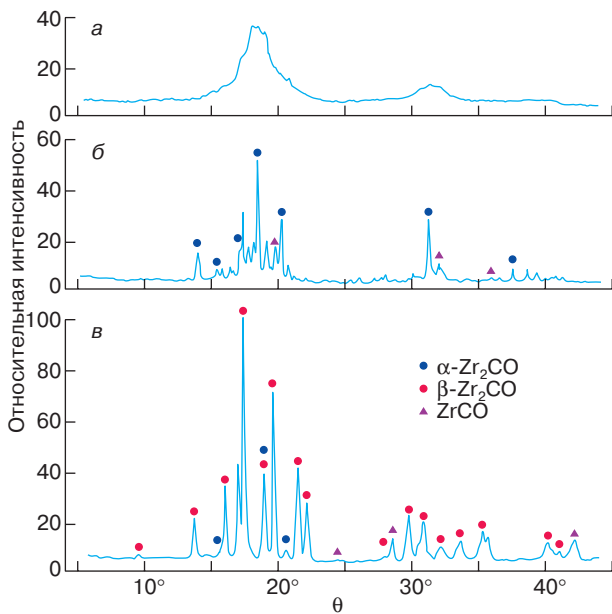
По внешнему виду стекла практически неотличимы от кристаллических материалов того же химического состава. Для идентификации некристаллической структуры стекла обычно используют дифракцию рентгеновских лучей, электронов или нейтронов, а также относительно новые методы: рентгеновскую дифракцию с дисперсией по энергии, метод тонкой протяженной структуры спектров рентгеновского поглощения, мёссбауэровскую спектроскопию и др. Во всех случаях применение этих методов для стекол и кристаллов дает существенно различные результаты, позволяя идентифицировать некристаллическое состояние и получить информацию о его структуре. Мы расскажем лишь о главных результатах, получаемых с помощью двух наиболее простых дифракционных методов.

### Дифракция монохроматического рентгеновского излучения

Суть может быть пояснена на следующем примере. Как известно, если луч света направить на зеркало, то он отразится, а угол отражения будет равен углу падения. Интенсивность отраженного света при этом не зависит от угла отражения. Похожая ситуация реализуется и при падении рентгеновского луча на жидкость или твердое тело: луч отражается, угол отражения равен углу падения, но интенсивность  $I$  отраженного луча становится сильно зависимой от угла отражения  $\theta$ . Именно зависимость  $I(\theta)$  и измеряется экспериментально.

Типичный пример рентгеновской дифракции от стекла и кристалла того же химического состава показан на рис. 1 [1]. Исследовали металлическое стекло  $\text{Zr}_{65}\text{Co}_{35}$  в излучении медного катода рентгеновской трубки (материал катода определяет длину волны рентгеновского излучения). Дифракционная картина от стекла очень проста (рис. 1, а): наблюдаются два сильно размытых максимума интенсивности отраженного излучения. Для стекла  $\text{Zr}_{65}\text{Co}_{35}$  первый из них наблюдается при  $\theta \approx 18^\circ$ , а второй, много меньший по высоте – вблизи  $\theta \approx 32^\circ$ .

Стекло является неравновесной структурой, и поэтому нагрев до достаточно высоких температур (или длительная изотермическая выдержка) приводит к переходу стекла в кристаллическое состояние. На рис. 1, б показана картина рентгеновской дифракции того же стекла после отжига при  $T = 825 \text{ K}$ . Видно, что термообработка привела к кардинальному изменению дифракционной картины: вместо двух размытых максимумов появляется много узких пиков, высоты которых



**Рис. 1.** Рентгеновская дифракция от стекла  $Zr_{65}Co_{35}$  (а) и продуктов его частичной (б) и полной кристаллизации (в) [1]. Различными символами обозначены отражения от указанных кристаллических фаз

