

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

О.В. Казьмина, Э.Н. Беломестнова, А.А. Дитц

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА И СИТАЛЛОВ

*Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим центром
высшего профессионального образования для межвузовского использования
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению
подготовки 240100 «Химическая технология»*

Издательство
Томского политехнического университета
2012

УДК 666.11+666.26(075.8)

ББК 35.41я73

К14

Казьмина О.В.

К14

Химическая технология стекла и ситаллов: учебное пособие / О.В. Казьмина, Э.Н. Беломестнова, А.А. Дитц; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 184 с.

ISBN 978-5-98298-989-5

В пособии изложены современные научные представления о стеклообразном состоянии и структуре стекла; по основополагающим темам приведены контрольные вопросы, которые помогут в самопроверке качества усвоения материала.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 550800 «Химическая технология и биотехнология», при освоении курса «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», а также будет полезно при выполнении выпускных квалификационных и дипломных работ.

УДК 666.11+666.26(075.8)

ББК 35.41я73

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор
заведующий кафедрой химии ТГАСУ

Ю.С. Саркисов

Доктор технических наук, профессор
заведующий кафедрой общей химии ТГУ

В.В. Козик

ISBN 978-5-98298-989-5

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012

© Казьмина О.В., Беломестнова Э.Н.,
Дитц А.А., 2012

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2012

ВВЕДЕНИЕ

В учебном пособии представлено два раздела дисциплины «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», рассматривающих особенности стеклообразного состояния и структуры стекла, а также его физико-химические, механические, оптические свойства и реологические свойства стекломассы.

Наиболее сложным разделом пособия является первый раздел, посвященный строению стекла. В конце каждого раздела предлагаются вопросы для самоконтроля в виде тестов. Особо следует отметить важность и полезность разделов, в которых приводятся формулы и примеры расчетов основных физико-химических и технологических свойств стекла.

Прочитав данное учебное пособие, Вы сможете научиться:

- формулировать особенности стеклообразного состояния;
- классифицировать стекла по их составу;
- составлять полное название стекол и записывать их молекулярную формулу;
- записывать структурные формулы стекол различного состава;
- рассчитывать по методу А.А. Аппена основные физико-химические свойства стекла;
- рассчитывать реологические свойства стекломассы;
- устанавливать влияние состава стекла на его свойства;
- классифицировать виды ситаллов.

Дополнительную информацию Вы можете получить на сайтах Интернета:

1. <http://www.pereplet.ru>
2. <http://www.glassfiles.ru>
3. <http://www.fips.ru>
4. <http://www.rusglass.ru>
5. <http://www.glassbranch.com>
6. <http://www.sciteclibrary.ru>

Если в процессе чтения у Вас появятся вопросы, Вы можете обратиться к Ольге Викторовне Казьминой по электронной почте (e-mail: kazmina@tpu.ru).

І. ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ И СТРОЕНИЯ СТЕКЛА

Первый раздел включает следующие темы:

- классификация стекол по составу;
- особенности стеклообразного состояния;
- кристаллохимическое описание строения стекол;
- валентно-химическое описание строения стекол;
- микронеоднородное строение стекол;
- некоторые гипотезы строения стекол;
- характеристика современных способов выражения состава стекла;
- степень связности кремнекислородного каркаса, активность кислорода.

Вещества в твердом состоянии при обычной температуре и давлении могут иметь кристаллическое или аморфное строение. В природе наиболее распространены кристаллические твердые вещества, для структуры которых характерен геометрически строгий порядок расположения частиц (атомов, ионов) в трехмерном пространстве. Кристаллическое состояние является стабильным при обычных условиях и характеризуется наиболее низкой внутренней энергией. Твердые кристаллические вещества имеют четкие геометрические формы, определенные температуры плавления, в большинстве случаев проявляют *анизотропию*, т. е. их физические свойства (показатель преломления, теплопроводность, скорости растворения и роста кристаллов и др.) неодинаковы при измерении в различных направлениях.

Стеклообразное состояние вещества представляет собой аморфную разновидность твердого состояния. Стеклообразное состояние является метастабильным, т. е. характеризуется избытком внутренней энергии. Пространственное расположение частиц вещества, находящегося в стеклообразном состоянии, является неупорядоченным, что подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований.

Согласно законам химической термодинамики переход веществ из стеклообразного состояния в кристаллическое должен осуществляться самопроизвольно, однако высокая вязкость твердых веществ делает невозможным поступательное движение частиц, направленное на перестройку структуры. В твердых телах частицы совершают только колебательные движения относительно положения равновесия.

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ СТЕКОЛ ПО СОСТАВУ

Согласно определению Комиссии по терминологии АН СССР (1932 г.) «стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава, независимо от их состава и температурной области затвердевания, и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым».

Из определения следует, что в стеклообразном состоянии могут находиться вещества, принадлежащие к разным классам химических соединений.

Органические стекла представляют собой органические полимеры – полиакрилаты, поликарбонаты, полистирол, сополимеры винилхлорида с метилметакрилатом, находящиеся в стеклообразном состоянии. Наибольшее практическое применение нашли стекла на основе полиметилметакрилата. По своей технологии, механизму твердения и строению органические стекла существенно отличаются от неорганических и составляют особый объект изучения.

Многовековая история стеклоделия связана с изготовлением силикатных стекол, основывающихся на системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. Только во второй половине XX в. было показано, что натрий-кальций-силикатные стекла составляют небольшую часть безграничного мира неорганических стекол.

По типу неорганических соединений различают следующие классы стекол: элементарные, галогенидные, халькогенидные, оксидные, металлические, сульфатные, нитратные, карбонатные и др.

Самый обширный класс стекол – это оксидные стекла. Условно составы стекол выражают в виде суммы оксидов входящих в них элементов. Те оксиды, которые, охлаждаясь из расплава, способны сами по себе, без примеси других элементов, образовывать стекла, называют *стеклообразователями*. Наиболее легко образуют стекла оксиды SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 .

Каждый из стеклообразующих оксидов может образовать стекла в комбинации с промежуточными или модифицирующими оксидами. Стекла получают названия по виду стеклообразующего оксида: силикатные, боратные, фосфатные, германатные и т. д. Если в составе стекла содержится два и более стеклообразователя, то они перечисляются в названии стекла по мере увеличения их содержания. Например, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{P}_2\text{O}_5$ – алюмофосфатное стекло; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ – силикатное стекло; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ – боросиликатное стекло.

В полном наименовании стекла сначала перечисляют оксиды одновалентных элементов, затем двухвалентных и т. д. в порядке возрастания их молярной концентрации. Название главного элемента, образующего стекло, всегда ставится в конце.

Практическое значение имеют стекла простых и сложных составов, принадлежащие к силикатным, боратным, боросиликатным, фосфатным, германатным, алюминатным, молибдатным, вольфраматным и другим системам.

К силикатным принадлежит подавляющее большинство промышленных стекол: листовое, архитектурное, тарное, сортовое и другие. Фосфатные стекла используют в производстве технических и оптических стекол, эмалей, а также в электровакуумной промышленности. Смешанные боросиликатные стекла широко применяют для производства оптических, термически устойчивых и электровакуумных.

Элементарные стекла способны образовывать лишь небольшое число элементов – сера, селен, мышьяк, фосфор, углерод. Расположение стеклообразующих элементов в периодической системе показано на рис. 1.1.

Обозначения:

▣ – 1

● – 2

○ – 3

△ – 4

◇ – 5

□ – 6

3 <i>Li</i> □	4 <i>Be</i> ○																	5 <i>B</i> ●	6 <i>C</i> ▨	7 <i>N</i> ○	8 <i>O</i> ○	9 <i>F</i> ○
11 <i>Na</i> □	12 <i>Mg</i> □																	13 <i>Al</i> ◇	14 <i>Si</i> ●	15 <i>P</i> ▨	16 <i>S</i> ▨	17 <i>Cl</i> ○
19 <i>K</i> □	20 <i>Ca</i> □	21 <i>Sc</i> □	22 <i>Ti</i> ◇	23 <i>V</i> ◇	24 <i>Cr</i> □	25 <i>Mn</i> □	26 <i>Fe</i> □	27 <i>Co</i> □	28 <i>Ni</i> □	29 <i>Cu</i> □	30 <i>Zn</i> ○	31 <i>Ga</i> ◇	32 <i>Ge</i> ●	33 <i>As</i> ▨	34 <i>Se</i> ▨	35 <i>Br</i> ○						
37 <i>Rb</i> □	38 <i>Sr</i> □	39 <i>Y</i> □	40 <i>Zr</i> ◇	41 <i>Nb</i> ◇	42 <i>Mo</i> ◇	43 <i>Tc</i> □	44 <i>Ru</i> □	45 <i>Rh</i> □	46 <i>Pd</i> □	47 <i>Ag</i> □	48 <i>Cd</i> □	49 <i>In</i> ◇	50 <i>Sn</i> ◇	51 <i>Sb</i> △	52 <i>Te</i> △	53 <i>I</i> ○						
55 <i>Cs</i> □	56 <i>Ba</i> □	57 <i>La</i> □	72 <i>Hf</i> □	73 <i>Ta</i> ◇	74 <i>W</i> ◇	75 <i>Re</i> □	76 <i>Os</i> □	77 <i>Ir</i> □	78 <i>Pt</i> □	79 <i>Au</i> □	80 <i>Hg</i> □	81 <i>Tl</i> △	82 <i>Pb</i> △	83 <i>Bi</i> △								
<div style="border: 1px dashed black; width: 100px; height: 100px; position: relative;"> <div style="position: absolute; top: 0; left: 0; width: 100%; height: 100%; border: 1px solid black; border-style: dashed;"></div> </div>			<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>58 <i>Ce</i> ◇</div> <div>59 <i>Pr</i> ◇</div> <div>60 <i>Nd</i> ◇</div> <div>62 <i>Sm</i> ◇</div> <div>63 <i>Eu</i> ◇</div> </div>					<p><i>Лантаноиды</i></p>														
			<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>90 <i>Th</i> ◇</div> <div>92 <i>U</i> ◇</div> </div>							<p><i>Актиноиды</i></p>												

Рис. 1.1. Расположение стеклообразующих оксидов в периодической системе: 1 – элементарные стекла; 2 – стеклообразующие оксиды; 3 – стеклообразующие галогениды; 4 – стеклообразующие халькогениды; 5 – промежуточные оксиды; 6 – модифицирующие оксиды или фториды

Стеклообразные серу и селен удается получить при быстром переохладении расплава; мышьяк – методом сублимации в вакууме; фосфор – при нагревании до 250 °С под давлением более 100 МПа; углерод – в результате длительного пиролиза органических смол. Промышленное значение находит стеклоуглерод, обладающий уникальными свойствами, превосходящими свойства кристаллических модификаций углерода: он способен оставаться в твердом состоянии вплоть до 3700 °С, имеет низкую плотность, порядка 1500 кг/м³, обладает высокой механической прочностью, электропроводностью, химически устойчив.

Галогенидные стекла получают на основе стеклообразующего компонента BeF₂. Чистый фтористый бериллий наименее склонен к кристаллизации; добавление к нему других фторидов ослабляет устойчивость стеклообразного состояния. Однако фтористый бериллий весьма гигроскопичен. Чтобы повысить химическую устойчивость, содержание BeF₂ в стекле ограничивают до 30–40 мол. %. Из других фторидов в состав стекла обычно вводят фториды алюминия, магния, кальция, стронция и бария. Фториды щелочных металлов непрактичны из-за малой химической стойкости.

К наиболее ценным качествам фторобериллатных стекол относится их высокая устойчивость к действию жестких излучений (ультрафиолетовых, рентгеновских, γ -лучей) и таких агрессивных сред, как фтор и фтористый водород. Они обладают также повышенным пропусканием в крайних ближних областях спектра. Показатель преломления их ниже, чем любых других типов стекол, и при высоком содержании BeF₂ может быть даже более низким, чем у воды. Показатели преломления чистого BeF₂ и воды соответственно равны 1,275 и 1,33.

Фторобериллатные стекла являются уникальным классом стекол с анионной проводимостью.

Халькогенидными стеклами называют стекла, образованные из сульфидов, селенидов и теллуридов. Стеклообразователями в таких системах следует считать серу, селен и теллур. В сочетании с ними в состав стекол могут входить фосфор, кремний, германий, сурьма, висмут, олово, серебро, свинец, галлий, индий, таллий, цинк, кадмий, ртуть, медь, золото. Такие элементы, как бор и алюминий, в халькогенидных системах дают стекла, легко разлагающиеся в воздухе, и поэтому для синтеза устойчивых систем не применяются.

Главными стеклообразователями среди двойных соединений являются селениды мышьяка, германия, фосфора и сульфиды мышьяка, германия.

В общем халькогенидные стекла весьма разнообразны по составу. Все они непрозрачны для видимого света, но отличаются прозрачностью в широкой инфракрасной области спектра. При переходе от суль-

фидов к селенидам и теллуридам граница пропускания сдвигается в сторону более длинных волн.

Халькогенидные стекла быстро и легко кристаллизуются, поэтому для перевода расплавов в стеклообразное состояние приходится прибегать к быстрому охлаждению (от 1 до 200 град./с). Способность к стеклообразованию ослабляется по мере металлизации химических ковалентных связей в системах.

Все халькогенидные стекла легкоплавки. Стеклообразный сульфат мышьяка размягчается при 212 °С, а селенид – при 187 °С. Чтобы избежать окисления, плавка стекол осуществляется в вакууме в запаянных кварцевых ампулах. Сведения об основных свойствах типичных халькогенидных стекол даны в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Свойства некоторых халькогенидных стекол

№ п/п	Состав стекла	Область пропускания, мк	Показатель преломления (при $\lambda = 5$ мк)	Темпе- ратура размяг- чения, °С	Термический коэффициент расширения, 10^{-7}
1	As ₄₀ S ₆₀	1...11	2,41	210	250
2	Ge ₄₀ S ₆₀	0,9...12	2,30	420	140
3	Ge ₃₀ P ₁₀ S ₆₀	2...8	2,15	520	150
4	As ₈ Se ₉₂	1...19	2,48	70	340
5	As ₅₀ S ₂₀ Se ₃₀	1...13	2,53	218	200
6	Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀	1...15	2,62	326	150
7	Ge ₁₀ As ₂₀ Te ₇₀	2...20	3,55	178	180
8	Si ₁₅ Ge ₁₀ As ₂₅ Te ₅₀	2...12,5	3,06	320	100
9	As ₃₅ S ₁₀ Se ₃₅ Te ₂₀	1...12	2,70	176	250

Как видно, все стекла имеют высокий коэффициент расширения, высокий показатель преломления и низкую температуру размягчения (исключая стекло № 3). Известно также, что их твердость и модуль упругости в несколько раз меньше твердости и модуля упругости силикатных стекол.

Халькогенидные стекла обладают электронной проводимостью, свойственной полупроводникам, и обнаруживают внутренний фотоэффект. Электронная проводимость сохраняется как в твердом, так и в расплавленном состояниях. Эти стекла применяют в телевизионных высококонтрастных камерах, в электронно-вычислительных машинах.

1.2. ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Все типы стекол, независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, обладают специфическими свойствами, которые отличают их от кристаллов и жидкостей.

Вещества в стеклообразном состоянии обладают несколькими общими физико-химическими характеристиками:

- *изотропностью*, т. е. характеризуются одинаковыми значениями свойств вещества при измерении их в любом направлении;
- избыточным запасом внутренней энергии по сравнению с внутренней энергией того же вещества в кристаллическом состоянии;
- способностью к постепенному, и притом обратимому, твердению при переходе из расплавленного в механически твердое состояние.

Процесс твердения стекол не связан с появлением в системе новой фазы.

Стекла рентгеноаморфны вследствие неупорядоченного атомного строения. В структуре стекла отсутствует дальний порядок, т. е. систематическая повторяемость элементарных объемов структуры, характерная для кристаллических веществ. На рис. 1.2 показаны рентгенограммы кварца (1), кристобалита (2) и кварцевого стекла (3), из которых можно видеть, что для стеклообразного вещества наблюдается широкая диффузная полоса, характерная для аморфных структур («аморфное гало»).

Периодическое расположение частиц в структуре кристаллов на расстоянии d , сопоставимом с длиной волны рентгеновского излучения λ , обуславливает появление дифракционных максимумов под углами скольжения Θ , определяемыми из уравнения Вульфа–Брегга: $n\lambda = 2d \cdot \sin\Theta$ (n – порядок отражения). Отсутствие на рентгенограммах стекол интенсивного рассеяния под малыми углами, характерное для газов и аморфных гелей с размерами частиц 1–10 нм, свидетельствует об однородном и непрерывном строении стекол.

Если ориентировочно определить межплоскостное расстояние, соответствующее максимуму аморфного гало, то оно оказывается близким основному дифракционному максимуму кристобалита – 0,415 нм. Однако

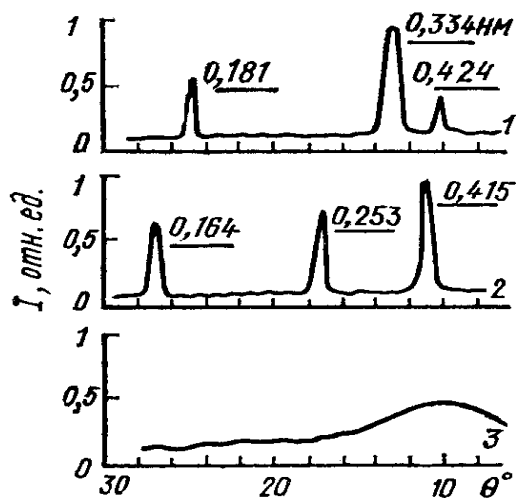


Рис. 1.2. Рентгенограммы модификаций диоксида кремния

в структуре стекла частицы находятся не на строго определенных расстояниях, как в других кристаллических модификациях кварца, а на расстояниях больших и меньших относительно некоторого среднестатистического значения.

Стекла изотропны, если они однородны по составу, свободны от напряжений и дефектов. Изотропия свойств стекол, как и других аморфных сред, обусловлена отсутствием направленной в пространстве ориентации частиц. Оптическая анизотропия может возникнуть в стекле в результате действия растягивающих или сжимающих напряжений.

Температурный интервал стеклования. Стекла не имеют определенной температуры затвердевания или плавления. Оба эти процесса происходят постепенно в некотором температурном интервале. При охлаждении расплав переходит из жидкого в пластическое состояние и только затем – в твердое (процесс стеклования). Наоборот, при нагревании стекло переходит из твердого в пластическое состояние, при более высоких температурах – в жидкое (размягчение стекла).

Температурный интервал, в котором происходит процесс стеклования или обратный ему процесс размягчения, называется *интервалом стеклования* и ограничен двумя температурами: со стороны высоких температур – T_f , со стороны низких температур – T_g (температура стеклования), рис. 1.3.

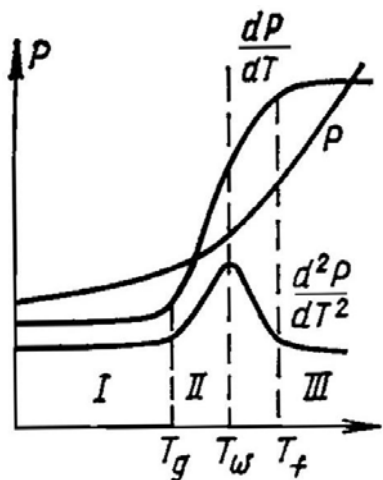


Рис. 1.3. Зависимость свойств стекла (ρ) и его производных от температуры:
I – твердое;
II – пластичное;
III – жидкое

При температуре T_g стекло обладает свойствами твердого упругого тела с хрупким разрушением. Температура T_f является границей пластического и жидкого состояний. При температуре T_f из стекломассы уже удастся вытягивать тонкие нити.

Понятия о T_g и T_f были введены Тамманом. Подстрочные индексы «g» и «f» являются первыми буквами слов «Glass» – стекло и «Flussigkeit» – жидкость.

Процессы размягчения стекла или затвердевания стекломассы являются однофазными в отличие от плавления кристаллических веществ или кристаллизации расплавов. При размягчении стекла в интервале стеклования отсутствует жидкая фаза.

Свойства стекол по характеру изменения в интервале стеклования делят на три группы.

К первой группе относятся свойства, характеризующие состояние веществ (внутренняя энергия, мольный объем, энтальпия, энтропия), кинетические свойства (вязкость, удельное сопротивление).

Свойства первой группы с повышением температуры изменяются постепенно. В интервале стеклования кривая 1 (см. рис. 1.3) имеет закругленный перегиб, соответствующий наиболее резкому изменению свойств первой группы. Кривая 2 характеризует температурный ход зависимости свойств второй группы, представляющей собой первую производную по температуре dP/dT от свойств первой группы (коэффициенты термического расширения – линейный и объемный, теплоемкость). Можно видеть, что в интервале стеклования первая производная dP/dT имеет точку перегиба T_w . Третья группа включает свойства (теплопроводность, диэлектрические потери), которые являются вторыми производными по температуре от функций состояния (кривая 3). Температурная зависимость d^2P/dT^2 имеет максимум или минимум в точке T_w .

Характер изменения свойств стекол при нагревании резко отличается от температурной зависимости свойств кристаллических веществ. Для последних нет деления свойств на группы, характер температурных кривых однотипен: линейное незначительное изменение свойств до температуры плавления, резкое скачкообразное изменение свойств при температуре плавления. Температуры T_g , T_w , T_f лежат всегда ниже температуры плавления соответствующего кристалла.

Значения температур T_g , T_f , а также интервал стеклования ($T_g - T_f$) зависят от состава стекла. Температуры T_g и T_f принадлежат к числу характеристических точек на температурной кривой вязкости. Температуре стеклования T_g соответствует вязкость стекломассы, равная $10^{12,3}$ Па·с ($10^{13,3}$ пз), а температуре T_f – вязкость 10^8 Па·с.

При вязкости более $10^{12,3}$ Па·с (и при температурах ниже T_g) стекло представляет собой твердое хрупкое тело; при вязкости менее 10^8 Па·с (и температурах выше T_f) стекломасса находится в расплавленном состоянии.

Представления об интервале стеклования получили широкое признание в науке и практике стеклоделия. Однако нельзя упускать из вида относительный характер этих понятий, поскольку резкая граница изменения свойств с температурой у стеклообразных веществ отсутствует, а свойства стекла зависят от скорости охлаждения (или нагревания). Для получения воспроизводимых результатов определение характеристических температур осуществляют при стандартной скорости нагревания ($3^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Зависимость свойств стекол от скорости переохлаждения (или нагревания) обусловлена тем, что по мере понижения температуры

уменьшается подвижность частиц и замедляются скорости структурных перестроек, направленные на достижение равновесного при данной температуре состояния.

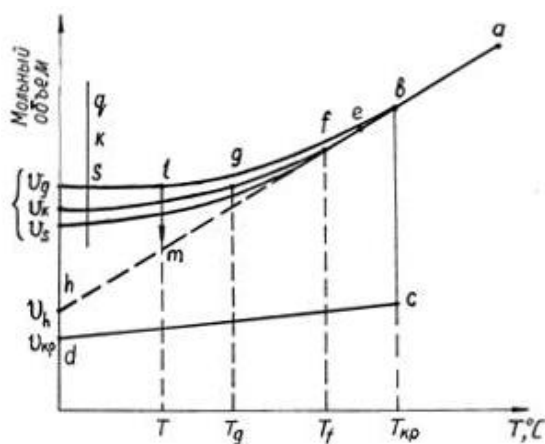


Рис. 1.4. Влияние условий переохлаждения на мольный объем вещества в расплавленном кристаллическом, стеклообразном состояниях

На рис. 1.4 дано схематическое изображение зависимости мольного объема от температуры. При изобарическом охлаждении расплава из состояния, обозначенного точкой *a*, его объем уменьшается по прямой *av*. На этом участке структура расплава изменяется с температурой равновесно.

Изменение структуры направлено на достижение более компактного расположения частиц. Скорость достижения равновесного состояния в этих условиях высока. Ориентировочно время достижения равновесного состояния τ_p можно определить из соотношения

$$\eta / \tau_p = K_p,$$

где η — коэффициент вязкости; K_p — постоянная для данного расплава и свойства.

Для натриево-кальциево-силикатных стекол константа K_p имеет порядок 10^{11} . Зная, что коэффициент вязкости расплава на участке *av* имеет значение порядка 10 Па·с, можно оценить τ_p , которая оказывается равной 10^{-10} с.

Если скорость охлаждения достаточно мала, то при температуре $T_{кр}$ будет происходить кристаллизация расплава, сопровождающаяся уменьшением объема по прямой *bc*. После того как расплав полностью закристаллизуется, дальнейшее понижение температуры будет сопровождаться незначительным уменьшением объема кристаллического вещества по прямой *cd*. Точка *d* характеризует объем закристаллизовавшегося расплава $V_{кр}$ при комнатной температуре.

При достаточно высокой скорости переохлаждения расплав может миновать температуру $T_{кр}$ без кристаллизации и находиться в метаста-

бильном состоянии «переохлажденной жидкости». Объем переохлажденного расплава изменяется линейно с температурой по прямой ve .

Экстраполяция прямой в область низких температур дает на пересечении с ординатой точку h , которая соответствует гипотетическому термодинамически равновесному объему V_h расплава, переохлажденному до низких температур без кристаллизации (состояние вещества при этом должно оставаться жидким).

При застывании расплава в виде стекла в интервале $(T_g - T_f)$ резко изменяется вид температурной зависимости $V-T$ (кривая fg) как следствие возрастания вязкости и изменения характера движения частиц. После T_g кривая gk идет почти параллельно линии, характеризующей уменьшение объема кристаллического вещества. Точка k соответствует мольному объему вещества, перешедшему из расплавленного в стеклообразное состояние при охлаждении расплава со скоростью w_k . Если расплав, состояние которого соответствует точке a , переохлаждать со скоростью $w_g > w_k$, то в результате также удастся получить стекло, но его мольный объем будет больше объема V_k . Непрерывное изменение скорости переохлаждения в некотором интервале значений от w_s (стандартной скорости медленного охлаждения, равной 3 °С/мин) до w_g (скорости резкого охлаждения, например, при закаливании стекла) проявится в непрерывном изменении мольного объема стекла от V_s до V_g .

Из рис. 1.4 можно видеть, что объем стекла $V_{ст}$, в отличие от объема кристаллического вещества, не является константой для данного состава. Он зависит от температурно-временных условий получения стекла. Кроме того, при прочих равных условиях $V_{ст} > V_h > V_{кр}$. Это означает, что структура вещества в стеклообразном состоянии вследствие неупорядоченного расположения частиц занимает больший объем, чем кристаллическая упорядоченная структура.

В структуре стекла из-за интенсивного нарастания вязкости при охлаждении оказывается «замороженной» структура некоторого переохлажденного расплава, равновесная температура (так называемая *фиктивная температура*) которого находится выше температуры T_f .

Изотермическая выдержка закаленного стекла при температуре T ($T < T_g$) будет сопровождаться уменьшением объема по прямой lm в связи со стремлением структуры достичь равновесного состояния при температуре T (см. рис. 1.4). Время структурных перестроек в области низких температур исключительно велико. Воспользовавшись соотношением $\eta / \tau_p = K_p$ и приняв $\eta = 10^{15}$ Па·с, находим, что τ_p при температуре T будет равно $\sim 10^4$ с, т. е. ~ 3 ч. В реальных условиях в стекле в области низких температур достижение равновесного состояния не осуществимо.

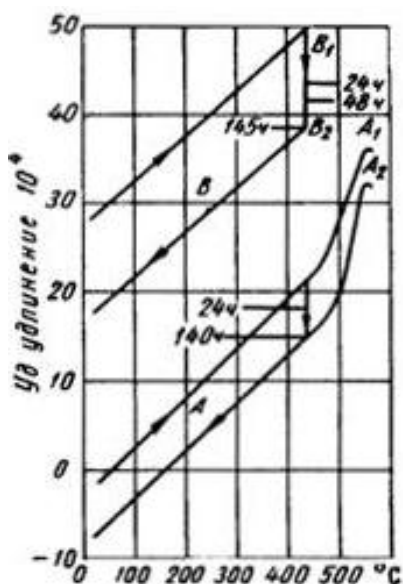


Рис. 1.5. Влияние термообработки при 435 °C на тепловое расширение двух стекол

Неравновесное состояние структуры стекла находит свое выражение в явлениях термического последствия (так называемое *вековое повышение точки нуля и депрессия точки нуля*), заключающегося в постоянном перемещении вверх ртутного мениска в капилляре. Это явление вызвано сжатием резервуара, т. е. постепенным увеличением плотности стекла, из которого сделаны термометры. При комнатной температуре процесс контракции резервуара происходит годами, но он может быть значительно ускорен, если термометр подвергнуть специальной термической обработке.

Явления контракции твердого стекла под влиянием термообработки при постоянной температуре имеют большое значение в практике, например в технике спаивания стекла с металлами.

На рис. 1.5 показан ход кривых теплового расширения двух боросиликатных стекол *A* и *B*. Образцы стекла были взяты в виде цилиндрических штабиков длиной 100 мм. Наблюдаемая контракция после 140-часовой выдержки образцов при температуре 435 °C соответствует уменьшению средних линейных коэффициентов расширения (20–400 °C) на 1,6 и $0,8 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Кривые охлаждения в обоих случаях проходят параллельно кривым нагревания. Именно явлениями контракции объясняется тот факт, что средние коэффициенты расширения, рассчитанные по кривым охлаждения, как правило, оказываются ниже на 2–3 % коэффициентов расширения, рассчитанных по кривым нагревания.

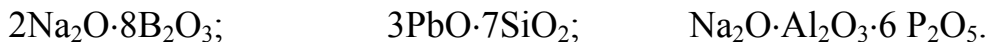
Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Особенности стеклообразного состояния»

1. Пользуясь рис. 1.1, укажите стрелками соответствие между названием стекла (правый столбец) и химической природой стеклообразователя (левый столбец). Подчеркните наиболее широко используемый в практике вид стекла:

элементарные стекла
галогенидные стекла
халькогенидные стекла
оксидные стекла

BeF₂;
S, Se, Te, P, C;
SiO₂, B₂O₃, P₂O₅;
AsS, GeS, GePS.

2. Запишите полное название стекол следующих составов:



3. Проанализируйте информацию, представленную на рис. 1.4, и поставьте знак «<» или «>» между:

- мольным объемом продуктов твердения расплава при охлаждении по кривым *аветh* и *авefgk*: $V_{\text{аветh}}$ $V_{\text{авefgk}}$;
- мольным объемом вещества в стеклообразном и кристаллическом состояниях: $V_{\text{кристал.}}$ $V_{\text{стекло.}}$;
- мольным объемом стекла, закаленного (быстро охлажденного) и отожженного (медленно охлажденного): $V_{\text{закален.}}$ $V_{\text{отожжен.}}$

4. Пользуясь рис. 1.3, на котором представлена зависимость свойств (*P*) стекла и его производных от температуры, стрелками укажите соответствие между номерами кривых на рисунке (левый столбец) и свойствами стекла (правый столбец).

Кривая 1: мольный объем,
теплоемкость;
Кривая 2: ктр,
теплопроводность;
Кривая 3: энтальпия,
энтропия.

5. Пользуясь рис. 1.6, укажите соответствие между температурной областью (левый столбец) и состоянием стекла (правый столбец):

(100–400) °C хрупкое;
(400–540) °C жидкое;
(> 540) °C пластичное.

6. Пользуясь рис. 1.2, укажите стрелкой, какому номеру кривой на рисунке соответствует рентгенограмма кварцевого стекла:

Кривая 1
Кривая 2 кварцевое стекло.
Кривая 3

7. Пользуясь рис. 1.1, укажите названия и номера элементов, оксиды которых выступают в роли модификаторов и стеклообразователей.

8. Пользуясь рис. 1.5, дополните фразу:
Удельное удлинение образца стекла A_1 после 140 часов выдержки при температуре 435 °C ...

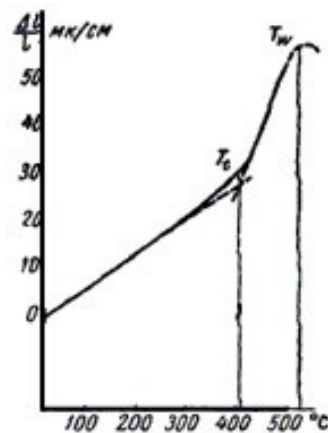


Рис. 1.6. Удлинение образца стекла при нагреве

1.3. СТРОЕНИЕ СТЕКЛА

Физические свойства веществ зависят от их состава и строения. Строение стекол является одним из разделов единой проблемы строения вещества. В связи с этим необходимо подчеркнуть, что современные представления о строении стекла базируются на фундаментальных положениях теоретических разделов неорганической и физической химии, кристаллохимии, химии и физики твердого состояния и, кроме того, включают идеи и обобщенные положения отдельных гипотез строения стекла, основу которых составляют эмпирические зависимости свойств от состава и строения.

Отсутствие прямых методов исследования аморфных веществ, отсутствие способов плоскостного изображения объемно неупорядоченных структур пока не позволяют создать завершенную теорию строения стекла.

Существует несколько теоретических направлений решения проблемы строения стекла, среди которых наиболее широкое распространение получили кристаллохимическое и валентно-химическое. Они рассматривают строение стекла на электронном, атомном или молекулярном уровнях, базируясь на основных положениях кристаллохимии, теорий химической связи, зонного строения твердых тел. Преимущественное развитие этих направлений обусловлено в первую очередь прогрессом в области изучения структуры веществ, находящихся в кристаллическом состоянии. Следует отметить, что основополагающие гипотезы строения стекла А.А. Лебедева (1921) и Захариасена (1931) появились вскоре после открытия прямого метода изучения структуры кристаллов – метода рентгеноструктурного анализа (Лауэ, 1912). Менее распространены представления о полимерном строении стекол, кинетический подход к процессам твердения расплавов в виде стекла, а также представления о строении стекол на основе концепций о строении жидкостей или расплавов.

Учитывая сложность и многоплановость вопроса строения стекла, ограничимся рассмотрением основных положений кристаллохимического и валентно-химического направлений, иллюстрируя их конкретными примерами строения силикатных стекол по мере усложнения состава последних: от простейшего по составу однокомпонентного кварцевого стекла до двух-, трех- и многокомпонентных составов промышленных стекол.

1.3.1. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТРОЕНИЯ СТЕКОЛ

В основе данного описания лежат понятия ближнего и дальнего порядка в структуре веществ. Ближний порядок в общем случае означает правильное расположение отдельных атомов относительно некоторого фиксированного атома. Для оксидных стекол ближний порядок ха-

рактизует расположение атомов кислорода относительно катионов. Например, атомы кремния всегда окружены четырьмя атомами кислорода. Координационные группировки $[\text{SiO}]^{4-}$ сохраняются в расплавленном, кристаллическом или стеклообразном состояниях диоксида кремния. Это означает, что в структуре стекла сохраняется ближний порядок в расположении анионов относительно катионов кремния, характерный для координационной структуры кристаллов.

Дальним порядком называется строго периодическое и последовательное расположение атомов или группировок из атомов в пространстве, которое обуславливает образование единой трехмерной решетки.

Если для кристаллических структур характерно наличие ближнего и дальнего порядков, то особенность строения стекол состоит в том, что в их структуре имеется ближний порядок, но отсутствует дальний порядок в расположении координационных групп атомов. Отсутствие дальнего порядка в структуре характерно для жидкостей и аморфных тел. Основными элементами структуры силикатных стекол являются тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, которые, соединяясь друг с другом вершинами, способны образовывать непрерывную в одном, двух или трех измерениях пространственную структуру (структурную сетку, по Захариасену).

Протяженность сетки определяется содержанием в составе стекла диоксида кремния. Аперiodическую сетку, образующуюся путем сочленения координационных полиэдров вершинами, можно рассматривать как анион сложного состава. Компоненты стекла, способные самостоятельно образовывать структурную непрерывную сетку, такие как SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 и другие, принадлежат к группе стеклообразователей. Компоненты стекла, не способные самостоятельно образовывать структурную непрерывную сетку, называются *модификаторами*. К группе модификаторов, как правило, принадлежат оксиды элементов первой и второй групп периодической системы, а также некоторых элементов других групп.

Катионы модификаторов располагаются в свободных полостях структурной сетки, компенсируя избыточный отрицательный заряд сложного аниона. Кислородное окружение катионов модификаторов формируется в соответствии с их координационными требованиями. Прочность связи модификатор–кислород значительно ниже прочности связи стеклообразователь–кислород, поэтому модификаторы не образуют прочных координационных групп.

Координационное число катиона модификатора в стекле представляет собой некоторое среднестатистическое число атомов кислорода, приходящееся на один атом модификатора. В отличие от геометрически правильных группировок координационных полиэдров стеклообразователей, координационные группировки модификаторов могут не иметь геометрически правильной фигуры.

В структуре стекла различают два возможных состояния атомов кислорода: атомы, соединяющие соседние полиэдры, называют *мостиковыми*, а соединяющие катионы модификаторов со сложным анионом – *немостиковыми*.

Кварцевое стекло SiO_2 . Основной структурной единицей кварцевого стекла является кремнекислородный тетраэдр. Атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, расположенными симметрично в вершинах тетраэдра.

Образование группировки обусловлено координационными требованиями атомов кремния, учитывающими соотношения геометрических размеров атомов. При соотношениях ионных радиусов катиона и аниона r_k / r_a в интервале 0,225–0,414 координационная группировка имеет тетраэдрическое расположение атомов. Соотношение r_k / r_a в диоксиде кремния равно 0,29. Существование в кварцевом стекле ближнего порядка в расположении анионов относительно катиона подтверждено экспериментально.

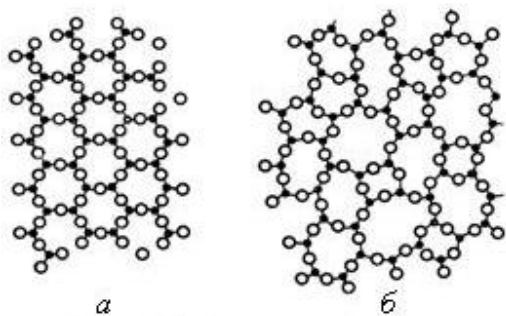


Рис. 1.7. Схематическое изображение сочленения тетраэдров в структуре кристаллического (а) и стеклообразного (б) веществ

Структура кварцевого стекла выполнена из тетраэдров SiO_4 , соединенных друг с другом вершинами через атомы кислорода. В результате образуется непрерывный пространственный каркас, отличающийся от геометрически правильных решеток кристаллических модификаций кварца отсутствием дальнего порядка в расположении и ориентации тетраэдров. Тетраэдры SiO_4 не образуют в пространстве геометрически правильных сочленений (рис. 1.7) в виде шестичленных колец, характерных для структуры высокотемпературного кристобалита.

Структурная сетка стекла выглядит как искаженная кристаллическая решетка. Искажение заключается в произвольном варьировании значений угла связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ между соседними тетраэдрами в структуре стекла.

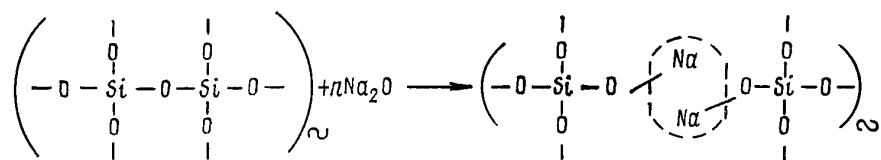
Группировка $[\text{SiO}_4]^{4-}$ имеет избыточный отрицательный заряд (–4), но каркасная сетка из тетраэдров SiO_4 в целом электронейтральна, так как каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния. В структуре кварцевого стекла все атомы кислорода мостиковые.

Структуры кристаллических и стеклообразной форм диоксида кремния не являются плотно упакованными, так как тетраэдры соединяются вершинами, а не ребрами и гранями. В кварцевом стекле имеют-

ся свободные структурные полости, ограниченные в пространстве мостиковыми атомами кислорода.

Именно благодаря наличию в структуре свободных полостей кварцевое стекло обладает наиболее высокой газопроницаемостью (гелий, водород, неон) по сравнению с другими силикатными стеклами, в составе которых, кроме диоксида кремния, присутствуют оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов.

Бинарные щелочно-силикатные стекла систем $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (где Me – Li, Na, K, Rb, Cs, Tl). Введение в состав стекла оксидов щелочных металлов приводит к разрыву структурной сетки и встраиванию атомов щелочных металлов по месту разрыва по схеме



В том месте, где встроились ионы щелочного металла, отсутствует химическая связь между элементами структуры (место разрыва на схеме обозначено пунктирным овалом). Ионы щелочных металлов являются модификаторами. По мере увеличения концентрации Me_2O в составе стекла растет число разрывов в структурной сетке и число немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдр SiO_4 . При концентрациях Me_2O более 60 мол. % создаются условия для образования изолированных тетраэдров SiO_4 . Кристаллизуются подобные расплавы чрезвычайно быстро, так как облегчаются условия переориентации структурных единиц, в то время как застывание расплава в виде стекла при этом затруднено.

Области стеклообразования в бинарных щелочно-силикатных системах непрерывны. В системе с Li_2O содержание предельных концентраций SiO_2 составляет 100–64 мол. %, с Na_2O – 100–48 мол. %, с K_2O – 100–46 мол. %.

Стекла в системах $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}''\text{O}-\text{SiO}_2$ (где Me'' – щелочно-земельные ионы Mg, Ca, Sr, Ba). Катионы щелочно-земельных металлов в структуре стекла выполняют роль модификаторов, т. е. вызывают разрыв структурной сетки, встраиваясь в свободные полости. При замещении щелочных катионов на щелочно-земельные степень связности структурной сетки может несколько возрасти, так как щелочно-земельные ионы, обладая более высоким зарядом, могут связывать отдельные кремнекислородные цепочки.

Роль катионов в структуре стекла и их влияние на свойства определяются следующими параметрами: зарядом и радиусом иона, координационным числом, поляризуемостью и поляризующей способностью, ионным потенциалом, силой поля катиона, степенью ионности или ковалентности связи, прочностью химической связи.

Для стеклообразующих катионов типичны высокие заряды ионов, малые значения ионных радиусов, координационных чисел, высокий ионный потенциал, высокая энергия связи с кислородом (табл. 1.2). Для ионов-модификаторов параметры имеют обратные значения.

Таблица 1.2

*Классификация ионов по их роли в структуре стекла,
показатели их свойств*

Роль в структуре стекла	Элемент, образую- щий оксид	Заряд ионов	Ион- ный радиус	Координа- ционное число	Напряжен- ность поля (по Дитцелю)	Прочность одинарной связи Me–O, кДж/моль
Стеклообразователи	B	3+	0,020	3	1,62	496
				4	1,45	372
	Si	4+	0,039	4	1,56	443
	Ge	4+	0,044	4	1,75	451
				6	–	–
	P	5+	0,035	4	2,08	464–368
Промежуточные	O	2–	0,036	2	–	–
	Be	2+	0,034	4	0,86	263
	Zn	2+	0,083	4 6	0,59	300
					–	142
	Al	3+	0,057	4 6	0,97	423–335
					0,84	284–224
	Ti	4+	0,068	4 6	–	455
					1,25	304
	Zr	4+	0,082	6 8	0,84	333
					–	–
Модификаторы	Pb	2+	0,126	6 8	0,34	310
					–	151
	Li	1+	0,068	4,6	0,123(6)	151
	Na	1+	0,098	6,8	0,19(6)	84
	K	1+	0,133	6, 10, 12	0,13(8)	84
	Rb	1+	0,149	10, 12	0,12(8)	50
	Cs	1+	0,165	12	0,10(8)	42
	Tl	1+	0,149	–	0,14(8)	–
	Mg	2+	0,074	4,6	0,51(4)	155
					0,45(6)	–
	Ca	2+	0,104	6,8	0,35(6)	134
	Sr	2+	0,120	6,8,12	0,27(6)	134
	Ba	2+	0,138	8,12	0,24(8)	138

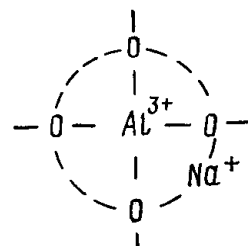
Группа промежуточных ионов в зависимости от координационного состояния может быть как стеклообразователем, так и модификатором.

Сила поля катиона (по Дитцелю) равна отношению заряда катиона к квадрату межъядерного расстояния катион–анион Z/a^2 (где a – сумма ионных радиусов катиона и аниона). Ионный потенциал равен отношению заряда ядра катиона к ионному радиусу катиона. Сила поля катиона и ионный потенциал характеризуют силу воздействия заряда ядра катиона на окружающие анионы. В вертикальных рядах групп периодической системы сила поля катиона и ионный потенциал возрастают в направлении снизу вверх (заряд тот же, радиус уменьшается). В горизонтальных рядах периодов значения их возрастают слева направо по мере увеличения заряда катиона.

Щелочно-алюмосиликатные стекла. Структурная роль алюминия в стекле идентична таковой в кристаллических алюмосиликатах, т. е. катионы алюминия могут находиться в четверной или шестерной координации по кислороду и образовывать координационные полиэдры типа AlO_4 (тетраэдры) или AlO_6 (октаэдры).

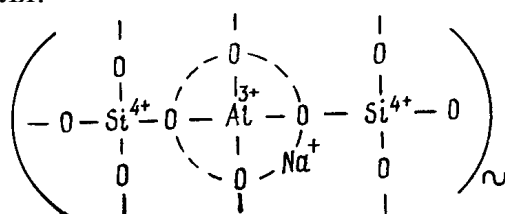
Условием существования алюминия в том или ином координационном состоянии в силикатных стеклах является соотношение между концентрацией щелочных (или щелочно-земельных) оксидов и оксида алюминия. При соотношениях $[Me_2O]/[Al_2O_3] > 1$ алюминий присутствует в стекле в тетраэдрическом окружении. Следует обратить внимание на то, что группировка $[AlO_4]$ в силикатных стеклах не существует самостоятельно. Она устойчива только в том случае, если вблизи тетраэдра $[AlO_4]$ расположен ион щелочного металла, например натрия.

Стабильной в таком случае является не просто группировка $[AlO_4]^{5-}$, а группа атомов $[(AlO_4)Na^+]^{4-}$, в которой ион натрия не связан с каким-либо определенным атомом кислорода, а локализован на тетраэдре AlO_4 и частично компенсирует отрицательный заряд анионной группировки.



Атомы кислорода в вершинах тетраэдра AlO_4 в этом случае являются мостиковыми и могут принимать участие в образовании химической связи с кремнекислородными тетраэдрами. Как и в кристаллических силикатах, тетраэдрические группировки алюминия могут наравне с тетраэдрами SiO_4 участвовать в построении структурного каркаса, соединяясь с тетраэдрами SiO_4 вершинами. Образуется смешанная алюмокислородная сетка.

Алюминий в четверной координации по кислороду выступает в роли стеклообразователя:

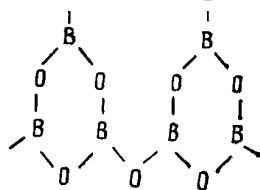


При введении оксида алюминия в щелочно-силикатное стекло повышается степень связности структурной сетки, так как он встраивается в кремнекислородный каркас и, наряду с этим, изменяет структурную роль щелочного компонента.

Наиболее благоприятные возможности для изоморфного замещения ионов кремния на ионы алюминия создаются в присутствии катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} .

Существование алюминия в стеклах в шестерной координации наиболее вероятно в бесщелочных и малощелочных составах с выраженным кислотным характером. Щелочно-земельные катионы малого радиуса (Be^{2+} , Mg^{2+}) особенно способствуют стабилизации в стекле шестерной координации алюминия. В этой координации алюминий в структуре стекла является модификатором.

Боратные, щелочно-боратные, боросиликатные стекла. Оксид бора принадлежит к группе стеклообразователей. Катион бора трехзаряден, координационное число бора может быть равно трем или четырем. В тройной координации бор образует плоские равно-сторонние треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$. Атом бора находится в центре треугольника, атомы кислорода располагаются в вершинах. Координационная группировка $[\text{BO}_4]^{5-}$ имеет тетраэдрическую конфигурацию.



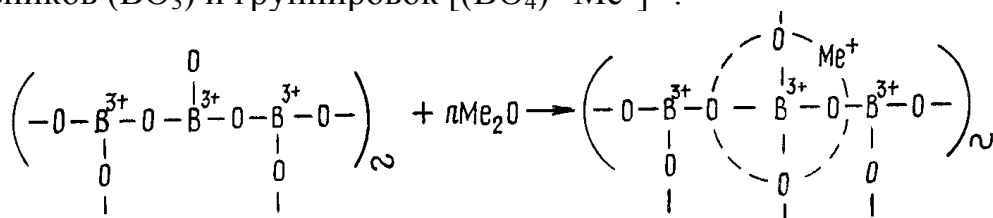
Структура стеклообразного борного ангидрида выполнена из треугольников BO_3 , соединенных вершинами.

Основными элементами структуры стеклообразного борного ангидрида являются молекулярные группировки из шести треугольников бора (так называемые бороксольные кольца).

Наличие слабых молекулярных связей между бороксольными кольцами позволяет объяснить, почему при высокой прочности единичной связи $\text{B}-\text{O}$ (см. табл. 1.2), сравнимой с прочностью связи $\text{Si}-\text{O}$, оксид бора имеет гораздо более низкую температуру плавления ($\sim 450^\circ\text{C}$).

В бинарных щелочно-боратных стеклах бор может находиться как в тройной, так и в четверной координации. Присутствие щелочных металлов способствует переходу бора из тройной в четверную координацию, при этом атом щелочного металла локализован на тетраэдре BO_4 .

В структуре образуется устойчивая группировка $[(\text{BO}_4)^{5-} \text{Me}^{+}]^{4-}$. Структура щелочно-боратных стекол выполнена из чередующихся треугольников (BO_3) и группировок $[(\text{BO}_4)^{5-} \text{Me}^{+}]^{4-}$:



Участие в структурной сетке группировок $[(\text{BO}_4)^5-\text{Me}^+]^{4-}$ повышает степень связности, что находит отражение в характере изменения свойств: резко растет температура ликвидуса расплавов, приближаясь к таковой щелочных силикатов, снижается коэффициент термического расширения.

