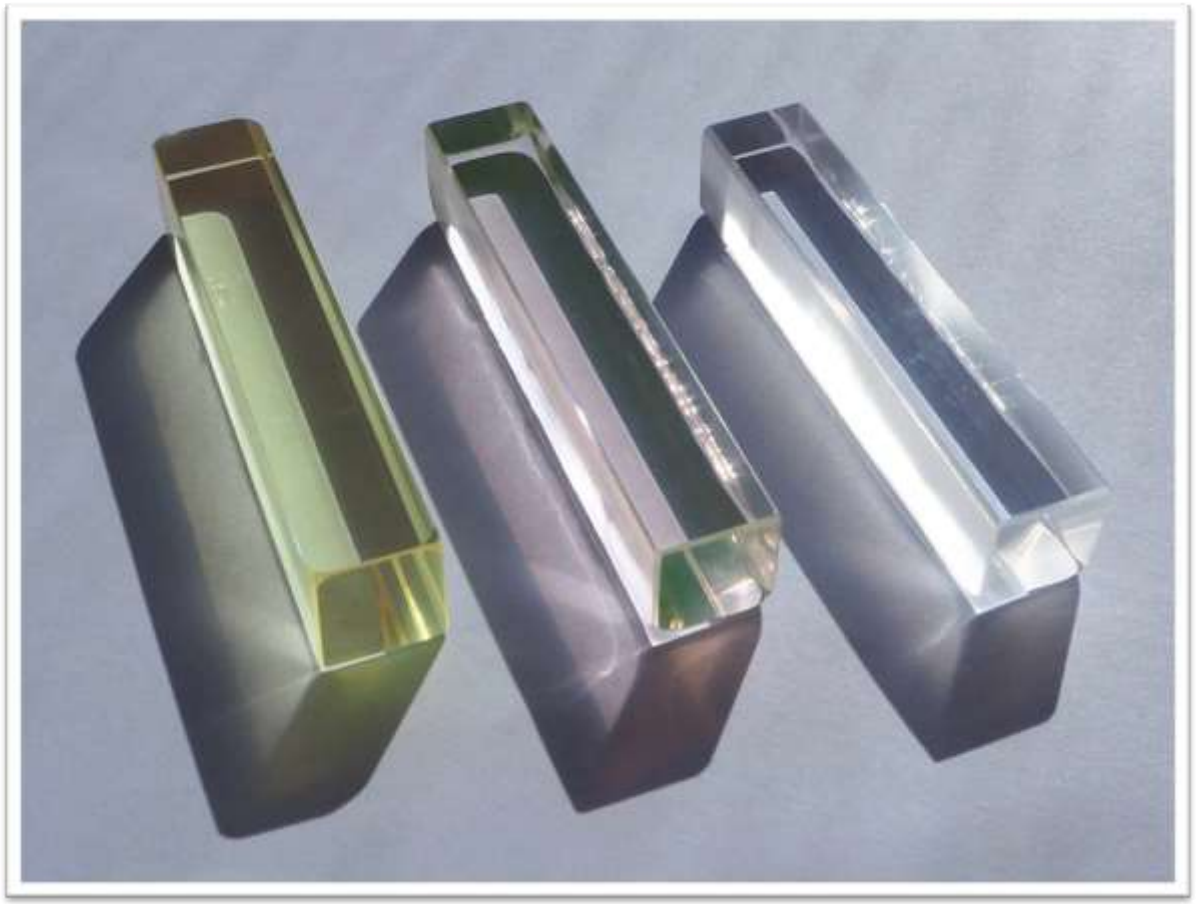
Обнинский институт атомной энергетики
филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(ИАТЭ НИЯУ МИФИ)