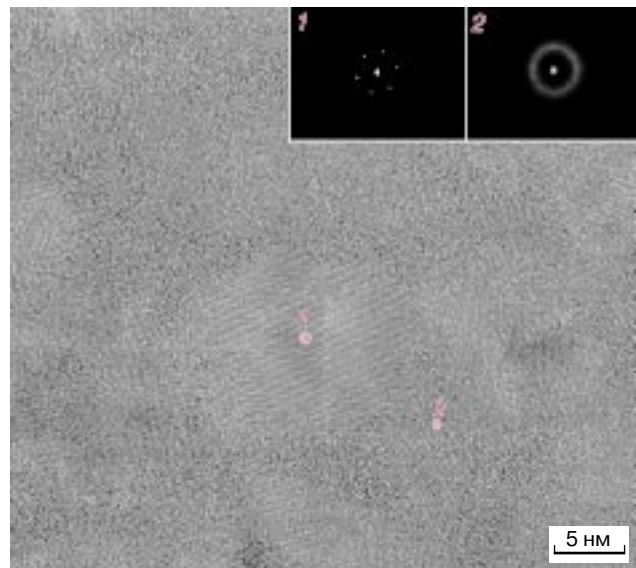
сильно различаются. Каждый из этих пиков соответствует отражению от совокупности параллельных плоскостей одной из кристаллических фаз, образующихся при кристаллизации. Зная угловое положение пика и длину волны излучения, можно рассчитать расстояние между отражающими плоскостями, а совокупность таких данных позволяет определить элементарную ячейку кристаллической решетки. Эта процедура называется индицированием. Индицирование рентгенограммы на рис. 1, б показало, что в результате отжига в структуре появляются кристаллы соединений  $\alpha$ -Zr<sub>2</sub>Co и ZrCo. Вместе с тем повышенный уровень фонового отражения при тех же углах, для которых наблюдаются максимумы  $I(\theta)$  для исходного стекла (рис. 1, а), свидетельствует о наличии некоторого количества некристаллической фазы. Можно констатировать поэтому, что указанная термообработка стекла привела к образованию аморфно-кристаллической структуры.

Как правило, кристаллизация является многостадийным процессом. На рис. 1, в показана дифракционная картина того же стекла после отжига при  $T = 895$  К. Видно, что в результате увеличения температуры отжига дифракционная картина существенно изменилась: часть максимумов исчезла и появилась совокупность других. Индицирование показало, что в структуре появилась новая кристаллическая фаза  $\beta$ -Zr<sub>2</sub>Co. Таким

образом, в результате отжига исходное стекло распалось на смесь трех кристаллических фаз.

### Электронная дифракция

Этот метод реализуется в электронных микроскопах. Электронные микроскопы работают в двух режимах: на просвет и в режиме собственно дифракции. Первый режим дает изображение структуры, обусловленное различными видами электронно-микроскопического контраста, второй — картину электронной дифракции от выбранного участка структуры. Пример получаемых при этом результатов представлен на рис. 2 [2]. Большая часть этого рисунка представляет собой изображение структуры частично кристаллизованного стекла  $Fe_{88}Hf_{10}B_2$ , полученное с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа. В центре виден кристаллит округлой формы, поперечный размер которого составляет около 15 нм (напомним, что размеры атомов металлов колеблются в пределах 0,13–0,25 нм). Отчетливо видны атомные плоскости этого кристаллита. Материал вокруг него находится в основном в некристаллическом состоянии, дающем характерный нерегулярный контраст. Цифра 1 обозначает часть структуры, от которой была получена картина электронной дифракции, обозначенная этой же цифрой на вставке.



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение и микродифракционные картины частично кристаллизованного стекла  $Fe_{88}Hf_{10}B_2$  [2]. В центре изображения видны кристаллит и атомные плоскости в нем, вокруг расположена некристаллическая фаза. Цифрами 1 и 2 обозначены области структуры, которые дали показанные на вставке микродифракционные картины

Центральное пятно на дифракционной картине есть след падающего на образец пучка электронов, не претерпевшего дифракцию. Шесть пятен вокруг него представляют картину электронной дифракции. Цифрами 2 обозначены область некристаллической структуры и соответствующая ей дифракционная картина. Как и в случае рентгеновского излучения, электронная дифракция от кристалла и стекла существенно различна: вместо отчетливых рефлексов появляется характерное размытое кольцо, свидетельствующее о нерегулярном расположении атомов в структуре.