На рис. 1.8 сопоставлены кривые изменения коэффициента термического расширения (КТР) натриево-силикатных и натриево-боратных стекол. В первом случае коэффициент линейного расширения равномерно растет с повышением концентрации Na_2O , так как увеличивается число разрывов структурной сетки.

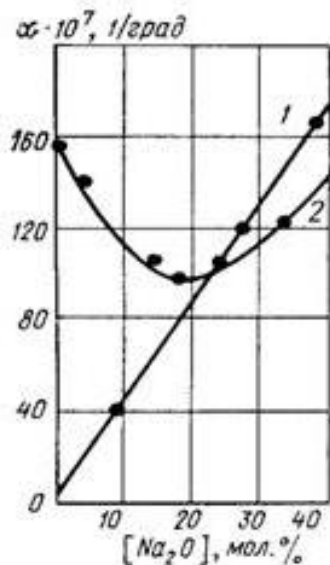


Рис. 1.8. Зависимость КТР двухкомпонентных стекол от содержания Na_2O

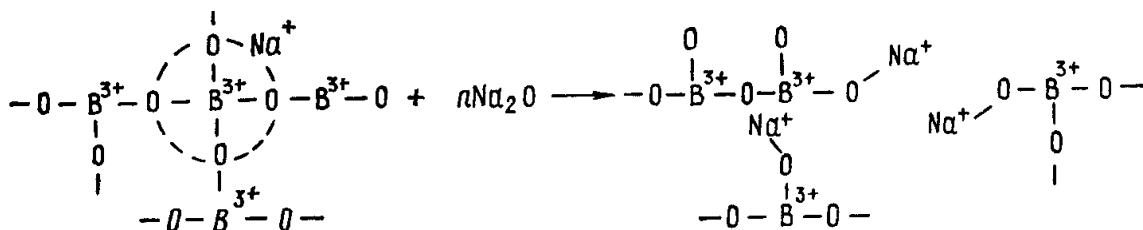
В случае боратных стекол коэффициент термического расширения понижается при введении в их состав оксида натрия до 16–18 мол. %, в то время как при более высоких концентрациях оксида натрия наблюдается увеличение коэффициента термического расширения.

Одно из наиболее вероятных объяснений перегиба в ходе кривой состоит в том, что в структуре стекла сдвоенные группировки типа $[(\text{BO}_4)\text{Na}]-(\text{BO}_4)\text{Na}$ нестабильны, т. е. тетраэдры (BO_4) не могут образовывать структурную сетку, соединяясь вершинами.

При высоких концентрациях оксида натрия структура устойчива тогда, когда тетраэдры BO_4 сочленяются через треугольники BO_3 . Предельная концентрация оксида натрия может быть определена из следующих соображений: каждый тетраэдр BO_4 должен быть окружен четырьмя треугольниками BO_3 .

Этому условию отвечает состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, отсюда предельная концентрация Na_2O равна 16,7 мол. %.

Дальнейшее увеличение концентрации оксида натрия приводит к разрывам структурной сетки с образованием немостиковых атомов кислорода на группировках BO_3 :



Строение боросиликатных стекол отличается рядом особенностей. В области метастабильной ликвации стекла слагаются из двух отдельных структурных составляющих: натриево-силикатной и натриево-боратной.

Фосфатные стекла построены из тетраэдров $[\text{PO}_4]^{3-}$. Один из атомов кислорода тетраэдра не может участвовать в образовании связи с другими компонентами структуры из-за наличия двойной связи фосфор–кислород.

В структуре фосфатных стекол мостиковыми могут быть только три атома кислорода фосфоркислородного тетраэдра. В этом отношении структура P_2O_5 отличается от структур других стеклообразователей, у которых все атомы кислорода мостиковые. Пространственная структура фосфатных стекол может состоять из колец различного размера, образованных чередующимися атомами фосфора и кислорода, лент или цепочек из тетраэдров PO_4 .

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что структура двойных фосфатных стекол подобна структуре двойных силикатных стекол по следующим двум параметрам: основной структурной единицей является тетраэдрическая элементокислородная группировка; с добавлением модифицирующих оксидов растет число немостиковых атомов кислорода.

1.3.2. ВАЛЕНТНО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТРОЕНИЯ СТЕКОЛ

Основное внимание в данном подходе к проблеме строения стекол уделяется вопросам электронного строения атомов, участвующих в образовании стекла, и природы химической связи между его компонентами. Химическая связь между атомами возникает как результат электростатического (кулоновского) взаимодействия электронов и ядер атомов, участвующих в образовании соединения.

В настоящее время наука располагает несколькими теориями химической связи. Наиболее простой и, вероятно, в силу этого наиболее распространенной является классическая электронная теория, возникшая как результат обобщения моделей химической связи Льюиса и Косселя. Квантово-механические теории – теория валентных связей, теория кристаллического поля и зонная теория твердых тел – все чаще привлекаются учеными для объяснения строения и свойств стекла.

Положения **классической электронной теории** получили широкое распространение в структурной химии стекла, что обусловлено, вероятно, такими ее достоинствами, как наглядность и завершенность физических моделей. Классическая электронная теория допускает возможность существования в соединении многозарядных ионов шаровой симмет-

рии, например, ионов четырехзарядного кремния, анионов двухзарядного кислорода и т. п. В свете современных представлений эти допущения не являются корректными. Однако, несмотря на условный характер основных понятий теории, таких как многозарядные ионы, ионный радиус, поляризуемость, электроотрицательность, координационные группировки, они позволяют понять особенности химического строения стекол и предсказывать направление изменения их свойств в зависимости от состава.

Согласно классической электронной теории химическая связь в кварцевом стекле является преимущественно ковалентной (степень ионности – 50 %). В бинарных щелочно-силикатных стеклах типа $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ можно выделить два вида ионно-ковалентных связей: ковалентные в цепочках атомов $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ и более ионные связи между щелочными катионами и анионным каркасом (степень ионности связи $\text{Na}-\text{O}$ равна 82 %).

В рамках классической электронной теории стеклообразующие компоненты в оксидных системах должны иметь высокие заряды ионов, высокую прочность единичной связи, малые ионные радиусы и координационные числа, а как следствие, высокую напряженность поля и силу поля катиона (по Дитцелю). Компоненты-модификаторы, наоборот, имеют низкие заряды ионов, большие ионные радиусы и координационные числа в сочетании с низкой напряженностью поля.

Степень ионности-ковалентности связей $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Me}-\text{O}$ не является константой для всех видов стекол. Она зависит от состава стекла в целом. Это положение особенно четко проявляется при изучении спектров поглощения и люминесценции окрашенных стекол. Степень ионности связи красящий ион–кислород ($\text{A}-\text{O}$) зависит как от степени ионности связи стеклообразователь–кислород в цепочке $\text{A}-\text{O}-\text{R}$, где $\text{R} - \text{Si}, \text{B}, \text{P}$ и др., так и от степени ионности связи модификатор–кислород. Установлены следующие закономерности:

1. Чем выше ковалентность связи стеклообразователь–кислород, тем более ионной является связь красящий ион–кислород.

2. Для серии стекол с одним и тем же стеклообразователем и разными модификаторами степень ионности связи красящий ион–кислород повышается по мере снижения степени ионности связи модификатор–кислород. Например, при замене лития на натрий и калий в цепочке $\text{A}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$, т. е. по мере повышения степени ионности связи $\text{Me}-\text{O}$ от 76 до 86 %, степень ионности связи $\text{A}-\text{O}$ будет понижаться.

Зонная теория рассматривает строение внешних энергетических зон соединения: валентной, запрещенной и проводимости. Особенности строения внешних зон и характер их заполнения электронами (рис. 1.9)

позволяет не только классифицировать вещества на группы изоляторов, полупроводников и проводников, но и уверенно предсказать оптические, электрические, теплофизические и магнитные свойства веществ.

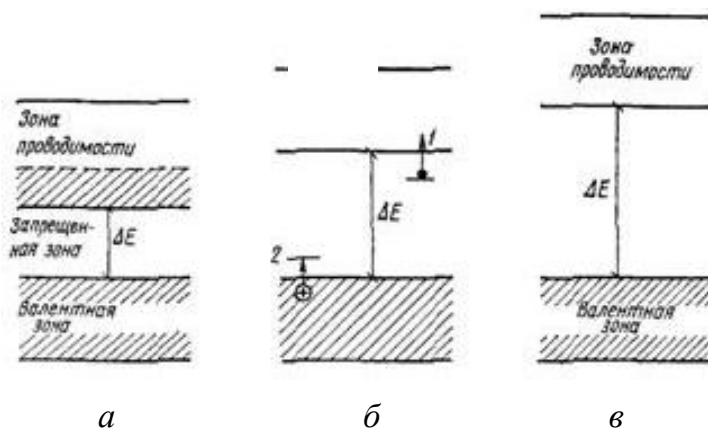


Рис. 1.9. Положение верхних энергетических зон в твердых телах:
 а – проводники; б – полупроводники с примесной проводимостью; в – диэлектрики;
 1 – электронная проводимость; 2 – дырочная проводимость

Оксидные стекла на основе боратов, силикатов, фосфатов и т. д. принадлежат к классу диэлектриков, отличаются высокими значениями энергетического барьера (шириной запрещенной зоны ΔE) между валентной зоной и зоной проводимости, свободной от электронов. Тепловая энергия, а также энергия излучений оказываются недостаточными для возбуждения перехода электронов в зону проводимости. Этим объясняется высокая прозрачность, высокие электроизоляционные свойства, низкая теплопроводность оксидных стекол.

1.3.3. МИКРОНЕОДНОРОДНОЕ СТРОЕНИЕ СТЕКОЛ

Согласно современным представлениям стекла имеют микронеоднородное строение. Речь идет об образовании в структуре микрообластей размером от 1 до 20 нм, отличающихся химическим составом или геометрическим упорядочением в расположении частиц.

Доказательством микронеоднородного строения стекол являются результаты современных исследований химических свойств стекол и их структуры с помощью прямых методов анализа (электронной микроскопии, рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами).

Принципиально важные первые работы этого явления были выполнены В.Э. Тернером, а затем И.В. Гребенщиковым.

В.Э. Тернер еще в 1925 г. сообщил, что из некоторых стекол можно экстрагировать соляной кислотой щелочные части, а в остатке останется пористый скелет кремнекислоты, сохраняющий форму исходного изделия.

И.В. Гребенщиков также строил свои представления о структуре стекла на основании многолетнего изучения его химической устойчивости. Он пришел к выводу, что обычное стекло построено из прочного кремнеземистого скелета, пропитанного силикатами щелочных и щелочно-земельных металлов. Тем самым им подчеркивалось наличие в стекле свободного кремнезема, наряду с кремнеземом, связанным с основными оксидами.

Свободный кремнезем не разрушается под действием воды, кислот и сохраняет форму скелета; напротив, соединения кремнезема с основными оксидами поддаются гидролизу, при этом SiO_2 в виде геля остается на поверхности, а оксиды металлов частично вымываются с поверхности стекла наружу. Таким путем на поверхности стекла образуется кремнеземистая пленка. Однако образование тонкой пленки (10–60 Å) есть поверхностное явление. Прямое фотодокументальное доказательство неоднородности некоторых стекол было дано И.В. Гребенщиковым совместно с Т.А. Фаворской. Обработав образец стекла состава (вес. %): SiO_2 – 65,3; B_2O_3 – 26,5; Na_2O – 7,0; As_2O_3 – 1,2 – в автоклаве при давлении 18 атм. в течение 3 ч, они обнаружили на поверхности образца пористую корочку толщиной 1 мм, что свидетельствовало о возможности сквозного выщелачивания стекла.

Открытие микропористых стекол и последующее детальное изучение их свойств и структуры значительно расширило круг сведений о природе стекла. Оказалось, что микропористые стекла получают на основе системы Na_2O – B_2O_3 – SiO_2 при содержании SiO_2 около 60–75 мол. %; молярное соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ практически должно быть не более 1/3. Схема строения натриево-боросиликатного стекла, по С.П. Жданову, в условном изображении представлена на рис. 1.10. Согласно этой схеме

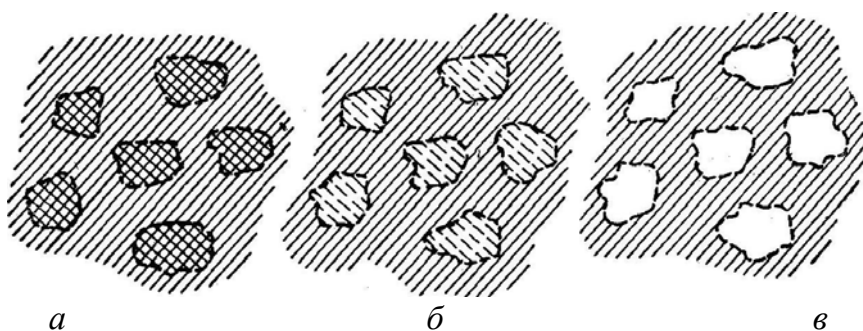


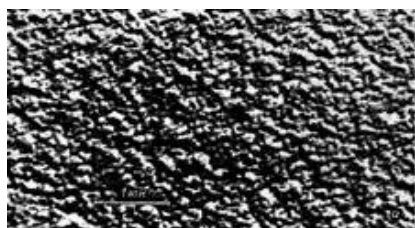
Рис. 1.10. Условная схема строения натриевоборосиликатного стекла и продуктов его химической обработки по С. П. Жданову: а – исходное стекло; б – продукт обработки исходного стекла кислотой (пористое стекло); в – кремнеземистый скелет, полученный после дополнительной обработки образца щелочью; 1 – высококремнеземистая матричная часть стекла; 2 – области химически нестойкого стекла

внутри кремнеземистого каркаса находятся ограниченные области, состоящие из B_2O_3 , Na_2O и некоторого (зависящего от тепловой предыстории) количества SiO_2 . Эти области представляют собой химически нестойкую составляющую, которая вымывается при последовательной обработке сначала кислотой, затем щелочью. Продуктом обработки является микропористое высококремнеземистое стекло, содержащее около 96 % SiO_2 . Таким образом, было доказано химическим путем, что в данном случае мы встречаемся с двухфазными стеклами.

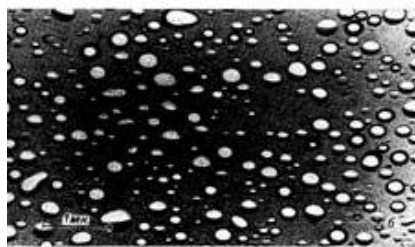
Последующие исследования стеклообразных систем тонкими физическими методами принесли новые прямые доказательства неоднородности структуры многих других стекол.

Изобретение электронного микроскопа дало в руки исследователя новое мощное средство изучения структуры стекла. Электронным микроскопом для этой цели впервые воспользовались Пребас и Мичнер в 1952 г. В натриево-кремнеземных и других стеклах авторы обнаружили тогда своеобразные мицеллярные области размером от 20 до 200 Å, которые не имели очерченных границ и поэтому на рентгенограммах не обнаруживались.

Крупная серия работ по электронной микроскопии стекол выполнена В. Фогелем, который изучал стеклообразные системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$; $PbO-SiO_2$; Li_2O-SiO_2 ; $MgO-P_2O_5$; $LiF-BeF_2$ и др. Большинство стекол, казавшихся простому глазу вполне прозрачными и однородными, в действительности имели каплевидные области расслаивания. Было сделано заключение, что исследованные стекла имеют двух- и трехфазную структуру.



а



б

Рис. 1.11. Электронно-микроскопический снимок стекла: а – необработанного; б – тепловая обработка при 600 °С 75 час.

После выдержки натриево-силикатных стекол при температуре 600°, т. е. ниже кривой ликвидуса, области неоднородностей приобретают четко очерченные границы (рис. 1.11), что свидетельствует о протекании процессов расслаивания (ликвации). Если до термообработки стекла имеют однородную либо равномерную фоновую структуру, то после термообработки появляются каплевидные микрофазы различной величины (100–1000 Å). Состав микрофаз обычно стремится к составу определенных химических соединений.

Щелочно-боросиликатные стекла являются одним из примеров того, что при микрон неоднородном строении может на-

ступить фазовое разделение, сопровождающееся образованием границ раздела фаз. При выщелачивании стекол ликвидирующих составов растворами соляной, уксусной и других кислот образуется высокопористый кремнеземистый каркас (95–96 % SiO_2), сохраняющий исходную форму, размеры и прочность (кварцоподобные стекла, викор). Средний диаметр пор, в которых располагается натриево-боратная фаза, составляет 2–6 нм.

1.3.4. СТЕПЕНЬ СВЯЗНОСТИ КРЕМНЕКИСЛОРОДНОГО КАРКАСА И АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА

Оксид SiO_2 существует в стекле в форме тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ разных видов. Эти тетраэдры должны обладать разными свойствами, прежде всего, смотря по тому, в каком количестве находятся в стекле компоненты Me_2O и MeO , поскольку мостиковый (двусвязный) кислород отличается по свойствам от немостикового (односвязного) кислорода. Свойства $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров зависят в первую очередь от степени связности кремнекислородного каркаса. Мерой *степени связности* служит коэффициент f_{Si} , равный отношению числа атомов кремния к числу атомов кислорода Si/O , или обратная величина – кислородное число $R = \text{O}/\text{Si}$. Коэффициент f_{Si} вычисляется по формуле

$$f_{\text{Si}} = n_{\text{SiO}_2} / (n_{\text{Me}_2\text{O}} + n_{\text{MeO}} + 3n_{\text{Me}_2\text{O}_3} + 2n_{\text{MeO}_2} + 5n_{\text{Me}_2\text{O}_5} + 3n_{\text{MeO}_3}), \quad (1.1)$$

где n_i – число молей соответствующего оксида.

Чистое кварцевое стекло нацело состоит из таких тетраэдров, у которых каждая из кислородных вершин является общей для двух соседних тетраэдров. При введении в кварцевое стекло первых порций оксидов Me_2O или MeO одна вершина у частиц $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров ослабляется, так как по соседству с некоторыми ионами кислорода с одной стороны оказываются ионы $\text{Me}^{2+,1+}$, обладающие более слабым силовым полем, чем Si^{4+} . Количество таких тетраэдров возрастает по мере увеличения содержания в стекле оксидов $\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO}$. Скелет стекла, имеющего состав $(\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO})_2\text{SiO}_2$, т. е. содержащего округленно 67 % SiO_2 в среднем, нацело строится из тетраэдров с одной ослабленной вершиной. Этот процесс изменения характера кремнекислородного скелета стекла и находит свое отражение в свойствах SiO_2 в стекле. В структурном элементе $\text{Si}-\text{O} \dots \text{Me}$ расстояние $\text{Si}-\text{O}$ должно быть меньше, чем в элементе $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. И действительно, по данным рентгенографического анализа, расстояния $\text{Si}-\text{O}$ в кристаллическом метасиликате натрия равны: в структурном фрагменте $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 1,67 и 1,68 Å, а в структурном фрагменте $\text{Si}-\text{O} \dots \text{Na}$ 1,57 Å. В общей кристаллохимии рассматриваемый эффект изменения междуионных расстояний известен и носит название

контрполяризации, или вторичной поляризации. Значит, введение в кварцевое стекло оксидов Me_2O и MeO должно вести к легкому искажению $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров в сторону их уплотнения. Способность тетраэдра к колебательным движениям под влиянием температуры должна резко возрасти благодаря ослаблению одной вершины. Это и демонстрируется величиной парциального коэффициента расширения SiO_2 , который в сложном стекле в несколько раз больше коэффициента расширения свободного стеклообразного кремнезема.

При дальнейшем добавлении оксидов Me_2O и MeO к стеклу (сверх 33 %) ослабляется вторая вершина тетраэдров, потом третья и, наконец, четвертая. Однако это влияние трудно установить, так как ошибки, вносимые в расчеты другими оксидами, начинают играть преобладающую роль.

Изменение степени связности Si-O каркаса особенно резко сказывается на вязкости стекол и на других зависящих от вязкости свойствах. В системе $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ вязкость падает на 8 порядков с уменьшением f_{Si} от 0,5 до 0,4. Вязкость кремнезема при 1400° равна $10^{10,6}$ пз, а бисиликата $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – всего лишь $2,8 \cdot 10^2$ пз. Флюсующее действие оксидов объясняется разрывом мостиков Si-O-Si . Таков же механизм действия воды – в присутствии щелочи образуется водородная связь. Введение фторидов также приводит к разрыву кремнекислородных мостиков.

Составы всех обычных силикатных стекол укладываются в норму: $f_{\text{Si}} > 0,333$, т. е. $R > 2$. Иными словами, содержание SiO_2 в них превышает 50 мол. %, и, следовательно, существуют возможности образования протяженных структур. В настоящее время известно, однако, много особых стекол, которые не удовлетворяют этому условию. В частности, в системах $\Sigma \text{MeO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, где $\Sigma \text{MeO} = \text{K}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}, \text{PbO}$, получены стекла с R от 2 до 0,12. Такие малокремнеземные стекла названы инвертными. Они построены из изолированных друг от друга кремнекислородных групп и изолированных $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров, и к ним не применимы общие законы изменения свойств обыкновенных стекол. Например, при переходе от обыкновенных к инвертным стеклам в области, где $R = 1,5\text{--}2$, низкотемпературная вязкость ($600\text{--}800^\circ$) проходит через минимум. Это означает, что в инвертных стеклах направление изменения вязкости как функции от молярного содержания оксидов MeO становится обратным. Прохождение через минимум или максимум зафиксировано и на кривых других свойств. Свойства инвертных стекол определяются, прежде всего, металлическими ионами, содержание которых достигает высоких концентраций, тогда как роль кремнезема становится второстепенной. Именно в инвертных стеклах проявляются преимущественно полупроводниковые свойства.

Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Строение стекла»

1. Рассмотрите на рис. 1.7 схематично представленную структуру SiO_2 в кристаллическом (а) и стеклообразном (б) состояниях и ответьте на вопросы:
 - Каковы различия и сходства в их структуре?
 - Через какие структурные элементы осуществляется сочленение тетраэдров в строении стеклообразного вещества: вершины; ионы модификаторов; ребрами тетраэдров? Подчеркните правильный ответ.
2. Приведите формулу определения степени связности кремнекислородного каркаса. Каково максимальное значение степени связности $f_{\text{Si}} = ?$
3. Рассчитайте f_{Si} для нижеперечисленных стекол.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4 \text{SiO}_2$	$f_{\text{Si } 1};$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$	$f_{\text{Si } 2};$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$	$f_{\text{Si } 3}.$

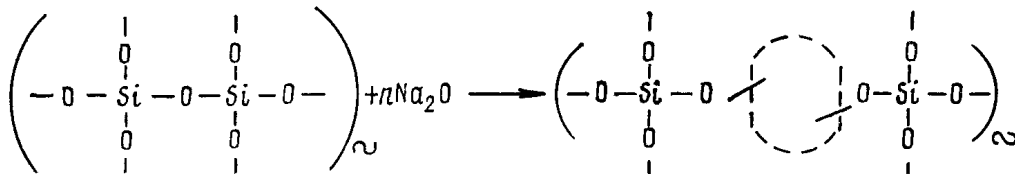
Сравните по значению величины f_{Si} склонность к кристаллизации данных стекол и поставьте между ними знак «>» или «<»:

	$f_{\text{Si } 1}$	$f_{\text{Si } 2}$	$f_{\text{Si } 3}$
--	--------------------	--------------------	--------------------
4. Дополните фразу: катионы, способные формировать координационные группировки и образующие структурную непрерывную сетку, называются ...
5. По величине степени связности кремнекислородного каркаса f_{Si} стекол сравните значение их вязкости η и поставьте знак «>» или «<»:

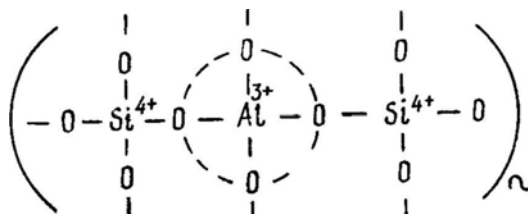
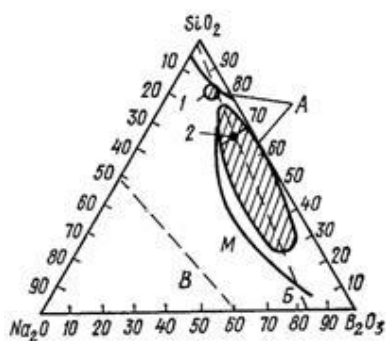
	η_1	η_2	η_3
стекло № 1 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$)	—		$\eta_1;$
стекло № 2 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2$)	—		$\eta_2;$
стекло № 3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$)	—		$\eta_3.$
6. Дополните фразу: мостиковый кислород в структуре силикатного стекла связывает два катиона ...
7. Дополните фразу: с увеличением количества модификаторов степень связности кремнекислородного каркаса f_{Si} ...
8. Используя показатели свойств оксидов (см. табл. 1.2), отметьте отличия между оксидами-модификаторами и стеклообразователями.
9. Какую роль играют ионы алюминия в четверной координации в алюмосиликатном стекле?
10. Оцените способность стекол растворять газы и поставьте знак «>» или «<» по газонасыщенности следующих стекол:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 4 \text{SiO}_2$
---	---

11. Дополните фразу: при увеличении компактности упаковки структуры стекла газопроницаемость...
12. Дополните фразу: высокая химическая и термическая стойкость кварцевого стекла объясняется тем, что все ионы кислорода ...
13. Расположите атом щелочного металла в структурной сетке щелочно-силикатного стекла:



14. Алюминий в четверной координации по кислороду выступает в роли стеклообразователя, группировка $[AlO_4]$ устойчива только в том случае, если вблизи расположен ион щелочного металла, например натрия. Укажите место расположения иона натрия на рисунке внизу.



15. Рассмотрите на рис. 1.14 положение области стеклообразования и несмешиваемости в системе $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$, где А – область ликвации, В – линия, по которой наиболее полно проявляется борная аномалия, В – граница стеклообразования. На сколько % отличается содержание SiO_2 в стекле пирекс от стекла викор?

Рис. 1.14. Система $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$:
1 – пирекс; 2 – викор

1.4. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА СТЕКЛА

Известны различные способы выражения состава стекла:

- в оксидах;
- приведенных оксидах;
- простых катионах и анионах;
- относительных катионных фракциях;
- определенных химических соединениях.

В табл. 1.4 показаны способы выражения составов стекол в молярных и атомных соотношениях.

Главнейшей характеристикой типа структуры стеклообразных силикатов является отношение числа атомов кремния к числу атомов ки-

слорода: $f_{\text{Si}} = \text{Si}/\text{O}$, так как f_{Si} отражает степень связности кремнекислородного каркаса. Отношение f_{Si} лежит в основе современной классификации силикатов по их структуре. Одинаковый молекулярный процент SiO_2 в различных стеклах свидетельствует и об одинаковой средней степени связности кремнекислородного каркаса. А от степени связности кремнекислородного каркаса в значительной мере зависят свойства стекол. Этот фактор наиболее просто учитывается лишь при выражении состава стекла в оксидах. Способ выражения состава стекла в оксидах наиболее удобен в практическом отношении.

В приведенных формулах оксидов число атомов кислорода вычисляется относительно одного атома Me, например, $\text{NaO}_{0,5}$, CaO , SiO_2 , $\text{VO}_{2,5}$, MoO_3 и т. п. В американской литературе широко распространен способ выражения состава стекла в относительных катионных фракциях f_{Me} , равных отношению числа атомов Me каждого вида к числу атомов кислорода: $f_{\text{Me}} = \text{Me}/\text{O}$.

Способы выражения состава стекла в оксидах и относительных катионных фракциях являются наиболее широко используемыми.

В полном наименовании стекла сначала перечисляют оксиды одновалентных элементов, затем двухвалентных и т. д. в порядке возрастания их концентрации. Название главного элемента, образующего стекло, всегда ставится в конце.

Таблица 1.4

Способы выражения состава стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $f_{\text{Si}} = 0,375$)

№	Способ выражения состава стекла	Состав стекла	Приведенная формула	Мол. вес стекла	В формуле к 1 приводится
1	В оксидах	$\text{Na}_2\text{O} - 1$ $\text{CaO} - 1$ $\text{SiO}_2 - 3$	$0,2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,2\text{CaO} \cdot 0,6\text{SiO}_2$	59,65	Общее число молей оксидов
2	В приведенных оксидах	$\text{NaO}_{0,5} - 2$ $\text{CaO} - 1$ $\text{SiO}_2 - 3$	$0,333\text{NaO}_{0,5} \cdot 0,167\text{CaO} \times$ $\times 0,5\text{SiO}_2$	49,70	Общее число молей приведенных оксидов
3	В простых катионах и анионах	$\text{Na} - 2;$ $\text{Ca} - 1;$ $\text{Si} - 3;$ $\text{O} - 8$	$\text{Na}_{0,143} \cdot \text{Ca}_{0,071} \cdot \text{Si}_{0,214} \cdot \text{O}_{0,572}$	21,30	Общее число атомов
4	В относительных катионных фракциях	$f_{\text{Na}} - 2/8$ $f_{\text{Ca}} - 1/8$ $f_{\text{Si}} - 3/8$	$\text{Na}_{0,25} \cdot \text{Ca}_{0,125} \cdot \text{Si}_{0,375}\text{O}$	37,30	Число атомов кислорода
5	В определенных химических соединениях	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - 1$ $\text{CaSiO}_3 - 1$	$0,5\text{Na}_2 \cdot \text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{CaSiO}_3$	149,12	Общее число молей силикатов

1.4.1. ПЕРЕСЧЕТ СОСТАВА СТЕКЛА ИЗ МАССОВЫХ ПРОЦЕНТОВ В МОЛЯРНЫЕ

Выражение состава стекла в массовых процентах является наиболее распространенным, широко используется в производственной практике.

При использовании диаграмм *состав–свойство* в расчетах свойств и тепловых расчетах возникает необходимость выражать состав стекла в молярных процентах. Расчет выполняется в два этапа:

- определяют число молей в стекле всех компонентов по формуле

$$n_i = \frac{P_i}{M_i}; \quad (1.2)$$

- рассчитывают молярные проценты N_i по формулам

$$N_i = \frac{n_i \cdot 100}{\sum n_i}; \quad (1.3)$$

$$N_i = \frac{P_i \cdot 100}{M_i \cdot \sum n_i}, \quad (1.4)$$

где P_i – содержание i -го оксида в мас. %; M_i – молекулярная масса i -го оксида; n_i – число молей i -го оксида.

1.4.2. ПРИВЕДЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТЕКЛА К 100 %

Состав сырьевых материалов и стекла, полученный в результате химического анализа, часто в сумме не составляет точно 100 %. Для приведения состава стекла к 100 % используется формула

$$P = \frac{P_0 \cdot 100}{\sum P_0}, \%, \quad (1.5)$$

где P_0 – содержание компонента по данным анализа, %; P – содержание компонента в приведенном к 100 % составе, %.

1.4.3. ПЕРЕСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВЛАЖНОГО МАТЕРИАЛА НА СУХОЕ ВЕЩЕСТВО

Если пересчитываемый состав предварительно приведен к 100 %, используется формула

$$P = \frac{P_w \cdot 100}{(100 - W)}, \%. \quad (1.6)$$

Если химический состав не приведен к 100 %, пользуются выражением

$$P = \frac{P_w \cdot 100}{(100 - W) \cdot \sum P_w}, \%, \quad (1.7)$$

где P – содержание компонента в сухом материале, %; P_w – содержание компонента во влажном материале, %; $\sum P_w$ – сумма содержания компонентов в пробе по данным анализа, %; W – содержание влаги, %.

II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Второй раздел учебного пособия включает следующие темы:

- реологические свойства расплава;
- физико-механические свойства;
- оптические свойства;
- теплофизические свойства;
- электрические свойства;
- химические свойства.

2.1. ВЯЗКОСТЬ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ

Температурный ход вязкости – важнейшая технологическая характеристика, задающая параметры основных стадий технологического процесса: стеклообразования, гомогенизации и осветления стекломассы, формования изделий, их отжига или закалки.

Вязкость любой среды: газообразной, жидкой, твердой – обусловлена взаимодействием частиц вещества с окружающими частицами. Если на слой жидкости (или расплава) с помощью внутреннего сечения S действует сила F , то слой жидкости начинает двигаться со скоростью v , увлекая соседние слои. Скорость относительного смещения прилегающих слоев будет уменьшаться по мере удаления dv/dx от движущегося слоя. В этом проявляется действие вязкости как силы внутреннего трения. В соответствии с уравнением Ньютона $F = \eta \cdot S(dv/dx)$ коэффициент вязкости η равен силе, прилагаемой к слою с площадью внутреннего сечения S и вызывающей его перемещение со скоростью относительного сдвига (dv/dx) .

Кинетическая вязкость расплава ν равна отношению коэффициента динамической вязкости к плотности среды, т. е. $\nu = \eta/d$. Величина, обратная коэффициенту динамической вязкости, $1/\eta$ характеризует текучесть среды.

Температурная зависимость вязкости. В температурном интервале от 23 до 1500 °С вязкость стекол изменяется на 18 порядков. В твердом состоянии вязкость составляет примерно 10^{19} Па·с, в расплавленном состоянии – 10 Па·с. Температурный ход вязкости стекла показан на рис. 2.1. При низких температурах (до T_g) вязкость меняется незначительно. Наиболее резкое снижение вязкости происходит в интервале 10^{15} – 10^7 Па·с.

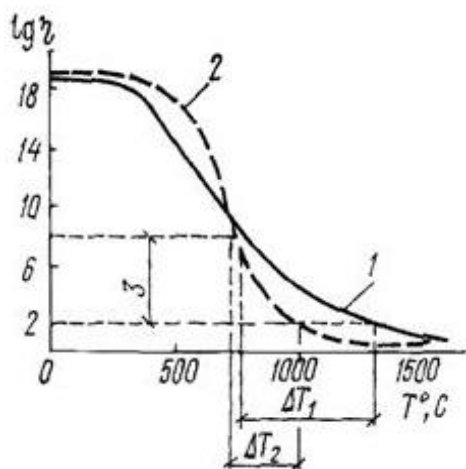


Рис. 2.1. Кривые температурного хода вязкости длинного (1) и короткого (2) стекла (тривязкостный интервал формования)

Температурный ход вязкости расплавленных стекол (в области температур выше T_f) может быть приближенно выражен уравнением Френкеля–Андраде

$$\eta = A \cdot \exp(E_\eta/RT), \quad (2.1)$$

где E_η — свободная энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — температура по абсолютной шкале; A — константа, зависит от химической природы вещества и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна; $A = Nh/V$ (N — число Авогадро; h — постоянная Планка; V — мольный объем); порядок величины A : 10^{-4} – 10^{-5} Па·с.

Уравнение (2.1) справедливо для неас-

социированных расплавов, точнее, для расплавов, степень ассоциации которых в рассматриваемом температурном интервале не изменяется. С этой точки зрения уравнение может быть распространено как на области высоких, так и очень низких температур (ниже T_g). Энергия активации E_η необходима для преодоления сил притяжения и последующего перемещения частицы. По Френкелю, энергия активации включает две составляющие: энергию образования полости, в которую перемещается частица, и энергию перемещения частицы в образовавшуюся полость. Энергия активации оксидных стекол изменяется в пределах 80–630 кДж/моль.

Энергия активации в интервале стеклования зависит от температуры. В общем случае повышение температуры сопровождается увеличением свободного объема, необходимого для перемещения частиц, что обуславливает уменьшение E_η .

Технологическая шкала вязкости. Температурный ход вязкости служит основой для определения температурных режимов варки, формования и термообработки.

На шкале вязкости (рис. 2.2) выделены интервалы различных технологических процессов: варки и выработки стекла, отжига. Показаны интервалы изменения вязкости для отдельных способов формования стекломассы, положение характеристических температур. Температура размягчения, определяемая по методу Литтлтона (удлинение нити и нагревание под действием собственной массы), соответствует вязкости $10^{6,6}$ Па·с.

В вязкостно-температурном интервале варки протекают процессы гомогенизации и осветления стекломассы. Гомогенизация расплава состоит в усреднении его состава по всему объему и достигается за счет диффузии компонентов в условиях действия химического потенциала, обусловленного неравномерным распределением компонентов в расплаве. Высокие значения вязкости препятствуют гомогенизации расплавов.

Осветление стекломассы состоит в удалении газовых пузырей. Скорость подъема газовых пузырей v зависит от их размеров (r – радиус пузыря), плотности d и вязкости η стекломассы. Осветление стекломассы, согласно уравнению Стокса $v = 2r^2 d g / 9\eta$, происходит особенно медленно, если пузыри мелкие, а вязкость высокая. В вязкостно-температурном интервале выработки стекломассы и формования изделий большое значение приобретают такие параметры, как температурный градиент вязкости $\Delta\eta/\Delta t$, который характеризует изменение вязкости с температурой и скорость твердения $\Delta\eta/\Delta t$ стекломассы, определяемую изменением вязкости во времени. Оба параметра определяются скоростью охлаждения стекломассы. Чем быстрее твердеет стекло, тем выше должна быть скорость выработки.

По характеру изменения вязкости в интервале формования различают короткие и длинные стекла (см. рис. 2.1). Мерой «длины» стекла является температурный интервал, в пределах которого вязкость возрастает от 10^2 до 10^8 Па·с. Длинные стекла имеют температурный интервал порядка 250–500 °С, короткие ~ 100–150 °С. Кривая температурного хода вязкости короткого стекла в интервале 10^2 – 10^8 Па·с характеризуется крутым подъемом, а длинного стекла имеет вид пологой кривой. В результате короткое стекло имеет узкий интервал значений температур, в котором может осуществляться формование. Отсюда ясно, что разработать режим формования для длинного стекла значительно проще, чем для короткого. Короткие стекла требуют особенно строгого соблюдения температурно-временных режимов формования. При незначительном переохлаждении стекломассы может так резко увеличиться вязкость, что формование стекломассы станет невозможным.

Интервал отжига ограничен предельными значениями вязкости 10^{12} – $10^{13,5}$ Па·с. Назначение термической обработки (отжига) состоит в

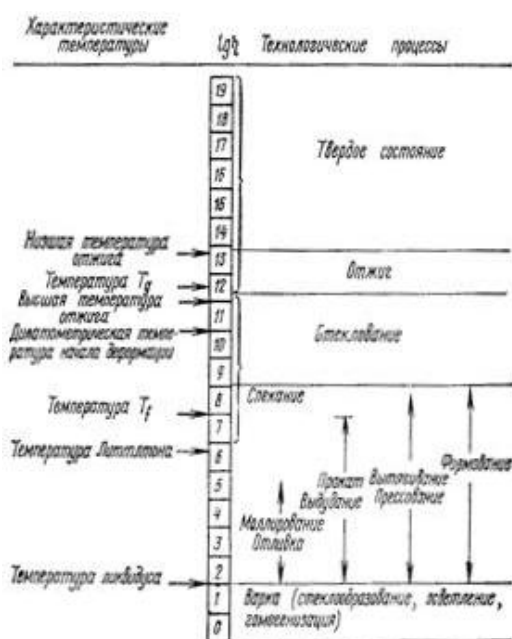


Рис. 2.2. Технологическая шкала вязкости

удалении внутренних напряжений, возникающих в процессе неравномерного охлаждения внутренних и внешних слоев стекла. Со стороны высоких температур интервал ограничен высшей температурой отжига (10^{12} Па·с). Выдержка стеклоизделий при этой температуре позволяет в течение трех минут устранить 95 % внутренних напряжений без деформации изделий. Низшая температура отжига на 50–150 °С ниже высшей. Выдержка изделий при низшей температуре отжига позволяет в течение трех минут устранить 5 % внутренних напряжений. Значения высшей температуры отжига промышленных стекол лежат в пределах 400–600 °С. В интервале отжига скорость охлаждения стекла должна быть минимальной. При температурах ниже низшей температуры скорость охлаждения может быть значительно выше, так как вязкость стекол при температурах ниже низшей чрезвычайно высока и возникновение остаточных напряжений не возможно.

Влияние химического состава стекла на его вязкость и длину очень велико. Варьируя содержание тех или иных компонентов в составе стекла, можно осуществлять непрерывное изменение вязкости в заданном направлении. Вязкость силикатных стекол зависит от прочности химических связей между частицами вещества и от степени связности кремнекислородного каркаса.

В ряду силикатных стекол наиболее высокие значения вязкости при одинаковых температурных условиях характерны для кварцевого стекла. С увеличением в составе бинарных щелочно-силикатных стекол оксида щелочного металла резко уменьшается их вязкость (табл. 2.1). В стекле появляются немостиковые атомы кислорода, снижается целостность каркаса, растет доля связей Me–O (Me–Li, Na, K), прочность которых в несколько раз уступает прочности связи Si–O. Природа вводимых катионов также влияет на вязкость стекла. Из щелочных катионов наиболее резко снижают вязкость ионы лития. Наиболее вязкими среди щелочно-силикатных стекол при одинаковых молекулярных составах и температуре являются расплавы калиево-силикатных стекол.

Таблица 2.1

Зависимость вязкости и степени связности каркаса от состава натриево-силикатных стекол

Состав	f_{Si}	η , Па·с, при 1400 °С
SiO ₂	0,50	10^9
Na ₂ O·2SiO ₂	0,40	28
Na ₂ O·SiO ₂	0,33	0,16
2Na ₂ O·SiO ₂	0,25	0,1

При введении в состав щелочно-силикатных стекол оксидов щелочно-земельных металлов вязкость их снижается. В ряду MgO–CaO–SrO–BaO,

где каждый последующий оксид действует более сильно, чем предыдущий, наиболее интенсивно снижает вязкость оксид бария.

В бесщелочных стеклах оксиды щелочно-земельных металлов оказывают аналогичное действие, но порядок их расположения является обратным, т. е. оксид магния в наибольшей степени способствует понижению вязкости стекломассы.

Оксиды ZnO , CdO , PbO снижают вязкость более интенсивно, чем оксиды металлов главной подгруппы. По возрастанию интенсивности воздействия оксиды располагаются в ряд $\text{ZnO}-\text{CdO}-\text{PbO}$.

Введение тугоплавких оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 во всех случаях вызывает повышение вязкости. Оксиды CaO (до 10 %), B_2O_3 (до 15 %) и ZnO в большей степени понижают вязкость в области высоких температур и в меньшей степени – в области низких температур.

На практике для получения легкоплавких глазурей с повышенной текучестью в состав глазури обычно вводят соединения фтора, бария, свинца. Для снижения вязкости расплавов в период варки в состав шихты вводят добавки фтористых соединений в виде бифторида калия аммония NH_4KF_2 , криолита $3\text{NaF}-\text{AlF}_3$, кремнефтористых соединений, а также сульфата и нитрата натрия и других соединений.

Изменяя составы стекол, удастся варьировать их длину. Добавки Na_2O (путем замены SiO_2 или CaO), K_2O , MgO (за счет CaO), PbO (за счет оксидов щелочно-земельных металлов) способствуют удлинению температурного интервала формования. Замена SiO_2 на CaO , B_2O_3 (до 15–20 %), Al_2O_3 или ZrO_2 делает стекло более коротким.

Расчет вязкости по методу М.В. Охотина

Метод расчета вязкости стекол по химическому составу, разработанный М.В. Охотиным, предназначен для расчета вязкости стекол, содержащих SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO и Na_2O , причем Na_2O должно быть 12–16 вес. %, Al_2O_3 и MgO в пределах 0–5 % и CaO 5–12 %. Этот метод не позволяет рассчитывать непосредственно величины вязкости для определенной температуры, а дает лишь возможность найти температуры, соответствующие величинам вязкости, и охватывает сравнительно небольшое количество оксидов. Однако важным преимуществом метода М.В. Охотина является достаточно высокая точность и простота расчета.

Для стекол, состав которых соответствует указанным выше ограничениям, по методу М.В. Охотина можно рассчитать температуры, соответствующие определенным значениям вязкости, по следующей формуле:

$$t = AP_{\text{Na}_2\text{O}} + B(P_{\text{MgO}} + P_{\text{CaO}}) + CP_{\text{Al}_2\text{O}_3} + D, \quad (2.2)$$

где t – температура; $P_{\text{МмОп}}$ – содержание в стекле соответствующих оксидов в мас. %; A , B , C и D – константы М.В. Охотина.

Константы М.В. Охотина приведены в табл. 2.2, где также указаны постоянные, найденные Кимынь Саном для $\lg \eta$, равного 9, 10, 11, 12, 13 и 14.

Таблица 2.2

Константы для расчета температур, соответствующих определенной вязкости стекол

$\lg \eta$	Константы			
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
3	-22,87	-16,10	6,50	1700,40
4	-17,49	-9,95	5,90	1381,40
5	-15,37	-6,25	5,00	1194,27
9	-9,19	1,57	5,34	762,50
10	-8,75	1,92	5,20	720,80
11	-8,47	2,27	5,29	683,80
12	-7,46	3,21	5,52	632,90
13	-7,32	3,49	5,37	603,40
14	-6,29	4,01	5,24	561,50

Для расплавов промышленных стекол, содержащих SiO_2 , Al_2O_3 (до 5 %), MgO (до 5 % вместо CaO), CaO (до 17 %), Na_2O (до 17 %), Fe_2O_3 (до 5 %), можно оценивать влияние отдельных компонентов на вязкость по тому изменению температуры, которое необходимо для того, чтобы вязкость оставалась постоянной при замене 1 % того или иного оксида на 1 % другого (табл. 2.3). Если в стекле, кроме Na_2O , будет присутствовать и K_2O , то на его содержание также следует внести поправку согласно табл. 2.3.

Пример. Рассчитать температуру, соответствующую вязкости, логарифм которой равен 5 ($\lg \eta = 5$). Дано стекло следующего состава (в мас. %): $\text{SiO}_2 - 75$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2$; $\text{MgO} - 4$; $\text{CaO} - 6$; $\text{Na}_2\text{O} - 13$.

Сначала необходимо условно принять содержание MgO в стекле равным 3 % (т. е. средней величине для указанных выше пределов содержания этого оксида). Суммарное содержание $\text{MgO} + \text{CaO}$ сохраняется постоянным. Таким образом, для рассматриваемого стекла

$$P_{\text{MgO}} + P_{\text{CaO}} = 4 + 6, \text{ а после расчета } 3 + 7 = 10.$$

В соответствии с константами, приведенными в табл. 2.2 для расчета $\lg \eta = 5$, получим

$$t = -15,37 \cdot 13 - 6,25 \cdot 10 + 5 \cdot 2 + 1194,27 = 941,8 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Эту величину необходимо уточнить в соответствии с принятым изменением содержания MgO и CaO . Для такой корректировки М.В. Охотин предложил величины повышения температуры, соответствующей определенной вязкости, при замещении 1 % CaO на 1 % MgO :

lg η	3	4	5	9	10	11	12	13	14
Повышение температуры в град.	9	6	5	1	1	1,5	2	2,5	3

Таблица 2.3

Температурные поправки, необходимые для поддержания постоянной вязкости

Порядок замены	Изменение температуры в град. при содержании окисла в вес. %											Пределы замены оксидов в мас. %
	3	4	5	6,5	7	8	9	10	11	12	13	
SiO ₂ на Al ₂ O ₃	6	6	6	4,5	4,4	4,3	4	3	3,5	3,5	3,5	0–5
SiO ₂ на Na ₂ O	–25	–18	–15	–12,5	–11,5	–9,5	–9,5	–9,5	–9	–8,5	–8	10–17
SiO ₂ на CaO	–16	–10	–6	–	–	–	–	–	–	–	–	6–17
Na ₂ O на Al ₂ O ₃	29	24	22	16,5	15,5	14,5	–	13	12,5	12	11,5	0–5
Na ₂ O на CaO	7	7	+7	11,5	11,5	11,5	13,5	11,5	11,5	11,5	11,5	6–16
CaO на Al ₂ O ₃	21	16	13	–	–	–	11,5	–	–	–	–	0–5
Na ₂ O на K ₂ O	11	8	7	–	–	–	–	–	–	–	–	0–5
SiO ₂ на Fe ₂ O ₃	–9	–7	–5	–3,5	–2,5	–1,5	–	0,5	–	0	–	0–5
SiO ₂ на MgO	–6	–3,5	–2	–0,5	0	–	–	–	–	–	–	0–5

В рассматриваемом примере содержание MgO было уменьшено, а содержание CaO, соответственно, увеличено на 1 вес. %. Такое замещение вызовет повышение расчетной температуры на 5 °С. Следовательно, для приведения температуры к заданному составу необходимо увеличить рассчитанную выше температуру на 5 °С.

Таким образом, температура, при которой вязкость стекла заданного состава будет равна пяти, составит $941,8 + 5 = 946,8 \approx 947$ °С.

2.2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение расплавов и твердых тел отражает действие межмолекулярных сил на частицы поверхностного слоя среды. Для увеличения площади поверхности необходимо затратить работу. Мерой *поверхностного натяжения* σ , Дж/м² (или Н/м), является работа A , которую необходимо затратить для образования единицы поверхности среды S , $\sigma = A/S$. Действие сил поверхностного натяжения направлено на уменьшение площади поверхности.

Поверхностное натяжение промышленных стекол в зависимости от состава может изменяться в пределах от 0,155 до 0,470 Н/м, т. е. оно

примерно в 3–4 раза больше поверхностного натяжения воды, водных, растворов, расплавов солей, и сравнимо с поверхностным натяжением металлов (Pb, Bi, Sb).

Высокое значение поверхностного натяжения в сочетании со своеобразным ходом температурной кривой вязкости обуславливает применение таких способов формования, как непрерывное вытягивание листов стекла, выдувание полых изделий, которые совершенно не применимы ни к какому другому материалу.

Поверхностное натяжение мало зависит от температуры. При повышении температуры на 100 °С поверхностное натяжение щелочно-силикатных стекол снижается на 2–4 % от первоначального. Поверхностное натяжение расплава листового стекла при 1450 °С составляет 0,29 Н/м.

Действие сил поверхностного натяжения проявляется на различных стадиях технологического процесса. На стадии стеклообразования зерна кварца растворяются в первичном расплаве силикатов. Скорость растворения оказывается тем выше, чем ниже вязкость и поверхностное натяжение. Провар шихты ускоряется при введении в ее состав веществ, понижающих поверхностное натяжение расплава стекломассы, например небольших количеств Na_2SO_4 .

