

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

К.В. Клемазов^{1,2}, Е.И. Исаев¹, А.А. Степаненко¹, В.А. Степанов^{1,3}

¹Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ, Студгородок, д. 1, Калужская обл., Обнинск, Российская Федерация, 249030

E-mail: e.isaev87@gmail.com, locust2904@gmail.com

²Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина, Киевское шоссе, д. 15, Калужская обл., Обнинск, Российская Федерация, 249031

E-mail: klemazov_kirill@mail.ru

³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д. 65, с. 6, Москва, Российская Федерация, 117997

E-mail: stepanov@iate.obninsk.ru

Проведено сравнение результатов экспериментального определения температур кристаллизации фторцирконатного стекла методами ДСК и спектроскопии. Показано, что температура начала кристаллизации, определяемая по увеличению интенсивности рассеяния света, на 40 ° ниже температуры кристаллизации, видимой по ДСК. Обнаружено влияние лазерного излучения на температуры кристаллизации стекол.

Ключевые слова: кристаллизация фторцирконатного стекла, ДСК, рассеяние света, лазерное воздействие

CALORIMETRIC AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF CRYSTALLIZATION OF MATERIALS

K.V. Klemazov^{1,2}, E.I. Isaev¹, A.A. Stepanenko¹, V.A. Stepanov^{1,3}

¹National research nuclear university (NRNU) MEPhI Obninsk institute for nuclear power engineering (OINPE), Studgorodok, 1, Kaluga region, Obninsk, Russian Federation, 24904

E-mail: e.isaev87@gmail.com, locust2904@gmail.com

²JSC «ORPE «Technologiya» named after A. G. Romashin, 15 Kievskoye Shosse, Obninsk Kaluga, Russian Federation, 249031

E-mail: klemazov_kirill@mail.ru

³Federal State State-financed Institution of Sciences Interdepartmental Center of Analytic Studies in the Sphere of Physics, Chemistry and Biology under Presidium of Russian Academy of Sciences (ICAS RAS), 65 Trade Union Street, p. 6, Moscow, Russian Federation, 117342

E-mail: stepanov@iate.obninsk.ru

The results of experimental determination of the crystallization temperatures of fluorozirconate glass by DSC and spectrophotometry are compared. It is shown that the temperature of the onset of crystallization, determined by light scattering, is 40 degrees below the crystallization temperature, as seen by DSC. The effect of laser irradiation on the crystallization temperatures of glasses is found.

Key words: crystallization of fluoride glass, DSC, light scattering, laser exposure

Для цитирования:

Клемазов К.В., Исаев Е.И., Степаненко А.А., Степанов В.А. Калориметрические и спектроскопические исследования кристаллизации материалов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2021. Т. LXV. № 3. С. 57–61

For citation:

Klemazov K.V., Isaev E.I., Stepanenko A.A., Stepanov V.A. Calorimetric and spectroscopic studies of crystallization of materials. *Ros. Khim. Zh.* 2021. V. 65. N 3. P. 57–61

ВВЕДЕНИЕ

Важным структурным фазовым переходом в стеклах является кристаллизация, которая определяет верхний предел температурного интервала применения и условий для модификации и получения различных изделий из стекол. Например, технологический процесс производства стеклянных волокон происходит в узком температурном диапазоне, который располагается выше температуры стеклования и ниже температуры начала кристаллизации. Как правило, эти температуры определяются методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), который, однако, дает не совсем точные результаты в силу чисто калориметрического характера их определения. Так, при кристаллизации стекол тепловой эффект возникает при температурах, которые превышают температуру фазового перехода. Поэтому появление первых зародышей кристаллизации, которые существенно меняют механические и оптические свойства стекла, происходит при температуре, которая меньше температуры измеряемого ДСК теплового эффекта перехода в кристаллическое состояние [1]. Возникает необходимость разработки экспериментального метода определения или уточнения температуры начала кристаллизации стекол в дополнении к ДСК методике.

В настоящей работе мы дополнили ДСК метод спектроскопическим методом определения температуры кристаллизации стекла, причем непосредственно в процессе получения кривых ДСК. Такую комбинированную методику мы применили для фторцирконатных стекол ZBLAN. Методика позволила также изучить влияние лазерного излучения на критические температуры стекла.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Стекла на основе фторидов применяют, когда требуется широкий диапазон оптического пропускания [2]. Из них изготавливают световоды и волоконные лазеры [3]. Фторидные стекла характеризуются малым температурным интервалом между стеклованием и температурой кристаллизации и сильной зависимостью вязкости от температуры. В результате даже малого перегрева в зоне вытяжки оптических волокон резко снижается вязкость и легко образуются центры кристаллизации, которые значительно ухудшают оптические свойства.