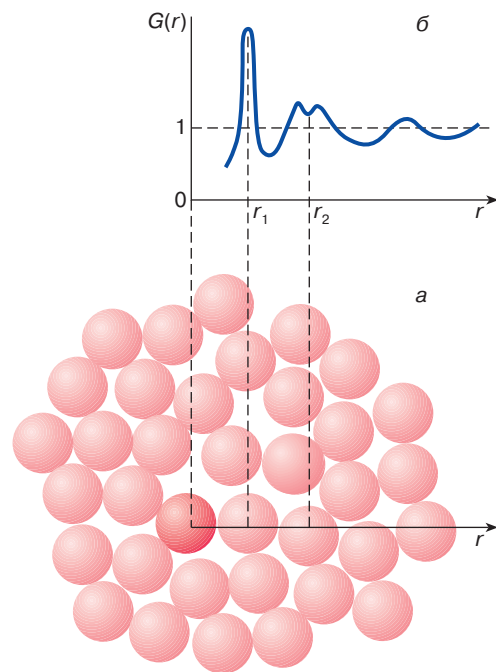
Приведенные примеры иллюстрируют главные особенности дифракции от некристаллических структур: наличие от одного до трех сильно размытых дифракционных максимумов, интенсивность которых быстро уменьшается с ростом угла дифракции. Естественно, что дифракционные картины кроме свидетельства некристаллическости стекла несут информацию о его структуре. Извлечение этой информации, однако, является делом весьма непростым.

## АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ

### Функция радиального распределения

С помощью дифракционных картин можно рассчитать так называемую функцию радиального распределения, которая описывает корреляции во взаимном расположении атомов и тем самым дает количественную информацию о структуре стекла. Поясним характер информации, даваемой этой функцией, на следующем примере.

Смоделируем структуру стекла в виде неупорядоченной двумерной плотноупакованной системы атомов, как показано на рис. 3, а. Выберем некоторый атом за начало отсчета (этот атом помечен красным) и проведем ось  $r$ , на которой будем откладывать расстояние от этого атома. Выберем некоторую единицу измерения объема. В двумерной модели структуры это будет квадрат. Пусть сторона этого квадрата равна примерно диаметру атома. Поместим центр квадрата в некоторую область структуры, характеризуемую радиусом  $r$ , и рассчитаем долю площади этого квадрата, перекрываемую попавшими в квадрат атомами. Сместим квадрат вдоль окружности выбранного радиуса и вновь определим эту долю. Проведем такую процедуру несколько раз и рассчитаем среднюю долю площади перекрытия. Изменим  $r$ , повторим расчет, затем снова изменим  $r$  и т.д. Что же получится в итоге? Внимательное рассмотрение модели приводит к выводу о том, что средняя доля перекрытия площади нашего измерительного квадрата будет сильно зависеть от  $r$ . Действительно, максимальная доля перекрытия будет при  $r$ , близких к диаметру атома  $d$ . При  $r \approx 3d/2$  площадь перекрытия будет мини-



**Рис. 3.** Двумерная модель структуры стекла (а) и схематическое изображение функции радиального распределения (б), характеризующей ближний порядок в ней

мальной, так как атомы, центры которых лежат на окружности такого радиуса, в модели отсутствуют. При  $r \approx 2d$  мы вновь получим максимум площади перекрытия (в квадрат снова часто будут попадать центры атомов), который сменится минимумом при дальнейшем увеличении  $r$  и т.д. Существенно также то, что осцилляции доли перекрываемой площади будут уменьшаться с ростом  $r$  и при  $r \geq 3 - 5d$  прекратятся совсем. Ясно, что выбранная нами характеристика — зависимость доли перекрываемой площади от расстояния до начала отсчета — отражает некоторые закономерности выбранной модели структуры стекла.

Похожее поведение проявляет и функция радиального распределения, определяемая как  $G(r) = \rho(r)/\rho_0$ , где  $\rho(r)$  — число атомов в единице объема на расстоянии  $r$  от произвольного атома, выбранного за начало отсчета (то есть локальная атомная плотность),  $\rho_0$  — средняя атомная плотность стекла. Качественный вид  $G(r)$  показан на рис. 3, б. Рисунок 3 в целом иллюстрирует связь  $G(r)$  с геометрией структуры. Первый, самый большой пик функции радиального распределения определяется средним расстоянием между ближайшими соседями и дисперсией этого расстояния или, как говорят, формируется атомами, принадлежащими первой координационной сфере. Площадь под этим пиком дает

число ближайших соседей, называемое координационным числом. Второй пик  $G(r)$  (для плотноупакованных стекол он обычно разбивается на два близко расположенных максимума) определяется атомами, принадлежащими второй координационной сфере, третий пик соответствует третьей координационной сфере и т.д. Осцилляции  $G(r)$  быстро затухают, так что при  $r \geq (5-7)r_1$ , где  $r_1$  — радиус первой координационной сферы, значение  $G(r)$  близко к единице.