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЁКОЛ *ZBLAN*

Выполнили: Лыкова К.Е.
Исаев Е.И.
Степанов В.А

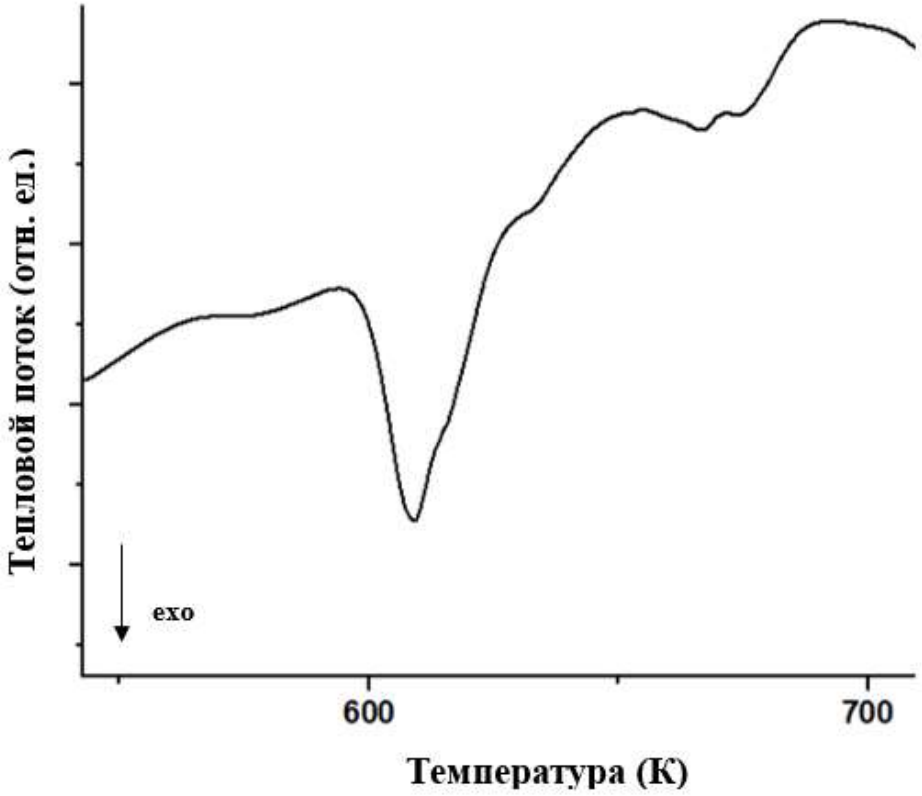
Обнинск 2026

Актуальность работы:

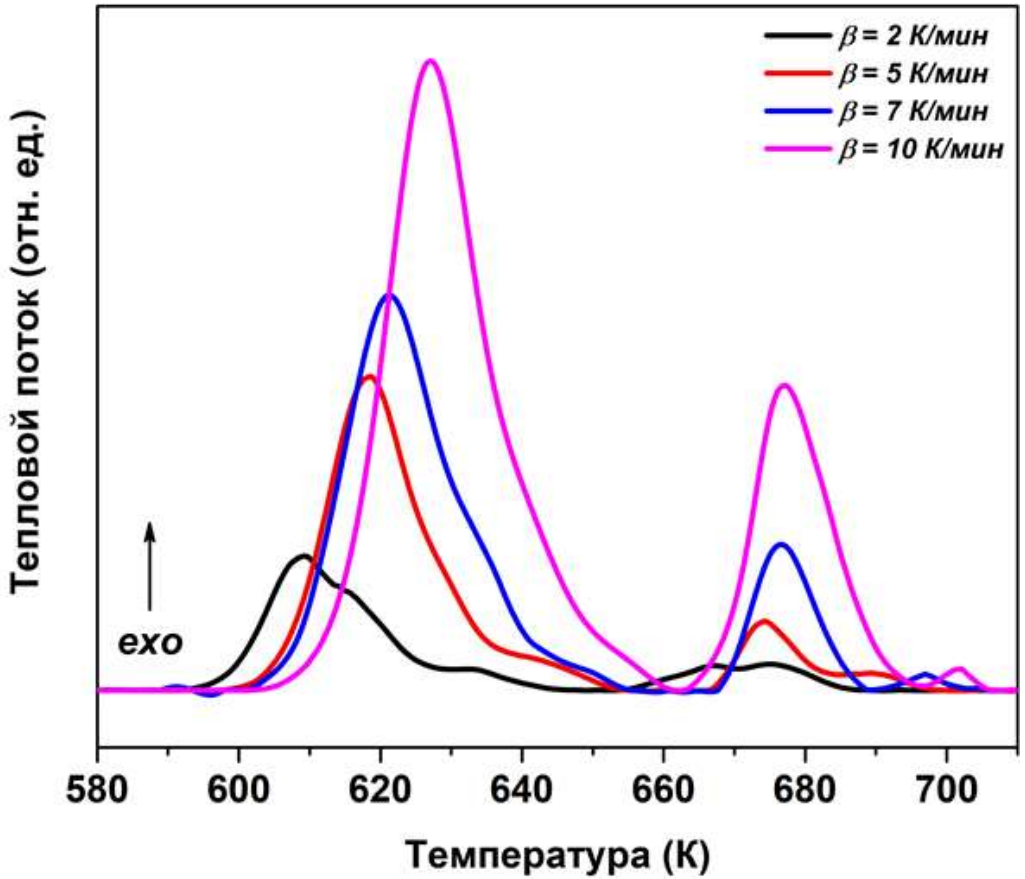


Актуальность использования фторцирконатных стекол *ZBLAN (ZrF_4–BaF_2–LaF3–AlF3–NaF)* обусловлена их комбинацией уникальных физических и химических свойств, делающих их перспективными для различных применений в науке и технике. Стекла *ZBLAN* применяются в оптических волокнах и других компонентах, где требуется высокая устойчивость к окружающей среде и работа в широком диапазоне температур.

Экспериментальная часть



Исходная термограмма фторцирконатного стекла *ZBLAN*, полученная при скорости нагрева β = 2 К/мин



Термограммы фторцирконатного стекла *ZBLAN*, полученные при скоростях нагрева β = 2-10 К/мин

Расчет кинетических параметров

Метод Киссинджера

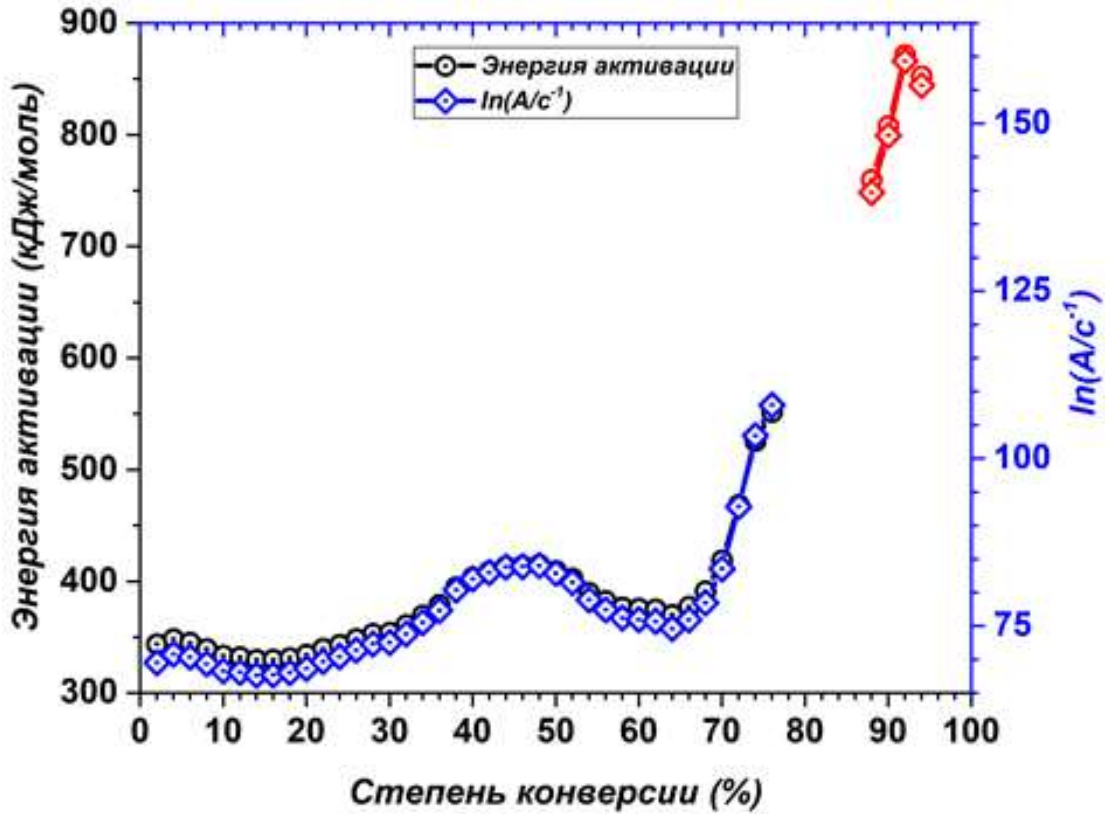
$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{max}} + \ln\left[-f'(\alpha)\right] + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)$$