Мы исследовали фтороцирконатное стекло ZBLAN, состава – ZrF_4 (53%), BaF_2 (20%), LaF_3

(4%), AlF_3 (3%), NaF (20%), полученное в АО ВНИИХТ. Температура стеклования стекла составляет примерно 275 °С, температура кристаллизации 340-405 °С, а температура плавления около 450 °С [4, 5]. Основными фазами в закристаллизованной структуре являются β -BaZrF₆, ZrNaF₅, NaBaZr₂F₁₁ и Na₇Zr₆F₃₁ [6, 7]. Первой образуется фаза β -BaZrF₆. Технологический температурный диапазон ZBLAN определяется обычно интервалом 280-330 °С.

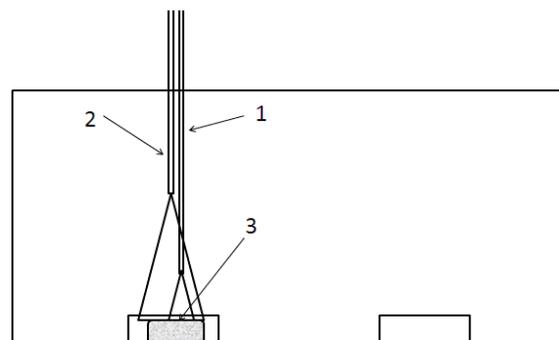


Рис. 1. Схема облучения и регистрации рассеянного/отраженного света от пробной ячейки в кювете прибора ДСК
1 – кварцевое волокно для облучения светом, 2 – кварцевое волокно для вывода к спектрометру отражённого и рассеянного излучения, 3 – исследуемый образец

Для комбинированной калориметрической и спектроскопической методики была реализована представленная на рис. 1 схема. Свет от источника через оптическое кварцевое волокно попадал в ячейку ДСК с расположенным образцом стекла. Отраженное от ячейки и рассеянное образцом излучение через второе волокно попадало в спектрофотометр. Возникновение зародышей новой кристаллической фазы может приводить как к увеличению интенсивности светового сигнала за счет рассеяния, так и к уменьшению интенсивности за счет потерь отраженного от кюветы света. В обоих случаях по резкому изменению (увеличению/уменьшению) оптического сигнала от пробной ячейки можно регистрировать температуру структурного перехода T_0 .

На рис. 2 показан результат одновременного измерения ДСК и интенсивности рассеянного излучения лампы накаливания. Интенсивность света от лампы накаливания на образце во всем спектре не превышала 10 мкВт/см². Запись ДСК проводилась от 230 °С до 500 °С при скорости нагрева 10 °С/мин в потоке азота 50 мл/мин. Образец стекла ZBLAN характеризуется температурой стеклования около 270-271 °С и температурой

начала кристаллизации 343 °С. Рассеянный световой сигнал незначительно меняется с ростом температуры, не испытывая каких-либо изменений при переходе через точку стеклования. Затем при 302 °С происходит резкое падение интенсивности, связанное с скачкообразным увеличением оптических потерь в образце. Далее, в процессе кристаллизации и до температуры плавления интенсивность света может меняться различным образом, но после плавления становится минимальной. Кривая светового сигнала не меняется при выборочных измерениях на длинах волн от 400 до 600 нм.

Температура изменения рассеяния света, соответствующая температуре фазового перехода T_0 , оказалась значительно ниже температуры перехода T_s , определяемого по началу первого экзотермического ДСК пика кристаллизации. В серии проведенных таких измерений от образца к образцу мы видели, что изменение структурного состояния в стекле ZBLAN начинается при температуре на 40° ниже температуры появления теплового эффекта кристаллизации.