Функция радиального распределения (ФРР) непосредственно отражает то, что называется ближним порядком стекла. Среднее межатомное расстояние и координационное число являются важнейшими (но не единственными) его характеристиками. Из рис. 3, *a* видно, что среднее межатомное расстояние в нашей двумерной модели примерно равно диаметру атома, а координационное число близко к 6.

### Проблемы изучения структуры стекол

Следует подчеркнуть, что ФРР является относительно грубым инструментом изучения структуры, ибо сводит реальные трехмерные корреляции в расположении атомов к одномерной зависимости. Кроме того, стекла образуются чаще всего как минимум двумя различными химическими элементами, что обуславливает некоторый дополнительный химический ближний порядок. Например, если стекло состоит из элементов А и В, то может оказаться, что атомам А энергетически выгодно соседствовать с атомами В. Такое соседство и есть элемент химического ближнего порядка. Функция радиального распределения  $G(r)$  этот порядок не учитывает.

Развитие техники дифракционных экспериментов и методов обработки их результатов позволило частично обойти эту проблему и резко увеличить объем получаемой структурной информации. Разработанные в последние годы методы исследования структуры стекол, включающие изоморфное и изотопное замещение элементов стекла, использование нескольких типов излучений (рентгеновского, электронного, нейтронного, синхротронного) для анализа дифракции от одного и того же стекла позволили, во-первых, получать так называемые парциальные ФРР, описывающие корреляции в расположении атомов различных сортов, и, во-вторых, значительно увеличить точность расчетов.

Тем не менее однозначного или достаточно полного ответа на вопрос о том, какова же структура стекол, не существует. С одной стороны, это связано с тем, что структура стекол различных типов существенно различна. В случае, когда атомы в структуре удерживаются направленными ковалентными связями, структура является рыхлой и достаточно жестко детерминирована этими связями. Например, координационное число

стекло на основе  $\text{SiO}_2$  близко к 4 (кремний четырехвалентен). Напротив, стекла с металлической ненаправленной связью являются плотноупакованными. Координационное число для них близко к 12 — максимально возможному значению для упаковки сфер одинакового диаметра. В таких стеклах число различных вариантов реализации ближнего порядка существенно возрастает. Например, в одних стеклах типа металл—металл химический ближний порядок выражен сильно, в других он почти отсутствует. Структура стекла, таким образом, в первую очередь определяется его химическим составом.

С другой стороны, структура стекол в целом сложна и ее детали малопонятны. Например, в последние годы значительно возросло число публикаций о так называемом среднем порядке — корреляциях в расположении атомов на расстояниях, значительно превышающих радиус нескольких координационных сфер. Топологические причины возникновения среднего порядка пока непонятны, так же как неясен и ответ на вопрос о том, в какой степени средний порядок характерен для стекол вообще.

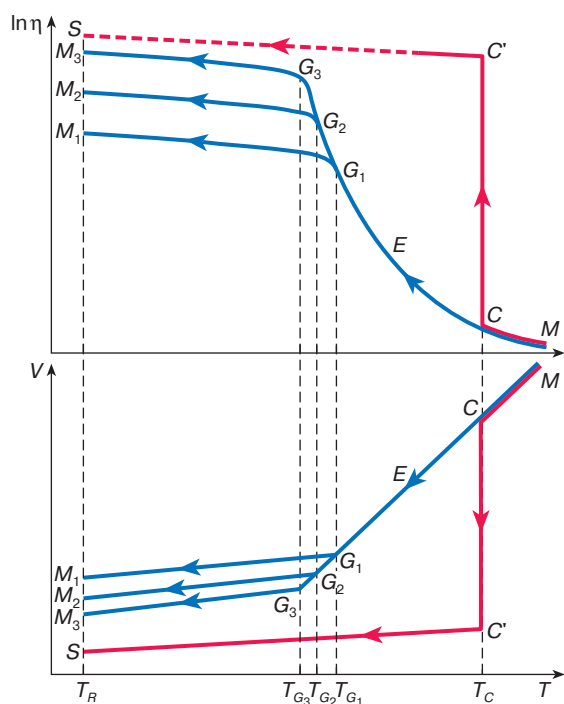
Структура стекла теснейшим образом связана с процессом его изготовления. Это обстоятельство принципиально отличает стекла от кристаллов. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

## СТЕКЛОВАНИЕ

### Кинетика стеклования

Наиболее часто стекла получают охлаждением (закалкой) расплава с достаточно высокой скоростью. Проследим за изменением свойств при этом. Кинетику закалики удобно анализировать с помощью температурных зависимостей ньютоновской вязкости  $\eta$  и удельного объема  $V$ .