При осветлении из расплава стекломассы удаляются пузырьки газов, образовавшиеся в результате термической диссоциации карбонатов, сульфатов, нитратов и других солей на стадии силикатообразования. Для ускорения осветления в состав шихты вводят нитраты, сульфаты, хлориды, аммонийные соли, соединения мышьяка, сурьмы, церия. Они, снижая поверхностное натяжение на границе раздела фаз *газообразная фаза–расплав*, способствуют образованию крупных пузырей.

Среди пороков стекломассы наиболее распространенными являются стекловидные включения. Вероятность растворения стекловидных включений в стекломассе зависит от соотношения поверхностных натяжений расплава и включения. Так, например, поверхностное натяжение кремнеземистых свилей меньше, чем поверхностное натяжение стекломассы, в результате чего свили растягиваются в виде пленки и относительно легко растворяются. Поверхностное натяжение глиноземистых свилей выше, чем у стекла, свили принимают шарообразную форму и плохо растворимы в силикатных расплавах.

Поверхностное натяжение имеет большое значение также при эмалировании и глазуровании изделий, в производстве стекловолокна, остеклованных микропроводов, при сварке, спаивании, пропитке материалов.

Влияние поверхностного натяжения может быть и отрицательным – округление острых ребер изделий при прессовании, сужение ленты вытягиваемого стекла.

Значительное влияние на поверхностное натяжение оказывает состав стекла. В ряду щелочных элементов Li–Na–K поверхностное натяжение убывает в направлении от лития к калию. Согласно А.А. Аппену при последовательной замене оксидов элементов в рядах Mg–Ca–Sr–Ba и Zn–Cd поверхностное натяжение уменьшается (в направлении от магния к барию и от цинка к кадмию). Оксиды ZrO_2 и Al_2O_3 сильно увеличивают, а B_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , F понижают поверхностное натяжение.

Соединения хрома, молибдена, вольфрама, мышьяка, сурьмы, тория, ванадия являются поверхностно-активными. Введение этих компонентов даже в небольших количествах вызывает резкое уменьшение поверхностного натяжения.

Расчет поверхностного натяжения стекол

Поверхностное натяжение характеризует способность поверхности жидкости к самопроизвольному сокращению вследствие действия поверхностных сил и определяется работой, которую необходимо затратить на образование единицы новой поверхности в плоскости раздела двух фаз при постоянной температуре. Единица измерения поверхностного натяжения – Н/м ($1 \text{ Н/м} = 10^3 \text{ дин/см}$).

Поверхностное натяжение расплавленных промышленных стекол в интервале 1000–1400 °С составляет 0,22–0,38 Н/м (220–380 дин/см).

А.А. Аппен классифицировал компоненты по их влиянию на поверхностное натяжение сложных силикатных расплавов на границе с воздухом (табл. 2.4).

Коэффициент поверхностного натяжения, по Аппену, при 1300 °С может быть рассчитан с точностью $\pm 1,5 \%$ по формуле

$$\sigma = \frac{\sum (P_i \bar{\sigma}_i)}{\sum P_i}, \quad (2.3)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения стекла в Н/м; P_i – содержание в стекле оксида, мол. части; $\bar{\sigma}_i$ – парциальный коэффициент натяжения оксидов.

Для ориентировочного определения поверхностного натяжения стекломассы при иных температурах можно пользоваться следующим правилом, рекомендуемым А.А. Аппеном: при повышении температуры на 100 °С поверхностное натяжение стекломассы уменьшается на 1–2 %. Но это правило справедливо только тогда, когда в стекломассе отсутствуют поверхностно-активные компоненты, к числу которых относятся As_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , CrO_3 , SO_3 .

Пример. Рассчитать по Аппену поверхностное натяжение расплава; состав (мас. %): SiO_2 – 72; Al_2O_3 – 1,5; MgO – 2,5; CaO – 10; Na_2O – 14.

Переводим процентное содержание компонентов в мольные доли делением содержания соответствующего компонента на его молекулярный вес. Состав расплава в мольных долях: SiO_2 – 1,1988; Al_2O_3 – 0,0147; MgO – 0,0620; CaO – 0,1783; Na_2O – 0,2258. Всего 1,6796 моль.

Умножаем соответствующие мольные доли компонентов на их парциальные коэффициенты:

$$\text{SiO}_2 \quad 1,1988 \cdot 290 = 347,7;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 0,0147 \cdot 580 = 8,5;$$

$$\text{MgO} \quad 0,0620 \cdot 520 = 32,2;$$

$$\text{CaO} \quad 0,1783 \cdot 510 = 90,9;$$

$$\text{Na}_2\text{O} \quad 0,2258 \cdot 295 = 66,6;$$

$$545,9;$$

$$\sigma_{1300} = 545,9 / 1,6796 = 325 \text{ дин/см} = 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ Н/см.}$$

Таблица 2.4

Классификация компонентов по влиянию на поверхностное натяжение стекла, по Аппену

Группа	Оксид	Парциальные коэффициенты поверхностного натяжения оксидов, дин/см (при 1300 °C)	Примечание
Поверхностно- неактивные компоненты	SiO_2	290	К указанной группе отно- сятся также La_2O_3 Pr_2O_3 Nd_2O_3 CeO_2 Dy_2O_3
	TiO_2	250	
	$\text{ZrO}_2, \text{SnO}_2$	350	
	Al_2O_3	580	
	BeO	390	
	MgO	520	
	CaO	510	
	SrO	490	
	BaO	470	
	ZnO	450	
	CdO, CoO	430	
	MnO	390	
	$\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$	490	
	NiO	400	
	Li_2O	450	
	Na_2O	295	
	CaF_2	420	

Группа	Оксид	Парциальные коэффициенты поверхностного натяжения оксидов, дин/см (при 1300 °C)	Примечание
Компоненты промежуточного характера	K_2O , Rb_2O , Cs_2O , PbO , B_2O_3 , P_2O_5	Являются переменными, очень низкими и могут быть отрицательными	Заметно снижают σ Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6
Малорастворимые поверхностно-активные компоненты	As_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , CrO_3 , Cr_2O_3 , SO_3	Являются переменными и отрицательными	Эти компоненты могут снижать σ стекол на 20–30 %

2.3. ПЛОТНОСТЬ СТЕКЛА

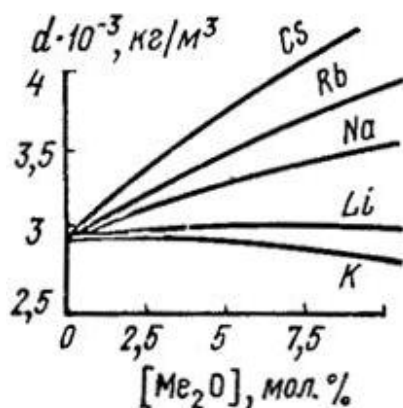


Рис. 2.3. Зависимость плотности стекла от вида и концентрации вводимых компонентов

Плотность характеризует количественное содержание массы вещества в единице объема: $d = M/V$, кг/м³.

Плотность стекла зависит от его состава и изменяется в пределах от 2200 до 7500 кг/м³. Среди практических силикатных стекол наименьшую плотность имеет кварцевое стекло (2203 кг/м³). Добавки к кремнезему различных оксидов, кроме B_2O_3 , повышают плотность. Плотность щелочно-силикатных стекол, включающих оксиды щелочноземельных металлов, растет по мере повышения концентрации модификаторов и по мере увеличения атомной массы элементов. Увеличение плотности при введении модификаторов вызвано заполнением полостей в пространственном каркасе, в результате чего увеличивается количество массы в единице объема.

На рис. 2.3 показано изменение плотности силикатных стекол в зависимости от концентрации и вида щелочных и щелочно-земельных ионов. Плотность калиево-силикатных стекол оказывается аномально низкой по сравнению с литиево- и натриево-силикатными стеклами. Калий обладает более высокой атомной массой, однако ионный радиус калия также намного выше ионных радиусов лития и натрия.

В результате увеличение объема, занимаемого калиево-силикатным каркасом, превышает эффект увеличения массы и плотность калиево-силикатных стекол оказывается более низкой. Плотность стекол, содержащих в значительных количествах тяжелые элементы, такие как PbO , Bi_2O_3 , Ta_2O_5 , WO_3 , может достигать 7500 кг/м^3 .

В табл. 2.5 приведены значения плотности некоторых промышленных стекол. Плотность всех стекол уменьшается с повышением температуры: на каждые 100°C в среднем на 15 кг/м^3 .

Значения плотности закаленных и отожженных стекол различаются на 8–9 единиц второго знака после запятой. При отжиге плотность стекла увеличивается. Быстро охлажденное стекло имеет плотность меньшую, чем охлажденное медленно. В закаленном стекле зафиксирована структура высокотемпературного расплава, которая является более объемной по сравнению со структурой тщательно отожженного стекла. После отжига уменьшается объем и растет плотность стекла. Таким образом, плотность стекла зависит от его «теплового прошлого», влияющего на строение стекла, степень разрыхленности строения.

Расчет плотности стекол

Плотность стекла можно рассчитать по правилу аддитивности. А.А. Аппен предложил следующую формулу для расчета плотности:

$$d = \frac{\sum P_i}{\sum (n_i \cdot V'_i)}, \quad (2.4)$$

где $\sum P_i$ – сумма содержания в стекле каждого из компонентов в мас. %; n_i – содержание в стекле каждого компонента, выраженное в числах молей; V'_i – парциальный мольный объем каждого из входящих в состав стекла оксидов, который принимается на основании табличных данных, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Парциальные мольные объемы для различных оксидов приведены в табл. 2.5. Значение V'_{SiO_2} зависит от содержания SiO_2 и не является постоянным. Если содержание SiO_2 в стекле меньше 67 мол. %, то значение V'_{SiO_2} принимается постоянным и равным 26,1. Если содержание SiO_2 более 67 %, то

$$V'_{\text{SiO}_2} = 26,1 + 0,035(N_{\text{SiO}_2} - 67), \quad (2.5)$$

где N_{SiO_2} – содержание SiO_2 в стекле в мол. %.

Усредненная зависимость величины V'_{PbO} выражается уравнением

$$V'_{\text{PbO}} = 21,0 + 0,08(\sum N_{\text{MemOn}} - 50) \quad (2.6)$$

где $\sum N_{\text{MemOn}}$ – суммарное содержание SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 в мол. %.

Эти формулы применяют в интервале составов 50 мол. % < $\sum N_{Me_mO_n}$ < 80 мол. %. Приближенно для составов с $\sum N_{Me_mO_n} > 80$ мол. % можно принимать величины, соответствующие составам с $\sum N_{Me_mO_n} = 80$ мол. %.

В связи со сложностью изменения свойств в свинцовых стеклах приведенные выше формулы могут давать точные результаты только в случае, если: содержание SiO_2 в стекле не менее 45 мол.%, содержание B_2O_3 и Al_2O_3 не более 15 мол. %; суммарное содержание щелочных оксидов не более 15 %.

Значение $V'_{B_2O_3}$ зависит от мольного соотношения ψ оксидов металлов и борного ангидрида и содержания в стекле SiO_2 . В случае отсутствия в стекле оксида алюминия коэффициент ψ определяется по формуле

$$\Psi = \frac{N_{Me_2O} + N_{MeO}}{N_{B_2O_3}}, \quad (2.7)$$

где $Me_2O - Li_2O, K_2O, Na_2O$; $MeO - CaO, SrO, BaO, CdO$.

В присутствии оксида алюминия коэффициент Ψ рассчитывается по формуле

$$\Psi = \frac{N_{Me_2O} + N_{MeO} - N_{Al_2O_3}}{N_{B_2O_3}}. \quad (2.8)$$

Таблица 2.5

Парциальные мольные объемы, по А.А. Анпену

Компонент	Мольный объем V' , см ³ /моль	Содержание компонентов, мол. %
SiO_2	27,25–26,10	100–45
TiO_2	20,5	0–25
Al_2O_3	40,4	0–20
B_2O_3	13,5–38,0	0–30
BeO	7,8	0–30
MgO	12,5	0–25
CaO	14,4	0–25
SrO	18,0	0–30
BaO	22,0	0–40
ZnO	14,5	0–20
CdO	17,0–18,2	0–20
PbO	21,0–23,5	0–50
Li_2O	11,0 (11,9)*	0–30
Na_2O	20,2 (20,6)	0–25
K_2O	34,1 (33,5)*	0–20

* – в присутствии Na_2O

В табл. 2.6 приведены формулы для вычисления $V'_{B_2O_3}$ в зависимости от содержания в стекле SiO_2 и коэффициента Ψ .

Формулы для вычисления $V'_{\text{B}_2\text{O}_3}$

Содержание SiO_2 в стекле, мол. %	Ψ	Формулы для вычисления $V'_{\text{B}_2\text{O}_3}$
44–64	$\Psi > 4$	$V'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5$
	$4 > \Psi > 1$	$V'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5 + 3,1(4 - \Psi)$
	$1 > \Psi > 1/3$	$V'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 34 - 3,1(3 - 1/\Psi)$
	$\Psi < 1/3$	$V'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 36$
71–80	$\Psi > 1,6$	$V'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5$
	$1,6 > \Psi > 1$	$V'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5 + 7,8(1,6 - \Psi)$
	$1 > \Psi > 1/2$	$V'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 31 - 7,8(2 - 1/\Psi)$
	$1/2 > \Psi > 1/3$	$V'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 34 - 3,1(3 - 1/\Psi)$
	$\Psi < 1/3$	$V'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 36$

Пример. Определить по Аппену плотность боросиликатного стекла следующего состава (мас. %): SiO_2 – 80,85; B_2O_3 – 12,00; Al_2O_3 – 2,20; CaO – 0,30; Na_2O – 4,10; K_2O – 0,10; всего 99,45.

Состав стекла в молях:

SiO_2	$80,85/60,06 = 1,3445$;
B_2O_3	$12,00/69,6 = 0,1723$;
Al_2O_3	$2,20/101,9 = 0,0216$;
CaO	$0,30/56 = 0,0054$;
Na_2O	$4,10/62 = 0,0661$;
K_2O	$0,10/94,2 = 0,0011$.

Всего 1,6110 моль. Определяем содержание SiO_2 в молекулярных процентах: $N_{\text{SiO}_2} = (1,3445 \cdot 100)/1,6110 = 83,5$, отсюда вычисляем

$$V'_{\text{SiO}_2} = 26,1 + 0,035 (83,5 - 67) = 26,68.$$

Определяем коэффициент

$$\Psi = (0,0661 + 0,0011 + 0,0054 - 0,0216)/0,1723 = 0,3.$$

Так как $\Psi < 1/3$, $V'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 36$. Определяем сумму произведений $\sum(n_i V'_i)$:

SiO_2	$1,3445 \cdot 26,68 = 35,87$;
B_2O_3	$0,1723 \cdot 36 = 6,20$;
Al_2O_3	$0,0216 \cdot 40,4 = 0,87$;
CaO	$0,0054 \cdot 14,4 = 0,08$;
Na_2O	$0,0661 \cdot 20,2 = 1,33$;
K_2O	<u>$0,0011 \cdot 33,5 = 0,04$;</u>
	44,39.

Отсюда плотность: $99,45/44,39 = 2,240 \text{ г/см}^3$.

2.4. УПРУГОСТЬ, ХРУПКОСТЬ, ТВЕРДОСТЬ

Стекло в области низких температур и высокой вязкости ведет себя как твердое, упругое, хрупкое тело. Считают, что в области низких температур стекло относится, наряду с алмазом и кварцем, к идеально хрупким материалам, для которых полностью отсутствует пластическая деформация в зоне разрушения.

В интервале стеклования стекло, в отличие от хрупких материалов, обладает пластической деформацией. При температурах выше T_f стекло находится в вязкотекучем состоянии.

Упругость характеризует свойство материалов восстанавливать форму и объем после прекращения действия деформирующих сил. Стекло – изотропный материал, вследствие чего его упругие свойства не зависят от направления действия сил. В области температур ниже T_g стекло испытывает только упругую деформацию, вплоть до разрушения.

В области упругих деформаций материалов применим закон Гука, согласно которому относительная деформация материала пропорциональна действующему напряжению. Коэффициенты пропорциональности между напряжениями и деформациями в случае изотропных материалов называются модулями упругости. Модуль упругости при растяжении (модуль Юнга) E связывает растягивающее напряжение $\sigma = F/S$ и относительное удлинение $\varepsilon = \Delta l/l$, т. е. по закону Гука $\sigma = E\varepsilon$. Модуль упругости равен напряжению, при котором относительная деформация равна единице, т. е. длина образца при растяжении увеличивается в два раза по сравнению с исходной. Модуль упругости при сдвиге G характеризует зависимость относительной сдвиговой деформации и угла сдвига ψ от касательного напряжения сдвига $\tau = G\psi$.

Упругое поведение изотропного материала характеризуется также коэффициентом Пуассона μ , равным отношению поперечной относительной деформации $\Delta b/\Delta_0$ к относительной продольной деформации $\Delta l/\Delta_0$ в направлении действия напряжения.

Между модулями упругости и коэффициентом Пуассона имеется следующее соотношение:

$$E = 2G(1 + \mu). \quad (2.9)$$

Модули упругости, характеризуя упругое поведение материала, определяют прочность межатомных связей, что дает возможность по их значениям ориентировочно оценить и другие физические величины: предел прочности, твердость, энергию активации диффузии, термостойкость, коэффициент линейного расширения и др.

Значения показателей упругих стекол промышленных составов приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Показатели упругой деформации промышленных стекол

Тип стекла	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	E , ГПа	G , ГПа	μ	Твердость по Виккерсу, ГН/м ²
Кварцевое	2,20	73,2	31,4	0,18	9–10
Листовое	2,47	68	27,6	0,22	5,4–5,8
Боросиликатное	2,48	74	30,6	0,21	–
Свинцово-силикатное	2,86	62	25,8	0,2	4,2–4,7
Алюмосиликатное	2,53	87,2	–	0,25	5,8–6,3
Викор	2,18	74	–	–	6,5
Пирекс	2,23	70	–	–	6,2

Для силикатных стекол пределы изменения модуля упругости равны 48–83 ГПа, модуля сдвига – 22–32 ГПа, коэффициента Пуассона – 0,17–0,3.

Зависимость модуля упругости от состава является сложной. При увеличении в составе стекла оксидов щелочных металлов уменьшается его модуль упругости, поскольку прочность связей Me–O значительно ниже прочности связей Si–O. Введение в состав стекла до 12 % CaO или B₂O₃ способствует повышению модуля Юнга. Оксиды щелочно-земельных элементов Al₂O₃, PbO, вводимые вместо SiO₂, повышают модуль упругости. Наиболее высокие значения модуля упругости характерны для мало-щелочных алюмосиликатных стекол с высоким содержанием BeO, MgO, CaO. Модуль упругости закаленных стекол на 8–10 % ниже модуля упругости отожженных стекол.

Хрупкость можно охарактеризовать как свойство твердых материалов разрушаться под действием возникающих в них напряжений без заметной пластической деформации.

Хрупкость характеризует неспособность материала к релаксации напряжений, возникающих в нем при деформации изделий. По мере роста внешних усилий прочности внутренние напряжения также растут и достигают предела прочности, после чего материал разрушается. Хрупкое разрушение является наиболее опасным по сравнению с другими видами разрушений, поскольку оно характеризуется высокой скоростью развития и происходит при относительно небольшой деформации, которая предшествует разрушению.

В общем случае проявление материалом хрупкости зависит от соотношения между длительностью действия мгновенно приложенной

внешней силы (удара) и скоростью релаксации возникших в теле напряжений. Струя жидкости ведет себя, как хрупкое тело при мгновенном воздействии пули. Даже образующиеся при этом брызги имеют мгновенную форму твердых осколков. При более длительном воздействии усилий струя жидкости ведет себя, как материал, находящийся в вязкотекучем состоянии. Стекло приобретает хрупкость при значениях вязкости выше $10^{12,3}$ Па·с и температурах ниже T_g .

Мерой хрупкости материала является сопротивление удару – удельная ударная вязкость a_n , кН/м, определяемая как работа ударного излома A_n , отнесенная к площади поперечного сечения образца S , т. е. $a_n = A_n/S$. Для силикатных стекол ударная вязкость может изменяться в пределах от 1,5 до 2 кН/м. По сравнению с металлами ударная вязкость стекол исключительно мала (примерно на два порядка). Состав стекла заметно влияет на ударную вязкость. Введение MgO, B₂O₃ (до 15 %), Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂ в состав натриево-кальциево-силикатных стекол способствует увеличению ударной вязкости на 5–20 %.

Твердость является свойством материала сопротивляться деформации или разрушению поверхностного слоя, представляет собой разновидность прочности – характеризует прочность поверхностного слоя при вдавливании. Критерием прочности при вдавливании является предел упругости, превышение которого ведет к разрушению твердого тела или к пластической деформации.

Твердость зависит от прочности химических связей материала. Твердость стекла определяет его сопротивление царапанию, абразивоустойчивость, скорость и режимы процессов шлифования, полирования, сверления, резания.

Твердость количественно характеризуют с помощью одного из методов: вдавливания в образец индентора (статическая твердость), деформации при динамической нагрузке (динамическая твердость), царапания или истирания абразивом. Единого общепризнанного способа количественного определения твердости стекол не существует. Наиболее распространены следующие способы испытаний твердости на статическое вдавливание индентора: способ Бринелля (предусматривает вдавливание стального шарика диаметром 1 мм); способ Виккерса (вдавливание алмазной пирамиды с углом у вершины, равным 136°); вдавливание алмазной пирамиды асимметричной формы, образующей отпечаток в виде параллелограмма (способ Кнупа для испытания особо твердых материалов); вдавливание стального шарика (в случае мягких материалов) или алмазного конуса с полусферической вершиной (для твердых материалов, способ Роквелла). В первых трех случаях твердость выра-

жается как нагрузка, отнесенная к площади отпечатка (Н/м^2). В способе Роквелла твердость определяют по разности глубин отпечатков при различных значениях нагрузки.

Значения твердости типичных промышленных стекол приведены в табл. 2.7. К числу твердых относятся кварцевое стекло, малощелочные боросиликатные стекла с содержанием $\text{В}_2\text{О}_3$ до 10–12 %, алюмосиликатные стекла с высоким содержанием $\text{Al}_2\text{О}_3$.

С повышением содержания щелочных оксидов в составе стекла снижается их твердость. Наиболее мягкими являются многосвинцовые силикатные стекла типа тяжелых флинтгов. Твердые стекла, как правило, обладают повышенной химической устойчивостью к действию воды и водных растворов минеральных кислот (кроме плавиковой и фосфорных).

Прочность характеризует свойство материалов сопротивляться разрушению при воздействии внешних нагрузок. Мерой прочности является предел прочности – максимальное напряжение, вызывающее разрушение материала под действием статической нагрузки. В зависимости от вида действующей нагрузки различают пределы прочности при растяжении, сжатии, изгибе, кручении, ударе и т. д. Прочность стекол на изгиб изменяется (в зависимости от состава) в пределах от 0,03 до 0,12 ГПа, на сжатие – от 0,5 до 2,5 ГПа.

Изделия из стекла способны выдерживать гораздо более высокие напряжения на сжатие, чем на растяжение.

Техническая и теоретическая прочности стекол. Техническая прочность характеризует прочность реальных изделий. Теоретическая прочность является расчетной величиной для идеального бездефектного однородного материала, нагружаемого квазистатично при достаточно низких температурах. Теоретическая прочность является физически определенной величиной и во многом зависит от природы и прочности химических связей в веществе.

Для ориентировочного расчета теоретической прочности были предложены уравнения, устанавливающие связь между $\sigma_{\text{теор}}$ и модулем Юнга. Например, согласно уравнению Орована для случая одноосного растяжения $\sigma_{\text{теор}} = (0,1\text{--}0,2)E$. Зная модуль Юнга, на основании этого уравнения можно ориентировочно оценить $\sigma_{\text{теор}}$, которая оказывается равной 7–18 ГПа.

Сопоставление теоретической прочности с реальной технической прочностью показывает, что они отличаются друг от друга на 3–4 порядка, особенно низки по сравнению с теоретической реальные прочности на изгиб и на растяжение. Стекло в этом отношении не является исключением. Большинство известных материалов имеют техническую прочность значительно более низкую, чем теоретическую.

Теория прочности Гриффитса (1920 г.) объясняет расхождение значений теоретической и технической прочности твердых тел наличием на их поверхности большого числа микродефектов, названных *трещинами Гриффитса*.

Микротрещины, по Гриффитсу, представляют собой локальные нарушения целостности поверхностного слоя. Они могут быть обусловлены разрывом химических связей Si–O–Si в результате: а) абразивного действия твердых частиц (даже частиц пыли) или контакта с поверхностями твердых тел; б) химического взаимодействия с влагой и газами воздуха.

Схематически трещина, по Гриффитсу, может быть изображена в виде щели с эллиптическим закруглением в вершине (рис. 2.4).

Наличие микродефектов в поверхностном слое вызывает резкое снижение прочности материала. Исходя из закона сохранения энергии, Гриффитс установил зависимость длины трещины l от приложенного напряжения σ в виде соотношения $\sigma\sqrt{l} = C$. В случае хрупкого разрушения C является постоянной величиной и может быть рассчитана исходя из физико-механических свойств материала по формуле

$$C = (2E\sigma_n/\pi\mu)^{1/2}, \quad (2.10)$$

где E – модуль Юнга; σ_n – поверхностное натяжение; μ – коэффициент Пуассона.

Соотношение Гриффитса позволяет выделить области напряжений, которые не будут вызывать увеличения длины трещины, пока напряжение не достигнет некоторого критического значения $\sigma_{кр}$. Трещины с начальной длиной l_1 не будут расти при действии напряжений, меньших $\sigma_{кр}$. При напряжениях, превышающих $\sigma_{кр}$, трещины будут развиваться, что приведет к разрушению стекла. Величина $\sigma_{кр}$ служит важнейшей характеристикой сопротивления материала росту трещин. Наиболее опасны крупные трещины, поскольку им соответствуют минимальные значения $\sigma_{кр}$. Согласно Гриффитсу, трещина является сильным концентратором напряжений. В вершинах трещины возникают напряжения, значительно превышающие приложенное напряжение и близкие к теоретической прочности стекла.

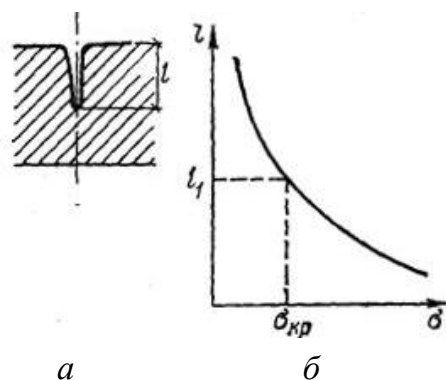


Рис. 2.4. Модель микротрещины, по Гриффитсу, (а) и зависимость длины трещины от действующих напряжений (б)

Для расчета коэффициента концентрации напряжений в вершине трещины (σ_2) Гриффитс использовал уравнение, которое позволяет связать σ_2 с приложенным напряжением σ_1 , длиной трещины l и радиусом кривизны в вершине трещины ρ :

$$\sigma_2 = 2\sigma_1 \sqrt{l/\rho}. \quad (2.11)$$

Механизм разрушения стекла включает две последовательные стадии:

- 1) рост наиболее опасной трещины;
- 2) возникновение и одновременный рост большого числа вторичных трещин.

На первой стадии рост наиболее опасной (крупной) трещины, расположенной перпендикулярно направлению действия приложенной нагрузки, начинается при значениях σ_2 , превышающих $\sigma_{кр}$. Прочность образца на этой стадии определяется отношением действующей силы к площади сечения образца за вычетом площади, на которую распространилась трещина. При достижении трещиной некоторого критического значения длины, когда истинное сечение образца становится малым, а напряжение в вершине трещины приближается к значению теоретической прочности, наступает вторая стадия разрушения.

На второй стадии разрушения возникает большое число вторичных трещин, которые растут с высокой скоростью (порядка 5000 м/с).

Встречаясь с крупной первой трещиной и друг с другом, они образуют многочисленные линии сколов. Сетка линий сколов в макроскопическом масштабе дает шероховато-раковистую поверхность. В изломе образца можно наблюдать две зоны, соответствующие стадиям разрушения: зону зеркальной поверхности, обусловленную ростом одной трещины; зону шероховато-раковистой поверхности, обусловленную ростом большого числа трещин.

Чем меньше действующая нагрузка, тем длительнее процесс разрушения и тем большую часть излома занимает зеркальная поверхность.

Зарождению и развитию микротрещин на поверхности способствуют загрязнение поверхности изделий, контакт ее с твердыми поверхностями, образование напряжений при неравномерном охлаждении стекол, наличие включений в стекломассе и ее неоднородность, влажность окружающей среды.

Согласно *статистической теории прочности* поверхностные слои отличаются по прочности от внутренних слоев: прочность поверхностных слоев меньше прочности объема вследствие существования на поверхности дефектного слоя. Распределение дефектов на поверхности, особенно опасных, является статистически произвольным и может быть оценено вероятностной функцией распределения. Предел прочности

стекло в силу указанной особенности также является величиной статистической. Для количественной характеристики предела прочности необходимо знать среднее значение σ из n измерений и доверительный вероятностный интервал значений $\Delta\sigma$. В отличие от плотности, показателя преломления и других подобных свойств предел прочности не является константой вещества. Статистически достоверное число испытаний для оценки прочности лежит в интервале значений 10–100. Предел прочности зависит от степени дефектности поверхностного слоя, от статистики распределения микротрещин.

На рис. 2.5 приведены кривые распределения значений предела прочности для образцов листового стекла, отличающихся состоянием поверхности и условиями испытания прочности.

Функция распределения $f(\sigma)$ характеризует повторяемость результатов из N числа измерений и определяется по формуле

$$f(\sigma) = (1/N)(\Delta N/\Delta\sigma), \quad (2.12)$$

где ΔN – число образцов с прочностью в интервале значений от σ до $\sigma + \Delta\sigma$ (интервал прочности $\Delta\sigma$ определяют методом приближения).

Кривая 1 (рис. 2.5) характеризует функцию распределения предела прочности для плоских образцов листового стекла с поврежденными в результате резки алмазом краями. Значения прочности стекла минимальны, разброс результатов испытания небольшой.

Видимо, в процессе резания алмазом, а также при шлифовке и полировке изделий образуются предельно опасные дефекты краев. Низкий разброс значений позволяет заключить, что края образцов имеют дефекты примерно одинаковой степени опасности. Кривая 2 характеризует прочность плоских образцов листового стекла с неповрежденными краями. Среднее значение прочности оказывается более высоким, в то время как разброс значений прочности растет. Это означает, что имеются образцы как с опасными, так и неопасными дефектами. Кривая 3 показывает изменение прочности поверхности плоских образцов листового стекла. Среднее значение предела прочности в данном случае максимально. Большой разброс значений свидетельствует, что поверхность стекла содержит широкий набор различных по степени опасности дефектов.

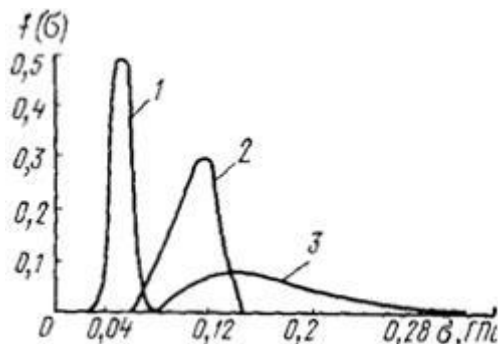


Рис. 2.5. Экспериментальные кривые распределения прочности на поперечный изгиб листового стекла

Статистическая теория прочности устанавливает также зависимость между объемом напряженной части образца и площадью его поверхности (масштабный фактор). Чем больше объем напряженной части образца, тем ниже прочность. Образцы с развитой поверхностью содержат большее число опасных дефектов.

Флуктуационная теория прочности. Получение высокопрочных стекол ставит ряд вопросов, касающихся механизма и кинетики разрушения бездефектных материалов. Согласно флуктуационной гипотезе Марша прочность бездефектных стеклянных волокон определяется пределом текучести. Стекла в высокопрочном состоянии являются пластичными материалами, предел текучести которых может быть найден из соотношения $\sigma_T = 0,055E$. Появление остаточных (неупругих) деформаций в стекле инициирует появление микротрещин, их рост и разрушение изделия. Теоретическая прочность стекла выше предела текучести, в то время как предел текучести выше хрупкой прочности стекла. Механизм роста трещин состоит в последовательном разрыве связей в вершине под действием напряжений и флуктуации тепловых колебаний частиц. Последнее предполагает значительную зависимость прочности от температуры. Имеющиеся данные по температурной зависимости прочности стекол в высокопрочном состоянии носят противоречивый характер.

2.4.1. РАСЧЕТ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ СТЕКЛА ПРИ СЖАТИИ

Предел прочности при сжатии стекла можно определить расчетным путем исходя из его химического состава, по правилу аддитивности с достаточной для практических целей точностью (около 25–30 %). Расчет ведут по формуле

$$R_{сж} = P_1 \cdot R_{сж.1} + P_2 \cdot R_{сж.2} + \dots + P_n \cdot R_{сж.n}, \quad (2.13)$$

где P_1, P_2, \dots, P_n – содержание в стекле каждого из оксидов в мас. %; $R_{сж.1}, R_{сж.2}, \dots, R_{сж.n}$ – удельные прочностные коэффициенты соответствующих оксидов в стекле (табл. 2.8).

Таблица 2.8

Коэффициенты для расчета предела прочности стекол при сжатии

Оксиды	Коэффициент	Оксиды	Коэффициент
SiO ₂	1,23	BaO	0,62
B ₂ O ₃	0,90	ZnO	0,60
P ₂ O ₅	0,76	PbO	0,48
Al ₂ O ₃	1,00	Na ₂ O	0,60
CaO	0,20	K ₂ O	0,05
MgO	1,10		

2.4.2. РАСЧЕТ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ СТЕКЛА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Сопротивление стекла разрыву определяют расчетом по правилу аддитивности с точностью около 20–25 % по формуле

$$R_p = P_1 \cdot R_{p.1} + P_2 \cdot R_{p.2} + \dots + P_n \cdot R_{p.n}, \quad (2.14)$$

где P_1, P_2, \dots, P_n – содержание в стекле каждого из оксидов в мас. %; $R_{p.1}, R_{p.2}, \dots, R_{p.n}$ – удельные прочностные константы соответствующих оксидов в стекле (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Константы для расчета предела прочности стекол при растяжении (по Винкельману и Шотту)

Оксиды	Константа	Оксиды	Константа
SiO ₂	0,090	BaO	0,050
B ₂ O ₃	0,065	ZnO	0,150
P ₂ O ₅	0,075	PbO	0,025
Al ₂ O ₃	0,050	Na ₂ O	0,020
CaO	0,200	As ₂ O ₅	0,030
MgO	0,010		

2.4.3. РАСЧЕТ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ И МОДУЛЯ СДВИГА

Модуль упругости и модуль сдвига стекла могут быть рассчитаны по правилу аддитивности. Однако следует помнить, что математическая зависимость модуля от химического состава стекла в действительности значительно сложнее, чем это выражено в формуле, поэтому данные, получаемые расчетным путем, являются ориентировочными.

Для расчета модуля упругости и сдвига по методу А.А. Аппена используют уравнение 2.15 или 2.16:

$$K = \Sigma N_i k'_i / \Sigma N_i, \quad (2.15)$$

где K – расчетная величина свойства; N_i – содержание оксидов в стекле, мол. %; k'_i – приближенно-усредненная величина этого свойства для каждого компонента, принимаемая по табличным данным.

Приближенно-усредненные парциальные величины для SiO₂ не являются постоянными и могут быть определены при помощи следующих простых уравнений:

$$\text{модуль упругости} \quad E'_{\text{SiO}_2} 10^{-3} = 6,5 + 0,02 (N_{\text{SiO}_2} - 67);$$

$$\text{модуль сдвига} \quad G'_{\text{SiO}_2} 10^{-3} = 6,5 + 0,01 (N_{\text{SiO}_2} - 67).$$

В этих уравнениях N_{SiO_2} выражают в молярных процентах. При $N_{\text{SiO}_2} < 67$ значения соответствующих величин принимают постоянными: $E_{\text{SiO}_2} 10^{-3} = 6,5$; $G_{\text{SiO}_2} 10^{-3} = 2,7$;

$$E = P_1 \cdot E_1 + P_2 \cdot E_2 + \dots + P_n \cdot E_n, \quad (2.16)$$

где P_1, P_2, \dots, P_n – содержание в стекле каждого из оксидов в мас. %; E_1, E_2, \dots, E_n – удельные константы упругости соответствующих оксидов в стекле (табл. 2.10).

Таблица 2.10

Константы для расчета упругости стекол

Оксиды	Значение констант для стекол			Оксиды	Значение констант для стекол		
	не содержащих B_2O_3	не содержащих PbO , но содержащих B_2O_3	содержащих B_2O_3 , P_2O_5 , PbO		не содержащих B_2O_3	не содержащих PbO , но содержащих B_2O_3	содержащих B_2O_3 , P_2O_5 , PbO
SiO_2	70	70	70	MgO	–	40	30
B_2O_3	–	60	25	BaO	–	70	30
As_2O_5	40	40	40	ZnO	52	100	–
P_2O_5	–	–	70	PbO	46	–	55
Al_2O_3	180	150	130	Na_2O	61	100	70
CaO	70	70	–	K_2O	40	70	30

Пример. Определить по Аппену модуль упругости стекла следующего состава (мас. %): SiO_2 – 73; Al_2O_3 – 1; CaO – 10; Na_2O – 13; MgO – 3.

Состав стекла в молях:

SiO_2	$73/60,06 = 1,2154$;
Al_2O_3	$1/101,9 = 0,0098$;
CaO	$10/56 = 0,1786$;
Na_2O	$13/62 = 0,2097$;
MgO	$3/40,3 = 0,0744$.

Всего будет 1,6879 моль. Определяем содержание SiO_2 в молекулярных процентах: $N_{\text{SiO}_2} = (1,2154 \cdot 100)/1,6879 = 72$, так как $N_{\text{SiO}_2} > 67$, принимаем $R_{\text{SiO}_2} = 70$, отсюда $E = 73 \cdot 70 + 1 \cdot 180 + 10 \cdot 70 + 13 \cdot 61 + 3 \cdot 0 = 6783$.

2.5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Группу электрических свойств составляют электропроводность, электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая прочность. В зависимости от состава и от температуры окружающей среды стекла могут быть изоляторами (диэлектриками), полупроводниками и проводниками тока.

Стекла применяют для изготовления низко- и высоковольтных изоляторов, баллонов и ножек осветительных и электронных ламп, газоразрядных приборов, тонко- и толстостенных газонепроницаемых и вакуумплотных оболочек, различных электровакуумных приборов, рентгеновских трубок, компонентов электрических цепей, обладающих специфическими электрофизическими свойствами, и других приборов. Электропроводность характеризует способность материала проводить электрический ток под действием электрического поля. Мерой электропроводности является *удельная объемная электропроводность* (χ , Ом⁻¹·м⁻¹), равная отношению плотности тока проводимости к напряженности электрического поля. В общем случае электропроводность обусловлена направленным перемещением зарядов и равна произведению заряда носителей тока на их концентрацию и подвижность.

Единица размерности удельной электропроводности может быть представлена также в виде Сим·м⁻¹, где Сим (Сименс) характеризуют электрическую проводимость материала сопротивлением 1 Ом.

Удельная объемная электропроводность и удельное объемное сопротивление связаны соотношением $\chi = 1/\rho$. Удельное сопротивление определяют из соотношения

$$\rho = R(S/l), \quad (2.17)$$

где R – сопротивление; S – площадь поперечного сечения; l – длина слоя.

Удельная поверхностная электропроводность χ_s характеризует способность поверхностного слоя переносить заряд. Она определяется проводимостью квадрата поверхностного слоя со стороной 1 м, к противоположным сторонам которого приложено напряжение 1 В. Поверхностная электропроводность может существенно отличаться от объемной из-за присутствия на поверхности адсорбированной влаги, продуктов гидролиза и т. п.

По удельной объемной электропроводности при комнатной температуре материалы делят на три класса: проводники ($\chi = 10^6$ – 10^{10} Ом⁻¹·м⁻¹); полупроводники ($\chi = 10^6$ – 10^{-8} Ом⁻¹·м⁻¹); изоляторы ($\chi = 10^{-8}$ – 10^{-19} Ом⁻¹·м⁻¹). Большая группа оксидных стекол, включая силикатные, боратные, фосфатные и другие, принадлежит к классу изоляторов, что обусловлено высокими значениями ширины запрещенной зоны. При комнатной температуре удельная объемная электропроводность силикатных стекол, например, лежит в пределах 10^{-7} – 10^{-15} Ом⁻¹·м⁻¹. Установлено, что носителями тока в кислородных стеклах являются катионы щелочных или щелочно-земельных металлов.

Низкая электропроводность оксидных стекол обусловлена малой подвижностью катионов. Повышение температуры сопровождается

снижением вязкости, увеличением подвижности носителей тока, в результате чего электропроводность возрастает на несколько порядков.

Влияние химического состава на электропроводность стекол. Электропроводность силикатных стекол зависит в первую очередь от концентрации щелочных компонентов и от их подвижности. Кварцевое стекло является почти идеальным изолятором в серии силикатных стекол. Его электропроводность при комнатной температуре равна $10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а при 800°C – $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Электропроводность натриево-силикатных стекол растет по мере увеличения концентрации оксида натрия в области как низких, так и высоких температур. Введение ионов кальция, бария, свинца снижает подвижность ионов натрия и тем самым электропроводность стекла. По влиянию на электропроводность натриево-силикатных стекол оксиды металлов можно расположить в следующий ряд:

$\text{CaO}-(\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{MgO}-\text{ZnO})-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$.

Наиболее резко снижает электропроводность CaO .

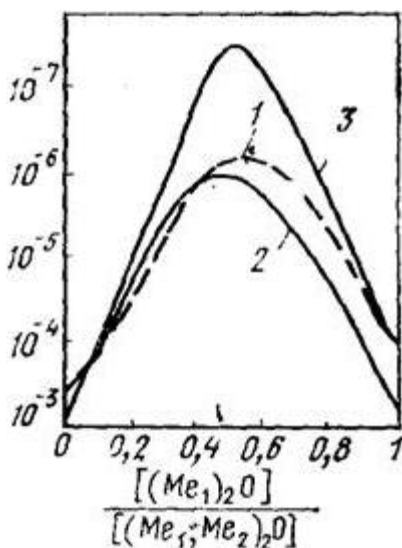


Рис. 2.6. Полищелочной эффект в стеклах систем при 150°C : 1 – $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{SiO}_2$; 2 – $(\text{Li}, \text{Na})_2\text{O}-\text{SiO}_2$; 3 – $(\text{Li}, \text{K})_2\text{O}-\text{SiO}_2$

При одновременном присутствии в составе стекла двух типов катионов щелочных металлов электропроводность стекол резко снижается по сравнению с электропроводностью стекол соответствующих бинарных систем (рис. 2.6).

Минимальная электропроводность соответствует равному соотношению мольных долей каждого оксида щелочного металла. Наблюдаемый эффект изменения электропроводности при одновременном присутствии в составе двух щелочных компонентов имеет следующие названия: «эффект двух щелочей», «эффект нейтрализации», «полищелочной эффект». Природа явления состоит в том, что разнородные атомы щелочных элементов заполняют различные координационные полости в структурной сетке, компактность упаковки сетки растет, снижается

число свободных полостей и подвижность катионов. В бесщелочных силикатных стеклах электропроводность обусловлена перемещением катионов щелочно-земельных металлов.

Повышение их концентрации способствует повышению электропроводности.

Влияние температуры на электропроводность силикатных стекол. Повышение температуры способствует резкому увеличению электропроводности (рис. 2.7). Зависимость электропроводности от температуры в широком температурном интервале может быть описана уравнением

$$\chi = A e^{-E_{\chi}/RT}, \quad (2.18)$$

где E_{χ} – энергия активации электропроводности; A – константа.

Энергия активации электропроводности характеризует потенциальный барьер, который необходимо преодолеть катионам при перемещении в направлении электрического поля. Энергия активации электропроводности не зависит от температуры области значений (от комнатной до температуры стеклования), и ее среднее значение для обычных силикатных стекол составляет примерно 0–90 кДж/моль.

Зависимость электропроводности от температуры в том интервале температур имеет четко выраженный экспоненциальный характер, что подтверждается соответствием экспериментальных данных линейной зависимости типа $\ln \chi = A - \frac{E_{\chi}}{R} \frac{1}{T}$. В интервале

стеклования ход зависимости $\chi = f(T)$ усложняется. На графике $\ln \chi - (1/T)$ экспериментальные данные укладываются на S-образную кривую. Энергия активации электропроводности в области температур выше T_g зависит от температуры и уменьшается обратно пропорционально последней. В расплавах зависимость электропроводности от температуры описывается экспонентой, но значения константы A и величины E_{χ} отличаются от таковых, характерных для твердого состояния.

Электропроводность стекол зависит от степени неравновесности состояния, т. е. электропроводность закаленных стекол выше электропроводности тех же стекол после отжига. Закаленные стекла имеют больший молярный объем (и меньшую плотность), что облегчает миграцию катионов. После отжига стекла структурная сетка уплотняется и электропроводность стекла снижается.

Электропроводность стекол с различной степенью закалки показана на рис. 2.7 (кривые $вг$ и $в'г'$).

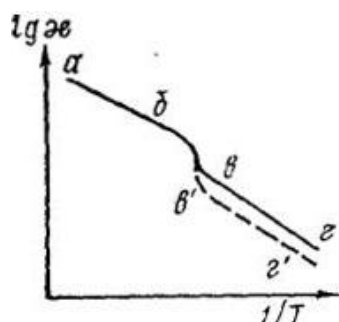


Рис. 2.7. Зависимость электропроводности стекол от температуры:
 аб – расплав;
 бв – пластичное;
 вг и в'г' – твердое состояние

Изменение удельной электропроводности в зависимости от температуры характеризуют температурным коэффициентом $TK\chi$, который определяют из соотношения

$$TK\chi = (1/\chi)(d\chi/dT). \quad (2.19)$$

На практике пригодность стекла для работы в тех или иных температурных условиях оценивают по температуре TK_{100} , при которой стекло имеет удельную электропроводность $100 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Эта температура зависит от химического состава стекла (табл. 2.11).

Таблица 2.11

Электрические свойства электротехнических стекол (при 20 °С)

Марка стекла	TK_{100} °С	ε ($f = 10^6$ Гц)	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	$E_{\text{пр}}, \text{ кВ/м} \cdot 10^{-3}$
С-5-1 (кварцевое)	600	3,81	1	260
П-15 (пирекс)	—	—	—	250
С 38-1 (ЗС-9)	340	4,8	18	235
С 48-3	520	6,95	15	—

Поверхностная электропроводность стекол. В результате адсорбции влаги, а также продуктов химического взаимодействия поверхности с влагой воздуха на поверхности изделий создается электропроводящий слой. Во многих случаях этот процесс является нежелательным, так как отрицательно сказывается на изоляционных свойствах стекла.

Повышение содержания в стекле оксидов щелочных металлов ускоряет реакцию гидролиза поверхностного слоя стекла, причем с K_2O эффект более значителен, чем в присутствии Na_2O . Введение в стекло состава 18 Na_2O –82 SiO_2 оксидов BaO , MgO , ZnO , PbO до 10–15 % вместо SiO_2 способствует снижению поверхностной проводимости. Более высокие концентрации MeO вызывают обратный эффект. Значительно снижают поверхностную проводимость оксиды B_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 .

Повышение температуры до 100–150 °С сопровождается увеличением поверхностной электропроводности, которая постепенно достигает максимального значения в указанной области температур. При дальнейшем повышении температуры поверхностная электропроводность уменьшается.

Поверхностная электропроводность может быть снижена путем специальной обработки поверхности стекла парами кремнийорганических соединений.

Существуют различные способы получения высокой поверхностной электропроводности стекол, которые заключаются в нанесении металлических или полупроводящих слоев, обладающих электронной проводимостью. Металлизация поверхности стекла может осуществляться путем

вакуумного напыления металлического слоя, нанесения оксидов металлов с последующим их восстановлением, нанесения пасты, содержащей металл, в сочетании с последующей химической обработкой.

Нанесение оксидно-оловянных полупроводниковых покрытий, получаемых путем гидролиза смеси SnCl_4 и SnCl_2 , дает возможность получить высокую поверхностную электропроводность при сохранении прозрачности стекла. Толщина пленки составляет 1–3 мкм, а χ_s может достигать $10\text{--}50 \text{ Ом}^{-1}$. Способ нашел широкое применение в технике для создания нагревательных стеклянных экранов, токопроводящих подложек электронных схем и т. п.

Диэлектрические свойства стекол. Силикатные стекла при температурах ниже T_g принадлежат к классу диэлектриков. Помещение диэлектрика в электрическое поле приводит в общем случае к одновременному протеканию двух процессов: перемещению свободных зарядов в направлении полюсов поля (явление электропроводности) и частичному упругому смещению связанных зарядов (электронов или ионов), которое вызывает локальное пространственное перераспределение зарядов, т. е. поляризацию. Поляризованное стекло уже не является электрически нейтральным, оно приобретает электрический момент. В результате поляризации в диэлектрике возникает внутреннее электрическое поле, направленное противоположно внешнему полю. Поляризация диэлектрика сопровождается потерями энергии в стекле, что приводит к разогреву стекла.

К диэлектрическим свойствам материалов относятся диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая прочность.

Диэлектрическая проницаемость количественно характеризует поляризацию диэлектрика. В стеклах под действием внешнего электрического поля поляризация может быть трех видов: электронная α_e , ионная α_I , ориентационная α_o .

Электронная поляризация представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов или ионов вещества, наблюдается у всех видов диэлектриков, совершается за 10^{-15} с. Связь между диэлектрической проницаемостью ϵ и ионной поляризацией определяется соотношением $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha_i$. Ионная поляризация обусловлена упругим смещением ионов из положения равновесия. Время установления ионной поляризации равно $\sim 10^{-13}$ с.