Метода Фридмана

$$\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(A\cdot f(\alpha)\right) - \frac{E_a}{RT}$$

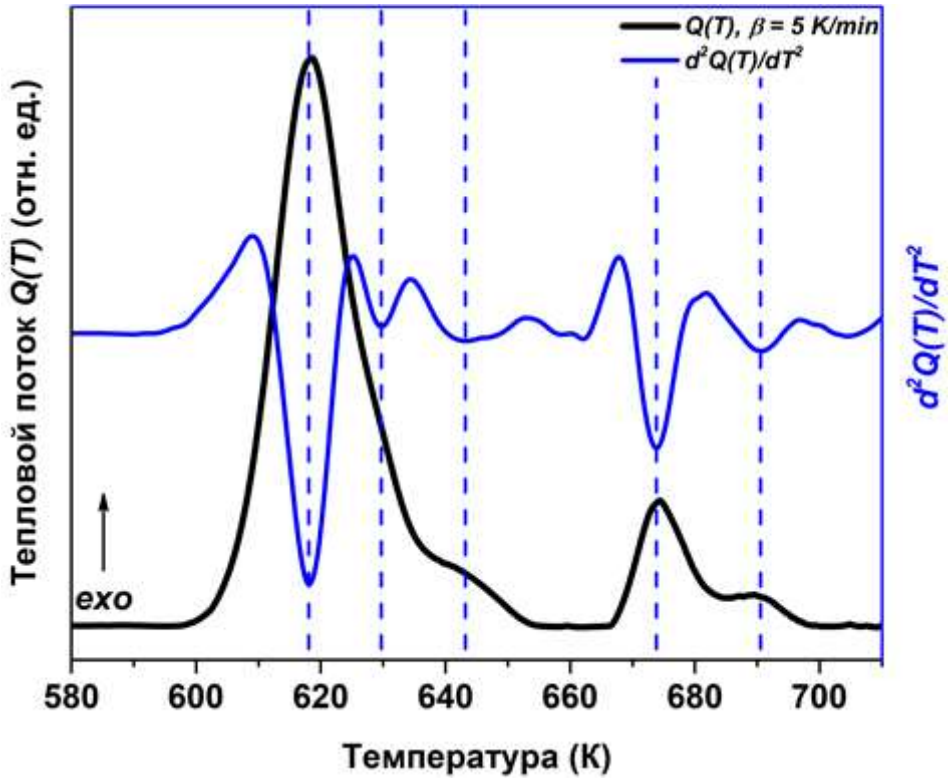
Метод Озавы-Флинна-Уолла

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln G(\alpha) - 5{,}3305 + 1{,}052\left(\frac{E}{RT}\right)$$



Зависимости кинетических параметров от степени конверсии, рассчитанные по методу Фридмана