Качественный вид температурных зависимостей логарифма вязкости и удельного объема расплава и стекла показан на рис. 4. Пусть исходный расплав находится при некоторой температуре  $T > T_c$ , где  $T_c$  — температура равновесной кристаллизации. При охлаждении вязкость расплава начинает медленно расти, а удельный объем уменьшаться (кривые  $MC$ ). Если охлаждение производится со скоростью меньшей, чем характерная для данного расплава критическая скорость охлаждения, то при  $T = T_c$  происходит кристаллизация, вязкость скачком возрастает на 10–15 порядков, а удельный объем скачком уменьшается на несколько процентов (переход  $C \rightarrow C'$ ). При дальнейшем охлаждении полученного кристалла его вязкость будет слабо расти, а удельный объем слабо уменьшаться (линии  $C'S$ ). Если охлаждение проводить со скоростью, превышающей критическую, то кристаллизации при  $T = T_c$  не произойдет. Расплав перейдет в состояние



**Рис. 4.** Иллюстрация кинетики стеклования расплава при скоростях закалки ниже (кривые  $MCC'S$ ) и выше (кривые  $MCEG_1M_1$ ,  $MCEG_2M_2$  и  $MCEG_3M_3$ ) критической. Показаны температурные зависимости логарифма ньютоновской вязкости  $\eta$  и удельного объема  $V$ . Индексы 1, 2 и 3 относятся к трем различным скоростям закалки, реализуемым при получении стекла. Области  $MC$  соответствует расплав в равновесном состоянии, областям  $CEG_1$ ,  $CEG_2$  и  $CEG_3$  – переохлажденный расплав, областям  $G_1M_1$ ,  $G_2M_2$  и  $G_3M_3$  – стекло

переохлажденной жидкости, и его вязкость будет продолжать плавно расти, а удельный объем уменьшаться. Важно, что структура переохлажденного расплава при этом будет успевать изменяться вслед понижению температуры: каждой температуре соответствует своя структура. Говорят, что расплав в таких условиях находится в состоянии метастабильного равновесия. С одной стороны, его структура находится в равновесии с температурой, с другой – это равновесие метастабильно, так как если прекратить охлаждение, то через некоторое время расплав закристаллизуется.

Рост вязкости переохлажденного расплава прямо отражает прогрессирующее уменьшение атомной подвижности при охлаждении. После некоторого переохлаждения зависимость  $\eta(T)$  становится настолько сильной, что понижение температуры на 20–40 К может вызывать рост вязкости на три–пять порядков. Столь сильный рост вязкости рано или поздно нарушит состояние метастабильного равновесия, атомная

подвижность уменьшится настолько, что структура расплава перестанет успевать изменяться вслед понижению температуры. Материал конфигурационно замораживается или, как говорят, стеклется. Температура, при которой это происходит, называется температурой стеклования. Точка стеклования на зависимостях  $\ln \eta(T)$  и  $V(T)$  обозначена как  $G_1$ , а температура стеклования –  $T_{G_1}$ . При  $T < T_{G_1}$  вязкость относительно слабо растет с уменьшением температуры (кривая  $G_1M_1$ ), а зависимость  $V(T)$  при  $T = T_{G_1}$  претерпевает излом. В итоге охлаждение стеклообразующего расплава с некоторой скоростью  $\dot{T}_1$  вызовет его стеклование при  $T = T_{G_1}$  и при комнатной температуре  $T_R$  получим стекло с вязкостью и удельным объемом, соответствующими точке  $M_1$ , являющееся как бы замороженным расплавом. Подчеркнем в этой связи, что ФРП расплава и соответствующего стекла весьма близки.

Стеклование и есть тот непрерывный переход из жидкого состояния в твердое, о котором речь шла в сформулированном выше (во введении) определении стеклования. Те материалы, в которых это явление не наблюдается, к стеклам относить не следует.