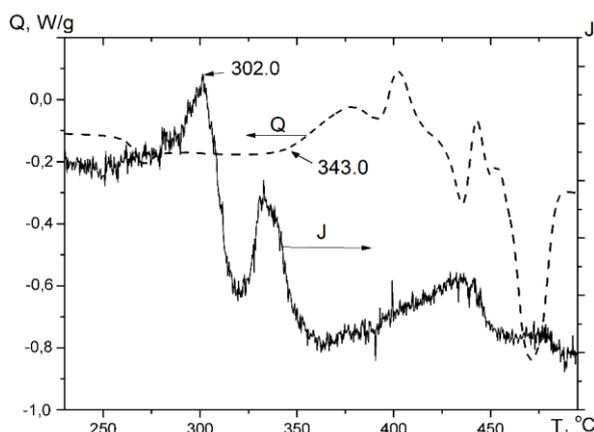


Рис. 2. Кривые ДСК (пунктир) и интенсивности рассеянного излучения лампы накаливания (длина волны 400-600 нм) от кюветы с образцом стекла ZBLAN

Для изучения влияния лазерного облучения на критические температуры стекла в нашей комбинированной методике вместо света лампы вводили излучение лазеров: газового He-Ne, полупроводниковых Nd:YAG и Nd:YVO₄, волоконного с Yb, с длинами волн 450, 532, 632,8 и 1070 нм. Интенсивность лазерного излучения вводимого в ячейку ДСК для всех длин волн составляла $I=0,4$ мВт/см². Экспериментальные зависимости для разных длин волн показаны на рисунках 3-6, а совокупные результаты измерений критических температур представлены в табл. 1.

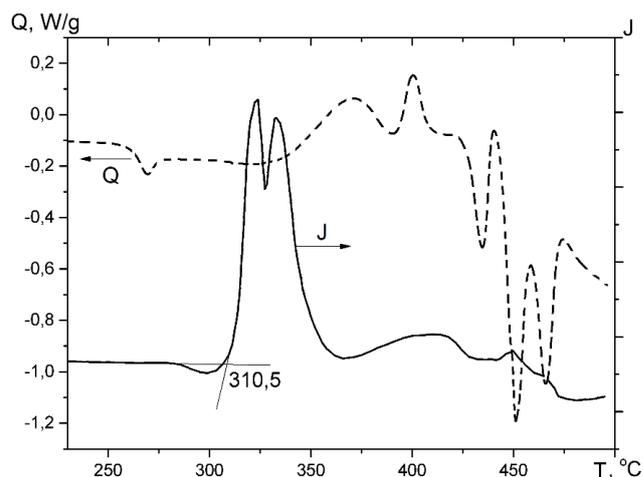


Рис. 3. Кривые ДСК и интенсивности рассеянного лазерного излучения (длина волны 450 нм) от кюветы с образцом стекла ZBLAN

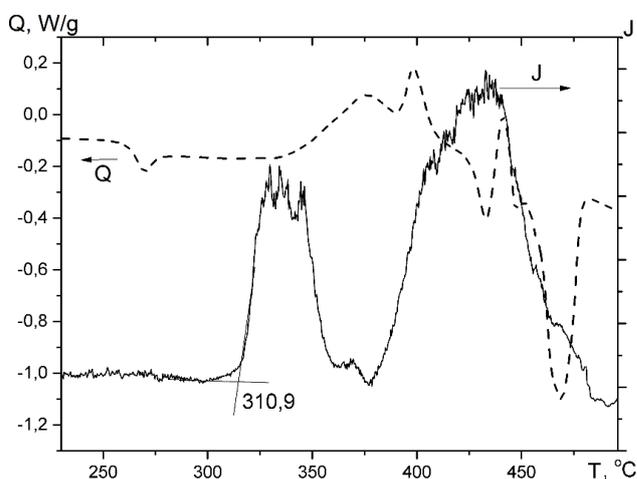


Рис. 4. Кривые ДСК и интенсивности рассеянного лазерного излучения (длина волны 532 нм) от кюветы с образцом стекла ZBLAN

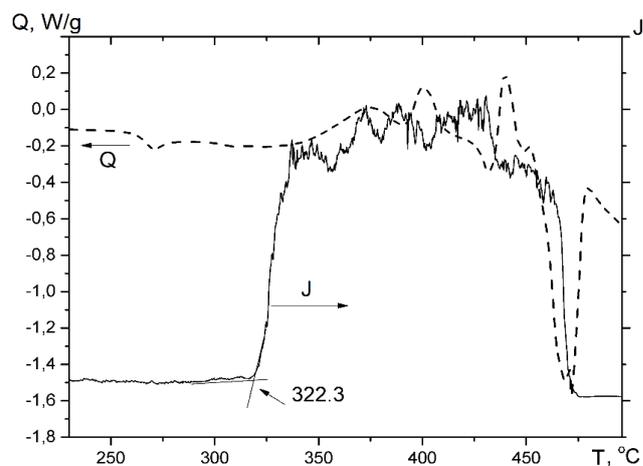


Рис. 5. Кривые ДСК и интенсивности рассеянного лазерного излучения (длина волны 632,8 нм) от кюветы с образцом стекла ZBLAN