Ориентационная поляризация связана с ориентацией имеющихся в веществе диполей в направлении поля. Полная поляризация диэлектрика равна сумме отдельных видов поляризации, т. е. $\alpha_i = \alpha_e + \alpha_I + \alpha_o$.

Уравнение Максвелла $\varepsilon = n^2$ связывает в виде простого соотношения диэлектрическую проницаемость и показатель преломления. Уравнение Максвелла справедливо, если поляризация диэлектрика носит исключительно электронный характер, а измерения n и ε выполнены для одного и того же диапазона частот. В стеклах обычно $\varepsilon > n^2$, так как существенный вклад в поляризацию вносит ионная составляющая поляризации.

Практически *диэлектрическую проницаемость* вещества определяют по изменению емкости вакуумного конденсатора при помещении исследуемого диэлектрика между его пластинами:

$$\varepsilon = C_x/C_0, \quad (2.20)$$

где C_x – емкость конденсатора с диэлектриком; C_0 – емкость вакуумного конденсатора при том же напряжении.

Данный способ позволяет оценить только относительную диэлектрическую проницаемость. Абсолютную диэлектрическую проницаемость вещества определяют, умножая ε на абсолютную диэлектрическую проницаемость вакуума, равную $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Диэлектрическая проницаемость стекол зависит от их состава, изменяясь для силикатных стекол от 3,81 (для кварцевого стекла) до 16,2 (для стекол с высоким – до 80 % – содержанием оксидов тяжелых металлов).

Введение модификаторов, особенно оксидов щелочных, щелочно-земельных и тяжелых металлов, способствует образованию ионов немостикового кислорода, которые легко поляризуются в электрическом поле.

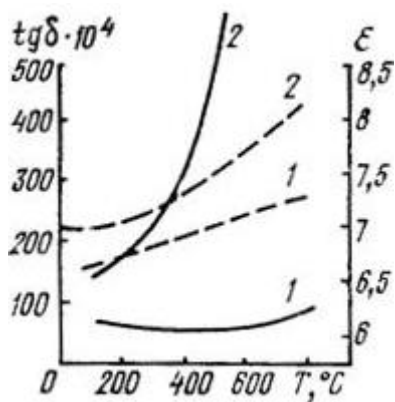


Рис. 2.8. Изменение диэлектрической проницаемости (---) и диэлектрических потерь (___) с повышением температуры:
1 – стекло С 48-3; 2 – листовое стекло

Значения диэлектрической проницаемости некоторых промышленных электро-технических стекол приведены в табл. 2.8. Низкие значения ε обуславливают высокие электроизоляционные свойства стекол. Диэлектрическая проницаемость зависит также от температуры и частоты электрического поля, в котором находится диэлектрик. Установлено, что при повышении температуры до 100–200 °С ε растет медленно (~ на 3–10 %), в то время как при дальнейшем повышении температуры ε значительно увеличивается (рис. 2.8). Следует отметить, что ε кварцевого стекла мало зависит от температуры, вплоть до 400–500 °С.

С повышением частоты поля ε уменьшается. Наиболее резко этот эффект наблюдается в области низких частот от 0 до 10^3 Гц,

в то время как в интервале 10^3 – 10^{10} Гц это уменьшение не превышает 10 % (при нормальной температуре).

Диэлектрические потери характеризуют долю энергии электрического поля, превратившуюся в тепловую в объеме диэлектрика вследствие возникновения токов проводимости, установления различных видов поляризации.

Количественно *диэлектрические потери* можно характеризовать коэффициентом диэлектрических потерь K_δ ($K_\delta = \varepsilon \operatorname{tg} \delta$).

Диэлектрические потери зависят от диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, частоты поля и приложенного напряжения. Величины $\operatorname{tg} \delta$ и K_δ определяют возможность использования диэлектрика в низкочастотной или высокочастотной аппаратуре.

Диэлектрические потери стекол складываются из потерь проводимости, релаксационных, деформационных и резонансных потерь. Потери проводимости обусловлены сквозным движением ионов и определяются электропроводностью стекол в постоянном поле. Релаксационные потери обусловлены явлениями поляризации. При комнатной температуре вклад релаксационных потерь больше, чем потерь проводимости. Потери проводимости и релаксационные потери часто объединяют названием *миграционные потери*.

Деформационные потери обусловлены ограниченным сдвигом слабо связанных ионов из положения равновесия, при этом сдвиг ионов не сопровождается разрывом химических связей и носит обратимый характер. Резонансные (или вибрационные) потери обусловлены поглощением ионами энергии внешнего переменного поля, частота которого близка к частоте собственных колебаний ионов.

С повышением температуры диэлектрические потери интенсивно увеличиваются и, как следствие, диэлектрик разогревается. Наибольший вклад в этом случае вносят потери проводимости. Деформационные потери проявляются наиболее четко при температурах ниже 100 К, причем максимум смещается в область более низких частот ($\sim 10^6$ Гц).

В ряду силикатных стекол наиболее низкие диэлектрические потери характерны для кварцевого стекла: $\operatorname{tg} \delta$ при 20 °С и частоте 10^6 Гц равен 0,0001. Диапазон изменения диэлектрических потерь широк: натриево-силикатное стекло состава 16 мол. % Na_2O и 84 мол. % SiO_2 при частоте 10^3 Гц имеет $\operatorname{tg} \delta = 0,1000$, т. е. на четыре порядка больше, чем кварцевое стекло.

Диэлектрические потери зависят от теплового прошлого стекла. Закаленные стекла имеют в 1,5–2 раза более высокие значения диэлектрических потерь по сравнению с отожженными, что находится в хорошем соответствии с изменением электропроводности стекол.

Электрическая прочность характеризует свойство диэлектрика сохранять высокое электрическое сопротивление, находясь под действием электрических полей большой напряженности. Количественно электрическая прочность определяется напряженностью электрического поля $E_{пр}$, кВ, которая вызывает резкое увеличение его электропроводности до уровня, близкого к электропроводности металла, т. е. к потере электроизоляционных свойств (пробой). Пробивное напряжение $U_{пр}$ определяют из соотношения

$$U_{пр} = E_{пр} \cdot l, \quad (2.21)$$

где l – толщина диэлектрика.

Различают несколько видов пробоя в электрических полях: тепловой, электрический, электрохимический, ионизационный. Для стекол наиболее характерны тепловой и электрический механизмы пробоя.

В постоянных полях тепловой пробой стекол обусловлен выделением джоулева тепла. При небольших значениях напряженности поля не происходит значительного разогрева диэлектрика, так как достаточно быстро осуществляется теплоотдача в окружающую среду. При достаточно высоких значениях напряженности поля выделяемое тепло не компенсируется теплоотдачей, происходит разогрев диэлектрика, сопровождающийся экспоненциальным ростом электропроводности. Разогрев обычно охватывает небольшой, наиболее теплоизолированный участок изделия. При высоких значениях внешнего напряжения в зоне пробоя может происходить плавление, испарение или диссоциация диэлектрика.

Электрическая прочность стекол при тепловом пробое уменьшается с увеличением толщины образца вследствие ухудшения отвода тепла от внутренних слоев изделия. В переменном электрическом поле разогрев диэлектрика осуществляется более интенсивно, чем в постоянном поле, в результате чего электрическая прочность стекол в переменном поле ниже, чем в постоянном.

Тепловой механизм пробоя характерен для диэлектриков, обладающих при обычных условиях достаточно высокими значениями электропроводности. Электрическая прочность стекол при тепловом пробое составляет 10^4 – 10^5 кВ·м⁻¹.

Электрический пробой удастся наблюдать в диэлектриках при более высоких значениях напряженности поля, порядка 10^5 – 10^6 кВ·м⁻¹. Вероятность теплового пробоя в этом случае должна быть сведена к минимуму за счет сокращения продолжительности приложения поля, интенсивного теплоотвода и уменьшения электропроводности. Электрический пробой связан с лавинными электронными процессами.

Расчет электрических свойств стекла

Расчет удельного объемного сопротивления сложных стекол в зависимости от их состава можно проводить по методу Мазурина. Границы применимости метода лежат в пределах 12–30 мол. % ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) при любом соотношении этих оксидов; сумма RO (где $R - \text{Mg, Zn, Pb, Ca, Ba}$) 0–20 мол. % при любом соотношении двухвалентных оксидов; если содержатся только CaO и BaO , то допустимо их присутствие до 28 %; Al_2O_3 и B_2O_3 0–10 мол. %; примеси других оксидов, кроме Li_2O , содержащихся в количестве до 0,5 мол. %, могут не учитываться, все остальное должно составлять SiO_2 .

Формулы расчета удельного сопротивления даны для 300 °С. Если требуется получить значения сопротивлений при других температурах, то рассчитывают еще величину A , характеризующую функцию $\lg \rho = f(1/T)$. После этого может быть рассчитано значение $\lg \rho$ при любой температуре, а также величина TK_{100} , характеризующая температуру в градусах Цельсия, при которой χ стекла составляет $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Расчет ведется по формуле

$$\begin{aligned} \lg \rho_{300} = & (75 - a)0,080 + (38 - a)0,05 \frac{a_k}{a} + \left[0,25 - \left(\frac{a_k}{a} - 0,5 \right)^2 \right] \cdot 6,4 + \\ & + 0,018b_{\text{MZ}} + (30 - a)^2 \cdot \frac{b_c + b_{\text{BP}}}{7300} + 0,05b_c + 0,08b_{\text{BP}} - 0,05c - \\ & - (30 - a)^2 \cdot d(6000 + 0,04d + 0,015^*b); \\ A = & (30 + a)0,03 + \left[0,25 - \left(\frac{a_k}{a} - 0,5 \right)^2 \right] 0,22a + 0,03b_{\text{BP}} - 0,01c, \end{aligned} \quad (2.22)$$

где a – суммарное содержание щелочных оксидов ($\Sigma R_2\text{O}$); a_k – содержание K_2O ; b – сумма всех оксидов RO ; b_{MZ} – содержание $\text{MgO} + \text{ZnO}$; b_c – содержание CaO ; b_{BP} – содержание $\text{BaO} + \text{PbO}$; c – содержание Al_2O_3 ; d – содержание B_2O_3 – все в мол. %; * – последний член формулы добавляется при содержании в стекле не менее двух разных оксидов двухвалентных металлов в количестве более 1 %.

Температура TK_{100} рассчитывается по формуле

$$TK_{100} = \frac{(\lg \rho_{300} + A)}{8 + A} - 273. \quad (2.23)$$

Если известно удельное электрическое сопротивление для одной температуры, например 300 °С, то можно произвести расчет сопротивления для любой температуры t , пользуясь формулой

$$\lg \rho_t = \frac{(\lg \rho_{300} + A)}{t + 273} - A. \quad (2.24)$$

Диэлектрическую проницаемость стекла можно рассчитывать по правилу аддитивности по формуле

$$\varepsilon = \frac{\sum n \varepsilon'_i}{\sum n}, \quad (2.25)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость стекла; ε'_i – парциальный коэффициент диэлектрической проницаемости для каждого оксида при температуре 20 °С и частоте $4,5 \cdot 10^8$ Гц; n – число молей данного оксида в стекле.

В табл. 2.12 приведены значения парциальных мольных коэффициентов диэлектрической проницаемости для стекол, по Аппену.

Таблица 2.12

Парциальные коэффициенты диэлектрической проницаемости

Компонент	Диэлектрическая проницаемость	Содержание компонентов, мол. %
SiO ₂	3,8	100–45
TiO ₂	25,5	0–25
Al ₂ O ₃	9,2	0–20
B ₂ O ₃	3,8	0–30
BeO	13,8	0–30
MgO	14,4	0–25
CaO	17,7	0–25
SrO	18,0	0–30
BaO	20,5	0–40
ZnO	14,4	0–20
CdO	17,2	0–20
PbO	22,0	0–50
MnO	13,8	0–25
FeO	16,0	0–20
CoO	15,2	0–20
NiO	13,4	0–15
Li ₂ O	14,0	0–30
Na ₂ O	17,6	0–25
K ₂ O	16,0	0–20

Пример. Определить по формуле Мазурина $\lg \rho$ при 300 и 150 °С для стекла следующего состава (мол. %): $\text{SiO}_2 - 70$; $\text{MgO} - 13$; $\text{K}_2\text{O} - 17$.

Определяем по формуле (2.22) $\lg \rho_{300}$:

$$\lg \rho = (75 - 17) 0,08 + (38 - 17) 0,05 \cdot 17 / 17 + \\ + [0,25 - (17 / 17 - 0,5)^2] 6,4 + 0,018 \cdot 13 = 5,914.$$

Определяем по формуле (2.22) и (2.24) A и $\lg \rho_{150}$:

$$A = (30 + 17) 0,03 + [0,25 - (17 / 17 - 0,5)^2] 0,22 \cdot 17 = 1,41;$$

$$\lg \rho_{150} = [(5,914 + 1,41) 573] 423 - 1,41 = 8,51.$$

Пример. Определить диэлектрическую проницаемость стекла следующего состава (мас. %): $\text{SiO}_2 - 36,60$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,63$; $\text{BaO} - 59,97$.

Переводим массовые проценты в моли: $\text{SiO}_2 - 36,60/60,06 = 0,5761$;

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,63 / 101,9 = 0,0552$; $\text{BaO} - 59,97 / 153,3 = 0,3902$.

Всего будет 1,0215 моль. Подсчитываем произведения числа молей компонентов на парциальные коэффициенты проницаемости:

$$\text{SiO}_2 - 0,5761 \cdot 3,8 = 2,19; \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,0552 \cdot 9,2 = 0,51;$$

$$\text{BaO} - 0,3902 \cdot 20,5 = 8,0.$$

Всего 10,70, отсюда $\epsilon = 10,70 / 1,0215 = 10,47$.

2.6. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Теплофизические свойства стекол принадлежат к числу важнейших эксплуатационных свойств стекла как конструкционного, строительного, защитного материала.

Сочетание высокой прозрачности стеклоизделий с их термостойкостью обеспечивает широкое применение стекла на транспорте, в авиации, в химической промышленности. Низкая теплопроводность и высокая прозрачность представляют собой благоприятное сочетание, дающее возможность широко использовать стекло в строительстве, в первую очередь для остекления зданий. Возможность плавного изменения коэффициента термического расширения в широких пределах путем изменения состава выдвинула стекло в число основных материалов электровакуумной промышленности, приборостроения, эмалировочной промышленности и т. д.

Теплоемкость представляет собой одну из наиболее важных характеристик вещества. Она показывает, какое количество теплоты необходимо подвести к телу для повышения его температуры на заданную величину. Истинная теплоемкость характеризует дифференциально малое количество теплоты, необходимое для дифференциально малого изменения нагретости тела, т. е. $C = dQ/dt$, где Q – количество теплоты, получаемой веществом извне.

Средняя теплоемкость равна количеству теплоты, необходимому для нагревания единицы массы тела на один градус в температурном интервале. В зависимости от того, к какому количеству вещества относят рассматриваемую теплоемкость, различают удельную теплоемкость (Дж/(кг·°С)), молекулярную теплоемкость (Дж/(моль·°С)).

В зависимости от внешних условий протекания процесса различают теплоемкость при постоянном давлении C_p (изобарическая теплоемкость) и при постоянном объеме C_v (изохорическая теплоемкость). Экспериментально определенные C_p для кварцевого стекла в температурной области 0–600 °С лежат в интервале значений 0,7–1,15 кДж/(кг·°С). Удельная теплоемкость силикатных стекол при комнатной температуре в зависимости от состава может изменяться от 0,3 до 1,05 кДж/(кг·°С).

Общее направление зависимости изменения теплоемкости от состава состоит в том, что теплоемкость стекол растет по мере увеличения концентрации легких элементов. Наиболее низкой теплоемкостью обладают стекла, содержащие тяжелые элементы типа бария или свинца (табл. 2.13).

Таблица 2.13

Теплофизические свойства промышленных стекол

Тип (марка) стекла	$\alpha \cdot 10^7$ (в интервале 20–300 °С), °С ⁻¹	Термо- стой- кость Δt , °С	Теплоемкость C_p , кДж/(кг·°С)	Коэффициент теплопровод- ности λ , Вт/(м·°С)	Коэффициент температуропро- водности $\lambda_G \cdot 10^7$, м ² /с
Кварцевое	5	1000	0,89	1,34	6,8
Пирекс	32	280	0,76	1,05	2,5
Листовое	89	60	0,85	0,87	4,1
С 38-1	37	185	–	0,92	–
С 48-3	48	150	–	–	–
С 120-11	120	–	–	–	–
К 8	–	–	0,73	0,96	1,9
КФ 3	106	–	0,69	0,84	1,6
ТК 5	83	–	0,51	0,71	1,5

Теплопроводность характеризует способность вещества проводить тепло в градиентном температурном поле. Направление передачи тепла определяется вторым законом термодинамики – от более горячих участков к более холодным.

В стационарных условиях установившегося теплового потока количество тепла, передаваемое через плоскопараллельную пластинку от горячей ее стороны к холодной, подчиняется закону Фурье:

$$dQ/dt = -\lambda S(dT/dL), \quad (2.26)$$

где Q – количество тепла, протекающее через пластинку толщиной L и площадью сечения S , перпендикулярного направлению потока, за время t .

Количество тепла, передаваемое за малый промежуток времени, пропорционально градиенту температуры dT/dL .

Коэффициент пропорциональности λ , определяемый природой материала, называется *коэффициентом теплопроводности*. Средний коэффициент теплопроводности показывает, какое количество тепла проходит в 1 с через пластинку толщиной 1 м и площадью 1 м² при разности температур 1 °С.

Для силикатных стекол коэффициент теплопроводности изменяется в зависимости от состава от 0,6 до 1,34 Дж/(м·с·°С), или Вт/(м·°С).

Наиболее высокое значение коэффициента теплопроводности характерно для кварцевого стекла. При повышении в составе стекла содержания модификаторов теплопроводность уменьшается и тем значительнее, чем выше содержание модифицирующих компонентов. Наличие корреляции между коэффициентом теплопроводности и плотностью стекол подтверждается экспериментально.

В твердых телах тепло передается за счет упругих колебаний системы связанных между собой атомов. Скорость распространения тепловых колебаний равна скорости звука. Согласно теории тепловых упругих волн в твердых телах, разработанной Дебаем (1912 г.), энергия тепловых волн квантуется. Элементарными носителями теплового движения являются фононы. Энергия фонона выражается произведением постоянной Планка на частоту колебания атома: $E = h \cdot \nu$, где E – энергия фонона; h – постоянная Планка; ν – частота колебания. Фононы принадлежат к категории квазичастиц. В отличие от элементарных частиц (электронов, протонов) они возникают как результат квантования колебательных тепловых движений группы (или системы) связанных между собой атомов.

Схематически процесс передачи теплоты состоит в следующем. В твердых телах атомы совершают тепловые колебания относительно положений равновесия. Амплитуда и частота колебаний являются функциями температуры. При наличии градиента температур по сечению образца атомы, расположенные в области более высоких температур, обладают более высокими частотами колебаний. При периодическом воздействии этих атомов на соседние, связанные с ними, последние приобретают дополнительную энергию колебаний. В направлении градиента температур в образце устанавливается непрерывный поток теплоты. По теории Дебая возбужденное состояние системы атомов можно представить как идеальный газ фононов, способный свободно двигаться в объеме вещества. Фононы, распространяясь в твердом веществе, рассеиваются при встрече друг с другом или с дефектами решетки. Интенсивное рассеяние фононов при их движении в стекле обусловлено аperiодическим расположением

атомов в пространстве. Эффект интенсивного рассеяния фононов в стекле практически проявляется в том, что если сильно нагреть конец стеклянного стержня, то в течение длительного времени температура на противоположном, не нагретом, конце стержня не будет заметно повышаться. Теплопередача в твердых стеклах осуществляется по радиационно-кондуктивному механизму. В расплавах, наряду с радиационно-кондуктивным теплообменом, наблюдается конвективный теплообмен. Радиационный теплообмен заключается в резонансном поглощении веществом электромагнитного излучения (лучистой энергии), частота которого близка к частоте собственных колебаний системы атомов.

Зависимость теплопроводности от температуры для кристаллических и аморфных веществ различна. Например, теплопроводность кварцевого стекла с понижением температуры плавно убывает, в то время как теплопроводность кристаллического кварца быстро растет. В первом приближении теплопроводность аморфных тел пропорциональна теплоемкости, а теплопроводность кристаллических тел обратно пропорциональна температуре.

Теплопроводность стекол является низкой по сравнению с теплопроводностью металлов.

Коэффициент температуропроводности λ_c характеризует скорость выравнивания температуры изделия по толщине в нестационарном тепловом потоке, например, при помещении тела с температурой t_1 в среду с температурой t_2 . Коэффициент температуропроводности находят из соотношения $\lambda_c = \lambda / Cd$ ($\text{м}^2/\text{с}$), где λ – коэффициент теплопроводности; C – удельная теплоемкость; d – плотность.

Значение коэффициента температуропроводности в зависимости от состава может изменяться в пределах от $2,4 \cdot 10^{-7}$ до $6 \cdot 10^{-7}$ $\text{м}^2/\text{с}$. Высокая температуропроводность характерна для кварцевого стекла и силикатных стекол, содержащих в своем составе оксиды легких элементов. Наиболее низкими значениями коэффициента температуропроводности обладают стекла, содержащие значительное количество оксидов тяжелых металлов.

Термическое расширение стекол. Нагревание тела при постоянном давлении вызывает увеличение линейных размеров и объема. Термическое расширение характеризуется объемным β и линейным α коэффициентами термического расширения.

Истинные значения коэффициентов определяют как дифференциальные величины, учитывающие приращение размеров тела при повышении температуры:

$$\beta = 1 / V_0 (dV/dt)_p; \alpha = 1 / L_0 (dL/dt)_p, \quad (2.27)$$

где V_0 , L_0 – начальные объем и длина тела.

На практике пользуются средними значениями β' и α' , вычисленными для некоторого температурного интервала ($\Delta t = 0-100, 100-200, 200-300, 0-300, 200-400$ и т. д.).

$$\beta' = 1/V_0 (\Delta V/\Delta t)_p; \alpha' = 1/L_0 (\Delta L/\Delta t)_p.$$

Поскольку стекло представляет собой изотропную среду, то термическое расширение вдоль всех кристаллографических осей является одинаковым, с хорошим приближением можно принять соотношение $\beta' = 3 \cdot \alpha'$.

Кривая термического расширения. На рис. 2.9 приведена типичная дилатометрическая кривая термического расширения стекла в интервале температуры от 20°C до температуры начала деформации. Относительное удлинение стекла растет почти линейно, вплоть до температурного интервала стеклования. В области стеклования наблюдается резкий перегиб в ходе кривой в сторону увеличения относительного удлинения. Графическое определение α_t включает вычисление тангенса угла наклона прямолинейных участков кривой в той или иной температурной области с последующим его умножением на некоторый коэффициент, учитывающий соотношение масштабов координатных осей.

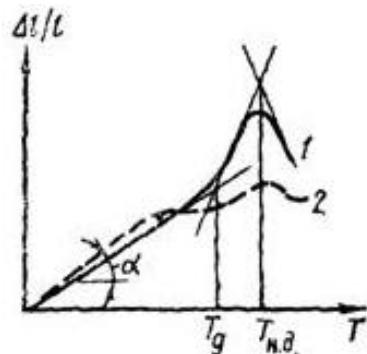


Рис. 2.9. Кривая термического расширения стекла:

1 — отожженного; 2 — закаленного

Дилатометрическая кривая термического расширения несет исключительно ценную информацию. При строгом соблюдении заданных условий проведения дилатометрических измерений, включающих состояние образца, скорость подъема температуры и другое, по кривой удастся определить:

- 1) значения коэффициентов термического расширения в различных температурных интервалах;
- 2) температуру стекловарения T_g ;
- 3) температуру начала деформации $T_{н.д}$ под нагрузкой;
- 4) температурный интервал отжига стекла.

Методика определения T_g по графической кривой, полученной в координатах $(\Delta L/L)-T$, включает продление прямолинейных участков перегиба до пересечения (точка T_g). Верхнюю температуру отжига принимают в соответствующей точке касания криволинейного участка перегиба с прямой, вправо от температуры T_g . Точка касания прямой с криволинейным участком, влево от T_g , соответствует нижней температуре отжига. Температуру начала деформации под нагрузкой, также как и в случае T_g , определяют в точке пересечения прямолинейных участков кривой в области более высоких температур.

Учитывая, что температурам T_g , $T_{в.отж}$, $T_{н.отж}$, $T_{н.д}$ соответствуют вполне определенные значения коэффициента вязкости, по данным дилатометрической кривой можно ориентировочно охарактеризовать температурную зависимость вязкости стекломассы вблизи интервала стеклования.

Форма кривой расширения в большой степени зависит от вида предшествующей тепловой обработки стекла. В случае закаленных стекол (кривая 2, рис. 2.9) на кривой расширения появляется площадка. Нагревание стекла на этом участке не сопровождается его расширением. Наоборот, происходит некоторое сжатие образца, сопровождающее релаксацию структуры стекла. Чем выше степень закалки, тем интенсивнее отклоняется кривая расширения от кривой, характерной для отожженных стекол. Эффект обусловлен достижением равновесного состояния структурой стекла. Приближение к температуре стеклования способствует ускорению процесса релаксации структуры. Аномальный ход кривой наиболее четко проявляется в случае боросиликатных стекол.

Положение температуры T_g на кривой расширения зависит не только от вида предшествующей тепловой обработки стекла, но также от скорости нагревания стекла. По мере повышения скорости нагревания образца температура стеклования, определяемая по дилатометрической кривой, смещается в область более высоких температур. Чтобы иметь возможность сопоставить значения температур, коэффициентов термического расширения, определяемых по кривой расширения, образцы нагревают со строго фиксированной скоростью: 3 °С /мин (0,05 °С/с).

Влияние состава стекла на ТКЛР. В серии силикатных стекол минимальное значение ТКЛР в интервале от 0 до 1000 °С характерно для кварцевого стекла ($\alpha = 5 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Для серии бинарных щелочно-силикатных стекол при повышении концентрации щелочного компонента от 1 до 33 мол. % α_t повышается. Увеличение α_t обусловлено по крайней мере двумя факторами: уменьшением степени связности структурной сетки и появлением в системе менее прочных, чем Si–O–Si, связей Si–O–Me.

Природа щелочного компонента также влияет на α_t . Термическое расширение растет по мере увеличения ионного радиуса в ряду Li–Na–K.

Двухзарядные ионы щелочных металлов способствуют увеличению степени связности структурной сетки и обладают более высокой энергией связи Me–O, чем ионы щелочных металлов. По эффективности воздействия на α_t в сторону его уменьшения щелочно-земельные металлы располагаются в следующий ряд: Be–Mg–Ca–Ba, т. е. наиболее низкие значения α_t удастся достичь при введении в состав стекла BeO и более высокие – при введении BaO.

Термостойкость характеризует свойства материалов выдерживать дно или многократные перепады температур без разрушения. При резком охлаждении или нагревании в стекле возникают термоупругие напряжения. Механизм возникновения напряжений и их распределение в объеме материала можно рассмотреть на примере пластины стекла, нагретой до 100 °С и резко охлажденной до 0 °С путем погружения в ванну с водой. Скорость теплопередачи в поверхностном слое велика, вследствие чего температура поверхности изменяется от 100 до 0 °С практически мгновенно. Сжатие поверхностного слоя ΔL должно составить

$$\Delta L = \alpha \cdot (t_1 - t_2), \quad (2.28)$$

где t_1 – температура исходного состояния; t_2 – конечная температура.

Сжатую поверхностного слоя препятствуют внутренние слои стекла, температура которых продолжает значительно превышать t_2 . Внутренние слои, находясь по отношению к поверхностному слою в растянутом состоянии, вызывают возникновение растягивающих поверхностных напряжений. По сечению образца устанавливается некоторый градиент температур и, соответственно, градиент напряжений. Напряжения в каждой точке изделия зависят от разности температур $t_{\text{ср}} - t$ (где $t_{\text{ср}}$ – средняя температура пластины, t – температура в заданной точке пластины). Напряжение в слое пластины будет в этом случае равно:

$$\sigma_y = \sigma_z = [E \cdot \alpha / (1 - \mu)] \cdot (t_{\text{ср}} - t). \quad (2.29)$$

Возникающие в процессе охлаждения растягивающие напряжения, действующие на поверхностный слой, могут превышать реальный предел прочности изделия, что вызовет разрушение образца.

Большое значение имеет не только само напряжение, но характер его распределения по объему изделия, продолжительность действия напряжений, однородность изделий, качество отжига. Если образец подвергается термоудару путем резкого нагревания, то схема возникновения напряжений будет подобна описанной, однако знаки напряжений будут обратными, т. е. в поверхностном слое будут возникать напряжения сжатия. Поскольку изделия из стекла обладают более высокой прочностью на сжатие, то термостойкость изделий из стекла к резкому нагреву оказывается более высокой, чем к резкому охлаждению. Способность стекла выдерживать резкие перепады температур без разрушения используется в промышленной технологии закаленных стекол. Лист стекла помещают в горячую печь при 700–800 °С и после выдержки 1 мин подвергают резкому охлаждению в потоке воздуха.

Коэффициент термостойкости материала может быть рассчитан по формуле Винкельмана–Шота

$$K = S(\sigma_{\text{раст}} / \alpha \cdot E) \sqrt{\lambda} / Cd, \quad (2.30)$$

где S – константа, учитывающая форму и размеры изделий; E – модуль упругости; $\sqrt{\lambda} / Cd$ – коэффициент температуропроводности.

Термостойкость тем выше, чем выше предел прочности и коэффициент температуропроводности и чем ниже модуль упругости и коэффициент термического расширения: ниже модуль упругости – ниже коэффициент термического расширения, выше коэффициент температуропроводности.

В ряду силикатных стекол наиболее высокой термостойкостью, порядка 1000 °С, обладает кварцевое стекло, для которого характерно то оптимальное сочетание параметров, определяющих коэффициент термостойкости, а именно: наиболее низкое в ряду силикатных стекол значение α_t , наиболее высокий коэффициент температуропроводности.

Термостойкость находится в сложной зависимости от свойств материала, поэтому невозможно проследить влияние одного или нескольких компонентов стекла на коэффициент термостойкости.

В зависимости от значения K стекла делятся на три группы:

- 1) нетермостойкие (K до 100 °С);
- 2) термостойкие (K до 160 °С);
- 3) высокотермостойкие (K до 220 °С).

Кварцевое стекло, малощелочные высокоглиноземистые боросиликатные стекла типа пирекс являются не только термостойкими, но и жаропрочными. Термостойкость изделия в большой степени зависит от его толщины. Ориентировочно эту зависимость можно представить в виде соотношения

$$\Delta t = K / \sqrt{L}, \quad (2.31)$$

где L – толщина стенки изделия.

Термостойкость тонкостенных изделий при прочих равных условиях должна быть более высокой.

Расчет коэффициента термического расширения стекол

Для расчета коэффициентов расширения Аппен рекомендует формулу (2.32), по этому методу расхождение с экспериментальными данными не превышает $\pm 2,2$ %:

$$\alpha \cdot 10^7 = \Sigma n_i \alpha'_i / \Sigma n_i, \quad (2.32)$$

где n_i – содержание оксидов, число молей; α'_i – парциальные линейные коэффициенты расширения компонентов в стекле.

Числовые характеристики усредненных парциальных коэффициентов линейного расширения компонентов в силикатных стеклах, найденные Аппеном для температурного интервала 20–400 °С, приведены в табл. 2.14.

Для таких компонентов, как SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , PbO , расчетные парциальные коэффициенты линейного расширения не являются постоянными, а зависят от состава стекол. Для указанных оксидов значения этих коэффициентов подсчитываются с использованием следующих формул:

- Для SiO_2 $\alpha'_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - 1,0 (N_{\text{SiO}_2} - 67),$ (2.33)

где N_{SiO_2} – содержание SiO_2 в стекле, мол. %. Если количество SiO_2 меньше 67 мол. %, то значение N_{SiO_2} принимается постоянным и равным 38.

- Для B_2O_3 $\alpha'_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = 12,5 (4 - \psi) - 50,$ (2.34)

где ψ – отношение суммарного числа молей оксидов Li_2O , K_2O , Na_2O , CaO , BaO , CdO к числу молей B_2O_3 ; если $\psi > 4$, то значение $\alpha'_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7$ принимается постоянным и равным 50. При вычислении ψ наличие в стекле MgO , ZnO , PbO во внимание не принимается.

Таблица 2.14

Усредненные парциальные линейные коэффициенты расширения

Оксиды и соли	$\alpha' \cdot 10^7$	Молекулярный вес
SiO_2	5–38	60,06
TiO_2	–15 до +30	79,9
ZrO_2	–60	123,2
B_2O_3	0 до –50	69,6
P_2O_5	140	142,0
Sb_2O_3	75	291,5
Al_2O_3	–30	101,9
CaO	130	56,1
CaF_2	180	878,1
MgO	60	40,3
BeO	45	25,0
SrO	160	103,0
BaO	200	153,4
ZnO	50	81,4
PbO	130–190	223,2
CdO	115	128,4
CuO	30	79,6
SnO_2	–45	150,7
CoO	50	74,9
NiO	50	74,7
MnO	105	70,9; 78,9
FeO	55	71,8–79,8
Li_2O	270	29,9
Na_2O	395	62,0
Na_2SiF_6	340	18831
Na_2AlF_6	480	210
K_2O^*	465*	94,2

Коэффициент ψ определяет количество бора, перешедшего из тройной координации в четверную. В случае одновременного присутствия в стекле борного ангидрида и оксида алюминия ψ вычисляют по формуле (2.35), где подставляют молярные проценты одновалентных и двухвалентных металлов и Al_2O_3 :

$$\psi = \frac{N_{\text{Me}_2\text{O}} + N_{\text{MeO}} - N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{N_{\text{B}_2\text{O}_3}}; \quad (2.35)$$

- Для TiO_2 расчет ведут по уравнению (2.36), которое применимо, если количество SiO_2 в стекле находится в пределах от 80 до 50 мол. %, при условии наличия в стекле не более 15 % оксидов щелочных металлов:

$$\alpha'_{\text{TiO}_2} \cdot 10^7 = 30 - 15 (N_{\text{SiO}_2} - 50). \quad (2.36)$$

- Для PbO подсчет ведется исходя из того, что свинцовые стекла по свойствам разделяют на стекла с разрыхленной и неразрыхленной структурой. К неразрыхленным свинцовым стеклам относятся бесщелочные составы типа $\text{Me}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ с содержанием щелочей меньше 3 %, а также сложные составы типа $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO} (\text{Me}_m\text{O}_n)-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, в которых

$$\frac{N_{\text{MeO}} + N_{\text{Me}_m\text{O}_n}}{N_{\text{Me}_2\text{O}}} > \frac{1}{3}.$$

Для данного вида свинцовых стекол значение $\alpha'_{\text{PbO}} \cdot 10^7$ принимается равным 130, к разрыхленным свинцовым стеклам относятся все прочие составы. Для этих стекол на 1 % щелочных оксидов (сверх 3 %) α рассчитывается по формуле (2.37).

$$\alpha'_{\text{PbO}} \cdot 10^7 = 130 + 5 (N_{\text{Me}_2\text{O}} - 3). \quad (2.37)$$

Указанный способ расчета коэффициента линейного расширения применим для силикатных стекол, содержащих не менее 45 мол. % SiO_2 и не более 25 мол. % Na_2O . Значение $\alpha_{\text{K}_2\text{O}}$ выражает коэффициент линейного расширения K_2O в присутствии Na_2O . В чисто калиевых стеклах $\alpha_{\text{K}_2\text{O}} = 425$.

Пример. Определить коэффициент линейного расширения стекла следующего состава (мас. %): $\text{SiO}_2 - 72$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,5$; $\text{CaO} - 10$; $\text{MgO} - 2,5$; $\text{Na}_2\text{O} - 14$.

Пересчитываем весовые проценты состава стекла на моли:

$$\text{SiO}_2 - 72/60,06 = 1,1988; \quad \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,5/101,9 = 0,0147;$$

$$\text{CaO} - 10/56,1 = 0,1783; \quad \text{MgO} - 2,5/40,3 = 0,0620.$$

$$\text{Na}_2\text{O} - 14/62,0 = 0,2258;$$

Всего будет 1,6796 моль. Содержание SiO_2 в молекулярных процентах будет $N_{\text{SiO}_2} = 1,1988 \cdot 100 / 1,6796 = 71,4$ откуда $\alpha'_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - 1,0 (71,4 - 67) = 33,6$.

Подсчитываем произведения числа молей компонентов на парциальные коэффициенты расширения:

$$\text{SiO}_2 - 1,1988 \cdot 33,6 = 40,28; \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,0147 \cdot (-30) = -0,44;$$

$$\text{CaO} - 0,1783 \cdot 130 = 23,18; \text{MgO} - 0,0620 \cdot 60 = 3,72;$$

$$\text{Na}_2\text{O} - 0,2258 \cdot 395 = 89,19.$$

Всего 155,93.

$$\text{Коэффициент расширения стекла равен } \alpha \cdot 10^7 = 155,93 / 1,6796 = 92,8 \text{ град.}^{-1}$$

2.7. ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ

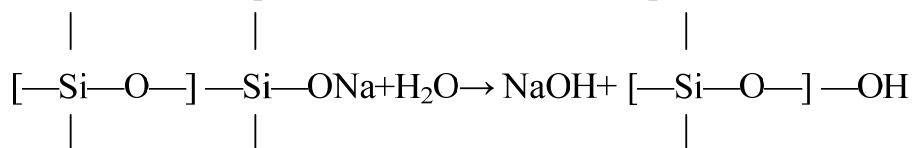
По характеру действия на стекло реагенты можно разделить на две группы. К первой группе относятся вода, влажная атмосфера, растворы кислот (кроме фосфорной и плавиковой), нейтральные или кислые растворы солей, т. е. реагенты с рН, равным семи и ниже. Ко второй группе относятся реагенты с рН среды выше семи, т. е. растворы щелочей, карбонатов и т. п. компонентов. По механизму воздействия к этой группе относятся также фосфорная и плавиковая кислоты.

Повышение температуры способствует ускорению разрушения стекла любым реагентом. С повышением температуры на каждые 10 °С в области до 100 °С скорость растворения растет в 1,5–2 раза. В автоклавах в условиях повышенных температур и давлений удастся полностью растворить большинство силикатных стекол.

Перемешивание реагентов, движение жидкости также способствует более сильному разрушению стекла.

Большое влияние на скорость химического разрушения стекол оказывает качество их отжига. Закаленные стекла в общем случае разрушаются в 1,2–2 раза быстрее, чем стекла хорошо отожженные.

Устойчивость стекол к реагентам первой группы. Механизм действия этих реагентов на стекло заключается в том, что они вызывают удаление из поверхностного слоя щелочных компонентов путем гидролиза силикатов и последующего растворения гидроксидов. Схему гидролиза щелочных силикатов поверхностного слоя можно представить в виде



Растворимые гидроксиды щелочных металлов легко покидают место своего образования, диффундируя в раствор. Трудно растворимые гидроксиды остаются на поверхности стекла вместе с кремнеземистым остовом, состав которого соответствует составу конденсированных кремневых кислот. Образовавшийся поверхностный слой отличается от

исходного повышенной концентрацией оксида кремния; пронизан ультратонкими пора́ми, заполненными продуктами гидролиза. Толщина и плотность кремнеземистого слоя влияет на скорость диффузии молекул воды к неразрушенному слою стекла. Образование поверхностного кремнеземистого слоя толщиной более 50 нм резко замедляет процесс дальнейшего разрушения стекла. При действии на поверхность стекла растворов кислот (соляной, азотной, муравьиной) в основном протекают те же процессы. При разбавлении кислот гидролиз усиливается, возрастает количество вещества, переходящего в раствор. В результате образуется более крупнопористый, толстый слой.

Образование на поверхности стекла кремнеземистого слоя снижает химическую активность поверхности, ее электропроводность, коэффициент отражения, в то время как прозрачность стекла остается высокой. Химическое связывание щелочных компонентов поверхностного слоя достигается также при контакте поверхности стекла со средой, содержащей кислые газы. Образующиеся серно- или углекислые соединения щелочных металлов легко смываются с поверхности.

Если поверхность стекла не омывается водой или раствором, т. е. если не происходит удаления растворимых продуктов реакции – гидроксидов щелочных и некоторых щелочно-земельных металлов, то они могут вызывать глубокие местные разрушения поверхности. Такие условия могут создаваться, например, при упаковке плоских листов стекла в ящик. Тонкие зазоры между листами обладают способностью капилляров втягивать и задерживать влагу. Устойчивость стекол к воде проверяют кипячением порошков в воде или растворах кислот, оценивают по количеству щелочей и других растворимых компонентов, перешедших в раствор. По химической устойчивости стекла делят на пять гидролитических классов (табл. 2.15).

Состав стекла оказывает большое влияние на химическую устойчивость. В серии силикатных стекол высокой химической устойчивостью к действию реагентов первой группы обладают кварцевое стекло, боросиликатные, алюмосиликатные стекла. Существенно возрастает химическая устойчивость стекол при введении в состав оксидов титана, циркония, ниобия, тантала.

Влияние оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов на химическую устойчивость стекол определяется растворимостью гидроксидов металлов в реагентах первой группы. Химическая устойчивость стекла тем выше, чем ниже растворимость соответствующих гидроксидов.

В ряду щелочных силикатов устойчивость понижается в направлении от литиевых к калиевым. При наличии в стекле оксидов двух щелочных металлов (суммарное содержание не ниже 10 мол. %) химиче-

ская устойчивость у стекол оказывается на 30–45 % выше, чем устойчивость стекол, содержащих эквивалентное количество одного из оксидов щелочных металлов.

Таблица 2.15

Гидролитическая классификация стекол

Гидролитический класс	Ускоренный метод		Методы Международной комиссии	
	Количество выщелоченной Na_2O , мг	Количество 0,01 НСl, израсходованной на титрование выщелоченных компонентов, cm^3	DIN 12111 (устойчивость к воде, количество выщелоченной Na_2O , мг)	DIN 12116 (устойчивость к 20 % НСl, потери массы, мг на 100 cm^2 поверхности стекла)
I – не изменяемые водой	0–0,11	0–0,32	0–0,06	0–0,7
II – устойчивые стекла	0,11–0,20	0,32–0,65	0,06–0,12	0,7–1,5
III – твердые аппаратные	0,20–0,87	0,65–2,80	0,12–0,53	1,5
IV – мягкие аппаратные	0,87–2	2,80–6,50	0,53–1,24	–
V – нестойкие стекла	2 и выше	6,50 и выше	1,24 и выше	–

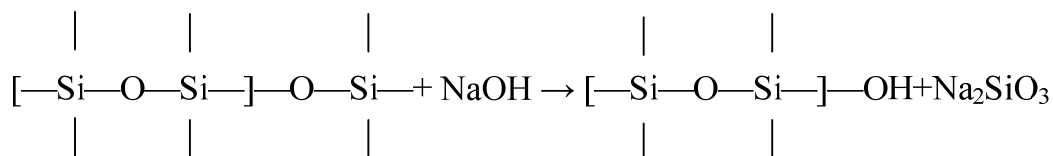
Силикаты щелочно-земельных металлов являются более химически устойчивыми, чем силикаты щелочных металлов. Химическая устойчивость понижается в ряду Be-Mg-Ca-Sr-Ba . Цинксодержащие стекла отличаются высокой, а свинецсодержащие стекла – низкой химической устойчивостью. Введение оксидов алюминия, бора, а также других многозарядных ионов способствует эффективному повышению химической устойчивости стекол к реагентам первой группы.

Большинство распространенных промышленных стекол, основывающихся на натриево-кальциево-силикатной системе, относятся к III и IV гидролитическим классам. Более высокие показатели химической устойчивости характерны для медицинских и химико-лабораторных стекол.

Химическая устойчивость изделий из стекла к реагентам первой группы может быть значительно повышена путем специальной обра-

ботки или защиты поверхности. В качестве защитных покрытий могут применяться прозрачные пленки кремнийорганических соединений, фториды магния, оксиды алюминия и цинка. Обработку поверхности изделия можно проводить растворами кислот или выдержкой в атмосфере кислых газов.

Устойчивость стекол к реагентам второй группы. Реагенты второй группы разрушают непосредственно кремнекислородный каркас стекла. В результате полностью удаляются поверхностные слои, причем скорость стравливания остается постоянной, а глубина травления оказывается пропорциональной времени действия раствора. Разрушение поверхностного слоя можно представить в виде реакции



В результате воздействия растворов щелочей на силикатное стекло образуются стабильные анионы типа SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ и соответствующие легкорастворимые силикаты щелочных металлов.

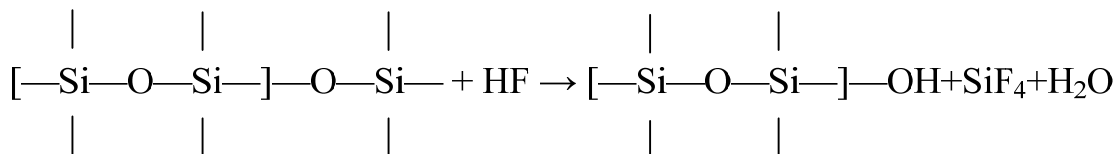
По силе воздействия гидроксиды щелочных металлов при одинаковой нормальности растворов располагаются в ряд NaOH—KOH—LiOH , в котором наиболее сильным действием обладает NaOH . Растворы карбонатов натрия и калия оказывают более сильное разрушающее действие на стекло, чем растворы едких щелочей равной нормальности. Гидроксиды щелочно-земельных металлов действуют подобно гидроксидам щелочных металлов. Сила воздействия реагентов убывает в ряду $\text{Ba(OH)}_2\text{—Sr(OH)}_2\text{—Ca(OH)}_2$. Устойчивость стекол к действию щелочей характеризуют по потере массы на 100 см^2 поверхности образца в результате кипячения в двунормальном растворе NaOH или в смеси 0,5 нормального раствора NaOH и 0,5 нормального раствора Na_2CO_3 .

Классификация стекол по щелочеустойчивости допускает следующие уровни потерь для первых трех классов по методике Международной комиссии DIN 12122 (в мг массы на 100 см^2 поверхности образца): 1-й класс – от 0 до 75; 2-й класс – от 75 до 150; 3-й класс – от 150 и более.

Щелочеустойчивость стекол мало зависит от состава. При кипячении кварцевого стекла в растворах щелочей его поверхность значительно разрушается. Однако в серии силикатных стекол кварцевое стекло оказывается более устойчивым по сравнению с многокомпонентными стеклами. Исключение составляют многоциркониевые стекла, а также стекла с высоким содержанием диоксида олова и оксида лантана. Разрушение стекол растворами фосфатов сопровождается образованием растворимых

гидросиликофосфатов. По интенсивности разрушения силикатных стекол растворы фосфатов значительно превосходят растворы щелочей.

При действии плавиковой кислоты травливание поверхностного слоя сопровождается образованием фтористых соединений кремния. Процесс травления плавиковой кислотой можно представить в виде



Химическая устойчивость силикатных стекол к реагентам второй группы по порядку величины примерно в 100 раз ниже, чем к реагентам первой группы. Максимальная потеря массы по гидролитической классификации в растворах реагентов первой группы составляет около 1,5 мг на 100 см² поверхности стекла, в то время как в случае реагентов второй группы – до 150 мг на 100 см². После действия реагентов второй группы поверхность стекла становится матовой, ухудшается прозрачность.

2.8. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Высокая прозрачность оксидных стекол к излучению оптического диапазона сделала их незаменимыми материалами для остекления зданий и различных видов транспорта, изготовления зеркал и оптических приборов, включая лазерные, колб и ламп различного ассортимента и назначения, осветительной аппаратуры, телевизионной техники и пр. Стекло благодаря своей прозрачности, сочетающейся с высокой механической прочностью, достаточно низкой теплопроводностью, химической устойчивостью, является наиболее широко распространенным прозрачным твердым материалом.

Пропускание, поглощение, преломление, рассеяние и отражение света являются результатом взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Виды электромагнитного излучения: гамма и рентгеновские лучи, ультрафиолетовое, видимое, инфракрасное – удается классифицировать по энергии кванта излучения E :

$$E = h\nu = hc / \lambda, \quad (2.38)$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме; ν – частота колебаний электромагнитного излучения; λ – длина волны электромагнитного излучения.

Для характеристики излучения оптического диапазона наиболее часто используют λ и ν . Ультрафиолетовая область ограничена значениями длины волны от 180 до 400, видимая область – от 400 до 740, инфракрасная область – от 740 до 50000 нм.

Спектры пропускания (поглощения) стекол обычно задают графически в координатах: $T-\lambda$, $D-\lambda$ (где T – светопропускание материала; D – оптическая плотность), или в виде таблиц. Спектральные кривые характеризуют изменение прозрачности или поглощения материала в зависимости от длины волны электромагнитного излучения.

Падение монохроматического света интенсивностью I_0 на образец стекла вызывает следующие явления (рис. 2.10):

- 1) отражение света от двух поверхностей раздела фаз *стекло–воздух* I_1 ;
- 2) рассеяние и поглощение света в образце I_2 ;
- 3) пропускание света I_3 ;
- 4) преломление света на границах раздела фаз *стекло–воздух*. Можно констатировать, что $I_0 = I_1 + I_2 + I_3$, а сумма относительных величин $(I_1/I_0) + (I_2/I_0) + (I_3/I_0) = 1$.

Отношения характеризуют долю отраженного света ($R = I_1/I_0$), поглощенного и рассеянного света ($A = I_2/I_0$), а также долю света, пропущенного через образец ($T = I_3/I_0$). Значения T , A , R можно выражать как в долях единицы, так и в процентах. Для листового стекла толщиной 1 см пропускание T составляет 88–90 %, поглощение колеблется от 0,5 до 3 % в зависимости от содержания примесей красящих компонентов; отражение равно 8–9 %. Особенно высокой прозрачностью должны обладать оптические стекла.