#### Влияние скорости закалки на структуру и свойства стекла

Принципиально важно, что структура и свойства стекол сильно зависят от скорости закалки. Так, если расплав охлаждается со скоростью  $\dot{T}_2 < \dot{T}_1$ , то конфигурационное замораживание – стеклование – будет иметь место при некоторой другой температуре  $T_{G_2} < T_{G_1}$ . Закалка происходит в соответствии с кривой  $MCEG_2M_2$ , и при комнатной температуре получается стекло со свойствами, соответствующими точке  $M_2$ : вязкость его будет больше, а удельный объем – меньше. Если еще снизить скорость закалки, то вязкость полученного стекла вновь увеличится, а удельный объем уменьшится. Таким образом, при изменении скорости закалки свойства получаемого стекла можно изменять непрерывным образом, что соответствует непрерывному спектру получаемых структурных состояний.

Выше упоминалось, что расплав стеклется только при скорости закалки, превышающей критическую. Величина критической скорости закалки определяется химическим составом расплава. Стеклование расплавов с металлической связью требует огромных скоростей закалки – от  $10^2$  до  $10^7$  и более кельвин в секунду. Такие скорости реализуются при разливе расплава на поверхность быстро вращающегося металлического колеса. Кроме того, критическая скорость при стекловании расплавов с жесткими ковалентными связями на

много порядков меньше. Например, оксидные стекла можно получать охлаждением расплава прямо в плавленной печи, соответствующие скорости охлаждения могут составлять десятки—сотни кельвин в час.

Итак, мы получили стекло. Рассмотрим теперь его эволюцию при последующей термообработке.

## СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Неупорядоченность структуры определяет повышенную энергию стекла в сравнении с кристаллическим состоянием. Поэтому при любой температуре в стекле идут самопроизвольные необратимые атомные перестройки, результатом и движущей силой которых является уменьшение свободной энергии структуры. Совокупность этих перестроек принято называть *структурной релаксацией* (СР). Некристалличность структуры при этом сохраняется.

### Кинетика структурной релаксации

Скорость СР, то есть число атомных перестроек в единицу времени в единице объема, сильно зависит от температуры и тепловой предыстории. Обычно при комнатной и более низких температурах эта скорость очень низка, хотя и измерима. Специалистам известен факт: оконные стекла в очень старых зданиях, возраст которых измеряется сотнями лет, заметно толще в нижней части. Стекло как бы медленно течет под действием земного притяжения. Это течение и есть одно из проявлений СР, ибо сила тяжести делает ее направленной. В кристаллах такие процессы невозможны, кристаллическая решетка держит сама себя.

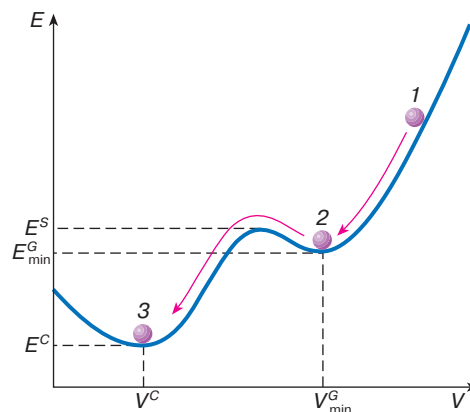
Необратимая СР приводит к необратимому изменению всех физических свойств стекол. При этом одни свойства меняются относительно слабо, а другие — очень сильно. Например, плотность стекол в результате СР может возрасти на 0,5–1%, а вязкость при одной и той же температуре — в сто тысяч раз! Столь сильное изменение свойств в кристаллах никогда не реализуется.

Скорость СР, таким образом, является важнейшим параметром, характеризующим стабильность свойств стекла. Эта скорость сильно зависит от тепловой предыстории стекла. Точный расчет кинетики СР в зависимости от тепловой предыстории достаточно сложен, однако в упрощенном виде картина весьма проста [4]: скорость СР мала при всех температурах  $T \leq T_a$ , где  $T_a$  — максимальная температура предварительного отжига. Поэтому изменение свойств стекла при этих температурах проявляется только за большие промежутки времени. Нагрев до некоторой температуры  $T_1$ , которая выше  $T_a$  на несколько десятков кельвин, увеличивает скорость СР в тысячи—миллионы раз. Отжиг при  $T = T_1$  приводит к быстрому снижению скорости СР, так что

при всех температурах  $T < T_1$  эта скорость становится малой. Если далее нагреть стекло до температуры  $T_2 > T_1$ , то описанная эволюция скорости СР повторится. Таким образом, для стабилизации свойств стекла необходимо использовать предварительный высокотемпературный отжиг.