Разложение функций сложной формы

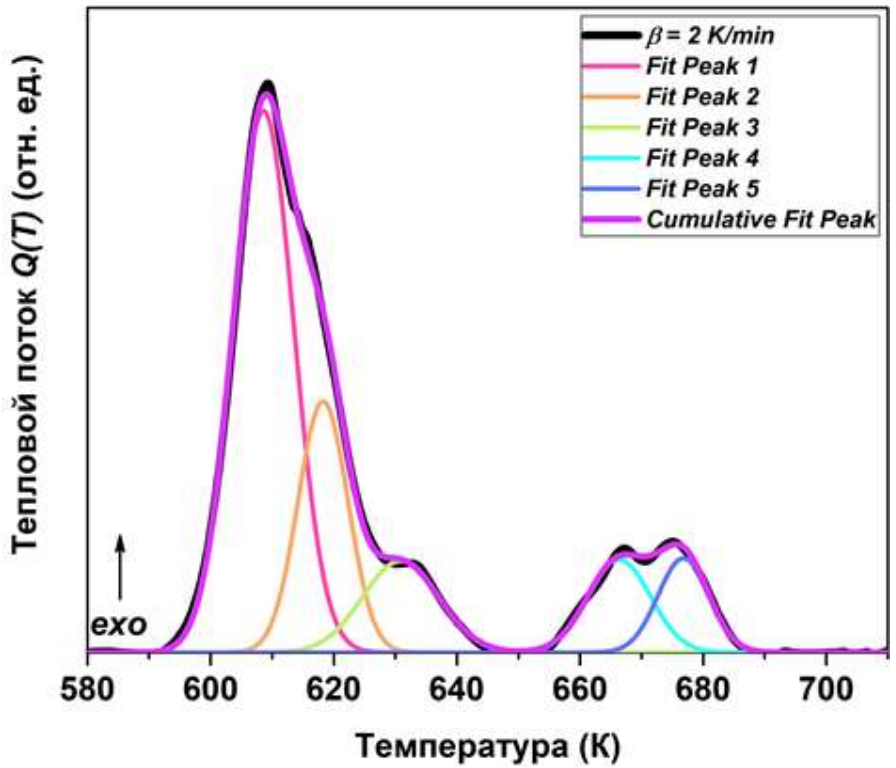


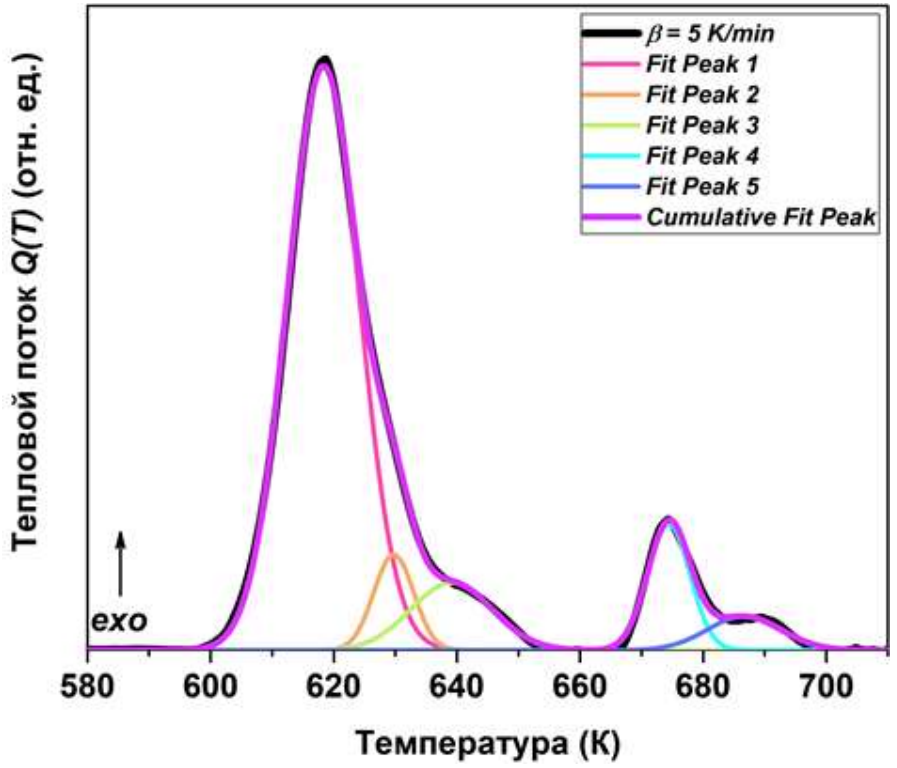
Термограммы стекла *ZBLAN*, полученные для скоростей нагрева 5 К/мин. Вторые производные теплового потока на рисунках показаны синим цветом