Потери света в оптическом стекле должны быть минимальными, в пределе приближаясь к нулю. Интенсивность света, прошедшего через образец, согласно закону Бугера–Ламберта–Бера зависит от коэффициента поглощения k , концентрации красящих центров C , толщины образца l :

$$I_3 = I_0 e^{-kCl}; \quad T = e^{-kCl}. \quad (2.39)$$

Для характеристики прозрачности среды, наряду с пропусканием T , пользуются оптической плотностью D , которая равна натуральному логарифму отношения интенсивности падающего монохроматического излучения I_0 к интенсивности излучения, прошедшего через образец:

$$D_e = \ln(I_0/I_3) = \ln(1/T) = -\ln T = k_e \cdot C \cdot l, \quad (2.40)$$

где k_e – натуральный коэффициент поглощения.

Физический смысл понятия «оптическая плотность» ясен из равенства $D = k \cdot C \cdot l$, которое линейно связывает D с параметрами, характеризующими поглощательную способность среды. D является мерой способности стекла поглощать излучение оптического диапазона. Ко-

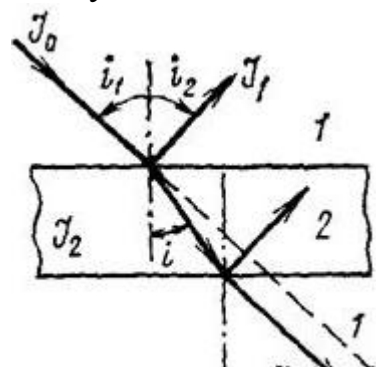


Рис. 2.10. Путь луча при прохождении через плоскопараллельную стеклянную пластину:
1 – воздух (или вакуум);
2 – стекло

эффицент поглощения вычисляют по оптической плотности. Десятичный (или натуральный) коэффициент поглощения k_e (или k_{10}) есть величина, обратная расстоянию l , на котором поток монохроматического излучения ослабляется в данной среде в 10 (или в e) раз.

Спектры собственного поглощения стекол. Для всех классов известных соединений, независимо от того, находятся они в стеклообразном или кристаллическом состоянии, условие прозрачности может быть выражено соотношением $(hc / \lambda) < \Delta E$, т. е. энергия кванта излучения должна быть меньше ширины запрещенной зоны соединения. Термин «собственное поглощение» подразумевает отсутствие поглощения, обусловленного оптической неоднородностью вещества, наличием поверхностей раздела фаз, присутствием красящих примесей.

Из этого соотношения легко вывести граничное условие прозрачности: $hc / \lambda = \Delta E$, при котором энергия кванта излучения с длиной волны $\lambda = \lambda_{\text{гр}}$ окажется достаточной для возбуждения электронов и переброса их из валентной зоны в зону проводимости, который будет сопровождаться поглощением энергии электромагнитного излучения.

Из приведенного соотношения можно также вычислить граничное значение $\lambda_{\text{гр}}$, которое показывает, при каких значениях λ вещество будет прозрачно, а при каких непрозрачно по отношению к падающему свету. Из граничного условия находят величину граничной длины волны $\lambda_{\text{гр}}$, под которой понимают границу начала пропускания излучения веществом. При значениях $\lambda > \lambda_{\text{гр}}$ вещество прозрачно, так как hc/k оказывается меньше ΔE . При значениях $\lambda < \lambda_{\text{гр}}$ вещество будет непрозрачно, так как энергия кванта излучения hc/λ окажется больше ширины запрещенной зоны ΔE . Учитывая, что h и c являются константами, и выражая их значения в соответствующих размерностях, получаем соотношение $\Delta E = 1237 / \lambda_{\text{гр}}$. Зная ширину запрещенной зоны, легко определить границу пропускания любого вещества. Для кварцевого стекла, например, $\Delta E = 8,1$ эВ, откуда $\lambda_{\text{гр}} = 152$ нм.

Действительно, кварцевое стекло отличается высокой прозрачностью в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра (рис. 2.11). Высокой прозрачностью в оптическом диапазоне длин волн обладают также силикатные стекла, не содержащие примесей, большинство оксидных стекол на основе борного ангидрида и пятиокси фосфора, фторбериллатные стекла. Полностью непрозрачны в видимой области полупроводниковые стеклообразные халькогениды.

Ход спектральной кривой позволяет ориентировочно оценить $\lambda_{\text{гр}}$. Принимают, что $\lambda_{\text{гр}}$ соответствует пропусканию веществом 50 % падающего излучения (или 0,3 единицам оптической плотности), т. к. $D = \lg 100/50 = 0,3$.

Высокая прозрачность листового стекла в видимой области обусловлена следующими факторами:

- 1) большой шириной запрещенной зоны силиката сложного состава;
- 2) элементы, входящие в состав стекла, такие как Si, Ca, Mg, Al, Na, O, имеют заполненные электронные орбитали и не содержат неспаренных электронов;
- 3) стекло является однородной и однофазной средой, отсутствуют границы раздела фаз, которые могут вызывать рассеяние света.

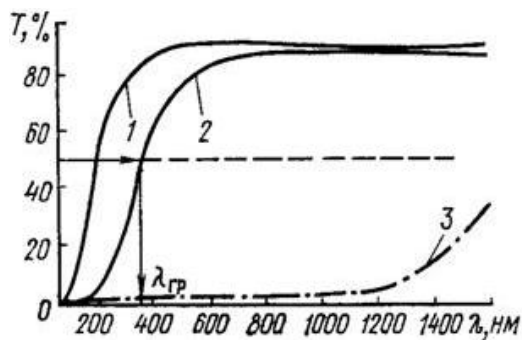


Рис. 2.11. Собственные спектры поглощения кварцевого (1) и листового (2), а также стеклообразного сульфида мышьяка (3)

Спектры поглощения окрашенных стекол. Окрашивание силикатных стекол обусловлено присутствием красящих примесей. Спектральная кривая окрашенного стекла характеризуется появлением избирательной или сплошной полосы поглощения в видимой области спектра (рис. 2.12). Природа компонентов и соединений, способных окрашивать стекла, различна. Можно выделить три группы красителей: ионные, молекулярные, коллоидные. Они отличаются химическим состоянием красителей и различным механизмом окрашивания.

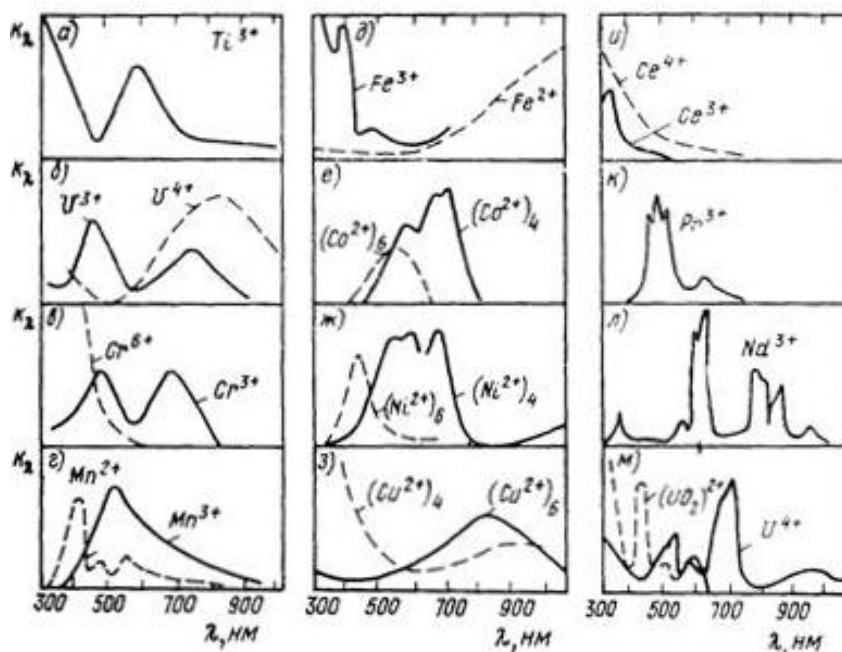


Рис. 2.12. Спектры поглощения стекол, окрашенных ионными красителями: титаном (а), ванадием (б), хромом (в), марганцем (г), железом (д), кобальтом (е), никелем (ж), медью (з), церием (и), празеодимом (к), неодимом (л), ураном (м)

К группе *ионных красителей* принадлежат катионы переходных и редкоземельных элементов (3d- и 4-элементы, особенность электронного строения которых состоит в том, что в ионном состоянии они имеют неспаренные электроны или незаполненные орбитали (табл. 2.16)). При введении таких катионов в любую среду (прозрачные кристаллы, стекла, растворы) возникают типичные спектры поглощения, характерные для ионного состояния данного компонента.

Таблица 2.16

*Электронное строение внешних орбиталей ионов,
окрашивающих стекла*

Ион	Электронное строение внешних орбиталей	Вероятные координационные числа относительно кислорода	Цвет, сообщаемый стеклу
Ti ³⁺	3s ² 3p ⁶ 3d	6	Коричневый
Ti ⁴⁺	3s ² 3p ⁶	4,6	Не окрашивает
V ³⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ²	6	Зеленый
V ⁴⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ²	6	Синий
V ⁵⁺	3s ² 3p ⁶	4	Не окрашивает
Cr ³⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ³	6	Зеленый
Cr ⁶⁺	3s ² 3p ⁶	4	Желтый
Mn ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁵	4	Слабо-розовый
Mn ³⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁴	6	Красно-фиолетовый
Fe ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁶	6	Голубой
Fe ³⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁴	4,6	Желтый, коричневый
Co ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁷	4	Синий
Ni ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁸	6	Розовый
		4	Фиолетовый
		6	Желтый
Cu ⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	6	Не окрашивает
Cu ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁹	4	Зеленый
Ce ³⁺	4d ¹⁰ 4f ¹ 5s ² 5p ⁶	6	Синий
		6,8	Не окрашивает
		6,8	Желтый
Pr ³⁺	4d ¹⁰ 4f ² 5s ² 5p ⁶	6,8	Желтовато-зеленый
Nd ³⁺	4d ¹⁰ 4f ³ 5s ² 5p ⁶	6,8	Красно-фиолетовый
U ⁴⁺	4d ¹⁰ 5f ²	6,8	Желто-оранжевый
U ⁶⁺	5d ¹⁰	6	Слабо-желтый

В структуре стекла ионы красителей выполняют в основном функции модификаторов, располагаются в полостях структурной сети, связаны через кислород с кремнекислородной сеткой. Координационное окружение красящих катионов состоит из мостиковых и немостиковых атомов кислорода.

Цвет, который придают ионы стеклу, зависит от их валентного состояния. Между разновалентными состояниями одного компонента в стекле устанавливается равновесие, определяемое составом стекла, температурой варки, окислительно-восстановительными условиями в расплаве и воздушной среде.

Наиболее широко распространенной примесью, встречающейся в стекле, являются оксиды железа. Для двухвалентного железа характерна интенсивная широкая полоса поглощения в ближней ИК-области спектра (1100 нм), коротковолновый край которой может простираться в видимую область. В УФ-области Fe^{2+} имеет слабую полосу поглощения, в то время как Fe^{3+} поглощает интенсивно, частично смещая край полосы поглощения в видимую область. В стекле присутствуют обычно ионы как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} , которые окрашивают стекло в различные оттенки зеленовато-желтого, голубого или коричневого цветов.

Интенсивность окрашивания стекла ионами трехвалентного железа значительно ниже, чем ионами двухвалентного железа.

Технология стекла допускает использование песка с примесью оксидов железа: для листового – не более 0,15 мас. %, для отдельных видов тарного стекла – до 1,5 мас. %, для теплозащитных стекол – от 0,5 до 1,5 мас. %.

Для сортовых и художественных стекол, для которых слабая окраска ионами железа является нежелательной, проводят *обесцвечивание* стекол. Известны два способа обесцвечивания: химическое и физическое. *Химическое обесцвечивание* состоит в том, что переводят железо в трехвалентное состояние путем введения в шихту добавок окислителей – нитратов, оксидов сурьмы и мышьяка, созданием окислительной газовой среды в процессе варки. При *физическом обесцвечивании* в состав стекла вводят строго контролируемое количество добавок-красителей – соединения кобальта, никеля, которые окрашивают стекло в цвет, дополняющий спектр поглощения железа до нейтрального. В результате устраняется зеленоватая окраска, стекло приобретает нейтральный серый оттенок, хотя интегральное пропускание несколько понижается.

Цветные светотехнические стекла с избирательным поглощением применяют для регулирования спектрального состава светового потока, для изготовления сигнальных стекол, светофильтров для железнодорожного, морского, городского, шоссейного и авиационного транспорта.

Наряду с соединениями переходных $3d$ -элементов для окрашивания промышленных стекол используют также некоторые лантаноиды, а из группы актиноидов – соединения шестизарядного урана. Из семейства редкоземельных элементов окрашенные соединения образуют церий Ce, празеодим Pr, неодим Nd, самарий Sm, гольмий Ho и эрбий Er.

Широкое применение в стеклоделии для получения художественного, сортового и технического стекла получили оксиды церия, празеодима, неодима. Особенность электронного строения редкоземельных компонентов состоит в том, что незаполненной является внутренняя $4f$ -оболочка, защищенная от влияния полей лигандов заполненными оболочками $5s^2$ и $5p^6$.

Группу *молекулярных красителей* составляют сульфиды, селениды и смешанные кристаллы сульфоселенидов тяжелых металлов – кадмия, сурьмы, висмута, свинца, железа, серебра, меди и др. Эти соединения являются полупроводниками. В стекле они присутствуют в виде микрокристаллических образований, размер которых не превышает 50 нм, равномерно распределенных в объеме стекла. Формирование и выделение микрокристаллической фазы полупроводникового соединения в стекле, обусловленное ее малой растворимостью в стекломассе, осуществляется с помощью специальной технологической операции – «наводки», которая предусматривает термическую обработку изделий вблизи температуры стеклования. Поглощение света обусловлено возбуждением электронов и переходом из валентной зоны в зону проводимости соответствующего полупроводникового соединения.

Ширина запрещенной зоны стекла ΔE_1 значительно больше ширины запрещенной зоны выделившегося полупроводникового соединения ΔE_2 . Спектры поглощения стекол с молекулярными красителями имеют вид характерных кривых, обусловленных междузонными переходами (рис. 2.13), для которых характерно наличие сплошного поглощения в области более коротких, чем $\lambda_{гр}$, длин волн; крутое нарастание границы пропускания по мере приближения к $\lambda_{гр}$ и высокое пропускание в области длинных волн, когда $\lambda_{гр} < \lambda$ и $(hc / \lambda_{гр}) < \Delta E_2$. Интенсивность окраски стекол с молекулярными красителями зависит от количества кристаллической фазы и от размера частиц.

Эти параметры регулируют, изменяя состав стекла, концентрацию соединений кадмия, серы, селена, температурно-временные условия синтеза, применяя дополнительную обработку. Образование смешанных кристаллов сульфоселенидов, например сульфоселенидов кадмия $CdS-CdSe$, висмута $Bi_2S_3-Bi_2Se_3$ и т. п., позволяет плавно регулировать положение края полосы поглощения.

Группу коллоидных красителей составляют тяжелые металлы Cu, Ag, Au, Pt, Bi и др., которые могут легко восстанавливаться в стекле до атомарного состояния и образовывать стабильные коллоидные частицы, равномерно распределенные в объеме стекла. Природа окрашивания стекол коллоидными красителями состоит в рассеянии света на коллоидных частицах металла; определяющими факторами в данном случае являются разность показателей преломления двух фаз – стеклообразной среды и дисперсной фазы, а также размер коллоидных частиц.

Стекла, окрашенные медью, имеют различные оттенки красного цвета (например, медный рубин). Коллоидное золото окрашивает стекло в краснофиолетовый, пурпурный цвет (золотой рубин). Серебро окрашивает стекло в желтый цвет (серебряный рубин). В общем случае известно, что коллоидные системы, в зависимости от размера частиц и разности показателей преломления со средой, могут обеспечить достижение любого спектрального цвета. На основе соединений серебра именно этот эффект удалось достичь в так называемых полихромных стеклах.

Коллоидные частицы тяжелых металлов платины и висмута не дают такого разнообразия цветовых оттенков: частицы висмута интенсивно окрашивают стекло в темно-коричневый или черный цвет, частицы платины – в нейтральный серый цвет.

Спектры радиационного окрашивания стекол. Применение стекол в приборах и аппаратах, предназначенных для исследования в области ядерной физики, атомной энергетики, в космическом пространстве, требует создания радиационно устойчивых материалов, в том числе радиационно-оптически стойких стекол. Под воздействием ионизирующих излучений, в том числе рентгеновского и γ -излучения, мощного ультрафиолетового потока электронов, нейтронов стекла окрашиваются. Спектр поглощения облученных стекол является сложным, обусловлен наложением полос поглощения от различных центров окраски. Воздействие ионизирующего излучения на стекло приводит к разрыву химических связей, частичному смещению атомов и, как следствие, к возникновению ряда дефектов структуры: вакансий нестикового кислорода, вакансий мостикового кислорода, вакансий щелочных ионов и т. п. С потерей электронов мостиковыми и нестиковыми анионами кислорода, входящими в

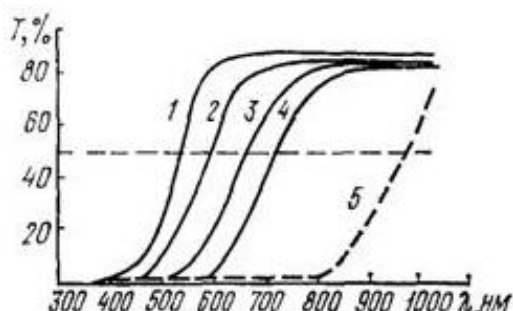


Рис. 2.13. Спектры пропускания стекол, содержащих молекулярные красители: 1 – CdS; 2–4 – сульфоселениды кадмия по мере увеличения доли CdSe; 5 – Ag₂S

состав радикалов типа RO_m , где R – стеклообразователь, в стекле появляются свободные электроны и дырки, а также валентно-ненасыщенные координационные группировки.

Точечные дефекты структуры захватывают свободные электроны и дырки и образуют центры окрашивания. При последующем воздействии излучений в оптическом диапазоне длин волн электроны, захваченные дефектами структуры стекла, возбуждаются. Переход электронов на более высокий энергетический уровень сопровождается поглощением электромагнитного излучения.

Природу центров окраски в стеклах нельзя считать точно установленной. Существует несколько моделей электронных и дырочных центров. Ионы элементов переменной валентности, таких как церий, железо, марганец, титан, медь, значительно снижают интенсивность наведенного поглощения. В состоянии низшей степени окисления они захватывают дырки, в состоянии высшего окисления – электроны и таким образом уменьшают вероятность образования радиационных центров окрашивания. Наиболее эффективными для повышения радиационно-оптической стойкости стекол оказались добавки соединений церия (от 0,2 до 2 мас. %).

Спектры люминесценции стекол. Люминесценция характеризует способность веществ излучать свет под воздействием возбуждающего внешнего излучения. Поглощение электромагнитного излучения обусловлено возбуждением электронов и их переходом с уровня основного состояния 1 (рис. 2.14) на уровень возбужденного состояния 2. С уровня 2 электроны безызлучательно переходят на уровень 3. Люминесценция возникает как результат обратного перехода электронов с уровня возбужденного состояния 3 на более низкоэнергетические уровни 4, 5, 6.

Следует отметить, что не всегда обратный переход электронов сопровождается выделением энергии в виде излучения. Поглощенная энергия может выделяться в виде тепла, рассеиваясь в веществе.

Согласно правилу Стокса, полосы люминесценции должны находиться в области более длинных волн по сравнению с положением полос поглощения. Причина такого смещения ясна из рис. 2.14, поскольку не вся поглощенная энергия выделяется в виде излучения.

Люминесценцию веществ характеризуют интенсивностью люминесценции, длительностью люминесценции, а также спектральной кривой излу-

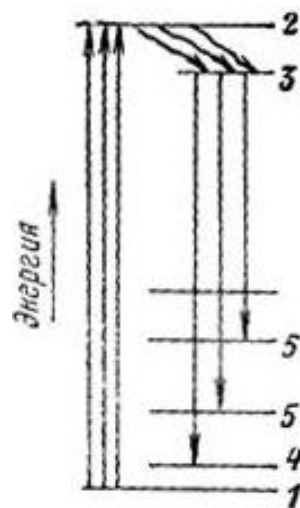


Рис. 2.14. Схема энергетических уровней ионов неодима в стекле

чения. Спектры люминесценции изображают в виде центральных кривых, построенных в координатах $(I_\lambda/I_{\max}) - \lambda$, где I_λ/I_{\max} – относительная характеристика интенсивности люминесценции, выражаемая в долях единицы (или %) и равная отношению интенсивности свечения на длине волны λ к максимальной интенсивности люминесценции в спектре, принимаемой за единицу (или 100 %).

Люминесценция силикатных стекол обусловлена присутствием примесей или специальных добавок ионов переходных и редкоземельных элементов, имеющих незаполненные орбитали и неспаренные электроны.

Наиболее распространенными активаторами люминесценции являются ионы двухзарядного марганца, однозарядной меди, трехзарядных церия, празеодима, неодима, иттербия, двухзарядной группировки уранила.

Люминесцентные свойства характерны также для ионов трехзарядного хрома, однозарядного серебра, большой группы редкоземельных ионов эрбия, самария, европия, тербия, диспрозия, тулия.

Далеко не всегда люминесценция является желательным свойством стекла. В оптическом приборостроении даже слабая люминесценция стекол недопустима, поскольку она ухудшает качество оптических приборов. Борьба с примесями Cu, Sb, As, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cd, Fe, присутствующими в стекле в концентрациях 0,001–0,0001 % и менее, представляет собой исключительно трудоемкую операцию.

Преломление, дисперсия, рефракция. На границе раздела сред луч света отклоняется от первоначального направления (преломляется) вследствие разности плотностей граничащих сред (см. рис. 2.10).

Преломление света характеризуют *показателем преломления*, который определяют как отношение скорости распространения света в вакууме к скорости распространения света в веществе: $n = \nu_0 / \nu$;

$$n = \nu_0 / \nu \approx d / d_0, \quad (2.41)$$

где n – показатель преломления; ν_0 , ν – скорости распространения света в вакууме и в веществе соответственно; d_0 , d – плотности вакуума и вещества.

Отношение скоростей распространения света в двух смежных средах должно быть пропорционально отношению синусов углов падения света и преломления на границе раздела двух сред (см. рис. 2.10).

Показатель преломления вещества является относительной величиной. Он может быть определен относительно вакуума, воздуха, стекловидной, кристаллической или жидкой среды. За абсолютное значение показателя преломления принято отношение синуса угла падения $\sin i_1$ к синусу угла преломления $\sin i$ при переходе луча из вакуума в вещество. Угол преломления i при переходе света из менее плотной в более плот-

ную среду меньше угла падения i_1 . Чем выше плотность среды, тем меньше угол преломления при том же значении угла падения, тем выше показатель преломления.

Дисперсия характеризует изменение преломляющей способности вещества при изменении длины волны электромагнитного излучения. При увеличении длины волны излучения уменьшается показатель преломления (рис. 2.15). Дисперсия показателя преломления возникает в результате резонансного поглощения энергии излучения электронами вещества. Частота собственных колебаний электронов близка к частоте излучения ультрафиолетового диапазона. По мере уменьшения частоты излучения резонансное поглощение уменьшается. Разложение света в спектр после прохождения через призму происходит вследствие зависимости показателя преломления вещества от длины волны излучения.

Коротковолновые лучи – фиолетовые, синие, голубые – более сильно отклоняются к основанию призмы, чем длинноволновые – оранжевые, красные. На выходе призмы получают непрерывный спектр, представляющий собой набор монохроматических лучей. Ширина («развертка») спектра линейно зависит от дисперсии.

Количественно дисперсию характеризуют разностью показателей преломления для некоторых монохроматических излучений. С этой целью используют монохроматическое излучение в спектре свечения натрия [излучение желтого цвета с длиной волны 589,3 нм (D -линия рис. 2.15)]. В спектре свечения водорода используют красное монохроматическое излучение с длиной волны 656,3 нм (C -линия) и синее излучение с длиной волны 486,1 нм (F -линия). Разность показателей преломления для коротковолновой F -линии и длинноволновой C -линии называют средней дисперсией, т. е. $\Delta n = n_F - n_C$. Частные дисперсии характеризуют изменение показателя преломления в более узком интервале длин волн и равны разности показателей преломления средней D -линии и одной из крайних линий, т. е. $\Delta n_1 = n_F - n_D$ и $\Delta n_2 = n_D - n_C$. Относительные дисперсии равны отношению частных дисперсий к средней, т. е. $(n_C - n_D) / (n_F - n_C)$ и $(n_D - n_C) / (n_F - n_C)$.

Для расчетов часто пользуются коэффициентом дисперсии ν_D , определяемым из соотношения $\nu_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$. Средняя дисперсия определяет угол расхождения лучей после прохождения через призму. Показатель преломления силикатных стекол в зависимости от состава

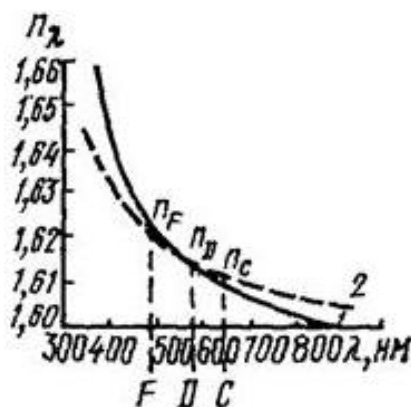


Рис. 2.15. Кривые дисперсии оптических стекол: 1 – флинт; 2 – крон

может изменяться от 1,44 до 2,2; средняя дисперсия – от 0,0055 до 0,0300; коэффициент дисперсии – от 25 до 100. Понятие рефракции используют для установления связи между показателем преломления вещества и его плотностью. Удельная рефракция индивидуального вещества представляет собой константу, зависящую от природы вещества и не зависящую от температуры и давления.

Влияние состава стекла на оптические свойства стекол. Большинство оптических стекол содержит по 5–8 или даже 10–12 компонентов. В оптическом стеклоделии используются более 40 элементов периодической системы.

Оптические стекла, в зависимости от сочетания значений показателя преломления и дисперсии, делят на две большие группы: кроны и флинтсы. Для группы *крон* характерны сравнительно низкий показатель преломления и высокий коэффициент дисперсии. Пределы изменения свойств для группы кронов ограничены значениями показателя преломления (от 1,47 до 1,67) и коэффициента дисперсии (от 100 до 47). *Флинтсы* отличаются высокими значениями показателя преломления в сочетании с низкими значениями коэффициента дисперсии. Значения этих свойств для группы флинтсов лежат в пределах от 1,52 до 1,9 и выше – для показателя преломления, а в случае коэффициента дисперсии – от 15 до 54.

Каждому оптическому стеклу со строго неизменными показателями всех свойств присвоена марка, включающая условное обозначение группы и типа оптического стекла, а также порядковый номер стекла в пределах данной серии, например: К8 – крон 8, КФ7 – кронфлинт 7.

Принятая в настоящее время классификация оптических стекол по типам дана в табл. 2.17.

Таблица 2.17

Типы оптических стекол

Кроны	Обозначения	Флинтсы	Обозначения
Легкие	ЛК	Кронфлинтсы	КФ
Фосфатные	ФК	Баритовые	БФ
Тяжелые фосфатные	ТФК	Тяжелые баритовые	ТБФ
Баритовые	БК	Легкие	ЛФ
Тяжелые	ТК	Тяжелые	ТФ
Сверхтяжелые	СТК	Сверхтяжелые	СТФ
Особые	ОК	Особые	ОФ

Основу оптического каталога составляют стекла тройной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. В ряду силикатных стекол наиболее низким значением показателя преломления обладает кварцевое стекло ($n_D = 1,4584$). Обычные натриево-кальциево-силикатные стекла принадлежат к группе кронов. Пределы изменения их свойств в зависимости от состава равны $n_D = 1,48 - 1,53$ и $\nu_D = 58 - 70$ при средней дисперсии порядка 0,009.

На основе силикатных стекол получают кроны и баритовые флинты n_D до 1,65–1,67, а также флинты с n_D до 2,00–2,05. Такие свойства удается достичь за счет введения в состав стекла различных оксидов. В кроны вводят B_2O_3 до 20–22 мас. %, Al_2O_3 не выше 6 мас. %, BaO до 50 мас. % и другие элементы, слабо повышающие дисперсию. В состав флинтов вводят оксиды свинца до 80 мас. % и титана до 15 мас. %, способствующие значительному увеличению дисперсии. В стекла промежуточных типов (кронфлинты, баритовые флинты) наряду с перечисленными компонентами вводят MgO до 1 мас. %, ZnO до 20 мас. %, Sb_2O_3 до 22 мас. %.

Содержание в составах оптических стекол диоксида кремния может составлять всего 30–40 мас. %. При содержании SiO_2 менее 30 мас. % составы не относят к классу силикатных. С повышением концентрации модификаторов в общем случае показатель преломления увеличивается (рис. 2.16). Наряду с этим очевидно отсутствие строгой последовательности изменения n_D в ряду оксидов щелочных металлов, которую можно было бы ожидать, исходя из степенного увеличения числа электронов в элементах указанного ряда. Можно предположить, что основная причина такого отклонения состоит в том, что при переходе от лития к натрию и калию растет не только число электронов, но и ионный радиус щелочных катионов, вследствие чего концентрация электронов в единице объема калиевых стекол оказывается более низкой, чем в литиевых.

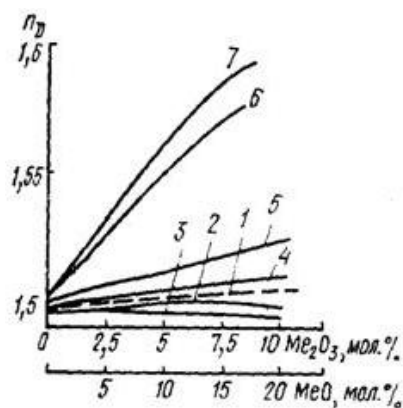


Рис. 2.16. Зависимость показателя преломления стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ от вида и концентрации вводимых компонентов:
1 — Li_2O ; 2 — Na_2O ;
3 — K_2O ; 4 — Rb_2O ; 5 — CsO ;
6 — SrO ; 7 — BaO

При повышении температуры от комнатной до температуры стеклования показатель преломления стекла увеличивается. Нагревание стекла при T_g и более высоких температурах вызывает резкое уменьшение показателя преломления. В основе наблюдаемых закономерностей

лежат два процесса, оказывающих взаимно противоположное влияние на показатель преломления:

- 1) смещение края полосы поглощения в сторону длинных волн при повышении температуры;
- 2) увеличение мольного объема вследствие расширения образца.

В области низких температур преобладает влияние первого процесса, вследствие чего показатель преломления растет, в то время как в области температур выше T_g увеличение объема становится настолько значительным, что показатель преломления снижается.

Оптическая анизотропия стекол. Отожженное стекло в обычных условиях является оптически изотропной средой, свойства которой одинаковы в разных направлениях.

Искусственная оптическая анизотропия возникает в стеклах под действием механических, тепловых, электрических, магнитных и других полей. Искусственную анизотропию, возникающую под действием механических напряжений, принято называть *фотоупругостью*.

Физическая природа оптической анизотропии стекол состоит в том, что поляризованный луч света, попадая в напряженный образец стекла, разлагается на два луча, плоскости колебаний которых совпадают со взаимно перпендикулярными плоскостями x и y действующих напряжений σ_x и σ_y . Скорости распространения лучей C_x и C_y зависят от действующих напряжений. Согласно основному закону фотоупругости разность хода лучей (двойное лучепреломление $\Delta = C_y - C_x$) пропорциональна разности действующих напряжений $\sigma_{xy} = \sigma_y - \sigma_x$ и длине хода лучей l , т. е. $\Delta = B l \sigma_{xy}$.

Коэффициент пропорциональности B (оптический коэффициент напряжений) является константой для данного материала и характеризует двойное лучепреломление стекла, возникающее при действии напряжений $\sim 0,1$ МПа. При комнатной температуре для монохроматического излучения с длиной волны 550 нм коэффициент B в зависимости от состава может иметь значения от $-2,3 \cdot 10^{-12}$ Па до $3 \cdot 10^{-12}$ Па или от $-2,3$ до 3 единиц брьюстера (1 брьюстер = $1 - 10^{12}$ Па). Разность хода лучей Δ определяют оптическими методами, после чего рассчитывают напряжения, действующие на образец, по формуле.

$$\sigma = \Delta / B \cdot l. \quad (2.42)$$

Фотоупругие свойства оптических стекол используют для расчета режимов отжига и закалки, определения остаточных и закалочных напряжений в стекле, определения аберрации объективов, при подборе составов стекол для изготовления оптических квантовых генераторов.

В закаленном стекле закалочные напряжения по значению сравнимы с прочностью закаленного стекла.

Степень закалки стекла можно характеризовать разностью хода лучей на единицу пути Δ/l , нм/см; относительной величиной N , равной отношению разности хода лучей Δ/l в веществе к некоторой постоянной разности хода лучей, задаваемой в полярископе-поляриметре (например, 540 нм), т. е. числом порядков $N = (\Delta/l) / 540$. Для закаленных стекол степень закалки должна характеризоваться значениями N от 2 до 4 порядков.

Отражение и рассеяние света. Явления отражения на границе раздела фаз стекло–воздух, стекло–металл, стекло–керамика, воздух–стекло и т. д. определяются относительным показателем преломления.

Отражение света от гладкой поверхности под углом, равным углу падения, называется зеркальным отражением. Доля отраженного света от одной поверхности раздела в этом случае определяется по уравнению Френеля.

$$P = (n - 1)^2 / (n + 1)^2. \quad (2.43)$$

Коэффициент отражения P растет с увеличением показателя преломления и угла падения света на поверхность раздела *воздух–стекло*. Для стекла с показателем преломления 1,5 при нормальном падении луча (угол падения равен 0°) коэффициент отражения по формуле Френеля составляет 4,3 %. Для плоскопараллельной пластины отражение от двух поверхностей составляет 8,6 %. При увеличении угла падения луча до 50° P возрастает до 6,6 %, при 80° – до 39 %, а при 89° – до 91 %, при 90° луч света полностью отражается от поверхности раздела *воздух–стекло*.

С увеличением показателя преломления до 1,9 P возрастает до 10 % при нормальном падении света. Высокая отражательная способность поверхностей стекол имеет важное значение для художественных хрустальных изделий, полупрозрачных зеркал, при исследовании полированных аншлифов в отраженном свете и т. д.

В сложных оптических приборах с большим числом оптических деталей и, как следствие, большим числом поверхностей раздела *воздух–стекло* высокая отражательная способность поверхностей является нежелательным эффектом. Суммарные потери на отражение могут достигать 60–90 %. Задача состоит в том, чтобы при высоких значениях коэффициентов преломления стеклянных оптических деталей сделать низкими потери на отражение, повысив светопропускание (светосилу) оптики.

С этой целью на поверхность стеклянных изделий наносят тонкую пленку, показатель преломления которой должен быть меньше показателя преломления стекла: $n_{\text{пл}} = \sqrt{n_{\text{ст}}}$, а геометрическая толщина пленки

должна составлять $1/4$ длины волны света в той области спектра, где необходимо получить минимальное пропускание.

Создать поверхностный слой со слабым отражением можно следующими способами:

- 1) травлением поверхности стекла водными растворами кислот и солей с целью образования поверхностного кремнеземистого слоя;
- 2) нанесением раствора этилового эфира ортокремниевой $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ или ортотитановой $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ кислот в обезвоженном этиловом спирте на поверхность стекла с последующим гидролизом и термической обработкой;
- 3) вакуумным испарением оксидов и фторидов металлов.

Если показатель преломления поверхностного покрытия выше показателя преломления стекла, то коэффициент отражения повышается. Этот эффект находит практическое применение при изготовлении полупрозрачных зеркал, светоделителей, интерференционных светофильтров, в декоративных целях для создания ирризирующих слоев, окрашенных в интерференционные тона и т. д.

В большинстве случаев поверхность стекол не является идеально гладкой, вследствие чего отражение света оказывается диффузным (рассеянным). Диффузное отражение возникает из-за наличия мелких дефектов поверхности, царапин, пылинок и т. д.

В технологии стекла существует несколько способов регулирования диффузного отражения и пропускания света. К этим способам относятся матирование поверхности изделий или глушение стекол (молочные стекла), эмалей, глазурей. Показатель преломления частиц глушащей фазы должен отличаться от показателя преломления стекла, а размер частиц должен быть близок к длине волны падающего света. С этой целью используют диоксид титана, фториды натрия, кальция, фосфаты, хлориды и другие соединения.

В оптически однородных прозрачных стеклах долю рассеянного света обычно не учитывают вследствие малого ее значения по сравнению с другими источниками потерь. Натуральный показатель рассеяния света, характеризующий потери света вследствие рассеяния ($\% / \text{см}$ пути луча) для стекол оптического каталога составляет от 0,004 до 0,08. Присутствие в стекле части второй фазы (в стеклообразном или кристаллическом состоянии) размером менее 10 нм не вызывает нарушения видимой однородности стекла. Частицы размером 10–50 нм вызывают появление слабого рассеяния света при сохранении достаточно высокой прозрачности. Частицы размером порядка 100 нм вызывают помутнение и опалесценцию стекла, а частицы больших размеров – интенсивное рассеяние света.

При падении света на поверхность раздела *стекло–воздух* со стороны более плотной среды, например стекла, проявляется эффект полного внутреннего отражения. Сущность эффекта состоит в том, что начиная с некоторого угла падения вся световая энергия отражается от границы раздела фаз в сторону более плотной среды (см. рис. 2.10). Угол падения, начиная с которого вся световая энергия отражается в более плотную среду, называется *предельным углом полного внутреннего отражения*. Связь между предельным углом и относительным показателем преломления выражается соотношением $\sin i_{\text{пр}} \approx 1/n$. Для стекла с $n_d = 1,555$ значение предельного угла равно $\sim 40^\circ$, для тяжелых флинтгов $\sim 34^\circ$.

Схематическое изображение хода лучей в поворотной призме показано на рис. 2.17, б. Луч света, падающий перпендикулярно боковой грани призмы, не преломляясь, входит внутрь призмы.

Угол падения луча на основную грань призмы составляет 45° , что превышает $i_{\text{пр}} = 40^\circ$, вследствие чего свет полностью отражается от основной грани и выходит через вторую боковую грань. Направление распространения луча оказывается повернутым на 90° . Поворотные призмы выполняют функции системы зеркал. Призматические стекла применяют для создания направленного светового потока, например, при освещении дороги (фары автомашины), для увеличения дальности действия световых сигналов (линзы светофоров) и для уличной сигнализации (линзы Френеля). Передача светового сигнала по оптическому волокну происходит за счет многократного полного внутреннего отражения света от стенок волокна (рис. 2.17, в). Световой луч «канализован» в волокне, и его распространение не зависит от степени изогнутости светопровода. В стеклянном волокне диаметром 50 мкм и длиной порядка 0,3 м луч испытывает около 4000 последовательных отражений, при этом интенсивность выходящего света составляет около 98 % интенсивности падающего света. Преимущество стеклянного световода в том, что отражательная способность стекла одинакова для различных длин волн, вследствие чего не искажается спектральный состав передаваемого излучения.

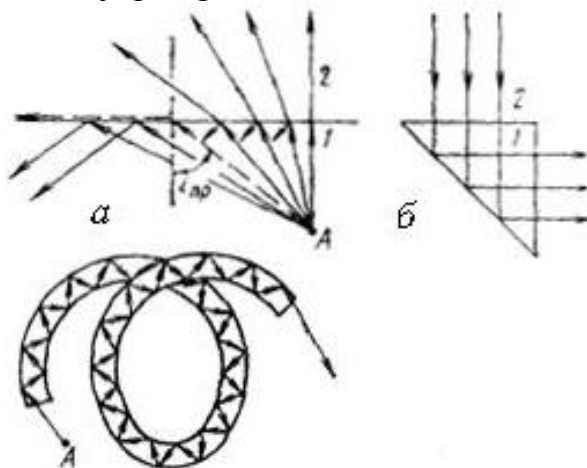


Рис. 2.17. Полное внутреннее отражение (а) и ход лучей А в стеклянной поворотной призме (б), в стеклянном световоде (в):
1 – стекло; 2 – воздух

Расчет оптических свойств стекла

Средний показатель преломления и значение средней дисперсии стекол можно рассчитать по химическому составу стекла.

Для расчета показателя преломления и средней дисперсии стекол Л.И. Демкина предложила эмпирические формулы, позволяющие получить их значения с точность до 0,001:

$$n_d = \frac{\frac{P_1}{S_1} n_1 + \frac{P_2}{S_2} n_2 \dots + \frac{P_m}{S_m} n_m}{\frac{P_1}{S_1} + \frac{P_2}{S_2} \dots + \frac{P_m}{S_m}}; \quad n_F - n_C = \frac{\frac{P_1}{S_1} \Delta_1 + \frac{P_2}{S_2} \Delta_2 \dots + \frac{P_m}{S_m} \Delta_m}{\frac{P_1}{S_1} + \frac{P_2}{S_2} \dots + \frac{P_m}{S_m}}, \quad (2.44)$$

где P_1, P_2, \dots, P_m – содержание оксидов в стекле в мас. %; S_1, S_2, \dots, S_m – молекулярный вес соответствующих оксидов; n_1, n_2, \dots, n_m – коэффициенты преломления для оксидов и их групп; $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_m$ – средние дисперсии ($n_F - n_C$) для отдельных оксидов.

А.А. Аппен для расчета показателя преломления и средней дисперсии стекол предложил усредненные парциальные факторы, причем значения факторов для кремнезема, борного ангидрида и оксида свинца зависят не только от природы указанных оксидов, но также от количественного их содержания в стекле (табл. 2.19).

Таблица 2.18

Значения расчетных коэффициентов n и Δ , по данным Л.И. Демкиной

Оксиды и их группы	n_i	Δ_i	S_i
SiO ₂	1,475	0,00595	60
B ₂ O ₃ –[BO ₄]·[BO ₃]	1,60; 1,464	0,00750; 0,00640	43(BO ₂); 70(B ₂ O ₃)
Al ₂ O ₃	1,49	0,00850	102
Sb ₂ O ₃	2,02	0,04000	170(SbO ₃)
As ₂ O ₃	1,57	0,01600	198
PbO – I	2,46	0,07700	343(PbO·SiO ₂)
PbO – II	2,46	0,07700	223
PbO – III	2,50	0,11600	223
BaO	2,01	0,02260	213(BaO·SiO ₂)
ZnO	1,96	0,02850	223(2ZnO·SiO ₂)
CaO	1,83	0,01750	56
MgO	1,63	0,01300	100(MgO·SiO ₂)
K ₂ O	1,58	0,01200	94
Na ₂ O	1,59	0,01400	62

Значения факторов для SiO_2 , PbO и B_2O_3 рассчитывают по следующим эмпирическим формулам:

для SiO_2
$$n'_{\text{SiO}_2} = 1,475 - 0,0005(N_{\text{SiO}_2} - 67), \quad (2.45)$$

где N_{SiO_2} – содержание SiO_2 в стекле, мол. %. Если количество SiO_2 меньше 67 мол. %, то значение n_{SiO_2} принимается равным 1,475.

Таблица 2.19

Усредненные парциальные факторы по Анпену

Оксиды	n'	Δ'	Оксиды	n'	Δ'
SiO_2	1,4585–1,475	0,00675	ZnO	1,700	0,01650
B_2O_3	1,710–1,470	0,009–0,0064	CdO	1,865*	0,02600*
Al_2O_3	1,525	0,0085	PbO	2,15–2,350	0,0528–0,074
TiO_2	2,15*	0,06*	Li_2O	1,695 (1,66)**	0,0134
BeO	1,595	0,0089	Na_2O	1,590 (1,575)	0,01420
MgO	1,570	0,01110	K_2O	1,575 (1,595)	0,01300
CaO	1,730	0,01480	As_2O_3	1,57	0,01600
SrO	1,775	0,1630	Sb_2O_3	2,55	0,07700
BaO	1,885	0,01890			

* – приблизительная величина;

** – величины, заключенные в скобках, используются для расчетов щелочных силикатных стекол при отсутствии оксидов группы RO .

- для PbO (при условии, что $50 < \Sigma m < 80$)

$$n'_{\text{PbO}} = 2,350 - 0,0067(\Sigma m - 50); \quad (2.46)$$

$$\Delta'_{\text{PbO}} = 0,07440 - 0,00072(\Sigma m - 50), \quad (2.47)$$

где Σm – содержание в стекле суммы оксидов $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ в мол. %, при этом, если $\Sigma m > 80$ %, можно принять значение $\Sigma m = 80$ %;

- фактор для B_2O_3 рассчитывают по эмпирическим формулам в зависимости от содержания в стекле кремнезема и численного значения ψ .

$$\psi = \frac{N_{\text{Me}_2\text{O}} + N_{\text{MeO}} - N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{N_{\text{B}_2\text{O}_3}}, \quad (2.48)$$

где $N_{\text{Me}_2\text{O}}$ – количество молей щелочных оксидов; N_{MeO} – количество молей щелочно-земельных оксидов.

При вычислении ψ содержание в стекле PbO и ZnO в расчет не принимают, если их общее количество не превышает количества B_2O_3 больше чем вдвое. В табл. 2.20 приведены эмпирические формулы для вычисления $n'_{\text{B}_2\text{O}_3}$ и $\Delta'_{\text{B}_2\text{O}_3}$ в зависимости от численного значения ψ .

Средние отклонения расчетных величин (по методу Анпена) от экспериментальных для обычных промышленных стекол не превышают при расчете n_D 0,13–0,25 и Δ 0,09–0,6 %.

Пример. Определить показатель преломления (по Аппену) для стекла следующего состава (мол. %): SiO_2 – 73; CaO – 12; Na_2O – 15.

Рассчитываем $n'_{\text{SiO}_2} = 1,475 - 0,0005(73 - 67) = 1,472$.

Значение n определяем по формуле (2.44):

$$n = (73 \cdot 1,472 + 15 \cdot 1,590 + 12 \cdot 1,730) / 100 = 1,5270.$$

Пример. Определить коэффициент средней дисперсии (по Демкиной) для стекла следующего состава (мас. %): SiO_2 – 72; K_2O – 8; Na_2O – 10; PbO – 10.

Расчет проводим по формуле (2.44).

$$\Delta = [(72/60)0,00695 + (10/223)0,0770 + (8/94)0,0120 + (10/62)0,0140] / [72/60 + 10/223 + 8/94 + 10/62] = 0,05233.$$

Таблица 2.20

Эмпирические формулы для вычисления среднего показателя преломлений и средней дисперсии при различном содержании кремнезема

Содержание SiO_2 в стекле, мол. %	Значения ψ	Формулы
44–64	$\psi > 4$	$n'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710 = \text{const}$
	$4 > \psi > 1$	$n'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710 - 0,048(4 - \psi)$
	$1 > \psi > 1/3$	$n'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,470 + 0,048(3 - 1/\psi)$
71–80	$\psi > 1,6$	$n'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710 = \text{const}$
	$1,6 > \psi > 1$	$n'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710 - 0,12(1,6 - \psi)$
	$1 > \psi > 1/2$	$n'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,520 + 0,12(2 - 1/\psi)$
	$1/2 > \psi > 1/3$	$n'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,470 + 0,048(3 - 1/\psi)$
44–80	$\psi > 4$	$\Delta'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 0,00900 = \text{const}$
	$\psi < 4$	$\Delta'_{\text{B}_2\text{O}_3} = 0,00900 - 0,00065(4 - \psi)$

Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Физико-химические свойства стекла»

- Проанализируйте рис. 2.2 и ответьте на вопросы:
 - Что является основным параметром, определяющим вязкость?
 - В каком интервале вязкости идет выработка стекла?
- Как изменяет величину вязкости введение в состав стекла тугоплавких оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 ?
- С помощью рис. 2.1 рассчитайте интервал ΔT и сравните его для длинного и короткого стекла.

4. Укажите стрелкой соответствие между длительностью стадии осветления стекол и вязкостью расплава:
 высоковязкое стекло — уменьшение длительности;
 низковязкое стекло — увеличение длительности.
5. Установите соответствие между температурным интервалом формования стекла и составом, если в состав стекла (1) добавили Na_2O путем замены SiO_2 и получили состав (2). Покажите стрелкой:
 состав 1 — увеличение длины стекла;
 состав 2 — уменьшение длины стекла.
6. Как изменяется поверхностное натяжение на границе раздела фаз газообразная фаза–расплав при введении в расплав осветлителей?
7. Выберите, какое из перечисленных стекол имеет наименьшее значение плотности: кварцевое, щелочно-силикатное, свинецсодержащее.
8. Поставьте знак «>» или «<» между плотностью стекла в жидком и твердом состояниях: $d_{\text{ж}}$ $d_{\text{тв}}$.
9. Сопоставьте значения прочности стекол при сжатии ($\sigma_{\text{сж}}$) и при растяжении ($\sigma_{\text{рас}}$), для этого проставьте знак «>» или «<» между $\sigma_{\text{сж}}$ $\sigma_{\text{рас}}$.
10. Завершите предложение. Свойство материала разрушаться под действием возникающих в нем напряжений без заметной пластической деформации – это _____.
11. Поставьте знак «>» или «<» между прочностью при сжатии отожженных и закаленных стекол: $R_{\text{зак}}$ $R_{\text{отож}}$.
12. Используя рис. 2.4, ответьте, как объясняет теория Гриффитса расхождение между теоретической и технической прочностью?
13. Расположите в порядке возрастания прочность края, поверхности и объема стекла, начиная с наименьшей: $\sigma_{\text{края}}$ $\sigma_{\text{поверх}}$ $\sigma_{\text{объема}}$.
14. Поставьте знак «>» или «<» между теплопроводностью кварцевого ($\lambda_{\text{кв}}$) и листового ($\lambda_{\text{лис}}$) стекол: $\lambda_{\text{кв}}$ $\lambda_{\text{лис}}$.
15. Поставьте знак «>» или «<» между теплопроводностью (λ) двух материалов: $\lambda_{\text{стекла}}$ $\lambda_{\text{металла}}$.
16. Как влияет закалка на термостойкость стекла? Подчеркните правильный ответ: а) уменьшает; б) увеличивает.
17. Подчеркните правильный ответ. Термостойкость изделий из стекла более высокая: а) к резкому охлаждению; б) резкому нагреванию.
18. Вставьте пропущенное слово. Чем ниже КТР, тем ... термостойкость.
19. Поставьте знак «>» или «<» между КТР стекла закаленного и отожженного: $\alpha_{\text{зак}}$ $\alpha_{\text{отож}}$.
20. Допишите фразу. Введение щелочных металлов способствует _____ КТР стекла.