### Структурная релаксация, метастабильное равновесие и кристаллизация стекла

Достаточно длительный отжиг приводит к кристаллизации стекла. Общую картину эволюции стекла при термообработке можно проиллюстрировать рис. 5, где схематически показана зависимость удельной свободной энергии  $E$  от удельного объема  $V$  стекла. Точка 1 соответствует стеклу в исходном состоянии с максимальной свободной энергией и максимальным удельным объемом. Любая термообработка приводит к уменьшению  $E$  и  $V$ , то есть движению влево и вниз от точки 1. Это и есть структурная релаксация. Что является ее конечным результатом? Ответ совсем не очевиден: конечным результатом СР является переход стекла в состояние 2 метастабильного равновесия с минимальной свободной энергией  $E_{\min}^G$  и минимальным удельным объемом  $V_{\min}^G$ . При этом если вывести стекло из этого состояния (немного вправо или влево от точки 2, это достигается специальной термообработкой), то со временем состояние метастабильного равновесия



**Рис. 5.** Иллюстрация движущей силы структурной релаксации и кристаллизации стекла. Показана схематическая зависимость удельной свободной энергии от удельного объема структуры. Состояние 1 соответствует стеклу в исходном лабильном состоянии. Переход 1 → 2 — структурная релаксация. Состояние 2 — стекло в состоянии метастабильного равновесия. Переход 2 → 3 — кристаллизация стекла, 3 — кристаллическое состояние.  $E_{\min}^G$ ,  $E^C$ ,  $V_{\min}^G$  и  $V^C$  — удельные свободные энергии и удельные объемы стекла в состоянии метастабильного равновесия и после кристаллизации соответственно

может восстановиться [5]. Физические причины реализации метастабильного равновесия в стеклах остаются пока невыясненными.

Стекло в состоянии метастабильного равновесия отделено от кристаллического состояния  $Z$  энергетическим барьером  $\Delta E = E^S - E_{\min}^C$ , где энергия  $E^S$  определяется как показано на рис. 5. Если энергия  $\Delta E$  сообщается извне, то стекло кристаллизуется переходя в состояние с абсолютным минимумом свободной энергии. Именно уменьшение свободной энергии является движущей силой всего жизненного пути стекла от исходного состояния к кристаллической структуре.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели основные закономерности структуры и структурных превращений стекол. Полезно будет сформулировать эти закономерности еще раз в кратком виде. Итак, для всех стекол характерно:

- наличие ближнего и отсутствие дальнего порядка в расположении атомов,
- сильная зависимость структуры и свойств от параметров и способа приготовления,
- неравновесность структуры и как следствие – непрерывное изменение свойств в пределах некристаллического состояния при любой термообработке,
- кристаллизация как конечный результат эволюции структуры.

К сожалению, литература научно-популярного характера по стеклам практически отсутствует. Можно надеяться, что настоящая статья позволит интересу-

щемуся читателю сформировать целостное представление об этих материалах. Для более подробного ознакомления можно порекомендовать монографии [6, 7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Jansson K., Nygren M.* // Materials Res. Bull. 1984. Vol. 19, № 8. P. 1091–1104.
2. *Makino A., Inoue A., Masumoto T.* // Materials Trans. JIM. 1995. Vol. 36, № 7. P. 924–938.
3. *Гаскелл Ф.* Модели структуры аморфных металлов // Металлические стекла: Атомная структура и динамика, электронная структура и магнитные свойства. М.: Мир, 1986. С. 12–63.
4. *Хоник В.А.* // J. Phys. IV. 1996. Vol. 6. P. C8-591–C8-600.
5. *Лаурентьев В.И., Хоник В.А.* // Металлофизика. 1988. Т. 10, № 6. С. 95–97.
6. *Алехин В.П., Хоник В.А.* Структура и закономерности деформации аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 248 с.
7. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
8. *Золотухин И.В.* Аморфные металлические материалы // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 4. С. 73–78.

*Рецензент статьи Г.Э. Норман*

\* \* \*

Виталий Александрович Хоник, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Воронежского государственного педагогического университета. Область научных интересов – физика релаксационных и деформационных процессов в стеклах. Соавтор монографии и 190 научных публикаций.