Разделение термограмм на индивидуальные компоненты

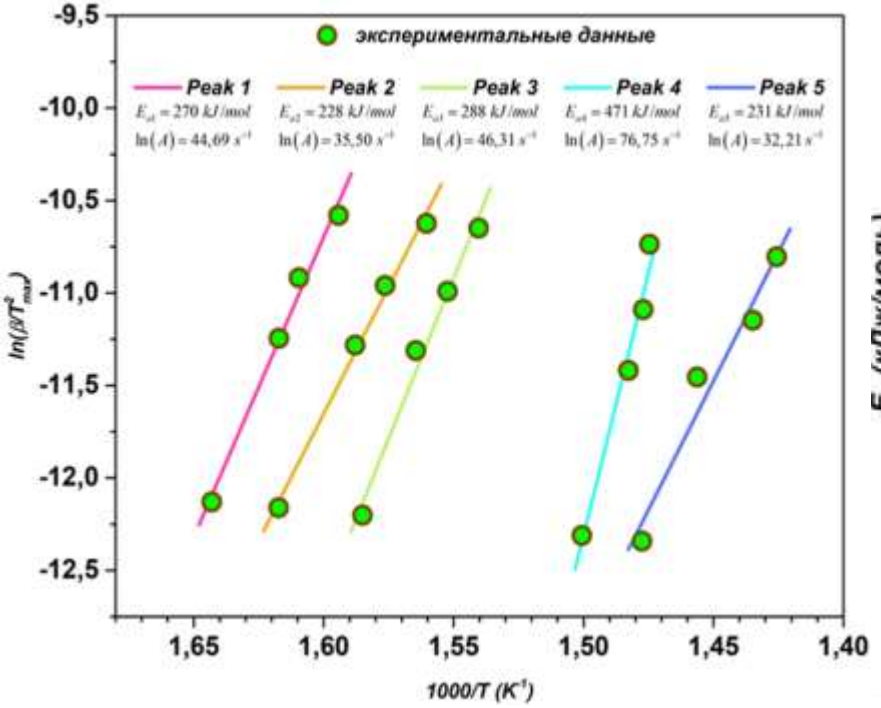
Функция нормального распределения: $$y(x) = y_0(x) + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2\frac{(x - x_c)^2}{w^2}\right]$$

где $y(x)$ – искомая функция, A – интегральная интенсивность, w – ширина пика на половине высоты, x_c – среднее значение или координата центра тяжести пика.