21. Допишите фразу. Химическая устойчивость стекла при увеличении содержания в составе щелочных компонентов _____.
22. К реагентам какой группы химическая устойчивость стекла в 100 раз ниже? Подчеркните правильный ответ: к реагентам первой группы (вода, растворы кислот, нейтральные растворы солей); второй группы (растворы щелочей, карбонатов, фосфорная и плавиковая кислоты).
23. По водостойкости стекла разделяют на пять гидролитических классов: I – не изменяемые водой; II – устойчивые стекла; III – твердые аппаратные; IV – мягкие аппаратные; V – нестойкие стекла. Подчеркните гидролитический класс, к которому относится листовое стекло.
24. Рассчитайте степень связности состава 1 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) и состава 2 ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) и сравните их вязкость в расплавленном состоянии: η_1 η_2 .
25. Используя информацию, представленную на рис. 2.15, выберите стекло, наиболее пригодное для изготовления оптических призм, обеспечивающих широкий спектр длин волн.
26. С помощью табл. 2.14 и 2.21 рассчитайте состав стекла, КТР которого был бы больше $100 \cdot 10^{-7}$ град.⁻¹, если известно, что в исходном составе присутствуют $\text{SiO}_2 \geq 60$ мас. %, щелочные и щелочно-земельные оксиды.

Таблица 2.21

Влияние оксидов на свойства силикатных стекол

Свойство	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	BaO	Al_2O_3
Температура плавления	+	–	–	–	\pm	–	+
Вязкость	+	–	–	–	\pm	–	+
Склонность к кристаллизации	+	–	–	+	\pm	–	–
Поверхностное натяжение	+	–	–	+	+	+	+
Плотность	–	+	+	+	+	+	+
Механические свойства	+	–	–	+	–	–	+
Химическая стойкость	+	–	–	+	–	–	+
Термическое расширение	–	+	+	+	+	+	–
Термостойкость	+	–	–	+	–	–	+
Показатель преломления	–	–	–	+	Н	+	Н

Обозначения: «+» – значение свойства увеличивается;

«–» – уменьшается;

« \pm » – зависит от концентрации оксида;

«Н» – нет сведений.

III. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШИХТЫ

Третий раздел учебного пособия включает следующие темы:

- основные сырьевые материалы;
- вспомогательные сырьевые материалы;
- подготовка сырьевых материалов;
- приготовление шихты;
- контроль качества шихты.

Сырьевые материалы для производства стекла условно делятся на:

- основные (стеклообразующие), при помощи которых в состав стекла вводят кислотные (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3), щелочные (Na_2O , K_2O , Li_2O) и щелочно-земельные (CaO , MgO , BaO , ZnO , PbO) оксиды;
- вспомогательные (осветлители, обесцвечиватели, красители, глушители, ускорители, окислители, восстановители), применяемые для придания стеклу необходимых качеств и свойств.

Для того чтобы при изготовлении стекла оптимально провести процесс стекловарения, необходимо сделать правильный выбор сырья относительно его химического и гранулометрического составов. Из-за ошибок в составе шихты могут возникнуть пороки стекла.

Химический состав сырьевых материалов должен быть постоянным. В составе стекла допускается только незначительное количество добавок и загрязнений.

Гранулометрический состав сырьевых материалов должен быть тоже строго определенным. Более мелкие размеры зерен, т. е. мелкозернистое сырье, позволяют улучшить гомогенизацию шихты и сократить процесс плавления, т. к. из-за увеличения удельной поверхности реакции протекают быстрее. С другой стороны, тонкоизмельченное сырье ведет к увеличению потерь вследствие пыления, и газы, абсорбированные на поверхности, в процессе варки легко образуют пузырьки в стекломассе. Напротив, зерна слишком большого диаметра затрудняют скорость реакций в расплаве. Поэтому размер зерен сырья, используемого для производства стекла, должен быть в пределах 0,05–0,5 мм. Важно также, чтобы используемые виды сырья имели одинаковые размеры зерен, т. к. при изготовлении шихты может начаться расслоение.

Эти вышеназванные требования, предъявляемые к стекольному сырью, могут быть легко выполнимы при использовании синтетических сырьевых материалов. Их применение очень дорогостоящее и использу-

ется поэтому для высококачественных специальных стекол. При изготовлении других видов стекла по экономическим причинам преимущество отдается естественному и малообогатенному сырью.

3.1. ОСНОВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Кремнезем (SiO_2) является главной составной частью промышленных стекол. Около 95 % всех производимых промышленностью стеклоизделий получают на основе силикатных стекол, концентрация кремнезема в которых составляет 55–75 % и более.

Для введения в состав стекла SiO_2 используют различные природные виды кремнезема: кристаллический кварц – горный хрусталь, жильный кварц, кварцевые пески, песчаники, кварциты; скрытокристаллический – халцедон, агат, кремень; аморфный – опал, трепел, диатомит, опоки.

Качество песков для стекловарения оценивают по их химическому и гранулометрическому составам. Главное требование к пескам – максимальное содержание диоксида кремния и минимальное содержание окрашивающих примесей.

Для стекловарения применяют так называемые *стекольные пески*, содержащие не менее 95 % кремнезема и строго регламентируемое количество окрашивающих примесей.

Среди окрашивающих примесей наиболее распространенным является оксид железа, в той или иной концентрации содержащийся в составе всех кварцевых песков.

Ионы железа в промышленных стеклах содержатся в двух- и трехвалентном состоянии. Равновесие между этими степенями окисления железа может быть сдвинуто под влиянием температуры и состава стекла. Повышение температуры и понижение количества оксидов щелочных металлов увеличивает концентрацию ионов Fe^{+2} , добавка окислителей (соединений мышьяка, марганца и др.) повышает относительное содержание ионов Fe^{+3} .

Влияние Fe_2O_3 и FeO на окраску стекла различно: Fe_2O_3 сообщает стеклу желтовато-зеленый или желтый оттенок, FeO – синева-то-зеленый или синий оттенок. Интенсивность окраски, которую вызывает двухвалентное железо, приблизительно в 15 раз сильнее, чем окраска трехвалентным железом.

Крупнейшими месторождениями песков, пригодных для стекловарения, на долю которых приходится более половины (около 60 %) поставляемых промышленности песков, являются Ташлинское, Егановское, Авдеевское и Новоседовское.

Государственным стандартом определены технические условия на кварцевый песок, молотый песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. Предусмотрено 15 марок песка для разных типов изделий из стекла. В зависимости от марки доля оксида железа колеблется в пределах 0,01–0,25 % по массе.

Количество оксидов железа, входящее в стекло с примесями, распределяется следующим образом (в % к общему содержанию):

- с глиной и тонкодисперсной фракцией песка – до 65 %;
- с пленкой на поверхности кварцевых зерен – до 50 %;
- с тяжелыми минералами – до 50 %;
- с легкими алюмосиликатами – до 10 %;
- с твердыми растворами в структуре минерала – до 3 %.

Помимо оксидов железа в песках могут присутствовать другие красящие оксиды: Cr_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , Co_2O_3 , MnO_2 . При содержании более 0,05 % эта группа примесей должна удаляться из песка.

Одновременно в стекольных песках присутствуют неокрашивающие примеси: Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O . Эти оксиды, как правило, входят в состав стекла в качестве основных компонентов. Поэтому их содержание в песке должно учитываться при расчете состава шихты. По содержанию и характеру этих примесей различают пески: чисто кварцевые (более 98 % SiO_2 и до 1,5 % Al_2O_3), глинистые и глисто-полевошпатовые (90–98 % SiO_2 и 1,5–10 % Al_2O_3).

В зависимости от характера примесей для обогащения песка используют следующие методы: промывка – для обогащения беспленочных глинистых песков; оттирка – для обогащения пленочных глинистых и неглинистых песков; флотация – для удаления легких и тяжелых ожелезненных минералов; флотооттирка – комбинированный способ для извлечения из песка глинистых и пылевидных частиц, железосодержащих зерен рудных и нерудных минералов и для оттирки пленки; магнитная сепарация – для обогащения беспленочных неглинистых песков при наличии в них минералов, обладающих магнитной восприимчивостью.

Однородность гранулометрического состава и размер частиц песков оказывают большое влияние на скорость варки и на количество пороков стекла. Природные кварцевые пески состоят из зерен с диаметром от 0,1, до 2 мм. По установившейся практике наиболее пригодными для стекловарения считаются пески со средним размером зерен 0,15–0,4 мм. В соответствии с действующими ТУ зерен крупнее 0,5 мм должно быть не более 5 %, зерен менее 0,1 мм – не более 8 %.

На территории Российской Федерации балансом запасов учтены 62 месторождения кварцевых песков и песчаников, а также 2 месторожде-

ния кварц-каолиновых песков. Запасы кварцевых песков сосредоточены преимущественно в Северо-Западном, Центральном и Поволжском экономических районах. Стекольные заводы, расположенные в Уральском, Западно-Сибирском, Восточно-Сибирском и Дальневосточном экономических районах, не обеспечены собственной сырьевой базой и вынуждены привозить сырье из других районов России, главным образом из Поволжья.

Карбонатное сырье используется для введения в состав стекла оксидов натрия, калия, лития. Карбонатное сырье в основном состоит из минералов класса карбонатов – кальцита, доломита, магнезита.

Стекольная промышленность использует доломит, известняк и мел. Основное требование к карбонатному сырью состоит в постоянстве его состава и отсутствии загрязнений, способных вызвать понижение прозрачности изделий из стекла.

Проблема качества доломитов для стекольного производства осложняется тем, что этот вид сырья не поддается обогащению экономически целесообразными способами. Содержащиеся в сырье тонкодисперсные примеси равномерно распределены по объему породы и лишь в редких случаях концентрируются в определенных классах крупности, что делает возможным их обогащение путем классификации. Однако для большей части месторождений эффект, достигаемый в результате обогащения доломита, не оправдывает затрат, поэтому стекольная промышленность вынуждена ориентироваться на природное сырье высокого качества.

Таблица 3.1

Характеристика отечественных доломитов и известняков, используемых в стекольной промышленности

Сырьевой материал	Содержание, мас. %		Остаток нерастворимых в HCl, мас. %	Fe ₂ O ₃	Влажность, мас. %
	CaO+MgO	MgO			
Доломит	48,5–52,5	54–55,8	не > 2,0	0,05–0,4	не более 1
Известняк	18–21,5	–	0,8–2,2	0,08–0,28	1

Поскольку высококачественные стекольные доломиты встречаются в природе редко, они разведаны на ограниченном количестве месторождений. Для доломитов – Мелихово-Федотовский карьер во Владимирской области, Боснийское месторождение на Северном Кавказе и Заиграевское месторождение в Бурятии; для известняков – Алферовское месторождение (Владимирская обл.), Щуровское (Московская обл.); для мела – Ямское, Славянское (Донецкая обл.), Белгородское, Вальское (Саратовская обл.) месторождения.

Требования по минералогическому составу к доломиту и другому карбонатному сырью остаются теми же, что и к песку, в том числе отсутствие тугоплавких минералов, попавших в сырье при его транспортировании. Карбонатное сырье поставляется на заводы в виде крупных кусков, так как на современных карьерах дробление и помол не производят.

Глиноземсодержащее сырье применяется для введения в состав стекла оксида алюминия. В стекольную шихту для промышленных стекол Al_2O_3 вводится с помощью полевого шпата, полевошпатовых концентратов, нефелина и каолина, пегматита. Для варки стекол, обладающих повышенной теплопрозрачностью, используют технический глинозем и гидрат оксида алюминия. Широкое использование полевого шпата и пегматита обусловлено тем, что эти минералы содержат в своем составе не только Al_2O_3 , но и оксиды натрия и калия, что приводит к снижению температуры варки шихт по сравнению с шихтами на основе технического глинозема. Кроме того, использование щелочесодержащих полевых шпатов и пегматитов позволяет экономить дефицитную соду.

Таблица 3.2

Характеристика глиноземсодержащего стекольного сырья

Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %				
	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O+Na_2O	K_2O	Na_2O
Полевые шпаты	16–20	0,2–0,7	11–12	–	–
Кварц-полевошпатовое сырье	11,5–14,0	0,2	7–9	–	–
Нефелин	21,2–22,2	0,3	–	5–6	7–8

Стекольная промышленность потребляет около 40 % всех добываемых полевых шпатов и пегматитов. Балансовые запасы полевошпатового сырья на территории России распределены крайне неравномерно. Большая часть разведанных запасов полевых шпатов и пегматитов сосредоточена в Северо-Западном регионе, на территории Карелии и Мурманской области (81,2 %), остальные – в районах Урала (8,5 %), Дальнего Востока (5,1 %) и Восточной Сибири (5,2 %). Многие годы основными поставщиками алюминийсодержащего сырья для стекольных заводов страны являлись Шилкинский (Читинская обл.), Вишневогорский (Челябинская обл.) и Кондопонский (Карелия) ГОКи.

В настоящее время для стекольной промышленности используют пегматиты Кондопонского месторождения. Нефелин поступает с Кировской обогатительной фабрики Кольского полуострова, хотя из-за высокого содержания оксидов железа последний может применяться только при производстве бутылочного стекла.

Щелочесодержащее сырье применяется для ввода в состав стекла оксидов щелочных металлов – натрия, калия, лития.

Основными источниками оксида натрия являются кальцинированная сода (Na_2CO_3), сульфат натрия (Na_2SO_4), полевошпатовые материалы, а также содопоташная смесь ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

В мировой практике стекловарения применяют синтетическую соду двух видов: легкую с насыпной плотностью менее 1 т/м^3 (0,5–0,7) с размерами зерен от 0 до 0,3 мм и тяжелую с насыпной плотностью более 1 т/м^3 с размерами зерен от 0,1 до 2,0 мм.

Отечественная стекольная промышленность потребляет в основном легкую кальцинированную соду, получаемую аммиачным способом. Она отличается повышенной летучестью и сильно пылит при транспортировке в составном цехе, поэтому при усовершенствовании технологии ориентируются на тяжелую гранулированную соду, получаемую в результате перекристаллизации обычной кальцинированной соды в моногидрат ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), обладающий более компактной кристаллической структурой.

По содержанию в стекольной шихте сода обычно занимает второе место после кварцевого песка. В связи с этим в стекловарении предъявляются жесткие требования к гранулометрическому и химическому составу соды.

Для предотвращения пыления при транспортировке и загрузке в печь сода не должна содержать тонкодисперсных частиц размером менее 0,1 мм. Преимущества гранулированной соды по сравнению с легкой состоят в том, что размер ее частиц приближается к размеру зерен песка и, таким образом, предотвращается слеживание шихты после смешивания компонентов.

Кроме синтетической соды в стекольной промышленности можно использовать и природную соду. Природное содовое сырье разнообразно по химическому составу, содержанию примесей, условиям образования и другим характеристикам. Оно представляет собой содовые соляные озера с залежами горных пород, содержащих карбонаты и бикарбонаты натрия – трон ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), натрон ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), термонатрит ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), давсонит ($\text{Na}_2\text{Al}[\text{CO}_3] \cdot (\text{OH})_2$), гейлюссит ($\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{CO}_3]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), шортит ($\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{CO}_3]_3$).

Химическая промышленность России выпускает также нефелиновую соду, несколько отличающуюся по составу и свойствам от кальцинированной. Нефелиновая сода является побочным продуктом переработки нефелинового сиенита – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – главного источника получения глинозема. Ее получают упариванием под вакуумом. По насыпной плотности и размеру частиц нефелиновая сода занимает промежуточное положение между тяжелой и легкой содой.

Таблица 3.3

Сырьевые материалы для введения в состав стекла щелочных оксидов

Сырьевой материал	Содержание основного вещества и примесей, мас. %					
	Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃	нераств. остаток	Δm _{пр.}
Сода кальцинированная	99–99,2	0,5–0,8	до 0,05	не >0,003	0,04	0,8
Сода гранулированная	99–99,2	0,5	до 0,05	не >0,005	0,05–0,08	0,8–1,5
Сода из нефелинового сырья	87–96,5	K ₂ CO ₃ 2,0–6,5	K ₂ SO ₄ 1,5–6,5	0,005–0,02	0,1–0,2	0,5–1,0
Сульфат натрия	–	0,6	98,5– 99,6	0,005–0,01	0,05–10,0	0,04–0,05
Поташ	K ₂ CO ₃ 92,5–98	1,0–2,0	K ₂ SO ₄ 0,4–0,9	0,002–0,005	0,1–0,8	5,0
Содопоташная смесь	K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ не <93,5	–	0,5–3,2	не >0,02	0,2	5,0

Другим важным видом щелочного сырья для производства стекла является сульфат натрия. Он вводится в состав стекла не только как источник оксида натрия, но и как источник оксида серы, который необходим для повышения скорости осветления стекломассы. В связи с высокой агрессивностью сульфата натрия по отношению к огнеупорам и необходимостью одновременного ввода восстановителя в составе стекла он содержится в небольшом количестве.

В стекловарении применяют природный и синтетический сульфат натрия. Источником природного сульфата натрия служат мирабилит Na₂SO₄·10H₂O, тенардит Na₂SO₄ и астраханит Na₂SO₄·MgSO₄·4H₂O.

Стекольная промышленность России потребляет в основном синтетический порошкообразный сульфат натрия, который является побочным продуктом различных химических производств. Насыпная плотность продукта около 1 т/м³.

В стекло оксид калия вводят главным образом с поташом K₂CO₃ и селитрой KNO₃. Кроме того, оксид калия содержится в содопоташной смеси и полевошпатовых материалах. Поташ дороже, чем сода, но он улучшает колер стекла. Поэтому его используют преимущественно при изготовлении посуды, хрусталя, цветных оптических и специальных технических стекол.

3.2. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В составе стекольной шихты количество вспомогательных сырьевых материалов по отношению к массе шихты невелико.

Окрашивание, глушение и обесцвечивание имеют большое значение в производстве художественного стекла, цветного проката, сортовой посуды и стеклянной тары. Глушение и обесцвечивание стекла можно считать разновидностями окрашивания.

Все эти процессы осуществляются в стекловарении путем ввода в стекольную шихту красителей, глушителей, обесцвечивателей.

К вспомогательным материалам относятся также восстановители и окислители. Нередко один вспомогательный компонент, введенный в шихту, одновременно выполняет функции красителя, глушителя и осветлителя.

Красители вводят в шихту для окраски стекла. Равномерно растворяясь в стекломассе, они окрашивают ее в требуемый цвет. Практикуется окрашивание сваренной стекломассы, в этом случае краситель вводят в нее при помощи специальных приемов или устройств в стекловаренной печи.

По механизму окрашивания различают красители молекулярные, ионные и коллоидные. Виды красителей называются в соответствии с механизмом их растворения в стекломассе.

К *молекулярным* красителям относятся оксиды и селениды тяжелых металлов – хрома, марганца, никеля, кобальта, железа и др. При варке стекла основная часть этих красителей вступает в реакцию с другими компонентами стекла, образуя окрашенные сложные микрокристаллы силикатов, боратов и сульфоселенидов, которые равномерно растворяясь в стекломассе, обеспечивают его гомогенное окрашивание.

К *ионным* красителям относятся переходные и редкоземельные элементы, которые находятся в стекле в одной или нескольких степенях окисления. Современное представление об ионном окрашивании состоит в том, что свободный ион рассматривается в окружении поля лигандов (окрашивающегося комплекса).

Коллоидные красители находятся в готовом стекле в коллоидно-дисперсном состоянии, которое возникает при химических реакциях восстановления красящих ионов металлов до атомов и последующей агрегации атомов до коллоидов. При варке стекла в большинстве случаев получается бесцветное стекло с размером коллоидных частиц менее 5 мкм. При коллоидном способе окрашивания главным фактором является вторичная тепловая обработка, так называемая наводка, при которой происходит рост коллоидных частиц и окрашивание стекла. От нее зависят

размер и количество образующихся коллоидных частиц, которые в значительной степени определяют интенсивность, равномерность и цвет получаемого стекла.

Дополнительная информация по теме размещена в разделе 2.8.

Глушители вводят в состав шихты для придания стеклу свойств рассеяния света или непрозрачности, что можно определить как разновидность коллоидного окрашивания. Глушение вызывается частицами небольшого размера заглушающих веществ, выделяющихся из расплава стекломассы при ее охлаждении или дополнительной тепловой обработке из-за ограниченной растворимости или почти полной нерастворимости некоторых веществ в стекле.

Для глушения стекла чаще всего применяются фтористое и фосфорное сырье: криолит – $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$, фтористый кальций – CaF_2 , кремнефтористый натрий – Na_2SiF_6 , фосфорнокислый кальций $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В зависимости от способа образования и природы заглушающей фазы, глушеные стекла можно разделить на следующие группы: кристаллические, капельные и газовые. Наиболее распространенными являются стекла с кристаллическим глушением.

Как правило, для хорошего глушения стекла фтористые соединения вводят в шихту из расчета содержания глушителя в стекле 3–7 %, а фосфорные соединения из расчета 2–3 % в зависимости от состава стекла. Оксиды циркония, олова, алюминия, соли цинка, олова и других соединений вводят в стекло из расчета 1–4 мас. %.

Осветлители – это вещества, вводимые в шихту для облегчения освобождения стекломассы от газовых включений (пузырей и мошки), т. е. для улучшения процесса *осветления*. Осветлители дают возможность снизить температуру варки стекломассы, что обеспечивает экономию топлива и огнеупоров, удлиняет кампанию стекловаренных печей.

В качестве осветлителей применяют оксиды или соли металлов и других соединений, разлагающихся с выделением крупных пузырьков кислорода, сернистого и азотного ангидрида. Наиболее распространенными осветлителями являются сульфат натрия, диоксид мышьяка, натриевая и калиевая селитра, аммонийные соли – серноокислый, азотно-кислый, хлористый аммоний; хлористый натрий, оксид церия. Содержание осветлителей в стекольной шихте невелико: от 0,1 до 1,5–2 мас. % в зависимости от состава и условий его варки.

Обесцвечиватели применяются с целью обеспечения *светопрозрачности* стекла. Существует два способа обесцвечивания – *химический* и *физический*.

Химическим способом оксид железа Fe (II) переводится в оксид железа Fe (III). С этой целью применяют триоксид мышьяка As_2O_3 , ка-

лиевую и натриевую селитру KNO_3 и NaNO_3 , сульфат натрия Na_2SO_4 , хлористый натрий NaCl . Лучшим окислителем является As_2O_3 . Однако его применение осложнено тем, что он ядовит в любых соединениях, в том числе и парах.

Физический способ обесцвечивания заключается в добавке веществ, окрашивающих стекломассу в цвет, дополнительный к зеленому, причем общая прозрачность стекла при этом снижается. В качестве физических обесцвечивателей применяют диоксид марганца MnO_2 , металлический селен Se , оксид никеля NiO , оксид кобальта Co_2O_3 и редкоземельные соединения церия, германия, титана, циркония, тория, неодима и другие.

Химические обесцвечиватели вводят в шихту в зависимости от состава стекла из расчета их содержания в стекле от 0,0005 до 3 мас. %, физические обесцвечиватели – в зависимости от требуемого цвета стекла.

Ускорители – материалы, ускоряющие процесс стекловарения. Для интенсификации варки стекла используют фтористые соединения, аммонийные соли, хлористый натрий, оксид бора, бария, нитриты. Фториды повышают однородность и содействуют осветлению стекла, ускоряют варку на 15–16 %. Их вводят в количестве 0,5–1 % сверх 100 %. Аммонийные соли при условии введения в количестве 3 % сверх ускоряют варку на 10–15 %. Оксид бора в количестве 1,5 % сверх 100 % ускоряет варку так же, как фториды. Особенно эффективно интенсифицируется варка стекла при одновременном введении фтора и бора. Оксид бария в количестве 0,25–0,5 % взамен оксида кальция ускоряет варку на 10–15 %.

Окислители используют для создания окислительных условий варки, которые необходимы при варке некоторых цветных стекол. В качестве окислителей применяют нитраты, мышьяк, перекись марганца и другие вещества, разлагающиеся с выделением кислорода в процессе варки стекла.

Натриевая селитра NaNO_3 при 400 °С начинает выделять кислород, а при 725 °С полностью разлагается с выделением окиси натрия, азота и кислорода. Калиевая селитра разлагается при более высокой температуре, чем натриевая (925 °С), и оказывает поэтому более сильное окислительное действие. Калиевая селитра еще более гигроскопична, чем NaNO_3 .

Мышьяковистый ангидрид As_2O_3 при введении в состав стекла совместно с нитратами при низких температурах поглощает кислород и превращается в пятиокись, которая при высокой температуре, близкой к температуре осветления, диссоциирует, выделяя кислород. Поэтому, в отличие от чистых нитратов, смесь нитратов с мышьяком оказывает окисляющее действие и при высоких температурах.

Двуокись церия CeO_2 при высокой температуре разлагается с выделением окиси церия и кислорода. Сильнейший окислитель и прекрасный обесцвечиватель.

Восстановители. Кроме углеродных восстановителей (древесные опилки, уголь, кокс, торфяной полукокс), применяют винно-каменную соль и соединения олова.

Виннокаменная соль $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в чистом виде представляет собой кристаллический белый порошок. В стеклоделии применяют более дешевый неочищенный винный камень бурого цвета. Используется как восстановитель при варке медного рубина.

Из соединений олова в качестве восстановителей применяют SnO – порошок белого цвета; оловянную соль $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – сильногигроскопичные кристаллы белого цвета, и оловянные опилки Sn .

3.3. ПОДГОТОВКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основная обработка стекольного сырья, производимая на стекольных заводах, включает:

- помол и дробление тех материалов, которые поступают на завод в виде кусков (доломит, известняк, уголь);
- сушку тех материалов, которые поступают на завод влажными (песок, доломит, известняк);
- просеивание всех поступающих на завод материалов через сетки определенного размера (табл. 3.4).

Измельчение. Применяемые на стекольных заводах машины для измельчения материалов разделяются на две группы: дробилки и мельницы. Дробилки применяют для дробления крупных кусков материала с начальным размером 70 мм и выше. Мельницы используют при начальных размерах кусков 2–20 мм для получения материала с размером частиц 0,1–0,5 мм.

Дробление чаще всего производится в щековых дробилках. После дробления материалы поступают в случае надобности на сушку в сушильные барабаны, а затем на помол в шаровые мельницы или бегуны.

В бегунах помол материала осуществляется катками, которые катятся по чаше. При измельчении тех материалов, для которых не особенно опасен помол железа, обычно применяют чугунные, с наружными стальными бандажами катки, а низ чаши выкладывают стальными плитами. Ось, на которой крепятся катки, приводит в круговое движение и гребки, которые подают материал под катки.

Таблица 3.4

Обработка сырья и применяемое оборудование на стекольных заводах

Материалы				
Песок	Доломит, известняк, мел, полевой шпат	Сода, поташ, пегматит	Сульфат натрия	Стеклобой
Сушка. Сушильные барабаны; температура сушки 700–800 °С; на выходе из барабана 85–90 °С. Просев. Вибрационные грохота: сита. Подача на хранение. Ковшевые элеваторы	Дробление. Щековые Дробилки. Сушка. Сушильные барабаны; температура не выше 400 °С. Помол. Молотковые дробилки. Просев. Сита-бураты. Подача на хранение. Ковшевые элеваторы	Просев. Сито-бурат или грохот. Транспорт внутри цеха. Пневмо-транспорт; вакуум-транспорт	Дробление. Валково-зубчатая Дробилка. Сушка. Сушильные барабан: температура 650–700 °С. Помол. Молотковые дробилки. Просев. Грохот. Подача на Хранение. Вакуум-транспорт	Очистка от посторонних примесей. Ленточный транспортер, ручная. Магнитная сепарация. Промывка боя: вращающийся перфорированный барабан, сита-трясучки. Измельчение. Дробилки: размер кусков 10–20 мм

Сушка. На стекольных заводах обычно сушат песок, материалы известковой группы (мел, известняк, доломит), сульфат натрия. Температура сушки песка 700–800 °С. Температура сушки мела, известняка и доломита не должна превышать 400 °С, т. к. при более высоких температурах начинается диссоциация этих материалов.

Наиболее распространенным агрегатом, используемым на стекольных заводах для сушки сырьевых материалов, является прямоточный сушильный барабан, представляющий собой металлический цилиндр. Барабан установлен с уклоном в 3–4° к разгрузочному концу и снабжен внутри системой полок, способствующих лучшему соприкосновению материала с газами.

Просеивание. Все сырьевые материалы стекольного производства просеивают. Для этого применяют сита-бураты (рис. 3.1), плоские качающиеся грохоты (сита-трясучки) (рис. 3.2) и вибрационные сита. В качестве рабочего органа сит используются проволочные сетки.

Однородная увлажненная смесь сырьевых материалов, составленная по рецепту в соответствии с заданным составом стекломассы и на основе химического состава сырьевых материалов, называется *стекольной шихтой*.

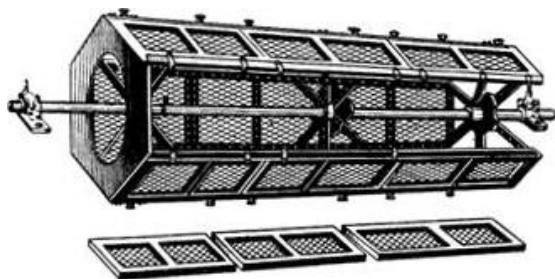
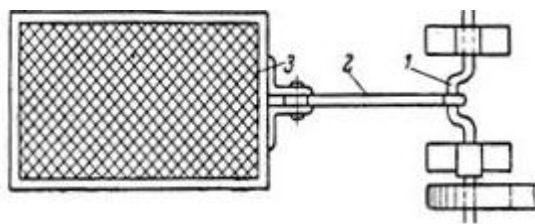


Рис. 3.1. Сито-бурат



*Рис. 3.2. Сито-трясучка:
1 – коленчатый вал; 2 – тяга; 3 – сито*

К свойствам шихты предъявляются следующие требования:

- шихта должна быть однородна по химическому и гранулометрическому составам;
- влажность шихты задают в пределах 3,5–4,5 %;
- температура шихты должна быть не менее 36 градусов;
- не допускается, чтобы шихта слеживалась, комковалась, расслаивалась.

В настоящее время на стекольных заводах шихты готовят в механизированных составных цехах, в которых предусматривается полный цикл операций по подготовке и усреднению сырья.

Современный составной цех включает склад сырья с приемным и дозировочно-смесительными отделениями. Последнее состоит из расходных бункеров сырья, автоматических весов, смесителей, транспортирующих устройств, бункеров хранения шихты.

Запас шихты в крупных составных цехах обеспечивает работу завода в течение 12 часов. Это позволяет организовать двухсменную работу цеха.

Процесс дозирования в современных механизированных составных цехах осуществляется по трем основным технологическим схемам:

- линейное расположение дозаторов под расходными бункерами сырья с подачей отвесов на горизонтальный сборный транспортер (рис. 3.3);
- линейное расположение расходных бункеров и проведение процесса дозирования в весы-тележку;
- башенное расположение расходных бункеров сырья и проведение процесса дозирования всех компонентов шихты с помощью одних весов (данная схема на отечественных заводах практически не встречается, но широко рекламируется за рубежом).

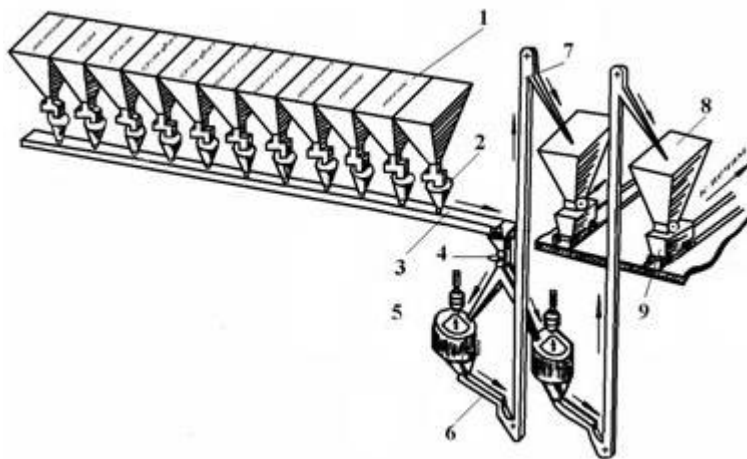


Рис. 3.3. Технологическая линия приготовления шихты: 1 – бункера сырья; 2 – дозатор; 3 – конвейер ленточный; 4 – переключатель; 5 – смеситель; 6 – шнек; 7 – элеватор; 8 – бункера шихты; 9 – электровагонетка

Число расходных бункеров сырья в составном цехе должно быть равно числу используемых сырьевых материалов. Часто, учитывая предельные возможности дозаторов, песок и сода дозируются сразу с помощью двух весов. Кроме того, в линию устанавливают несколько резервных весов над резервными расходными бункерами.

Малые шихтные добавки иногда размещают в бункерах небольшого объема над весовой линией и делают отвес на небольших весах. Иногда их отвешивают вне линии на обычных торговых весах. В этом случае добавки хранят в ларях вблизи весовой линии.

Отвешенные в соответствии с заданным составом компоненты шихты ленточным транспортером подаются в смеситель, расположенный под весовой линией.

Для перемешивания отвешенных компонентов шихты применяют:

- смесители тарельчатого типа с подвижной (неподвижной) чашей;
- барабанные или конусные смесители грушевидной формы с горизонтальной или наклонной осью вращения;
- непрерывно действующие шнековые смесители;
- пневматические смесители.

Наибольшее распространение в стекольной промышленности получили тарельчатые смесители. Основным их недостатком является наличие застойных зон, в которых шихта перемешивается менее интенсивно. Неплотности узла закрывания и открывания смесителя приводят к просыпанию материалов, что нарушает состав шихты.

Вращающиеся барабаны имеют недостаток, состоящий в агрегации мелкодисперсных фракций при пересыпании материала и налипании материала на стенки смесителя. Сложная система их разгрузки увеличивает цикл смешения.

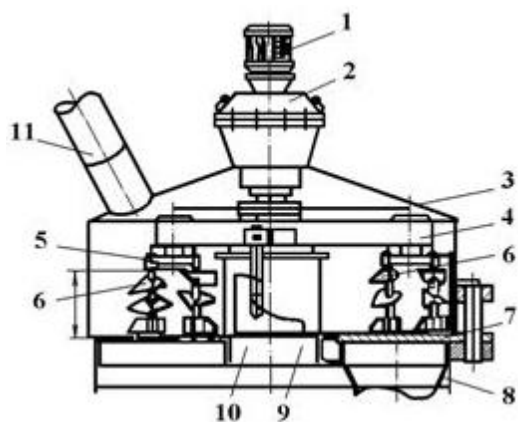


Рис. 3.4. Смеситель для приготовления стекольной шихты: 1 – электродвигатель; 2 – редуктор; 3 – корпус; 4 – траверса; 5 – кронштейн поворота мешалок; 6 – мешалки; 7 – разгрузочный затвор; 8 – выходное устройство; 9 – внутренний стакан; 10 – наружная лопасть; 11 – загрузочное устройство

В тарельчатых смесителях (рис. 3.4) перемешивание материалов происходит в объеме чаши за счет кругового вращения подгребающих и смешивающих лопастей с одновременным самостоятельным вращением их относительно внутренней поверхности кольцевой чаши. Центральная часть смесителя исключена из объема перемешивания, поэтому в ней возникает мертвая зона, в которой шихта смешивается менее интенсивно.

Главный привод смесителя обеспечивает вращение траверсы, на которой укреплены две пары мешалок, две очистительные лопасти и подгребная лопасть около внутреннего стакана смесителя.

Привод опирается на опорную плиту днища чаши. Траверса вращается относительно вертикальной оси со скоростью 20 об/мин. Мешалки вращаются

от самостоятельных проводов, расположенных в корпусе траверсы. Оси мешалок расположены эксцентрично относительно оси смесителя. Одна пара мешалок размещена вблизи боковой стены смесителя, другая пара смещена ближе к центру.

В связи с трудностями равномерного распределения малых добавок в основном отвесе шихты иногда их предварительно смешивают отдельно, а затем вводят в основной отвес. Чаще всего эту операцию производят с комбинацией красителей, а также с сульфатно-угольной смесью. В этом случае улучшаются условия восстановления сульфата натрия в процессе варки шихты.

Увлажнение шихты производится на стадии ее смешивания путем объемного дозирования воды и подачи ее в смеситель с помощью разбрызгивающих устройств. Наиболее целесообразно устанавливать в смесителе форсунки. Более прогрессивным является дозирование воды для увлажнения шихты с помощью центробежных насосов, включение и отключение которых производится автоматически. Точность дозирования – 0,5 %.

Влажность шихты задают в пределах 3,5–4,5 %. Нижний предел обусловлен повышенным расслоением сухой шихты при ее транспортировании и загрузке в печь, а верхний является оптимальным как для скорости варки шихты, так и с точки зрения удержания влаги в сыпучем

материале. При большей влажности шихты требуется дополнительная энергия на ее испарение, и скорость варки шихты снижается.

Влага шихты должна создавать на поверхности зерен тугоплавких компонентов шихты пленку из растворов растворимых в воде щелочных компонентов, что в конечном итоге должно ускорить течение процессов силикато- и стеклообразования. Однако для этого влага должна находиться в капельно-жидком состоянии. В присутствии соды и сульфата натрия в шихте может протекать процесс образования их кристаллогидратов. В этом случае вся влага шихты будет израсходована и шихта высохнет. Сухая шихта обладает большой склонностью к расслоению.

Таким образом, в процессе приготовления шихты необходимо создавать условия, препятствующие образованию кристаллогидратов соды и сульфата натрия. Десятиводный кристаллогидрат соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) устойчив до 32°C . Выше этой температуры он превращается в семиводный кристаллогидрат ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), который разлагается при $35,4^\circ\text{C}$ с образованием моногидрата ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), устойчивого до $112,5^\circ\text{C}$. Следовательно, чтобы в шихте присутствовала капельно-жидкая влага, ее температура должна быть выше 35°C . Поэтому для увлажнения следует подавать подогретую воду (80°C). Количество воды, идущей на увлажнение, распределяется так: 3,1 % идет на неизбежное образование моногидрата соды, и 1,5–2,0 % – на обеспечение присутствия влаги в шихте в капельно-жидком состоянии.

Таким образом, к температуре воды, идущей на увлажнение, и к температуре сырья, используемого на приготовление шихты, должны предъявляться жесткие требования. Вода должна быть горячей, чтобы температура шихты не понижалась ниже 35°C и не образовывались кристаллогидраты соды и сульфата натрия. С другой стороны, если после сушки сырья его температура окажется высокой, то влага, вводимая в шихту, будет испаряться, и снова возникнут условия для расслоения сухой шихты.

Общая продолжительность цикла приготовления шихты составляет 3–12 мин. Перемешенная шихта выгружается из смесителя в приемный бункер, откуда с помощью элеватора подается в бункер хранения шихты.

3.5. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЫ

Основным показателем качества стекольной шихты является ее *химическая однородность* – соответствие заданному составу шихты во всех микрообъемах одного отвеса.

Однородность шихты зависит от гранулометрии сырьевых компонентов, от постоянства их химического состава, точности дозирования и условий смешивания компонентов шихты.

При использовании неоднородной шихты в первую очередь провариваются те ее участки, которые обогащены легкоплавкими компонентами (сода, сульфат натрия, селитра), и только потом провариваются участки, обогащенные тугоплавкими компонентами (песок, глинозем-содержащие материалы). Поскольку при обогащении стекломассы кремнеземом ее плотность снижается, то эти участки расплава оказываются в стекловаренной печи вблизи поверхности стекломассы, что затрудняет усреднение стекломассы.

Существует два варианта контроля качества шихты – *текущий* и *периодический* (табл. 3.5). Отбор проб шихты на контрольные анализы производят после завершения процесса смешивания шихты.

Таблица 3.5

Порядок отбора проб шихты для контроля ее качества

Параметры контроля	Текущий контроль	Периодический контроль
Цель контроля	Проверка соответствия шихты заданному рецепту	Проверка работы смесителя и однородности шихты
Контролируемые параметры	Сода, сумма карбонатов кальция и магния, сумма нерастворимых в HCl-кислоте компонентов, сульфат натрия, влага	—
Место отбора пробы	На выходе из смесителя, из расходных бункеров, транспортера	Смеситель, бункер загрузчика, транспортер

Точность соблюдения рецепта шихты – важнейшее требование технологии стекла, так как даже незначительные отклонения от заданного рецепта приводят к нарушениям варки стекла и его формования. Точность контроля химического состава стекольной шихты составляет 0,2–0,3 %. Сокращение объема пробы производят путем ее последовательного квартования.

Соответствие шихты заданному рецепту характеризуется величиной отклонения от заданного ее состава. Степень однородности шихты оценивают по отклонениям состава проб, взятых из отдельных точек смесителя (не менее 10), от среднего состава шихты в опробуемом объеме.

Допустимые отклонения отдельных компонентов шихты от заданного не должны превышать ± 1 %. При больших отклонениях шихту считают браком. Использование такой шихты в стекловарении не допускается. Обычно отклонения составляют $\pm(0,2...0,8)$ %. Зарубежная норма отклонений составляет $\pm 0,3$ %. По величине отклонений качество шихты делят на группы (табл. 3.6).

Таким образом, основными факторами, определяющими стабильность выдерживания заданного рецепта шихты, являются соблюдение требуемой точности дозирования, своевременная корректировка рецепта при изменении состава сырьевых материалов. Иначе не обеспечивается стабильность выработочных и физико-химических свойств стекла. Поэтому до 60 % брака в производстве стекла связано с неоднородностью состава шихты.

Таблица 3.6

Деление шихты на категории

Категория	Величина отклонения от заданного рецепта шихты по основным компонентам, %
I	$\pm 0,2$
II	$\pm 0,4$
III	$\pm 0,6$
IV	$\pm 0,8$
V	$\pm 1,0$
Брак	более 1 %

Расчет состава шихты для варки стекла

При расчете состава шихты исходят из заданного химического состава стекла, выраженного в весовых или молекулярных процентах, а также из химического состава сырьевых материалов, применяемых для варки стекла.

При расчете шихты допускают, что стекло образуется только из оксидов, а ангидриды соответствующих кислот и вода в результате термической диссоциации полностью улетучиваются. Допускают также, что летучесть самих оксидов незначительна. Потери борного ангидрида, фтора и некоторых других материалов более значительны, и их необходимо учитывать при расчетах. В среднем в процессе варки стекла в промышленных стекловаренных печах улетучивается следующее количество оксидов (в %): B_2O_3 – 15; PbO – 1,4; ZnO – 4; K_2O – 12; Na_2O – 3,2; F – 30.

Обычно шихту рассчитывают на 100 вес. ч. стекломассы, что дает представление о составе стекла, а в условиях производства упрощает калькуляцию себестоимости готовой стекломассы. Расчет шихты по заданному составу стекла производят путем решения системы уравнений.

Пример. Рассчитать состав шихты для варки листового стекла следующего химического состава (в %): SiO_2 – 72; Al_2O_3 – 2; CaO – 7; MgO – 4; Na_2O – 15. Химический состав сырьевых материалов, применяемых для ввода в состав шихты этих оксидов, приведен в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Химический состав сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Содержание, в %						$\Delta m_{\text{пр.}},$ в %
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Песок	98,95	–	0,58	–	0,64	0,13	0,11
Сода	–	57,2	–	–	–	–	42,8
Мел	1,47	–	53,9	–	–	0,6	43,9
Доломит	3,2	–	27,06	19,62	2,57	0,53	47,77
Глинозем	0,4	–	0,35	–	97,9	0,05	1,29

Чтобы определить необходимое количество каждого материала в составе шихты, составляют расчетные уравнения. Количество таких уравнений обычно равно числу оксидов, содержащихся в стекле. Для этого вводим обозначения: количество песка – x , доломита – y , глинозема – z , соды – t , мела – q .

SiO₂ вводят в стекло с песком, причем на 100 вес. ч. стекломассы с песком будет введено $0,9895 \cdot x \cdot \text{SiO}_2$. Кроме того, SiO₂ будет введен в шихту с мелом ($0,0147 \cdot q$), доломитом ($0,032 \cdot y$) и глиноземом ($0,064 \cdot z$). В 100 вес. ч. стекломассы должно быть 72 вес. ч. SiO₂. Уравнение для SiO₂ имеет вид

$$72 = 0,9895 \cdot x + 0,0147 \cdot q + 0,032 \cdot y + 0,004 \cdot z.$$

Аналогичные уравнения составляем и для других оксидов стекла.

для CaO $7 = 0,539 \cdot q + 0,2706 \cdot y + 0,0058 \cdot x + 0,00035 \cdot z;$

для Al₂O₃ $2 = 0,979 \cdot z + 0,0257 \cdot y + 0,0064 \cdot x;$

для MgO $4 = 0,1962 \cdot y;$

для Na₂O $15 = 0,572 \cdot t.$

Решая эти уравнения, находим значения неизвестных.

$$x = 72,04; y = 20,39; z = 1,04; t = 26,22; q = 1,97.$$

В процессе варки улетучивается 3,2 % соды, поэтому количество ее нужно увеличить: $26,22 \cdot 1,032 = 27,05$ вес. ч.

В состав шихты на 100 вес. ч. стекломассы необходимо ввести:

песка 72,04

доломита 20,39

глинозема 1,04

соды 27,05

мела 1,97

Итого 122,49

Определяем количество оксидов, вводимых в стекломассу (в %):

с песком:

$$\text{SiO}_2 = (72 \cdot 0,4 \cdot 98,95) / 100 = 71,28$$

$$\text{CaO} = (72 \cdot 0,4 \cdot 0,58) / 100 = 0,42$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (72 \cdot 0,4 \cdot 0,64) / 100 = 0,46$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (72 \cdot 0,4 \cdot 0,13) / 100 = 0,093$$

с доломитом:

$$\text{SiO}_2 = (20,39 \cdot 3,2) / 100 = 0,65$$

$$\text{CaO} = (20,39 \cdot 27,06) / 100 = 5,52$$

$$\text{MgO} = (20,39 \cdot 19,62) / 100 = 4$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (20,39 \cdot 2,57) / 100 = 0,52$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (20,39 \cdot 0,53) / 100 = 0,108$$

с глиноземом:

$$\text{SiO}_2 = (1,04 \cdot 0,4) / 100 = 0,004$$

$$\text{CaO} = (1,04 \cdot 0,35) / 100 = 0,004$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (1,04 \cdot 97,9) / 100 = 1,01$$

с содой:

$$\text{Na}_2\text{O} = (27,0 \cdot 57,2) / 100 = 15$$

с мелом:

$$\text{SiO}_2 = (1,97 \cdot 1,47) / 100 = 0,02$$

$$\text{CaO} = (1,97 \cdot 53,9) / 100 = 1,06$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (1,97 \cdot 0,6) / 100 = 0,01$$

Окончательные составы шихты и стекла приведены в табл. 3.8.

Количество полученного стекла определяют из соотношения

122,49 вес. ч. шихты – 100 вес. ч. стекла

100 вес. ч. шихты – x вес. ч. стекла:

$$x = 100 \cdot 100 / 122,49 = 81,64 \%$$

Потери при стеклообразовании составляют $100 - 81,64 = 18,36 \%$.

Таблица 3.8

Составы шихты и стекла, полученные по расчету

Сырьевые материалы	Кол-во в шихте, вес. ч.	Содержание, %						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Σ
Песок	72,04	71,28	0,46	0,42	–	–	0,093	–
Доломит	20,39	0,65	0,52	5,52	4	–	0,108	–
Глинозем	1,04	0,004	1,01	0,004	–	–	–	–
Сода	27,05	–	–	–	–	15	–	–
Мел	1,97	0,02	–	1,06	–	–	0,011	–
Итого (по расчету)	122,49	71,954	1,99	7,004	4	15	0,212	100,15
Состав стекла, приведенный к 100 %	–	71,84	1,99	6,99	3,99	14,98	0,21	100
Заданный состав стекла	–	72	2	7	4	15	–	100
Отклонение в содержании оксидов	–	0,16	0,01	0,01	0,01	0,02	–	–

Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Сырьевые материалы и приготовление шихты»

1. Установите соответствие между группами сырьевых материалов и их названиями. Покажите стрелкой:

Основные сырьевые материалы

Вспомогательные сырьевые материалы

песок

доломит

сульфат натрия

оксид кобальта

сода

соединения фтора

2. Допишите фразу. Пески, пригодные для стекловарения, должны содержать не менее ____ % SiO_2 .
3. Допишите фразу. Оптимальными для стекловарения являются пески с размером зерен ____ мм.
4. Установите соответствие между красящими и неокрашивающими примесями песка. Покажите стрелкой:

Красящие примеси

Неокрашивающие примеси

Al_2O_3

CaO

Cr_2O_3

MgO

TiO_2

Fe_2O_3

5. Укажите стрелками, через какие сырьевые материалы в состав стекла вводятся перечисленные оксиды.

Песок

Доломит

Сода

Na_2O

SiO_2

CaO .

6. Проанализируйте данные табл. 3.1 и ответьте на вопрос: какой сырьевой материал подходит для стекла состава № 4 (см. табл. 3.9)?
7. Пользуясь табл. 3.2, назовите сырьевые материалы, используемые для ввода в состав стекла Al_2O_3 , в чем отличия их химического состава?
8. Подберите щелочесодержащее сырье для стекла № 5 (см. табл. 3.9).
9. Пользуясь табл. 3.3, допишите фразу. Для введения в состав стекла Na_2O используют _____, для введения K_2O используют _____.
10. Перечислите основные типы красителей.
11. Установите соответствие между соединениями и названиями групп вспомогательных материалов.

Глушители

Осветлители

Обесцвечиватели

Na_2SO_4

CaF_2

As_2O_3

12. Установите соответствие между соединениями, используемыми для химического и физического обесцвечивания стекла. Покажите стрелкой:

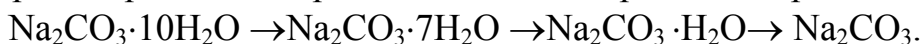
Химические обесцвечиватели	$\text{KNO}_3, \text{NaNO}_3$ MnO_2 Na_2SO_4
Физические обесцвечиватели	NiO Co_2O_3

13. Пронумеруйте в правильной последовательности операции подготовки карбонатного сырья.