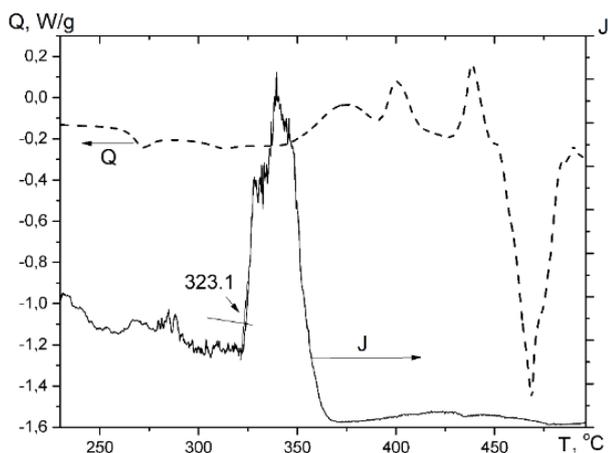


Рис. 6. Кривые ДСК и интенсивности рассеянного лазерного излучения (длина волны 1070 нм) от кюветы с образцом стекла ZBLAN

Лазерное излучение не оказывает влияния на температуры стеклования и плавления стекла ZBLAN. Но облучение на длинах волн 450 и 532 нм увеличивает температуру кристаллизации T_0 на 8-9°, а на длинах волн 632,8 и 1070 нм увеличение происходит на 16-19°. Температура возникновения теплового эффекта кристаллизации T_s уменьшается на 4-6° при облучении лазерным светом с длинами волн 450, 532 и 1070 нм. Облучение на длине волны 632,8 нм никак не влияет на T_s .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно теории гомогенного зародышеобразования, зародыши начинают появляться при T_0 , температуре равенства свободных энергий стекла и кристалла. Но только, когда полная свободная энергия с учетом энергии поверхностей раздела становится меньше нуля $\Delta G < 0$, при T_s , начинается рост кристаллитов с размером выше критического. Если ΔS – изменение энтропии при кристаллизации, то при перегреве $\Delta T = T_s - T_0$, энтальпия (тепловой эффект кристаллизации) составляет $\Delta H = T_s \Delta S$. При радиусе зародыша r и его удельной поверхностной энергии σ

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta S + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

Влияние длины волны лазерного облучения на температуры стеклования, фазового перехода и начала кристаллизации стекла ZBLAN

λ , нм	T_g , °C	T_0 , °C	T_s , °C	$T_s - T_0$, °C
-	270,5±1,7	302,4±0,1	342,7±0,7	42,4±0,7
450	269,3±0,1	310,3±0,2	336,3±2,9	27,3±2,4
532	270,1±1,1	311,5±0,5	337,4±0,5	25,7±0,3
632,8	270,3±1,2	321,9±1,0	341,7±1,8	19,8±0,5
1070	271,1±1,5	318,8±0,7	338,5±0,5	20,1±1,2

Размер критического зародыша при T_s из условия $\Delta G = 0$:

$$r_k = \frac{3\sigma}{\Delta T \Delta S} \quad (2)$$

На ДСК кривой начало пика кристаллизации мы определяем с началом выделения энергии при T_s . При температуре фазового перехода T_0 образуются зародыши, которые меняют оптические свойства образца (рассеяние, поглощение) и делают его оптически неоднородным. Эти температуры мы видим в первой строке табл. 1.

Предположим, что при лазерном облучении плотность энергии электромагнитного поля W в кристаллическом зародыше за счет какого-либо дипольного процесса значительно увеличивается. Тогда сдвиг температуры фазового перехода из-за увеличения удельной энергии кристаллита:

$$T'_0 = T_0 + \frac{W}{\Delta S} \quad (3)$$

Это видно в таблице 1 в столбце температур фазовых переходов. Выражение (1) при лазерном воздействии преобразуется:

$$\Delta G = -4/3\pi r^3 \Delta S (T_s - T'_0) + 4\pi r^2 \sigma \quad (4)$$

из которого следует другой размер критического зародыша:

$$r'_k = \frac{3\sigma}{\Delta S (T_s - T'_0)} \quad (5)$$

Размеры растущих кристаллитов увеличиваются обратно пропорционально разности $T_s - T'_0$ и, судя по данным в последнем столбце табл. 1, например, более чем в два раза при облучении красным лазером. Температура T_s связана с кинетикой роста кристаллитов, и, по-видимому, имеется некоторая ее зависимость от величины равновесной поверхности раздела фаз, то есть от размеров критических зародышей. Это может объяснять небольшое снижение температуры возникновения теплового эффекта кристаллизации T_s при облучении лазерным светом с длинами волн 450, 532 и 1070 нм, при котором, согласно (5), размеры r'_k меньше, чем для облучения с длиной волны 632,8 нм.