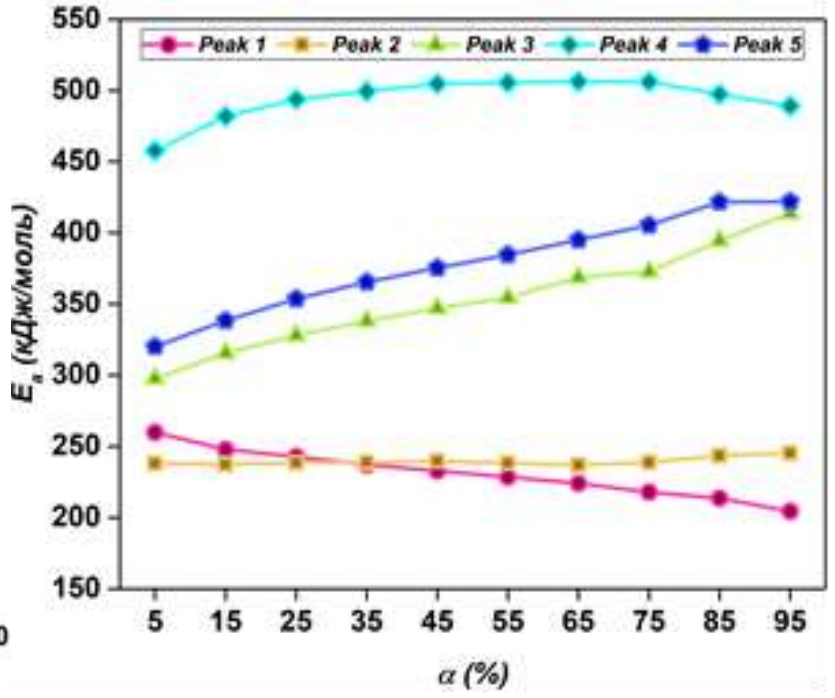




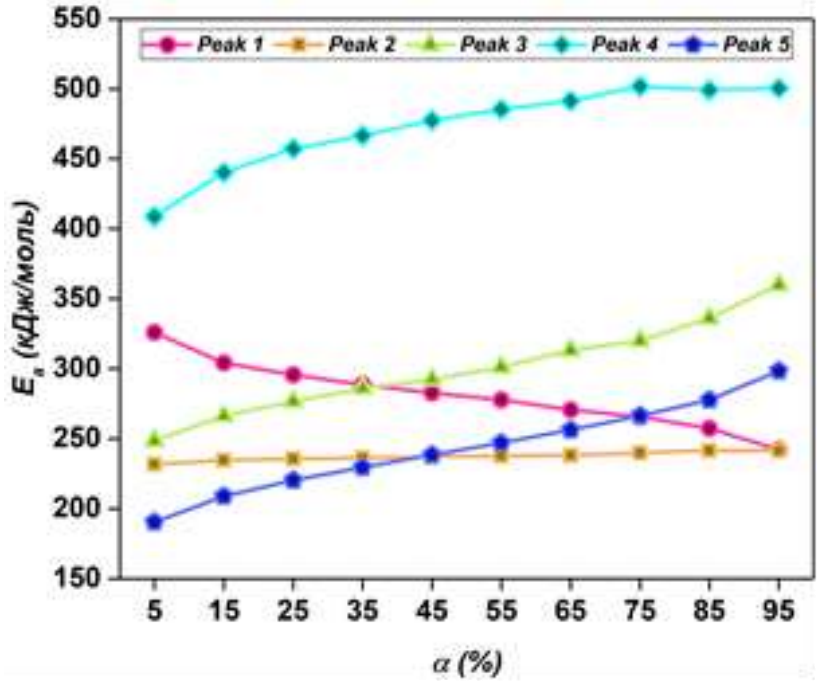
Расчет кинетических параметров кристаллизации каждой из образующихся фаз



Расчёт кинетических параметров кристаллизации *i*-ой фазы фторцирконатного стекла *ZBLAN* по методу Киссинджера