сушка просев дробление помол.

14. Проанализируйте данные табл. 3.4 и ответьте на вопрос: какая операция подготовки сырья является обязательной для всех материалов?

15. Проставьте температуры превращений десятиводного кристаллогидрата карбоната натрия в безводный карбонат натрия.



16. Допишите фразу. Рабочая влажность шихты характеризуется значениями ____ % .

17. Пользуясь данными табл. 3.9 и 3.10, подберите сырьевые материалы для варки стекла заданного состава и рассчитайте состав шихты.

Таблица 3.9

Составы промышленных стекол, мас. %

Вид стекла, завод	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_2
<i>Листовое</i>								
Борский	71,20	1,360	0,120	7,760	4,000	15,14	–	0,380
Салаватский	72,00	1,610	0,090	6,600	4,100	14,60	0,500	0,500
Саратовский	72,54	0,990	0,130	8,470	3,540	13,79	–	0,620
<i>Прессованное</i>	75,00	1,000	–	6,000	–	16,00	2,000	–
<i>Выдувное</i>	73,20	0,005	0,005	7,300	2,000	15,00	2,000	0,500

Таблица 3.10

Составы сырьевых материалов, мас. %

Сырьевые материалы	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	BaO	$\Delta m_{\text{пр}}, \text{ в } \%$
Песок	99,28	0,16	0,1	0,06	0,03	0,14		–	0,23
Доломит	2,82	0,22	0,28	30,84	21,10	–	–	–	42,74
Содопопашная смесь	0,10	0,15	–	–	–	55,97		–	43,78
Глинозем	0,10	98,45	0,05	–	–	0,50		–	0,90
Селитра калиевая	–	–	–	–	–	0,10	51,64	–	48,26
Сода	–	–	0,003	–	–	58,42	–	–	41,577
Поташ	–	–	0,002	–	–	–	68,10	–	31,898
Барий углекислый	–	–	0,005	–	–	–	–	76,80	23,195

IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАРЕНИЯ

Четвертый раздел учебного пособия включает следующие темы:

- силикатообразование;
- стеклообразование;
- осветление;
- гомогенизация и студка стекломассы;
- пороки стекломассы.

Термический процесс, в результате которого смесь разнородных компонентов образует однородный расплав, называется *стекловарением*.

При нагревании материалов многокомпонентной стекольной шихты в стекловаренной печи они вступают в химическое взаимодействие. По мере повышения температуры печи продукты реакций переходят в расплав, из которого постепенно образуется чистая, готовая к выработке стекломасса. За время пребывания стекломассы в печи при высокой температуре в ней должны завершиться химические реакции, а оставшиеся, непрореагировавшие, твердые зерна сырьевых материалов – полностью раствориться в расплаве. Из стекломассы удаляются пузырьки газов, образовавшиеся при химических взаимодействиях, и расплав становится однородным по химическому составу и физическим свойствам, а также с одинаковой температурой по всему объему, поступающему на выработку. На последнем этапе подготовки стекломассы ее постепенно охлаждают до требуемой температуры выработки изделий.

В соответствии с природой процессов для получения стекломассы можно выделить пять стадий:

- 1) стадия химических реакций (*силикатообразование*);
- 2) получения расплава без остаточных твердых включений (*стеклообразование*);
- 3) освобождения стекломассы от газовых пузырьков (*осветление*);
- 4) приобретения стекломассой химической, физической и температурной однородности (*гомогенизация*);
- 5) охлаждения стекломассы до заданной температуры выработки (*студка*).

В печах непрерывного действия разделение процесса стекловарения на отдельные этапы весьма условно, так как они протекают одновременно. Однако каждый микрообъем шихты в процессе превращения в стекломассу обязательно последовательно проходит все пять этапов.

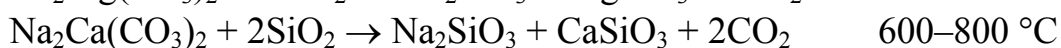
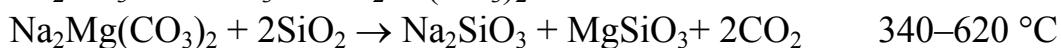
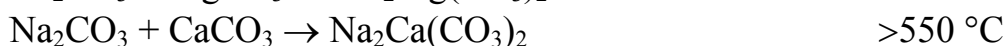
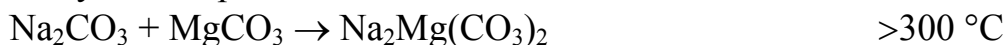
4.1. СИЛИКАТООБРАЗОВАНИЕ

В начале нагревания шихты (перед вступлением ее компонентов в химические реакции) она претерпевает физические изменения. Из шихты испаряется гигроскопическая влага, под влиянием нагрева обезвоживаются гидраты, термически разлагаются некоторые соли (например, нитраты). Сульфат натрия и кремнезем переходят в другие кристаллические модификации. Так, природный ромбический Na_2SO_4 при 235°C переходит в моноклинную форму. Кремнезем, существующий в природе в виде β -кварца, проходит цепочку полиморфных превращений по мере повышения температуры шихты. В процессе этих превращений зерна SiO_2 увеличиваются в объеме и растрескиваются.

При нагреве шихты протекают различные реакции, способствующие стеклообразованию. Эти реакции делятся на следующие:

- твердо фазовые реакции в области контакта между зернами (образование силикатов, выделение CO_2);
- образование карбонатных расплавов, покрывающих кварцевые зерна;
- реакции разложения, образующие пузырьки CO_2 ;
- реакции в жидкой фазе карбонатных расплавов с кварцевыми зернами (образование силикатных расплавов).

Твердофазовые реакции. В температурном интервале $300\text{--}800^\circ\text{C}$ в результате твердофазовых реакций между содой, кварцем и карбонатами получаются различные силикаты с выделением CO_2



Особенности этапа: образование двойных карбонатов ($350\text{--}600^\circ\text{C}$); образование метасиликатов при взаимодействии с кремнеземом ($300\text{--}850^\circ\text{C}$).

Образование карбонатных расплавов. Появление жидкой фазы за счет эвтектики двойной соли $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ с Na_2CO_3 ; эвтектическая температура системы $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\text{--Na}_2\text{CO}_3$ равна 740°C .

При дальнейшем повышении температуры расплавляются также чистые компоненты – двойной карбонат, сода, поташ. Эти расплавы обволакивают еще твердые зерна кварца.

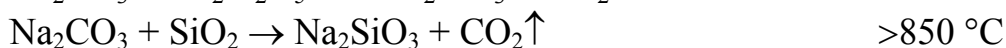
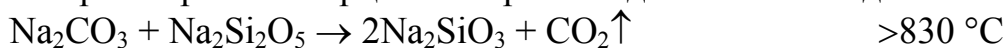
$T_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 850^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2) = 820^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = 890^\circ\text{C}$.

Реакции разложения. В температурном интервале около 900 °С разлагаются карбонаты, выделяется CO₂ в свободном состоянии, который поднимается на поверхность в форме пузырей, как только парциальное давление CO₂ превысит атмосферное.

При довольно низких температурах разлагается карбонат магния, но эта диссоциация еще не ведет к образованию пузырей, т. к. при этой температуре еще нет расплава.



Реакции в жидкой фазе. При температурах выше 850 °С в содовом расплаве растворяется кварц или натриевый дисиликат с выделением CO₂.



При этих реакциях выделенное количество CO₂ сильно зависит от температуры и времени, что имеет значение для последующих процессов осветления. При более высоких температурах отдача газа происходит намного быстрее.

Влияние силикатообразования на скорость варки. На этом этапе образуются силикаты и другие промежуточные соединения, появляется жидкая фаза за счет плавления эвтектических смесей и солей. Возникшие в шихте силикаты и непрореагировавшие компоненты вместе с жидкой фазой образуют к концу этапа плотную спекшуюся массу. Для стекол обычного состава первый этап завершается при 950–1150 °С.

Реакции, протекающие в шихтах при силикатообразовании, зависят от природы материалов и состава шихты.

При варке силикатных промышленных стекол из шихт, в которые сульфатом натрия вводится не более 10–15 % от всего содержания Na₂O в стекле, ход силикатообразования не оказывает большого влияния на длительность всего процесса варки.

Однако при варке мало и бесщелочных стекол, а также в случаях, когда в шихту сульфатом натрия вводится более 25 % от всего содержания Na₂O, стадия силикатообразования может оказать существенное влияние на скорость всего процесса стекловарения. В шихтах малощелочных стекол силикатообразование протекает медленно, так как в них образуется очень немного эвтектических расплавов. При высоком содержании сульфата натрия возможны нарушения нормального процесса его восстановления, которые затрудняют варку и приводят к ухудшению качества стекла.

Фактором, оказывающим влияние на скорость силикатообразования, является количество тепла, расходуемое на варку, от которого зависит

температура печи. Испарение влаги, полиморфные превращения, разложение компонентов требуют затраты тепла. Образование силикатов сопровождается некоторым выделением тепла, но в целом силикатообразование является эндотермическим процессом. Поэтому увеличение расхода тепла, сопровождающееся ростом температуры печи, – главное условие интенсификации провара шихты. При повышении температуры варки на 100–150 °С силикатообразование ускоряется примерно в 2 раза.

Скорость силикатообразования повышается также с ростом реакционной поверхности компонентов шихты, т. е. с увеличением степени их измельчения. При увеличении удельной поверхности компонентов в 5 раз скорость реакций приблизительно удваивается.

Так как реакции в шихте резко ускоряются с момента появления расплава, то очень важно, чтобы последний образовался при возможно более низкой температуре. Для этого в шихту вводят 0,5–3 % добавок ускорителей варки стекла (хлоридов, фторидов, боратов, аммонийных солей и др.), образующих с компонентами шихты нестойкие промежуточные соединения и эвтектики. Последние плавятся при температуре более низкой (на 80–100 °С), чем эвтектики основных солей шихты.

Действенным ускорителем силикатообразования служит также влага. Растворяя щелочные компоненты и распределяясь в шихте, она обволакивает зерна нерастворимых компонентов щелочным раствором, что увеличивает реакционную поверхность и ускоряет взаимодействие компонентов шихты. В сульфатной шихте влага непосредственно участвует в реакциях. Уже при 500 °С пары воды реагируют с сульфидом натрия, образуя едкий натр, который энергично взаимодействует с SiO_2 . Однако на испарение влаги затрачивается тепло, и поэтому добавку воды ограничивают: в шихты с малым содержанием сульфата натрия добавляют 3–5 % воды, а в шихты со значительным содержанием Na_2SO_4 – до 7 %.

4.2. СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ

После того как силикатообразование закончилось, в первичном силикатном расплаве остаются зерна песка, не вошедшего в состав образовавшихся силикатов. Первичный расплав содержит поэтому больше щелочных, щелочно-земельных и других компонентов, чем готовое стекло заданного химического состава. Содержание нерастворившегося, избыточного SiO_2 при проваре шихты обычных промышленных стекол составляет порядка 25 % по массе от его содержания в шихте. Растворение остаточного песка (стеклообразование) протекает медленнее, чем силикатообразование, занимая 60–70 % общего времени варки промышленных стекол.

Этот процесс имеет двойную природу – химическую и физико-химическую. Остаточные зерна кварца вступают с окружающим расплавом в химические реакции, образуя силикаты натрия с постепенно возрастающим содержанием SiO_2 . Для того чтобы реакции могли пройти до конца, необходимо, чтобы продукты реакций непрерывно отводились от поверхности зерен и заменялись свежим реагентом – расплавом. Однако вследствие высокой вязкости силикатных расплавов этот обмен происходит медленно, продукты реакции накапливаются вокруг зерен и образуют пленки, в которых содержание SiO_2 становится настолько высоким, что песок перестает растворяться.

Главную роль в отводе продуктов реакции играет диффузия, скорость которой зависит, помимо вязкости диффузионной среды, от разности концентраций растворяющегося вещества в объемах расплава, между которыми происходит диффузия. С уменьшением этой разности диффузия, следовательно, и растворение замедляются, что и происходит при накоплении SiO_2 у поверхности зерен песка.

Растворение идет не только по периферии зерен, но и внутри трещин, образовавшихся в зернах при их нагревании и полиморфных превращениях. Проникновение расплава в трещины вызывает разрушение зерен, которые распадаются на блоки размером до десятка микрометров. Эти блоки растворяются в стекломассе длительное время. Малая скорость растворения блоков отчасти вызвана тем, что при высокой температуре и в присутствии щелочных силикатов кварц превращается с поверхности в кристобалит, скорость растворения которого в силикатном расплаве меньше, чем α -кварца.

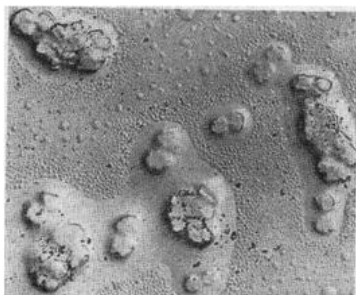


Рис. 4.1. Остатки кварцевых зерен на последней стадии растворения в стекломассе (увеличение в 17500 раз)

На электронно-микроскопическом снимке (рис. 4.1) представлены блоки SiO_2 на последней стадии растворения. Скорость стеклообразования как химического процесса зависит от тех же факторов, что и скорость силикатообразования, а именно: от состава стекла и шихты, реакционной поверхности зерен в расплаве и температурных условий процесса. Вместе с тем скорость стеклообразования зависит от физических свойств и особенностей растворяющихся зерен, от свойств растворителя и от скорости его обмена на контакте с растворяющимся веществом.

На скорость стеклообразования влияют вязкость и поверхностное натяжение. Так как вязкость зависит от состава стекла, то и время стеклообразования различно для стекол различного состава.

По данным О.К. Ботвинкина, продолжительность стеклообразования (z) выражается следующей формулой.

$$z = k \cdot (\eta/T), \quad (4.1)$$

где k – коэффициент, зависящий от условий процесса; η – вязкость расплава, Па·с; T – температура расплава, К.

М. Вольф предложил характеризовать влияние химического состава стекла на время стеклообразования через постоянную плавкости (τ). Чем выше постоянная плавкости, тем больше время стеклообразования.

$$\tau = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + 0,5\text{B}_2\text{O}_3 + 0,125\text{PbO}).$$

Введение в состав шихты веществ, понижающих поверхностное натяжение, например сульфата натрия или сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов, ускоряет растворение кварцевых зерен.

Время стеклообразования тем меньше, чем меньше зерна песка; оно обратно пропорционально их удельной поверхности. Время растворения кварцевого зерна (V) связано с его размером (r) зависимостью

$$V = K r^3, \quad (4.2)$$

где K – коэффициент, зависящий от состава стекла (для листового стекла при $T = 1400^\circ\text{C}$, $K = 8,8 \cdot 10^6$).

Неоднородность песков по зерновому составу, т. е. одновременное присутствие крупных и пылевидных зерен, увеличивает время растворения песка. Пылевидные частицы растворяются первыми, вследствие чего вязкость расплава быстро возрастает и растворение более крупных зерен задерживается.

На скорость растворения влияют также форма и чистота зерен кварца, а главное – разновидность строения SiO_2 – его кристаллическое или аморфное состояние. Угловатые зерна с инородными включениями (оксидами железа, карбонатами и др.) растворяются быстрее округлых, чистых зерен. Особенно велика разница в скоростях растворения у кристаллической и аморфной разновидностей кремнезема: аморфный SiO_2 , взаимодействуя с растворами щелочей, способен образовывать щелочные силикаты уже при $180\text{--}200^\circ\text{C}$.

Вследствие диффузионного характера стеклообразования его скорость зависит от интенсивности обмена расплава на контакте с зернами SiO_2 в такой же степени, как и от температуры. Движущаяся стекломасса удаляет с поверхности кварцевых зерен защитную кремнеземистую пленку, что дает импульс к новой активизации их растворения. Условия

интенсивного обмена стекломассы могут создаваться, например, при бурном перемешивании ее газами или при сообщении расплаву вращательного движения с большой скоростью.

Для обычных стекол этот этап завершается при 1200–1250 °С.

4.3. ОСВЕТЛЕНИЕ

В готовом стекле всегда содержится некоторое количество газов. Эти газы находятся в стекле в двух видах: в растворенном (невидимом) и в свободном (видимом) состоянии. В видимом состоянии газы образуют в стекле крупные и мелкие пузыри. Задача процесса стекловарения на этапе осветления состоит в том, чтобы свести к допустимому минимуму число пузырей в готовом стекле.

Существуют три источника газа в стекле: химически связанные газы шихты; адсорбированные газы шихты; газы пламенного пространства стекловаренной печи. В шихте для обычного стекла заключено в карбонатных и других компонентах около 20 % химически связанных газов (CO_2 и др.) и некоторая часть адсорбированных газов (O_2 , H_2 и др.). В процессе силика-тообразования большая часть газов поступает в печное пространство и удаляется с дымовыми газами в атмосферу. Меньшая часть газов остается в расплаве стекла. Газы пламенного пространства стекловаренной печи при определенных условиях могут частично растворяться в расплаве стекла.

Состав газов. Разными исследователями в стекле обнаружены следующие газы: H_2O (наибольшее количество содержится в боратных и боросиликатных стеклах (до 90 % по объему), в стеклах оконного типа – 30–40 %); CO_2 – в газах обычных (оконных) стекол содержится до 60 %, в боратных до 10–20 % по объему; SO_2 – в обычных стеклах до 30–35 %; O_2 – в разных стеклах от 2 до 50 %; N_2 – в некоторых стеклах 4–6 %.

По составу газы в пузырьках отличаются от газов в стекле. Так, например, анализы разных авторов показывают полное отсутствие паров воды в составе газовой фазы пузырьков. В газовой фазе пузырьков преобладает азот (до 100 % по объему), затем кислород (до 100 %) и двуокись углерода (до 90 %). Эти данные относятся к оптическим стеклам.

Установлено, что состав газов в крупных пузырьках (более 0,5 мм) отличается от состава газа в мелких (менее 0,2 мм) пузырьках. В крупных пузырьках преобладает азот, а в мелких – кислород и диоксид углерода. Такое различие В.Т. Славянский объясняет «условиями жизни» крупных и мелких пузырьков: срок жизни крупных пузырьков мал, и равновесие между составом газов в стекле и пузырьках установиться не успевает, малые же пузырьки находятся в стекле долго, и указанное равновесие устанавливается.

Происхождение газов. Газы в стекле находятся в состоянии химического и физического растворения. В расплаве всегда находятся остатки непрореагировавших карбонатов и сульфатов. Эти остатки малы, но они способны при разложении выделить весьма большие объемы газа и образовать много пузырей. Разложение остатков карбонатов и сульфатов происходит в процессе растворения зерен кремнезема и глинозема на поверхностях раздела, например огнеупор–стекломасса, и при изменении установившегося равновесия (перемешивание, температура, давление и пр.).

Удаление газов. Развитие процесса освобождения стекломассы от пузырьков зависит от температуры, вязкости стекломассы, поверхностного натяжения, давления газа. В процессе осветления пузырьки поднимаются к поверхности стекломассы и исчезают. Чем больше размер пузырька, тем быстрее идет процесс осветления. Скорость подъема пузырька определяют по формуле

$$v = [K r^2 (\rho_1 - \rho_2)] / \eta, \quad (4.3)$$

где K – коэффициент пропорциональности, равный $1/3 \cdot g$ (g – ускорение силы тяжести); r – радиус пузырька; ρ_1 – плотность стекломассы; ρ_2 – плотность газа в пузырьке; η – вязкость стекломассы.

Для увеличения размеров пузырька, от которого в квадратичной зависимости находится скорость его удаления, необходимо понизить вязкость стекломассы. С этой целью при осветлении поддерживают наиболее высокую температуру, которая вызывает усиленное выделение газов при уменьшенной вязкости. В этих условиях ускоряется рост пузырьков за счет выделения газов, пересыщающих стекломассу, в полости уже существующих пузырьков. Для ускорения осветления применяют добавки осветлителей (нитраты, сульфаты, аммонийные соли, хлориды, соединения мышьяка и др.), которые образуют при высоких температурах крупные пузыри и понижают поверхностное натяжение на границе раздела газ–расплав.

Для осветления используют также приемы механического перемешивания, бурление с помощью воздуха, других газов и паров воды. Осветлению способствуют вибрация и центрифугирование.

4.4. ГОМОГЕНИЗАЦИЯ И СТУДКА СТЕКЛОМАССЫ

Гомогенизация протекает одновременно с осветлением. Приемы ускорения осветления в большинстве своем ускоряют также и гомогенизацию стекломассы. Неоднородность стекломассы может возникать вследствие недостаточно однородной шихты, которая получается в результате плохого перемешивания компонентов или их расслоения при

транспортировании к месту загрузки в стекловаренную печь. Однако и при отсутствии такой начальной неоднородности только что сваренная стекломасса представляет собой сотовидную структуру, каждая ячейка которой отличается от другой по составу и свойствам. Ячеистая структура стекломассы возникает в результате особенностей процесса стеклообразования. Стекольная шихта почти на $3/4$ состоит из кварцевых зерен со средним размером около 0,2–0,5 мм.

Реакции силикатообразования идут на поверхности кварцевых зерен, вокруг каждого зерна возникает сферическая зона растворения, состоящая из расплава силикатов переменного состава. После завершения реакций силикатообразования наступает очередь растворения в силикатном расплаве остатка непрореагировавшего кварцевого зерна. В силу ряда причин – различия в размерах зерен, высокой вязкости расплава, замедленности диффузионных процессов – образуются сферические зоны, граничащие с соседними ячейками, отличающимися поверхностным натяжением. Ячеистая структура вследствие пограничных натяжений может быть обнаружена при наблюдении в поляризованном свете, ее можно также проявить с помощью травления поверхности стекла смесью плавиковой и серной кислот.

На этапе гомогенизации происходит разрушение ячеистой структуры стекломассы и ее усреднение по составу до степени, определяемой стандартами. Так, например, степень однородности оптического стекла должна быть выше степени однородности оконного стекла примерно в 5 раз.

Гомогенизации способствуют выделяющиеся из стекломассы газы, повышение температуры и связанные с этим понижение вязкости, повышение скорости диффузии и массообмена, а также механическое перемешивание и бурление стекломассы с помощью сжатых газов (воздух, азот, кислород и др.).

Все эти приемы в конечном счете приводят к тому, что неоднородная, сотовидная структура стекломассы превращается в более или менее однородную. При подъеме пузырей к поверхности расплава они при своем движении разрывают и растягивают пограничные пленки ячеек, перемешивают неоднородные микроучастки и облегчают взаимную диффузию, выравнивая концентрацию химических компонентов.

Наиболее интенсивно процесс гомогенизации осуществляется при использовании механического перемешивания с помощью огнеупорных мешалок пропеллерного типа. Широкое распространение механическое перемешивание стекломассы получило на заводах оптического стекла. Оптическое стекло является наиболее однородным по сравнению с другими типами стекол, и это достигается с помощью механических мешалок. Сравнительно недавно механическое перемешивание стекломассы

стали применять в производстве сортового стекла, а также на некоторых ваннах печах при изготовлении массовых типов листовых стекол (оконного, термически полированного и др.).

Завершающим этапом стекловарения является студка. При этом температура стекломассы снижается (на 300–400 °С) до температуры, необходимой для формования.

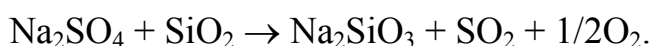
Главное условие во время охлаждения – непрерывное медленное снижение температуры без изменения состава и давления газовой среды. Нарушение этого условия может вызвать сдвиг установившегося равновесия газов и образование так называемой вторичной мошки.

Для усиления охлаждения стекломассы применяют разные преграды по стекломассе и по газовому пространству ванной печи. Назначение преград – ослабить конвекционные потоки и ограничить передачу тепла из варочной в студочную часть печи. Эти приемы не должны вызывать термическую неоднородность стекломассы, которая может явиться причиной расстройства работы формирующих машин и нарушения производства.

4.5. ОСОБЕННОСТИ ВАРКИ СОДО-СУЛЬФАТНЫХ ШИХТ

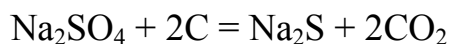
В производстве листовых, полых стекол и стекловолокна большей частью для интенсификации осветления в состав шихты вводят сульфаты и сульфиды. Варка содо-сульфатных шихт имеет ряд преимуществ перед чисто содовой шихтой. Во-первых, при наличии в шихте сульфата натрия, разлагающегося значительно медленнее соды, в верхних слоях расплава остается достаточно щелочей для перевода непроварившихся зерен кварцевого песка в расплав, что практически исключает возможность образования кремнеземной пены. Во-вторых, сульфат натрия является высокотемпературным осветлителем, значительно ускоряющим, по сравнению с варкой чисто содовой шихты, процесс удаления газовых включений из стекломассы.

Взаимодействие сульфата натрия с кремнеземом происходит при температуре 1300–1450 °С с выделением газов по реакции



При этом в расплаве в большом количестве образуются крупные газовые пузыри, которые быстро поднимаются к поверхности расплава, увлекая за собой имеющиеся в расплаве более мелкие пузыри, что интенсифицирует процесс осветления. Далее при снижении температуры по длине варочной части печи на 20–30 °С скорость реакции разложения Na_2SO_4 становится ничтожно малой и дополнительные пузыри в расплаве уже не появляются, хотя весь сульфат натрия еще не разложился.

Использование Na_2SO_4 при некоторых нарушениях технологического процесса осложняет процесс варки стекла. Na_2SO_4 характеризуется ограниченной растворимостью в стекломассе и при определенных условиях выделяется на ее поверхности в самостоятельную фазу – «щелок», которая по своей подвижности резко отличается от окружающей стекломассы и крайне агрессивна по отношению к кладке огнеупоров. Кроме того, будучи легколетучим соединением, сульфат натрия в большом количестве оказывается в газовой среде печи. Конденсируясь на холодных участках огнеупоров (щели, трещины свода, верхнее строение студочной и выработочной частей печи), сульфат натрия вызывает интенсивное их разъедание. Поэтому для активизации химического взаимодействия сульфата натрия с SiO_2 в шихту необходимо вводить восстановитель (уголь, мазут)



Полнота восстановления сульфата натрия определяет качество процесса варки в целом. Если восстановление не протекает полностью из-за недостатка углерода в шихте (например, вследствие его преждевременного выгорания), то часть сульфата натрия оказывается неразложившейся, расплавляется и всплывает на поверхность стекломассы. И наоборот, если созданы сильно восстановительные условия варки, например при передозировке восстановителя, может произойти сильное вспенивание стекломассы.

В последние годы в отечественной и мировой практике промышленного стекловарения нормой стало использование содо-сульфатной шихты при соотношении сода : сульфат натрия в пределах от 99,5 : 0,5 до 95,0 : 5,0 без добавления в шихту восстановителя. В этих условиях обеспечивается замедленное разложение сульфата натрия в основном за счет его взаимодействия с кремнеземом, что способствует высокотемпературному осветляющему эффекту.

4.6. ПОРОКИ СТЕКЛА

Пороками стекла называют инородные включения. Реальное стекло всегда содержит то или иное количество пороков, поэтому для каждого стекла существуют свои требования по количеству и характеру пороков. Наиболее высокие требования предъявляются к оптическому стеклу и к некоторым видам технического стекла, наименьшие – к стеклу для производства тары. Все пороки имеют общее свойство ухудшать качество изделий из стекла и увеличивать количество брака. Различают три вида пороков: газовые, стекловидные и кристаллические.

Газовые включения различаются по размеру, форме, цвету. Размер газовых включений колеблется от долей миллиметра до нескольких миллиметров. Пузыри меньше 0,8 мм в стеклотехнике обычно называют мошкой. По форме пузыри бывают: сферические, эллипсоидные, нитевидные. Пузыри могут быть окрашенными и бесцветными с инородным осадком или включением. В пузырях заключаются разные газы: CO_2 , SO_2 , O_2 , H_2O и др. Пузыри ухудшают вид, прозрачность, химическую устойчивость и механическую прочность стеклянных изделий.

Причины газовых включений различны. По происхождению они могут быть первичными и вторичными.

Первичные пузыри образуются в результате неполного удаления газообразных продуктов разложения шихты. Появившиеся на стадии силикато- и стеклообразования газы не всегда полностью удаляются на стадии осветления. Это происходит по разным причинам, в результате которых нарушается режим осветления. Пониженная температура и малая длительность осветления, чрезмерный съем стекломассы и неправильный температурный режим, недостаток осветлителей в шихте – эти и некоторые другие причины могут вызывать повышенную концентрацию пузырей в стекломассе.

Вторичные пузыри обычно возникают при повторном нагревании стекломассы. В стекломассе всегда содержится некоторое количество растворенных остатков карбонатов и сульфатов. Эти остатки при наличии подходящих условий (повышение температуры, восстановительная среда, контакт с твердой поверхностью) могут разлагаться с образованием газов. Кроме этого, стекломасса содержит то или иное количество растворенных газов. Чем больше этих газов, тем более склонна стекломасса к образованию вторичных пузырей.

При разложении остатков сульфата натрия под действием разных восстановителей может образоваться большое количество пузырей. Также вторичные пузыри образуются в результате взаимодействия стекломассы с огнеупорными материалами. При этом контактные слои стекломассы обогащаются Al_2O_3 , SiO_2 и др., что вызывает смещение равновесия и выделение растворенных газов с образованием пузырей. Наличие углерода, отложившегося в порах огнеупора, также может быть причиной образования пузырей. Соединения железа в огнеупорах могут способствовать выделению газов, оказывая каталитическое действие на разложение солей, растворенных в стекломассе. Поэтому следует повышать качество огнеупоров: плотность, стеклоустойчивость, прочность и чистоту.

В стекломассу может попадать металлическое железо (инструмент, куски арматуры и т. п.), которое растворяется в стекломассе, окрашивая ее, а углерод железа окисляется, выделяя пузыри.

Размер пузырей может служить признаком их происхождения: мелкие пузыри образуются при повторном нагревании стекломассы, крупные пузыри возникают при повторном восстановлении, на границе с огнеупорами, при механическом внесении воздуха во время хальмовки и т. п.

Поэтому, определяя причину и место возникновения пузырей, обращают внимание на их размер, затем на место их наибольшего образования и особенности пузырей (осадок, окраска, состав газов и т. п.).

Появление свободных щелоков может явиться причиной образования на ленте стекла щелочных пузырей, поэтому состав шихты и режим варки должны обеспечивать содержание в стекломассе не более 0,4 % SO_3 . Для установления природы пузырей с помощью особой методики анализируют состав содержащихся в них газов, извлекая их из образцов специально приготовленного стекла. Состав газов определяют при помощи разных поглотителей (глицерин, пирогаллол, хлористый аммоний и др.). По составу газов в пузырях можно судить об их происхождении, хотя это и весьма трудно, поскольку при одном и том же составе газов пузыри могут иметь разное происхождение.

Газы в пузырях оконного стекла могут иметь следующее происхождение:

- а) незавершенное осветление (разложение остатков карбонатов и сульфатов) – CO_2 , SO_2 , O_2 ;
- б) вторичные пузыри (разложение остатка сульфата натрия) – SO_2 и O_2 ;
- в) воздух (механически внесенный в стекломассу – N_2 и O_2);
- г) поры огнеупора – N_2 , O_2 , CO_2 , CO ;
- д) железо в стекломассе – CO_2 , CO , H_2S и H_2 ;
- е) газовая среда подмашинной камеры (неосторожная вставка противосильных мостов, поплавок, лодочек) – N_2 , O_2 , CO_2 , SO_2 .

Сульфатные (щелочные) пузыри легко определяются по внешнему виду. Внутри таких пузырей – налет белого, желтоватого или голубоватого цвета, они содержат N_2 , SO_2 , O_2 , но в большинстве случаев вовсе не содержат газа. Такие газы, как CO и H_2 , могут вступать во вторичные реакции с газами пузырей и с компонентами стекла, поэтому в процессе анализа количественно определяют CO_2 , SO_2 , O_2 , N_2 .

Для окончательного суждения о происхождении газов нужно знать их соотношения, характерные для того или иного источника газов. Так, например, пузыри от огнеупоров состоят преимущественно из воздуха и почти не содержат кислых газов.

Стекловидные включения. Включения стекла другого состава, образующего в основном стекле нити и волокна, называются *свилами*. Более грубые стекловидные включения называются *шпирами*. Стекловидные включения имеют, по сравнению с основной стекломассой, другие плотность, коэффициент преломления, состав, иногда цвет.

Свили бывают поверхностными, и тогда они образуют соответствующий рельеф, или внутренними, заключенными в объеме стекла. Возможны весьма тонкие свили, выявить которые можно только с помощью специальных методов (травление, поляризованный свет и др.). Причины образования свилей многообразны: использование боя другого состава, плохое смешение шихты, нарушение химического состава шихты, вовлечение застойной стекломассы в рабочий поток и др.

Довольно часто источником стекловидных включений является коррозия огнеупоров. Стекломасса взаимодействует с огнеупорами не только химически, но и механически. При этом в стекломассу переходят не только химические компоненты огнеупоров в результате растворения, но и кусочки огнеупоров, отрывающиеся в процессе размывания движущейся стекломассой. Огнеупоры содержат кроме кристаллической еще и стекловидную фазу. Эта стекловидная фаза растворяется в стекломассе и, являясь инородной по составу, образует свили.

Кристаллическая фаза огнеупоров тоже при растворении в стекломассе дает свили. Следствием этих процессов является обогащение слоев стекломассы, пограничных с огнеупором, продуктами коррозии. Эти слои вовлекаются тепловыми потоками в зону выработки и являются причиной свилей.

Свили образуются также в результате взаимодействия горячих газов, содержащих пары щелочей, с огнеупорами. Своды и подвесные стены ванн печей обычно имеют остеклованную поверхность именно в результате адсорбции паров щелочей и образования в поверхностном слое более легкоплавких соединений. Этот остеклованный слой огнеупора может по мере усиления коррозии образовывать капли, которые, стекая вниз, попадают в стекломассу. Обогащенные соответствующим компонентом (например, кремнеземом от динасового свода) капли начинают растворяться в стекломассе, и, поскольку этот процесс не всегда завершается, возникает источник свилей.

Растворимость стекловидных включений зависит от их поверхностного натяжения: кремнеземистые свили имеют меньшее поверхностное натяжение по сравнению со стекломассой, и такие свили относительно легко растворяются. Глиноземистые же свили с поверхностным натяжением выше стекла растворяются весьма плохо.

В связи с этим в выработочной зоне применяют огнеупоры высокой стеклоустойчивости или с повышенным содержанием кремнезема, продукты коррозии которого легче растворяются в стекломассе.

Происхождение свилей определяют химическим или спектральным анализом. Эти методы требуют отделения свилистого стекла и соответствующей подготовки для анализа. Процедура анализа свилей упрощается, если применяются современные методы рентгенофлюоресцентного или микрорентгеновского анализа. При этом элементный состав свиля сравнивают с составом эталонного стекла и по разности определяют источник свиля.

Если причиной свиля является разрушение огнеупора, принимают меры к охлаждению участка коррозии и прекращению поступления огнеупора в стекломассу. В других случаях стабилизируют режим варки и выработки, а также устраняют другие потенциальные источники свилей.

Кристаллические включения. Твердые включения, или *камни*, в стекле образуются в результате: кристаллизации стекломассы, отделения частиц огнеупора, непровара компонентов шихты, других причин (сульфатные и хромистые включения).

Продукты кристаллизации, или «камни кристаллизации», возникают в результате кристаллизации стекломассы. Они имеют разный размер, но геометрически правильную форму. Эти камни могут быть разобщенными или образовывать скопления. Местом образования кристаллов, как правило, служат границы раздела. В промышленных стеклах чаще всего выделяются: тридимит, кристобалит, волластонит, псевдоволластонит, девитрит, диопсид.

Такие кристаллы выделяются в случае длительной выдержки стекломассы при подходящей температуре, наличия примесей, газов, неоднородностей, нарушения состава и т. п.

В листовом тянутом стекле характерно выделение девитрита $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, кристаллы которого образуются на формирующих поверхностях лодочек. Эти кристаллы затем попадают на поверхность ленты стекла (мелкие скопления или цепочки). Чтобы избежать кристаллизации, температура формования стекла должна быть выше опасного интервала кристаллизации на 25–30 °С.

Продукты разрушения огнеупоров являются результатом дефектов огнеупоров, используемых в стекловаренных печах: трещин и раковин, неплотной структуры и крупнозернистости, повышенных количеств и малой стеклоустойчивости связки или стекловидной фазы (электроплавленные огнеупоры) и т. п. Другие причины разрушения огнеупоров относятся к условиям эксплуатации печей.

Существует три вида камней, образующихся при попадании в стекломассу огнеупоров: бакоровые, шамотные и динасовые. Кроме того, встречаются смешанные кремнеземисто-глиноземистые включения, которые образуются при стекании капель с верхнего строения печи и взаимодействии их с глиноземистым огнеупором бассейна. Вид огнеупора определяют петрографическим методом, поскольку каждый из них имеет свои кристаллооптические особенности.

Камни непровара, или шихтные камни, являются остатками непротравившихся компонентов шихты. Появление этих включений объясняется крупными зернами тугоплавких компонентов, примесями тяжелых минералов в песке, недостатком плавней, расслоением шихты, нарушением режима варки, образованием кристобалита при варке.

При ухудшении условий провара в стекломассе остаются корунд из пегматита и минералы тяжелой фракции песка (кианит, силлиманит, циркон, хромит), кварцевые зерна, комочки глиноземистых компонентов, кремнь из известняка, мела или сульфата натрия.

Сульфатные включения в виде затвердевших капель сульфата натрия имеют трещиноватую структуру. Причинами образования этих включений являются: щелочные капли в зоне варки при низкой температуре и недостатке восстановителя, расплав щелока в зоне выработки, образовавшийся при взаимодействии сернистого газа и кислорода с щелочами поверхностного слоя стекломассы, осадок сульфата натрия на поверхности холодильников у места выработки в результате конденсации паров сульфата.

Щелочные включения устраняют, повышая температуру и создавая нормальные восстановительные условия в зоне варки. Уже образовавшийся расплав щелока удаляют через летку.

Черные точки в стекломассе представляют собой хромиты, труднорастворимые в стекле. Источник их появления – сырьевые компоненты, загрязненные хромистыми соединениями при транспортировании. Хромистые минералы иногда содержатся и в тяжелой фракции песков.

4.1. РАСЧЕТ ЗАТРАТ ТЕПЛА НА ВАРКУ СТЕКЛА

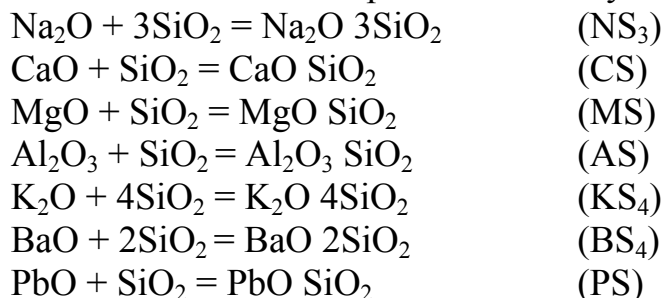
Затраты на варку стекломассы определяются статьями расхода:

- на диссоциацию карбонатов и превращения в шихте;
- образование силикатов;
- нагрев и плавление остаточного кремнезема;
- плавление стеклобоя;
- испарение влаги.

Расход тепла на диссоциацию сырьевых материалов и превращения в шихте составляет около 2 % от суммы всех затрат.

Расчет затрат тепла на варку проводят по методу Матвеевых-Френкеля.

Образование силикатов. В процессе варки в зависимости от химического состава имеет место образование следующих силикатов



Формула для расчета расхода тепла на образование силикатов

$$Q_{\text{обр. сил}} = \sum Q_i \cdot P_i / 100, \text{ кДж/кг}, \quad (4.4)$$

где Q_i – удельный расход тепла на варку силикатов, в кДж на 1 кг оксида разложения (Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , K_2O , BaO , PbO); P_i – мас. % Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , K_2O , BaO , PbO .

При расчете расхода тепла на варку стекломассы из смеси шихты и боя расчет ведется по формуле

$$Q_{\text{обр. сил}} = (100 - B) \cdot \sum Q_i \cdot P_i / 100^2, \text{ кДж/кг}, \quad (4.5)$$

где B – % боя в навариваемой стекломассе, мас. %.

Нагрев и плавление свободного кремнезема. При варке стекла из шихты и боя используется формула

$$Q_{\text{пл. SiO}_2} = Q_{\text{пл. SiO}_2}^{\text{уд}} \cdot M_{\text{SiO}_2} \cdot y / 100, \text{ кДж/кг}, \quad (4.6)$$

где $Q_{\text{пл. SiO}_2}$ – тепло на нагрев и плавление SiO_2 , принимается по данным табл. 4.1 в зависимости от максимальной температуры варки; $M_{\text{пл. SiO}_2}$ – молекулярная масса SiO_2 ; y – количество свободного SiO_2 , в мольных долях на 100 кг стекла.

$$y = \frac{P_i}{M_i} - \left[\frac{3P_2}{M_2} + \frac{P_3}{M_3} + \frac{P_4}{M_4} + \frac{P_5}{M_5} + \frac{4P_6}{M_6} + \frac{2P_7}{M_7} + \frac{P_8}{M_8} \right], \quad (4.7)$$

где P_i – масса оксидов SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , K_2O , BaO , PbO ; M_i – молекулярная масса соответствующих оксидов.

Если стекло варится за счет смеси шихты и боя, то применяется формула

$$Q'_{\text{пл. SiO}_2} = Q_{\text{пл. SiO}_2}^{\text{уд}} \cdot M_{\text{SiO}_2} \cdot \gamma(100 - B) / 100^2, \text{кДж/кг}, \quad (4.8)$$

где B – количество стекла, навариваемого за счет боя, мас. %.

Таблица 4.1

Удельные расходы тепла на варку силикатов при различных температурах

Силикат	Расход тепла, кДж/кг окисла, температура, °С						
	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
AS	1463,15	1664,15	1866,23	2068,18	2269,72	2471,26	2673,22
BS ₂	1911,48	2073,63	2235,78	2397,94	2560,09	2722,24	2884,40
CS	4191,26	4423,80	4656,35	4954,68	5193,93	5432,75	5672,00
KS ₄ из K ₂ CO ₃	5169,62	5668,23	6166,84	6665,45	7164,06	7662,67	8161,28
KS ₄ из KNO ₃	10132,26	10701,68	11271,52	1127,52	11840,94	12410,36	12979,78
MS	4876,32	5201,05	5525,77	5850,08	6174,80	6499,11	6823,83
M ₂ S	8502,35	8936,85	9371,35	9805,44	10239,94	10674,44	11108,95
NS ₃	6452,60	7055,54	7658,06	8261,00	8863,53	9466,89	10068,99
PS	498,19	556,43	615,09	673,33	731,57	790,23	848,48
SiO ₂ (нагрев)	1184,51	1305,19	1425,44	1546,11	1668,88	1787,04	1907,71

Нагрев стеклобоя. Расход тепла на нагрев стеклобоя рассчитывают по формуле

$$Q_{\text{пл. боя}} = \bar{C}_p \cdot B(t_M - 25) / 100, \text{кДж/кг стекла}, \quad (4.9)$$

где \bar{C}_p – средняя удельная теплоемкость стекломассы, кДж/кг·град.; t_M – максимальная температура варки, °С.

Средняя удельная теплоемкость стекломассы рассчитывается по методу Шарпа–Гинтнера:

$$\bar{C}_p = \frac{P_1(a_1 t_M + c_1) + P_2(a_2 t_M + c_2) + \dots + P_i(a_i t_M + c_i)}{0,00146 t_M + 1}, \text{ккал/кг}, \quad (4.10)$$

где P_i – содержание оксида в мас. долях; a_i, c_i – коэффициенты Шарпа–Гинтнера (табл. 4.2).

Для расчетов формулу (4.10) целесообразно преобразовать:

$$\bar{C}_p = \frac{(\sum P_i a_i t_M / 100 + \sum P_i c_i / 100) \cdot 4,19}{(0,00146 t_M + 1)}, \text{кДж/кг}, \quad (4.11)$$

где P_i – содержание отдельных окислов в стекле, мас. %.

После подстановки \bar{C}_p в формулу (4.9) она примет вид

$$Q_{\text{пл. боя}} = \frac{(\sum P_i a_i t_M + \sum P_i C_i) \cdot 4,19 \cdot B(t_M - 25)}{(0,00146 t_M + 1) \cdot 100^2}, \text{ кДж/кг.} \quad (4.12)$$

Испарение влаги из шихты. Расход тепла на испарение влаги из шихты рассчитывают по формуле

$$Q_w = \frac{Q_w^{\text{уд}} \cdot W \cdot (100 - B)}{(100 - H) \cdot 100}, \text{ кДж/кг,} \quad (4.13)$$

где $Q_w^{\text{уд}}$ – теплота испарения влаги, 2500 кДж/кг влаги; W – количество теплоты в шихте, мас. %; H – угар шихты, мас. %; B – количество стекломассы, навариваемой из боя, %.

Суммарные затраты тепла на варку стекла из смеси шихты и боя

$$Q_{\text{сум}} = Q_{\text{обр. сил}} + Q_{\text{пл. боя}} + Q_{\text{пл. SiO}_2} + Q_{\text{исп. вл.}} \quad (4.14)$$

Таблица 4.2

Молекулярная масса и коэффициенты Шарпа–Гинтнера

Окислы	Молекулярная масса	Значения a_i	Значения c_i
SiO ₂	60,09	0,000468	0,1657
Na ₂ O	61,98	0,000829	0,2229
CaO	56,08	0,000410	0,1709
MgO	40,31	0,000514	0,2142
Al ₂ O ₃	102,00	0,000453	0,1756
K ₂ O	94,00	0,000445	0,1756
PbO	223,10	0,000013	0,0490
B ₂ O ₃	70,00	0,000598	0,1935

Расчет расхода шихты в зависимости от количества обратного боя

В практике стекольной технологии с целью ускорения варки стекла в шихту вводят в среднем от 25 до 50 % стекольного боя.

В условиях производства часто приходится определять количество шихты, которое необходимо загружать в печь в единицу времени в зависимости от необходимого количества стекломассы и вводимого боя. Для этой цели удобно пользоваться следующей формулой:

$$q = \frac{m(100 - n)}{100} + \frac{mp}{100}, \quad (4.15)$$

где q – количество шихты в кг, загружаемой в печь в единицу времени; n – угар шихты в %; p – количество вводимого в печь стеклобоя в % веса шихты; m – количество стекломассы в кг, получаемой в единицу времени.

Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Физико-химические основы стекловарения»

1. Пронумеруйте в правильной последовательности основные стадии процесса стекловарения: осветление, гомогенизация, силикатообразование, студка, стеклообразование.
2. Установите соответствие между названиями и химическими реакциями, протекающими на стадии силикатообразования. Покажите стрелкой.

	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$	($>850^\circ\text{C}$)
Твердофазовые реакции	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	($>300^\circ\text{C}$)
	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$	(910°C)
Реакции разложения	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	($>550^\circ\text{C}$)
	$2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$	($>600^\circ\text{C}$)
Реакции в жидкой фазе	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow$	(540°C)

3. Какая из пяти стадий процесса стекловарения является лимитирующей?
4. От чего зависит скорость растворения кварцевых зерен на этапе стеклообразования?
5. Проанализируйте формулу (4.2) и ответьте на вопрос: во сколько раз увеличится время растворения кварцевого зерна при изменении его размера с 0,1 до 0,5 мм?
6. Что является источником газов в стекломассе?
7. Проанализируйте формулу (4.3) и ответьте на вопрос: как изменится скорость подъема газового пузырька при увеличении его размера с 0,01 до 1 мм?
8. Назовите основные способы интенсификации процессов гомогенизации стекломассы.
9. Отличительные особенности процесса варки содо и сульфатсодержащих стекольных шихт.
10. Пользуясь данными табл. 3.9 и 4.3, определите расход тепла на плавление свободного кремнезема; на образование силикатов; на испарение влаги.
11. Пользуясь данными табл. 3.9 и 4.3, рассчитайте количество свободного кремнезема после завершения реакций силикатообразования.
12. Установите соответствие между видами и названиями пороков стекломассы. Покажите стрелкой.

Стекловидные включения	Мошка
	Камни
Газовые включения	Пузыри
	Свили
Кристаллические включения	Кристаллы
	Шлиры

13. Допишите фразу. Пузыри, образующиеся в результате неполного удаления газообразных продуктов разложения шихты, называются _____.
14. Перечислите названия камней кристаллизации, которые чаще всего выделяются в промышленных стеклах.
15. Установите соответствие между видами газообразных включений стекломассы и причинами их образования. Покажите стрелкой.
- | | |
|------------------|---|
| Первичные пузыри | Неправильная дозировка осветлителей |
| Вторичные пузыри | Высокое содержание растворенных в стекломассе газов |
| | Повышение температуры в зоне выработки |
| | Недостаточная продолжительность стадии осветления |
16. Какая информация необходима технологу для устранения пороков стекломассы?

Таблица 4.3

Исходные данные к заданию 10 и 11

№ состава стекла по табл. 1.9	Количество боя, мас. %	Влажность шихты, мас. %	Угар шихты, мас. %	Температура варки, °С
1	25	3	18	1500
2	30	3	18	1500
3	30	4	18,5	1550
4	35	4	18,5	1550
5	35	5	17,5	1450
6	40	5	17,5	1450
7	40	6	19	1530
8	45	6	19	1530
9	45	3,5	20	1560
10	50	3,5	20	1560

V. ПРОИЗВОДСТВО СТЕКЛЯННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Пятый раздел учебного пособия включает следующие темы:

- основные способы формования стеклоизделий;
- отжиг стеклоизделий.

5.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМОВАНИЯ

Превращение стекломассы в стеклянные изделия – *формование*, или *выработка*, может осуществляться разнообразными способами. Действительно, нет другого материала, который допускал бы такое многообразие способов формования, как промышленное стекло. Из стекла можно изготавливать мельчайшие изделия (бисер, миниатюрные электронные лампочки, тончайшее стекловолокно диаметром в доли микрона) и изделия весьма больших размеров и веса (витринные стекла площадью в 15–20 м², диски для телескопов диаметром в несколько метров, высокие стеклянные колонны). Для изготовления каждого изделия можно выбрать наиболее производительный, дешевый и обеспечивающий заданное качество изделий способ выработки.