Таблица 1

Приведенное объяснение влияния лазерного облучения на кристаллизацию, однако, не может быть удовлетворительным. Стекло прозрачно в исследуемом спектральном диапазоне, а плотность энергии электромагнитного поля лазерного излучения на много порядков меньше удельного теплового эффекта, $\frac{I}{c} \ll \Delta H$. Возможность сохранить предлагаемый подход заключается в предположении, что при лазерном воздействии происходит резонансное локальное усиление электромагнитного поля в зародыше-кристаллите:

$$W(\lambda) = f(\lambda) \cdot \frac{I}{c} \quad (6)$$

где $f(\lambda)$ – некая функция такого усиления. Механизмы резонансного усиления электромагнитного поля в нано-дисперсных средах рассмотрены в обзоре [8] и в его ссылках. При резонансе поле внутри частицы возрастает. Если рассматривать возбуждение резонансных мод внешним полем как вынужденные колебания осциллятора, которым является зародыш кристаллита, то в стационарном состоянии поле внутри частицы по порядку величины оценивается выражением E_0/ε'' , где E_0 — амплитуда поля падающей волны. В результате плотность энерговыделения оказывается пропорциональной $|E_0^2/\varepsilon''|$, и для субволновой частицы максимум поглощения связан с резонансным возбуждением электрических мод и достигается при малом значении мнимой части диэлектрической проницаемости. При этом само рассеяние света оказывается близко к аномальному.

ВЫВОДЫ

С помощью комбинированной калориметрической (ДСК) и спектроскопической методики экспериментально показано, что температура изменения рассеяния света, соответствующая температуре фазового перехода кристаллизации стекла ZBLAN, ниже на 40° температуры опреде-

ляемого ДСК по появлению теплового эффекта кристаллизации.

Лазерное излучение интенсивностью 0,4 мВт/см² с длинами волн 450 и 532 нм увеличивает температуру кристаллизации стекла ZBLAN на 8-9°, а с длинами волн 632,8 и 1070 нм на 16-19°. Температура начала возникновения теплового эффекта кристаллизации уменьшается на 4-6° при облучении лазерным светом с длинами волн 450, 532 и 1070 нм и не меняется при облучении с длиной волны 632,8 нм. Действие лазерного облучения можно объяснить с помощью теории гомогенного резонансного усиления электромагнитного поля в нано-дисперсных зародышах кристаллитах.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1983. 432 с. *Pavlushkin N.M. Himicheskaya tehnologiya stekla i sitallov. M.: Struiizdat, 1983. 432 p.*
2. France, P. W., ed. Fluoride glass optical fibres / France, P. W. – Springer Science & Business Media, 2012. 276 p.
3. Doualan, J. L., et al. Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at 1.8 μm. *Optical Materials*. 2003. 24.3. V. 563–574.
4. Arun K. *Varshneya. Fundamentals of Inorganic Glasses*. 1994. С. 570.
5. Adam J. L. Non-oxide glasses and their applications in optics. *Journal of non-crystalline solids*. 2001. V. 287. N 1–3. P. 401–404.
6. Ong T.-C., Steinberg T., Jaatinen E., & Bell J. Suppression effects of cooling rate on crystallization in ZBLAN glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. V. 481. P. 306–313.
7. Battezzati, L., & Baricco, M. An experimental study of thermodynamic properties in a ZBLAN glass-forming system. *Materials Science and Engineering: A*. 1991. V. 133. P. 584–587.
8. Трибельский М.И. и Мирошниченко А.Е. Резонансное рассеяние электромагнитных волн малыми металлическими частицами arXiv:2009.08538v1 [physics.optics] 17 Sep 2020. Tribelsky M.I., Miroshnichenko A.E. Resonant scattering of electromagnetic waves by small metal particles. arXiv:2009.08538v1 [physics.optics] 17 Sep 2020.

Поступила в редакцию (Received) 01.08.2021

Принята к опубликованию (Accepted) 03.09.2021