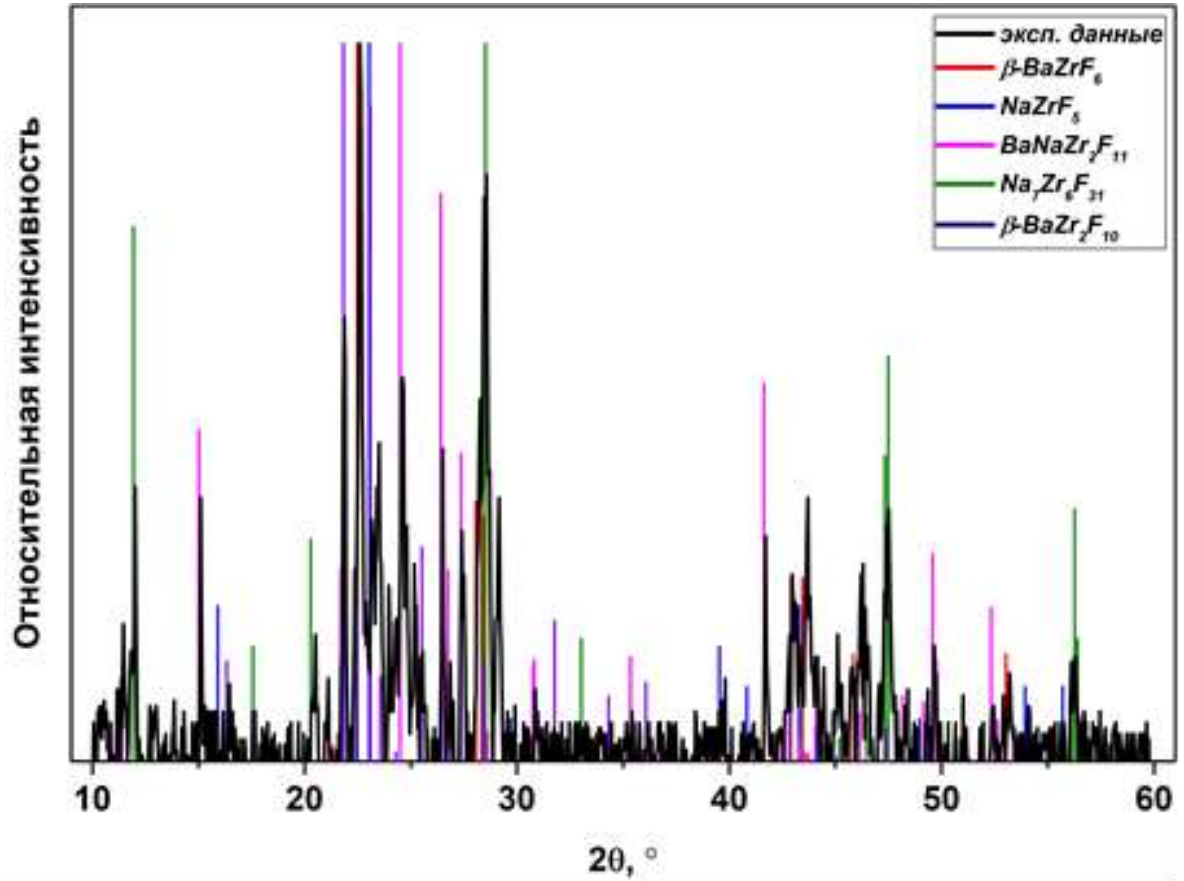


Зависимости энергии активации кристаллизации *i*-ой фазы фторцирконатного стекла *ZBLAN* от степени конверсии фазы, рассчитанные по методу Фридмана



Зависимости энергии активации кристаллизации *i*-ой фазы фторцирконатного стекла *ZBLAN* от степени конверсии фазы, рассчитанные по методу Озавы-Флинна-Уолла

РФА образцов при достижении полной кристаллизации стекла:



Рентгенограмма образца после изохронного отжига при температуре 720 К и выдержкой 20 минут

Выводы:

1. В соответствии с моделями Киссинджера, Фридмана и Озавы-Флинна-Уолла были рассчитаны кинетические параметры кристаллизации фаз, образующихся в многокомпонентной системе *ZBLAN*. Полученные значения:

- Метод Киссинджера*:* E_{a1}= 270 кДж/моль, $ln(A_1)$= 44,69 $с^{-1}$; E_{a2}= 228 кДж/моль, $ln(A_2)$= 35,50 $с^{-1}$; E_{a3}= 288 кДж/моль, $ln(A_3)$= 46,31 $с^{-1}$; E_{a4}= 471 кДж/моль, $ln(A_4)$= 76,75 $с^{-1}$; E_{a5}= 231 кДж/моль, $ln(A_5)$= 32,21 $с^{-1}$;
- Метод Фридмана: E_{a1}= 200-260 кДж/моль, E_{a2}= 235-245 кДж/моль, E_{a3}= 300-400 кДж/моль, E_{a4}= 450-500 кДж/моль, E_{a5}= 320-400 кДж/моль;
- Метод Озавы-Флинна-Уолла: E_{a1}= 230-340 кДж/моль, E_{a2}= 230-240 кДж/моль, E_{a3}= 250-350 кДж/моль, E_{a4}= 410-510 кДж/моль, E_{a5}= 190-290 кДж/моль.

2. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в процессе кристаллизации после отжига при температуре 720 К в стекле *ZBLAN* присутствуют фазы β-$BaZrF_6$/α-$BaZrF_6$, $Na_7Zr_6F_{31}$, β-$BaZr_2F_{10}$ и $BaNaZr_2F_{11}$.
3. Методом ДСК показано, что кристаллизация стекла проходит в 4 этапа: на начальном этапе кристаллизации образуется фаза β-$BaZrF_6$ (0-15% конверсии), затем фазы $Na_7Zr_6F_{31}$ (15-35% конверсии), β-$BaZr_2F_{10}$ (35-60% конверсии), $BaNaZr_2F_{11}$ и α-$BaZrF_6$ (60-100% конверсии), соответственно.

Спасибо за внимание!