Возможность формования стекломассы в пластичном состоянии связана, прежде всего, с особенностями изменения ее вязкости в зависимости от температуры. По окончании провара стекломасса становится текучей, а по мере охлаждения – пластичной. Пластичность позволяет расплаву принять заданную форму, после чего изделие охлаждается и затвердевает, сохраняя приданную ему форму.

Интервал температур, при которых стекло может быть отформовано, называется *интервалом формования*, или *выработки*. В этом интервале вязкость стекла изменяется от 10² до 10⁸ Па·с, а при полном отвердевании становится равной 10¹² Па·с.

Таблица 5.1

Вязкостные и температурные интервалы для способов формования

Способ формования	Рабочий интервал вязкости, Па·с	Температурный интервал формования, °С
Вытягивание	10 ³ ...10 ⁷	1050...700
Прокатка	10 ² ...10 ⁶	1150...800
Прессование	10 ^{2,5} ...10 ^{6,5}	1050...700
Выдувание	10 ² ...5 · 10 ⁶	1250...750
На расплавленном металле	10 ³ ...10 ⁷	1050...700

Температуры и вязкости, соответствующие выработке, зависят от состава стекла и способа формования. В табл. 5.1. представлены вязкостные и температурные интервалы для наиболее распространенных способов формования.

Формование протекает в две стадии:

Формообразование – придание пластичной стекломассе конфигурации формуемого изделия в результате приложения внешних сил, характер действия которых обусловлен видом изделия и способом формования; определяющие факторы: вязкость, поверхностное натяжение, пластичность, упругость и характер температурного изменения этих свойств.

Фиксация формы – закрепление конфигурации отформованного изделия в результате твердения стекломассы, характер которого обусловлен составом стекла, видом изделия и способом охлаждения; определяющие факторы: скорость твердения стекла, изменение вязкости стекломассы при изменении температуры (влияние состава стекла) и температуры во времени (условия охлаждения).

В общем виде процесс формования характеризуется следующими условиями

$$\nu_1 \geq \nu_2 \text{ и } \tau_1 \leq \tau_2, \quad (5.1)$$

где ν_1, τ_1 – скорость и время формообразования; ν_2, τ_2 – скорость и время фиксации формы.

Практически формообразование изделия осуществляется значительно быстрее, чем фиксация его формы, поэтому в ходе процесса формования обычно часть времени затрачивается непосредственно на охлаждение и твердение изделий и, соответственно, в общем цикле формования, помимо указанных стадий, выделяется, как правило, особый технологический этап – охлаждение изделия. Затраты времени на этот этап в общем ходе процесса непроизводительны, поэтому на практике стремятся к максимально возможному увеличению ν_2 , а следовательно, скорости охлаждения и твердения стекломассы при формовании и сокращению за счет этого величины τ_2 , которая определяет, по существу, общую продолжительность процесса формования.

В практических условиях для регулирования в нужном направлении продолжительности всего процесса формования и отдельных его этапов необходимо знать скорость твердения стекломассы и возможные технологические способы изменения этого параметра.

Зависимости продолжительности каждого из процессов от скорости твердения являются обратными: с увеличением скорости твердения время твердения уменьшается, а время деформирования увеличивается.

На рис. 5.1 приведены два характерных режима при различных значениях скоростей твердения (v_1 и v_2). В первом случае время деформации меньше времени твердения и общее время формования равно времени твердения. Это наиболее типичный для практики случай, когда отформованное изделие требует еще некоторого времени для отвердевания.

Для ускорения производственного процесса целесообразно уменьшать время формования, например, увеличивая скорость твердения. Во втором случае при скорости v_2 время деформации больше времени твердения и время формования равно времени деформации.

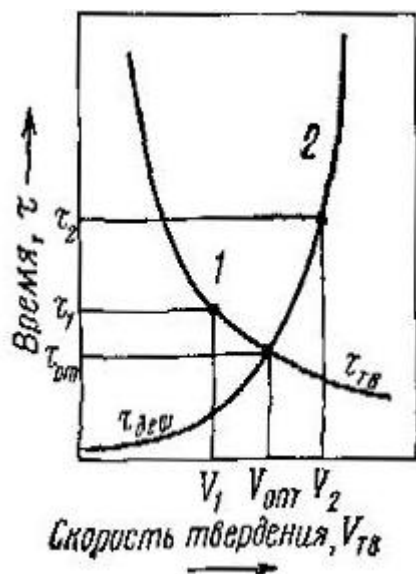


Рис. 5.1. Возможные режимы формования при различных скоростях твердения: 1 — зависимость времени твердения; 2 — зависимость времени деформирования; $\tau_{опт}$ — оптимальное время формования; $v_{опт}$ — оптимальная скорость твердения

Рассматриваемый режим означает, что стекло, достаточно охладившись, еще не приобрело достаточной конфигурации. Учитывая крутой подъем правой ветви кривой на рис. 5.1, следует считать такой режим формования нецелесообразным. Уменьшением скорости твердения можно в этом случае добиться резкого сокращения времени формования.

Оптимальным является режим, при котором время формования оказывается минимальным (точка пересечения кривых зависимости времени твердения и времени деформации от скорости твердения). При формовании стеклоизделий решающее значение имеют химический состав стекла, вид формующих устройств и характер их контакта со стекломассой при формовании, температурный режим формуемого изделия и формы, условия охлаждения. Каждый из этих факторов оказывает влияние на скорость твердения стекломассы, что определяет качество изделия и производительность стеклоформующих машин.

Скорость изменения вязкости стекла во времени (скорость затвердевания), зависящая от состава и цвета стекла, определяет необходимое время формования и производительность выработки изделий. Определенную

роль в процессе формования играет также поверхностное натяжение стекломассы. Оно может действовать благоприятно или отрицательно, в зависимости от способа формования и величины поверхностного натяжения. При обычном уровне поверхностного натяжения в процессе формования, например сортовых изделий, оно позволяет выдуть из стекломассы без формы тонкостенный пузырь – заготовку будущего изделия. Однако при очень высоком поверхностном натяжении (высокоглиноземистые стекла) раздуть пузырь очень трудно. При вытягивании или прессовании стекла поверхностное натяжение искажает форму пластичных изделий, вызывает сужение вытягиваемых листов, закругление углов и ребер изделий.

Способы формования (табл. 5.2) можно разделить на *свободные*, при которых стекломасса вплоть до затвердевания не контактирует с какими-либо твердыми поверхностями, и *контактные*, при которых изделия вырабатывают в контакте с формирующими поверхностями.

Таблица 5.2

Классификация способов формования изделий

Основной способ формования	Изделия	Разновидности способа формования
Вытягивание	Листовое стекло	Вертикальное вытягивание, лодочное и безлодочное. Горизонтальное безлодочное вытягивание
	Стеклянные трубы	Горизонтальное оттягивание (для тонких трубок). Вертикальное безлодочное вытягивание
	Стекловолокно	Непрерывное вытягивание. Растягивание путем раздува
Прокат	Листовое стекло	Прокат гладкого и узорчатого стекла. Прокат с армированием стекла металлической сеткой
	Волнистое стекло	Прокат с последующим гофрированием стекла
	Профильное стекло	Прокат с загибанием краев ленты в форме швеллера или коробки
	Ковровая стекломозаика	Прокат с нарезанием ленты на элементы малых размеров
	Вальцованные трубы	Горизонтальное вытягивание с разглаживанием стекла на сердечнике
Отливка	Листовое стекло с огнеполированной поверхностью («плавающая лента»)	Непрерывное регулируемое растекание плоской струи по поверхности расплавленного металла
	Оптическое стекло	Отливка стекломассы в разборную форму непосредственно из горшка
Выдувание	Штучные изделия	–
Прессование	Штучные изделия	–
Прессовыдувание	Штучные изделия	Выработка широкогорлых тарных изделий
Центробежное формование	Штучные изделия крупных размеров	–

Способы свободного формования применяют при производстве таких изделий, которые должны иметь чистую гладкую поверхность, причем ее трудно получить путем механической или химической обработки из-за больших размеров и малой толщины стекла. К ним относится безлодочное вытягивание листового стекла. Способы контактного формования применяют при выработке изделий, требующих дополнительной обработки поверхности (прокатное листовое стекло, выдувные или прессованные сортовые и хрустальные изделия), либо таких изделий, к качеству поверхности которых не предъявляют особых требований (например, бутылки или банки). При выработке изделий без контакта с формующими поверхностями главное значение имеет тепловой режим в процессе формования. Он должен быть таким, чтобы изделие до момента затвердевания успело приобрести окончательные форму и размеры.

При выработке изделий с использованием формующих поверхностей необходимо, чтобы они оставляли как можно меньше отпечатков и следов на поверхности изделий. Кроме того, стекло при выработке не должно прилипать к формующей поверхности или переохлаждаться ею, так как это вызывает кованость и посечки.

Вытягивание листового стекла. Если в жидкую стекломассу погрузить одним концом плоский металлический лист, то стекломасса к нему прилипнет. Если поднимать затем этот лист вверх, то стекломасса будет вслед за ним вытягиваться с поверхности в виде плоской ленты. Однако под влиянием сил поверхностного натяжения лист стекла при вытягивании начинает сужаться по ширине и толщине, пока не превратится в нить круглого сечения. Чтобы противодействовать силам поверхностного натяжения и предотвратить сужение, необходимо тянуть борта.

Ленту стекла формуют двумя способами: лодочным и безлодочным. Изобретатель лодочного способа вертикального вытягивания стекла бельгиец Эмиль Фурко использовал для формования ленты стекла так называемую лодочку – длинный прямоугольный шамотный брус со сквозным продольным вырезом, переходящим в верхней части в узкую щель.

Лодочка препятствует сужению ленты по двум причинам. Прежде всего, она удерживает ленту в растянутом виде благодаря смачиванию шамота стекломассой. Кроме того, лента стекла формируется утолщенными бортами, которые также препятствуют сужению ленты. Утолщение бортов вызвано тем, что в конусах щели лодочки стекломасса охлаждается интенсивнее, чем средняя часть полотна ленты. Вторым приспособлением, которое Фурко использовал для формования ленты стекла, являются водяные холодильники, устанавливаемые по обе стороны вытягиваемой ленты и способствующие быстрому ее твердению. Без холо-

дильников удастся формировать только очень толстое (20–30 мм) стекло, которое медленно вытягивается и успевает затвердеть.

Благодаря холодильникам лента стекла на пути движения от щели до нижней плоскости машины охлаждается настолько, что валики не оставляют на ней отпечатков. Изменяя место установки холодильников относительно щели лодочки, можно влиять на охлаждение *луковицы*, т. е. утолщенного участка стекломассы непосредственно над щелью.

Способ горизонтального вытягивания получил распространение при формировании плоского листового стекла толщиной 0,4–20 мм и шириной ленты до 3650 мм и наибольшее использование для выработки стеклянных трубок диаметром от 2 до 50 мм. Очевидные преимущества данного способа в том и другом случаях – это возможность существенного повышения скорости формирования и горизонтальное направление технологических линий выработки, что повышает их эксплуатационную надежность и эффективность.

При горизонтальном вытягивании лента стекла формируется со свободной поверхности стекломассы вначале вертикально, по аналогии с безлодочным способом с помощью двух пар бортоформирующих роликов (по краям ленты), а затем, сохраняя еще пластичность, с помощью перегибного вала меняет направление своего движения на горизонтальное (рис. 5.1). Такой способ позволяет вырабатывать стекло с высоким качеством поверхности в очень широком диапазоне толщин, а главное – тонкие стекла.

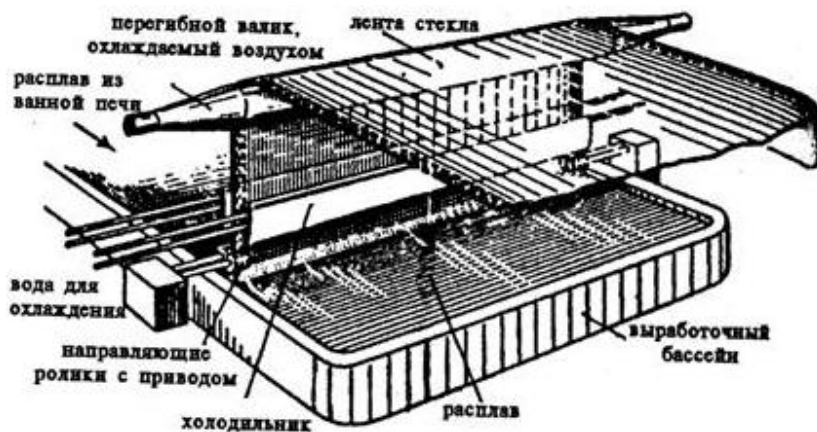


Рис. 5.1. Схема горизонтального безлодочного вытягивания ленты стекла

Вытягивание труб горизонтальным способом сводится к следующему. Стекломасса в виде непрерывной тонкой струи поступает на медленно вращающийся наклонный мундштук, обволакивает его равномерным слоем, стекая с его нижнего конца, оттягивается тянущей машиной в виде трубки, поскольку для ее оформления и охлаждения во внутреннюю полость трубки через внутренний канал мундштука подается

сжатый воздух. Возможность вытягивать трубки высокого качества с разнообразно меняющимися толщиной стенок и диаметром, а также простота и надежность данного технологического процесса формования обеспечивают его высокую эффективность.

Прокатка стекломассы производится периодически или непрерывно под действием (соответственно) одно- или двусторонних сжимающе-растягивающих (раскатывающих) усилий, создаваемых вращающимися валками.

Периодическая прокатка осуществляется в один прием путем формования в лист порции стекломассы (выливаемой из горшка) на металлическом неподвижном столе (с бортами) под давлением одного или двух катящихся по нему валков (второй применяют при необходимости сглаживания поверхности листа).

Этот малопроизводительный способ формования характеризуется образованием на листе поверхности невысокого качества – *кованой* – в результате резкого ее охлаждения и твердения при контакте с холодным валом, однако он незаменим в производстве крупноформатных (15–20 м²) и утолщенных (до 100 мм) листов стекла, особенно окрашенных в массу или специализированных составов (трудно формируемых).

Непрерывная прокатка является простым, надежным и высокопроизводительным способом формования листового стекла, однако невысокое качество (кованость) его поверхности, неравномерно затвердевающей при резком ее охлаждении между прокатными валками, исключает возможность применения такого стекла без дополнительной обработки (полирования) там, где необходима хорошая видимость просматриваемых через него предметов (то же требуется для стекла периодической прокатки).

Данный способ очень широко распространен при выработке «сырого» листового стекла, предназначенного для дальнейшего шлифования и полирования (или применяемого без обработки), а также в производстве для строительства узорчатого, армированного (металлической сеткой) и волнистого листового стекла, профильного стекла и перфорируемой при прокатке ленты стекла с целью получения коврово-мозаичной плитки и облицовочных, более крупных плит.

Флоат-способ формования ленты стекла осуществляется в закрытой ванне на поверхности расплавленного металла (олова) путем свободного растекания стекломассы (сливаемой в начало ванны по лотку из печи) и движения по расплаву металла плавающей ленты, которая при этом, постепенно охлаждаясь и затвердевая, непрерывно оттягивается из ванны вращающимися роликами конвейера, расположенного с другого конца ванны.

Процесс формования происходит под действием массовой силы и противодействия сил вязкого сопротивления и поверхностного натяжения

(рис. 5.2). В результате контакта нижней поверхности ленты с идеально гладкой поверхностью расплавленного металла и огневой полировки верхней поверхности ленты (под действием поверхностного натяжения) достигается исключительно высокое качество поверхности листового флоат-стекла. Для предотвращения окисления олова в ванне при высоких температурах и порчи поверхности стекла (отложение оксидной пленки) в ванне создают изолированную инертную среду (смесь азота с водородом).

Флоат-способ относится к новейшим достижениям в технологии формирования листового стекла с полированной поверхностью. Это самый производительный и эффективный способ, позволяющий вырабатывать листовое стекло в большом диапазоне толщин от 2 до 30 мм при ширине ленты до 4000 мм. К недостаткам способа относятся сложность аппаратного оснащения и эксплуатации технологической линии (в частности, ванны, газостанции по выработке и снабжению защитной атмосферой), а также необходимость применения олова и аммиака.

Прессование стекломассы относится к циклическим способам формирования штучных изделий и производится за один прием в металлической (обычно чугуновой) форме под действием односторонне направленных сжимающих усилий, создаваемых пуансоном при его движении от привода.

Порция (капля) стекломассы, помещенная в окончательную (чистовую) форму, воспринимая давление опускающегося в нее пуансона (охлаждаемого изнутри водой), формируется в изделие заданной конфигурации, внешний контур которой определяется формой, а внутренний – пуансоном.

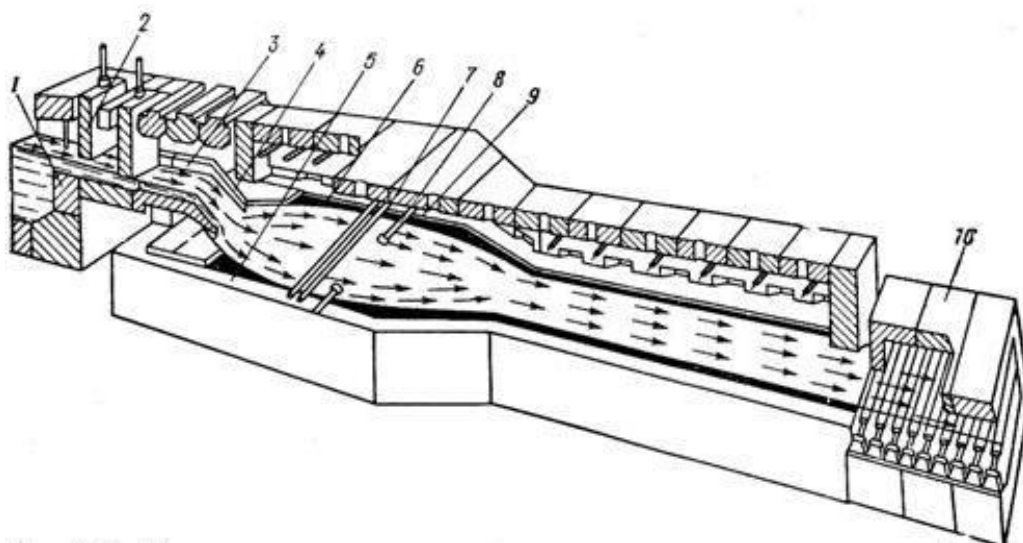


Рис. 5.2. Схема получения полированного стекла по методу флоат-процесса:

1 – канал выработки; 2 – отсечный шибер; 3 – стекломасса; 4 – сливной лоток; 5 – бассейн ванны расплава; 6 – олово; 7 – холодильник; 8 – бортоудерживающие ролики; 9 – графитовые ограничители; 10 – отжигательная печь

Для формирования верхнего края изделия и предотвращения выхода стекломассы из формы на нее сверху накладывают (и прижимают механизмом пресса) формовое кольцо. После короткой выдержки, необходимой для снижения деформируемости изделия, пуансон вместе с формовым кольцом поднимают в исходное положение, а изделие после охлаждения и затвердевания удаляют из формы посредством поддона-выталкивателя. Прессование ведут в неразъемных или раскрывных (створчатых) формах, когда прессуют сложные асимметричные изделия.

Прессование весьма распространено, механизировано, поскольку это простой, надежный и высокопроизводительный способ формования разнообразного ассортимента сплошных (массивных) или полых изделий с точно регулируемыми размерами: диаметром 10–650 мм, высотой 10–350 мм, толщиной 3–50 мм и массой 0,02–15 кг. К ним относятся, например, строительные блоки, плитки, экраны кинескопов, изоляторы, посуда, стеклотара, изделия светотехнического стекла (колпаки) и пр.

К недостаткам данного способа относятся невозможность получения изделий с тонкими стенками (менее 2 мм) и невысокое качество их поверхности (кованость, тонкая матовость), обусловленное ее резким охлаждением и твердением в ходе прессования.

Выдувание стекломассы – самый распространенный способ циклического формования полых штучных изделий, осуществляется под влиянием равнодействующих растягивающих усилий, создаваемых во внутренней полости формируемого объекта сжатым воздухом (давлением 0,2–0,3 МПа).

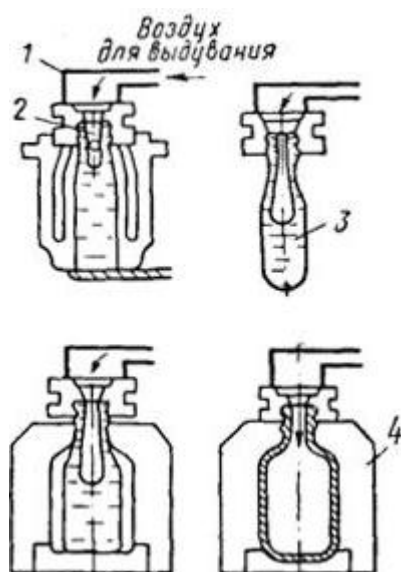


Рис. 5.3. Схема выдувания изделия в форме:
1 – дутьевая головка;
2 – керн; 3 – набор стекла;
4 – форма

В зависимости от вида формируемых изделий применяют два в принципе разных способа выдувания исходной порции (набора, капли) стекломассы на выдувной трубке или в формах (двойное выдувание), рис. 5.3.

Способ выдувания на трубке применяют главным образом для ручного или механизированного формования полых тонкостенных (2 мм и менее) изделий, а также для выдувания крупных и толстостенных изделий (сортовое, художественное, электровакуумное, светотехническое стекло, тара большой емкости). Этот второй вид изделий и сложные разновидности тонкостенных производят ручным выдуванием на трубке, а выдувание тонкостенных изделий простой формы – разнообразной столовой, химико-лабораторной и медицинской посуды, колб для электроламп

и облегченной стеклотары и т. д. – полностью механизировано. Выдуванием на трубке формируется широкий ассортимент изделий диаметром 10–400 мм, высотой 15–1000 мм, вместимостью 0,01–50 л. Отличительная особенность всех изделий, выдуваемых на трубке, заключается в том, что их верхняя, головная часть (горло), будучи до конца выдувания соединенной с трубкой и находясь вне формы, не приобретает требуемой конфигурации и в месте сочленения трубки с изделием на его головной части образуется колпачок, или венчик.

Таким образом, полученное изделие после его отделения от трубки является, по существу, еще полуфабрикатом и нуждается в дополнительной обработке края. Стекломассу, связанную с выдувной трубкой, в виде каплеобразной порции (набора) или подпрессованного диска (или специально формированной ленты) выдувают за один прием вначале свободно – на трубке в воздухе, а затем в окончательной (чистовой) форме.

Способ двойного выдувания в формах капли стекло­массы (поступающей из питателя или засасываемой в форму) выполняют в два приема. Первоначально в черновой форме с помощью горловой формы, которая передает образованную пульку (за окончательно оформленное горло) в чистовую форму, где производится завершающее выдувание корпуса сосуда. В ходе такого процесса формование изделий завершается полностью и они не нуждаются в какой-либо дополнительной обработке (кроме отжига).

Данный способ выдувания механизирован, реализуется в очень широких масштабах, обеспечен разнообразными автоматическими машинами и служит для производства узкогорлых (диаметром горла до 30 мм) толстостенных полых изделий (бутылок, склянок и пр.) пищевой, медицинской, химической, парфюмерной и другой стеклянной тары. Вырабатываются изделия диаметром 15–160 мм, высотой 25–300 мм и вместимостью 5–4500 мл.

Неоценимое преимущество способов выдувания стекла – возможность формировать самые различные по виду и назначению полые изделия, однако выдувание на трубке малопроизводительно и трудно механизуемо, а способ двойного выдувания хотя и высокопроизводителен, но не обеспечивает высокого качества изделий (наличие шва от створчатых форм) и расширение их ассортимента.

Прессовыдувание стекло­массы – это двухстадийный процесс циклического формования полых штучных изделий, преимущественно широкогорлой (диаметр горла более 30 мм) толстостенной стеклотары самого разнообразного назначения и видов (банки, бутылки и пр.) диаметром 30–170 мм, высотой 50–290 мм и вместимостью 0,1–5 л (рис. 5.4).

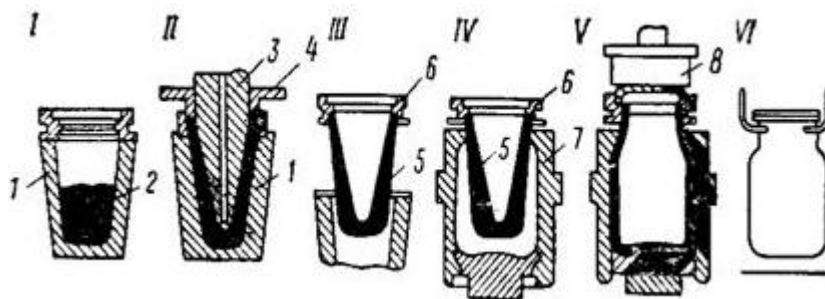


Рис. 5.4. Схема выработки изделия на прессовыдувной машине:

I – прием капли; II – прессование пульки в черновой форме; III и IV – передача пульки в чистовую форму; V – выдувание изделия в чистовой форме; VI – установка изделия на конвейер для отжига; 1 – черновая форма; 2 – капля стекла; 3 – kern; 4 – ограничительное кольцо; 5 – пулька; 6 – горловое кольцо; 7 – чистовая форма; 8 – дульцевая головка.

Способ прессовыдувания совмещает в сущности два процесса – прессование из капли стекломассы горла и пульки будущего изделия в черновой форме с помощью пуансона, формового кольца и горловой формы и последующее выдувание пульки в чистовой форме.

Прессовыдувание – эффективный способ формования, который интенсивно развивается и распространяется в производстве узкогорлых полых тонкостенных изделий – облегченной стеклотары, посуды и пр. Недостатком данного способа является известная сложность процесса и его аппаратного (формового) выполнения, однако он обеспечивает точное регулирование толщины выдуваемых изделий.

Центробежное формование стекломассы, осуществляемое под действием центробежных сил во вращающейся форме (или на диске), используют для формования полых цилиндрических или конических изделий различного назначения, вырабатываемых из стекол, трудно поддающихся формованию (тугоплавких, коротких, кристаллизующихся). Данный способ, кроме того, получает распространение в связи с развитием механизации формования крупноразмерных изделий сортового и электровакуумного стекла.

5.2. ОТЖИГ СТЕКЛА

В технологии стекла термин «отжиг» характеризует процесс удаления или уменьшения внутренних остаточных напряжений в стеклоизделиях.

В процессе формования изделий из стекла и их охлаждения между поверхностными и внутренними слоями возникает разность температур, связанная с плохой теплопроводностью стекла. В результате неравномерного остывания поверхностных и внутренних слоев в стекле возникают напряжения сжатия и растяжения. Скорость исчезновения напряжений обратно пропорциональна вязкости среды.

Когда стекло после быстрого охлаждения полностью остывает, т. е. принимает одинаковую температуру по всему объему, напряжения, возникшие в момент охлаждения, либо исчезают, тогда они называются временными, либо остаются, тогда они называются остаточными. Первый случай имеет место, когда процесс быстрого охлаждения протекает при температурах, при которых вязкие (неупругие) деформации в стекле практически не имеют места. Второй случай возникновения остаточных напряжений связан с вязкими (неупругими) изменениями формы стекла и имеет решающее значение для получения закаленного или отожженного стекла.

Процесс отжига большинства стеклоизделий проводят в четыре стадии (рис. 5.5).

1. *Стадия предварительного нагрева или охлаждения* (отрезок I) – изделия должны быть доведены до заданной высшей температуры отжига со скоростью, не вызывающей их разрушения.
2. *Стадия постоянной температуры* (отрезок II) – изделия выдерживаются при высшей температуре отжига в течение времени, достаточного для заданного уменьшения напряжений.
3. *Стадия медленного охлаждения* (отрезок III) – изделия охлаждаются с достаточно малой скоростью, не допускающей возникновения новых остаточных напряжений, превышающих заданные для этой стадии.
4. *Стадия быстрого охлаждения* (отрезок IV) – изделия охлаждаются со скоростью, обеспечивающей допустимые временные напряжения.

В некоторых случаях, когда по условиям формования изделие равномерно прогрето (например, лента листового стекла), режим отжига осуществляется в три стадии: охлаждение до температуры отжига, медленное охлаждение и ускоренное охлаждение (рис. 5.5, 2).

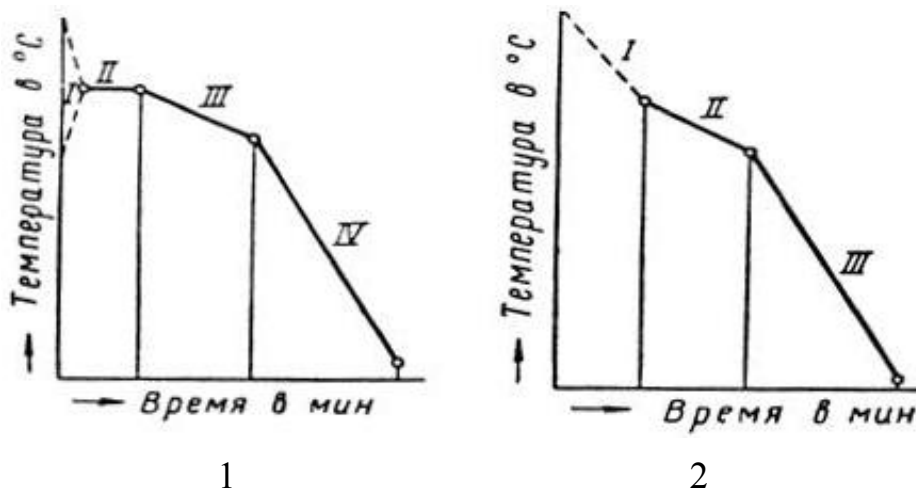


Рис. 5.5. Кривая отжига: 1 – штучных изделий; 2 – листового стекла

Отдельные стадии процесса охлаждения показаны на кривых прямыми отрезками, длина которых зависит от продолжительности той или иной стадии. На практике подобные кривые режима отжига строят для каждого вида изделия и ими пользуются при установлении температурного режима в отжигательных печах.

Температурный интервал отжига (зона отжига) ограничен верхней температурой отжига T_v и нижней T_n . *Верхней температурой* отжига называется температура, соответствующая вязкости 10^{12} Па·с, при которой в течение 3 мин снимается 95 % остаточных напряжений. *Нижняя температура* отжига – температура, соответствующая вязкости $10^{13,5}$ Па·с, при которой за 3 мин снимается 5 % напряжений. T_n на 50–150 °С ниже T_v (в зависимости от состава стекла).

Режим отжига стеклоизделий определяется свойствами стекла, формой и размерами изделий, технологией их изготовления, конструктивными особенностями печи отжига. Параметры отдельных этапов отжига (температуру, продолжительность, скорость нагрева) выбирают исходя из допустимого для каждого конкретного изделия напряжения на основе законов возникновения, распределения и релаксации напряжений.

Контроль качества отжига стекла. Известно, что стекло в отношении его оптических свойств является веществом вполне однородным (изотропным). Однако это относится только к стеклам, свободным от механических напряжений. При наличии в стекле механических напряжений оно становится анизотропным, т. е. в нем возникают явления двойного лучепреломления, присущие кристаллическим телам. Степень двупреломления определяется величиной разности хода обыкновенного и необыкновенного лучей. Чем больше в стекле напряжений, тем больше степень двупреломления и тем, следовательно, больше разность хода лучей. Поэтому, измерив разность хода лучей, можно определить количество напряжений в стекле.

Разность хода лучей обозначается буквой Δ и измеряется в миллимикронах на 1 см двупреломляющей среды (ммк/см). Величину разности хода измеряют прибором, называемым поляриметром. Другим прибором (полярископом) можно качественно характеризовать напряжения в стекле по цветной картинке в поле зрения полярископа, вызываемой эффектом двойного лучепреломления. Распространенные в настоящее время комбинированные приборы – поляриметры-полярископы (рис. 5.6) – позволяют количественно измерить напряжения в стекле и дать качественную их оценку.

Зная разность хода, можно вычислить величину максимальных остаточных напряжений растяжения в центре образца по формуле

$$P = \Delta/K,$$

где Δ – разность хода лучей в ммк/см; K – оптическая постоянная упругости стекла, меняющаяся в зависимости от состава стекла (2,4–2,8 см²/кг).

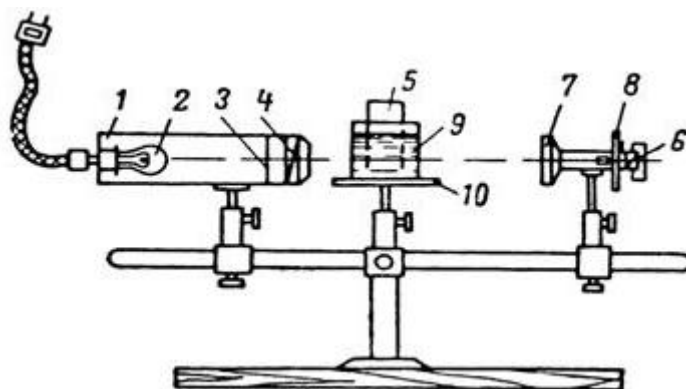


Рис. 5.6. Схема поляриметра-полярископа: 1 – осветитель; 2 – электролампа; 3 – экран; 4 – поляризатор; 5 – стекло; 6 – анализатор; 7 – лупа; 8 – движок.

Для получения качественной характеристики напряжений движок переводят в правое положение. Если напряжения в стекле отсутствуют, поле зрения полярископа остается пурпуровым. При наличии в стекле напряжений наблюдаются различные цвета, по которым можно судить о качестве отжига. Равномерное фиолетовое поле зрения свидетельствует о хорошем отжиге; красновато-оранжевые и синие цвета – об удовлетворительном отжиге; белые, зеленые и желтые цвета – признак неудовлетворительного отжига.

5.2.1. РАСЧЕТ ВЫСШЕЙ И НИЗШЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА

Для установления режима отжига того или иного стеклянного изделия определяют прежде всего температурный интервал, в котором могут возникнуть или исчезнуть остаточные напряжения. Этот интервал ограничивается высшей и низшей температурой отжига.

Высшая температура отжига теоретически соответствует границе хрупкого состояния стекла (T_g). Практически из-за возможной деформации изделия температуру отжига в печах устанавливают на 20–300 °С ниже T_g .

Зная химический состав данного стекла и температуру отжига стекла близкого состава, можно определить приближенно высшую температуру отжига расчетным путем. Для этого используют данные табл. 5.3.

В табл. 5.3 показано, как изменяется ранее известная высшая температура отжига стекла определенного состава при замене в нем 1 % SiO_2 на 1 % какого-либо другого оксида.

Показатели со знаком плюс означают повышение температуры отжига, со знаком минус – понижение. Знак нуль показывает, что данный оксид не влияет на температуру отжига. Значения высшей температуры отжига для стекол различного состава приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.3

Изменение высшей температуры отжига в зависимости от химического состава стекла (по данным Гельгоффа и Томаса)

Оксид	Содержание оксидов, в мас. %									
	0–5	5–10	10–15	15–20	20–25	25–30	30–35	35–40	40–50	50–60
Na ₂ O	–	–	–4	–4	–4	–4	–4	–	–	–
K ₂ O	–	–	–	–3	–3	–3	–	–	–	–
MgO	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	–	–	–	–	–
CaO	+7,8	+6,6	+4,2	+1,8	+0,4	0	–	–	–	–
ZnO	+2,4	+2,4	+2,4	+1,8	+1,2	+0,4	0	–	–	–
BaO	+1,4	0	–0,2	–0,9	–1,1	–1,6	–2	–2,6	–	–
PbO	–0,8	–1,4	–1,8	–2,4	–2,6	–2,8	–3	–3,1	–3,1	–
B ₂ O ₃	+8,2	+4,8	+2,6	+0,4	–1,5	–1,5	–2,6	–2,6	–2,8	–3,1
Al ₂ O ₃	+3	+3	+3	+3	–	–	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	0	0	–0,6	–1,7	–2,2	–2,8	–	–	–	–

Низшая температура отжига обычных стекол по теоретическим данным на 48–58 °С ниже высшей температуры отжига. Практически эту разницу для обычных стекол принимают равной 100 °С, а для оптического стекла 150 °С.

Пример. Рассчитать высшую температуру отжига листового стекла следующего состава (в %): SiO₂ – 71,8; Al₂O₃ – 1,6; Fe₂O₃ – 0,15; CaO – 6,44; MgO – 4,3; Na₂O – 15,2.

1. По табл. 5.4 находим состав стекла, близкий по составу к заданному. Таким является состав № 16 (в %): SiO₂ – 75; Al₂O₃ – 0,93; Fe₂O₃ – 0,07; CaO – 7,52; MgO – 1,64; Na₂O – 14,84. Высшая температура отжига этого стекла 524 °С.

2. Из табл. 5.3. видно, что 1 % Na₂O при содержании этого оксида в стекле в пределах 10–15 % понижает высшую температуру отжига на 4 °С. В заданном составе Na₂O больше, чем в составе № 16, поэтому его температура отжига ниже на $-4 \cdot (15,2 - 14,84) = -1,4$ °С.

3. Al₂O₃ в количестве 1 % повышает температуру отжига на 3 °С, следовательно, температура отжига увеличится на $+3 \cdot (1,6 - 0,93) = +2$ °С.

4. 1 % CaO при содержании этого оксида в пределах 5–10 % повышает температуру отжига на 6,6 %. Количество CaO в заданном стекле меньше, чем в составе № 16, поэтому его температура отжига упадет на $+6,6 \cdot (6,4 - 7,52) = -7,4$ °С.

5. MgO в количестве 1 % повышает температуру отжига на 3,5 °С. Поэтому температура отжига будет выше на $+3,5 \cdot (4,3 - 1,64) = +9,3$ °С.

6. Fe₂O₃ в пределах 0–5 % не изменяет температуры отжига.

Следовательно, искомая высшая температура отжига равна:

$$524 - 1,4 + 2 - 7,4 + 9,3 = 526,5 \text{ °С.}$$

Таблица 5.4

Значение высшей температуры отжига для некоторых составов стекол

№	Содержание, в мас. %												Т _{в. о.} , °С
	SiO ₂	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	BaO	PbO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
1	64,5	7	–	10	7	–	–	–	–	–	11,5	–	630
2	62,43	13,65	–	0,62	8,9	–	–	–	–	0,08	6,26	8,06	610
3	71	–	0,3	–	10,1	–	–	–	–	–	–	18,6	610
4	73,31	2,05	–	0,65	8,4	–	–	–	–	0,07	6,14	9,38	588
5	74,74	–	–	0,45	10,38	–	–	–	–	0,21	14,22	–	581
6	68,52	2,5	–	–	10,26	–	–	–	–	2,1	16,62	–	570
7	73,96	2,67	–	–	9,4	–	–	–	–	0,09	13,54	–	562
8	74,07	–	–	5,23	7,91	–	–	–	–	0,07	12,72	–	560
9	72	8,15	0,2	–	1,55	0,45	–	–	–	–	7,2	10,45	560
10	68,95	11	0,35	–	–	–	–	2,8	–	–	10,4	6,5	560
11	54,05	12,75	0,2	–	–	–	3,65	19	–	–	2,4	7,95	560
12	49,55	4,8	0,2	–	–	–	12,5	21,55	2,6	–	1,25	7,55	560
13	72,79	–	–	0,72	9,76	–	10,2	–	–	0,06	15,65	–	560
14	73	–	–	3	7	2,5	–	–	–	–	14,5	–	560
15	66,45	1,1	0,2	1,5	5,4	–	3,8	–	–	–	7,85	13,7	535
16	75	–	–	0,93	7,52	1,64	–	–	–	0,07	14,84	–	524
17	58,21	31,26	–	0,98	–	–	–	–	–	–	9,55	–	523
18	82,64	–	–	0,28	0,02	–	–	–	–	0,08	16,98	–	522
19	66,25	–	–	0,52	17,28	–	–	–	–	0,06	15,89	–	496
20	52,95	1,45	0,25	–	–	–	–	–	35,75	–	–	9,6	490
21	47	–	0,25	–	–	–	–	–	46,4	–	–	6,35	495
22	67,5	–	0,2	–	–	–	4,6	–	12,3	–	15,4	–	460
23	68,25	–	–	0,46	–	–	–	–	12,56	0,08	18,65	–	465
24	59,44	–	–	0,42	–	–	–	–	27,77	0,06	12,31	–	446
25	31,6	–	0,2	–	–	–	–	–	65,35	–	–	2,85	370

5.2.2. РАСЧЕТ РЕЖИМА ОТЖИГА

Для построения кривой необходимо для каждого вида изделия рассчитать продолжительность всех стадий отжига. Для расчета отжига предложен ряд методов. На практике для быстрого расчета режима отжига чаще пользуются упрощенными формулами, приведенными ниже.

Первая стадия – нагревание изделия до высшей температуры отжига. Стекло нагревают до температуры отжига со скоростью от $20/a^2$ до $30/a^2$ град./мин, где a – полутолщина сплошных стеклянных изделий (например, листов) и толщина полых стеклянных изделий в сантиметрах. Эта скорость зависит от химического состава стекла, формы изделия и т. п. Так, плитку стекла толщиной 20 мм можно нагревать со скоростью

$$\nu = 20/1^2 = 20 \text{ град./мин.}$$

При ориентировочных расчетах продолжительность нагревания изделий толщиной до 5 мм принимают равной 15 мин.

Вторая стадия – выдерживание изделия при высшей температуре отжига. Время выдержки рассчитывают по формуле

$$\tau = 102 \cdot a^2,$$

где a – полутолщина полых и сплошных изделий, см.

Для приведенного выше примера время выдержки составит

$$\tau = 102 \cdot 1^2 = 102, \text{ мин.}$$

Для технических стекол, где величина допустимых напряжений равна 10 ммк/см, выдержку изделий следует рассчитывать по формуле

$$\tau = 150 \cdot a^2.$$

Третья стадия – медленное охлаждение изделий в опасном интервале температур. Эта стадия является наиболее ответственной из всего процесса отжига. Если форсировать охлаждение стекла в этом интервале, то в нем могут возникнуть разрушающие остаточные напряжения, которые в процессе дальнейшего охлаждения уже нельзя устранить.

Скорость охлаждения изделий в опасном интервале больше всего зависит от толщины изделия и от допустимой величины остаточных напряжений.

Выше указывалось, что критерием хорошего отжига ответственных изделий считается наличие в них остаточных напряжений в количестве не более 5 % разрушающих напряжений. Однако в некоторых ответственных изделиях, например в оптических стеклах 1 категории, допускается наличие остаточных напряжений не более 0,1 %, т. е. 2 ммк/см. Наоборот, для ряда малоответственных изделий возможны цифры в пределах 20 %, т. е. 400 ммк/см.

Если допускается не более 5 % остаточных напряжений, скорость медленного охлаждения в опасном интервале рассчитывают по формуле

$$\nu = 0,33/a^2, \text{ град./мин.}$$

При норме допускаемых остаточных напряжений не более 20 % напряжений скорость охлаждения рассчитывают по формуле

$$\nu = 1,3/a^2, \text{ град./мин.}$$

Таким образом, упомянутую выше пластину стекла толщиной 10 мм в первом случае можно отжигать со скоростью

$$\nu = 0,33/1^2 = 0,33, \text{ град./мин.}$$

А во втором случае

$$\nu = 1,3/1^2 = 1,3, \text{ град./мин.}$$

При опасном интервале (100 °С) продолжительность охлаждения пластинки в первом случае составляет $100/0,33 = 300$ мин., во втором – 77 мин.

Четвертая стадия – ускоренное охлаждение затвердевшего стекла. На этой стадии охлаждение следует вести предельно осторожно, т. к. чрезмерные временные напряжения могут также вызвать разрушение изделия. Скорость быстрого охлаждения Адмсон и Винкельямсон рекомендуют определять по формуле

$$\nu = 10/a^2, \text{ град./мин.}$$

Однако с учетом того, что величина разрушающих напряжений соответствует скорости $65/a^2$ град./мин, запас прочности в 6,5 раза, по-видимому, излишен. Практически изделия на этой стадии охлаждают со скоростью 20–30 град./мин.

Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Производство стеклянных изделий»

1. Какое свойство стекломассы позволяет формировать из него изделия разнообразными способами?
2. Допишите фразу. В интервале формования вязкость стекла изменяется от _____ до _____ Па·с.
3. Какими способами формования можно получать штучные изделия?
4. Какие стекла (короткие или длинные) требуют особенно строгого соблюдения температурно-временных режимов формования и почему?
5. Установите соответствие между способом формования и его недостатками. Покажите стрелкой.

	Невысокое качество поверхности изделий
Флоат-способ	Сложность аппаратного оформления

Прессование Нельзя получить изделия с тонкими стенками
 Прокатка Необходимость создания в ванне инертной среды

6. Проанализируйте условия процесса формования (формула 5.1) и ответьте на вопрос: почему продолжительность стадии фиксации формы больше, чем продолжительность стадии формообразования?
7. С помощью рис. 5.1 установите взаимосвязь между продолжительностью стадии формообразования и скоростью твердения стекла. Почему оптимальным условием формования является совпадение скоростей твердения стекла на стадиях формообразования и фиксации формы?
8. Рассчитайте высшую температуру отжига стекла заданного состава (табл. 3.11).
9. Рассчитайте длительность отжига стеклянной трубы с толщиной стенки 5 мм. Температура трубы, поступающей в печь 100 °С, температура отжига 550 °С.
10. Рассчитайте длительность отжига пластины стекла толщиной 4 мм; температура отжига 540 °С.
11. С помощью какого прибора определяют величину напряжений в стекле?
12. Установите соответствие между значениями вязкости и температурами отжига. Покажите стрелкой.

$10^{13,5}$ Па·с

10^{12} Па·с

Верхняя температура отжига; Нижняя температура отжига.

13. Пронумеруйте в правильной последовательности основные стадии процесса отжига стекла: стадия постоянной температуры; предварительный нагрев или охлаждение; быстрое охлаждение; медленное охлаждение.

VI. ПРОИЗВОДСТВО СИТАЛЛОВ

Шестой раздел учебного пособия включает следующие темы:

- теоретические основы получения ситаллов;
- свойства и применение технических ситаллов;
- ситаллы на основе промышленных отходов и горных пород.

Одним из революционных открытий 20 века в технологии стекла явилась разработка стеклокристаллических материалов, названных в СССР ситаллами (в США пирокерамами).

Ситалл – искусственный поликристаллический материал, полученный кристаллизацией стекла соответствующего химического состава и обладающий более высокими по сравнению с этим стеклом физико-химическими свойствами.

Слово «ситалл» происходит от двух слов: первая буква «с» позаимствована от слова «стекло», затем связывающий союз «и», а вторая часть взята от окончания слова «кристалл».

Стеклокристаллические материалы по своей природе и технологии получения являются своего рода гибридом стекла и керамики. От стекла они отличаются зернистой, кристаллической структурой. На керамику не похожи, потому что их кристаллы намного меньше, а структура монолитнее.

Ситаллы имеют важное преимущество перед керамикой: их можно формовать по обычной технологии стекольного производства, прессовать, прокатывать, вытягивать, выдувать, а также изготавливать порошковым методом, который нашел распространение в керамической промышленности.

Известные в настоящее время стеклокристаллические материалы подразделяются на две группы: технические ситаллы, синтезируемые на основе чистых оксидов и предназначенные для специальных целей, и шлакоситаллы, получаемые на основе доменных шлаков и предназначенные для массового использования в различных областях промышленности и строительства.

Синтез ситаллов можно осуществлять с заранее заданными свойствами, что обуславливает обширную сферу их применения.

Ситаллы обладают высокой температурой размягчения (свыше 1350 °С), высокой твердостью и стойкостью к химическим агрессивным средам, а также являются диэлектриками. Ситаллы отличаются хорошим сопротивлением термоударам. Пластинки, нагретые до 900 °С, при погружении в воду с температурой 5 °С не растрескиваются. Испытания

показали, что сопротивление ситаллов истиранию во много раз больше, чем у стекла и керамики.

Характерная особенность закристаллизованных стекол – однородная микрокристалличность. Размеры кристалликов могут колебаться в пределах 0,1–1 мкм. Присутствие этих кристалликов – необходимое условие прочности материала. Сеть мелких кристалликов, сросшихся друг с другом или соединенных тонкой стеклообразной прослойкой, затрудняет развитие трещин в изделии по границам зерен и в каждом зерне в отдельности.

6.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИТАЛЛОВ

Направленная кристаллизация стекла, используемая для получения стеклокристаллических материалов типа ситаллов и шлакоситаллов состоит в следующем.

В стекломассу, обладающую оптимальной склонностью к объемной кристаллизации, вводят интенсифицирующие процесс кристаллизации добавки – катализаторы. Введение небольших количеств катализаторов приводит при соответствующей тепловой обработке к образованию в стекле центров кристаллизации, способствующих получению тонкокристаллической структуры в материале при последующей объемной кристаллизации стекла при более высоких температурах.

Таким образом, превращение стекла в ситалл предусматривает следующее.

1. Стекло должно иметь нужный химический состав (обеспечивать образование таких, например, кристаллических фаз, как кордиерит, сподумен, муллит, волластонит).
2. Процесс кристаллизации такого стекла должен осуществляться по особому методу (термическая обработка должна обеспечить образование зародышей кристаллов и их превращение в микрокристаллы с переходом стекла в более или менее закристаллизованное состояние).

Для реализации процесса превращения стекла в ситалл нужно сначала образовать в стекле центры кристаллизации. Они могут возникнуть самопроизвольно (*гомогенный механизм*) или в результате внесения посторонних частиц извне (*гетерогенное зародышеобразование*).

Процесс зародышеобразования по гомогенному механизму объясняют на основе теории флуктуаций. Образование зародышей связано с особым состоянием охлаждаемой жидкости, когда возрастает вероятность возникновения микроскопических сгустков молекул. Эти флуктуации плотности могут давать такие сочетания молекул, которые способны стать зародышами новой фазы.

Работа по образованию зародыша в значительной степени зависит от поверхностного натяжения на границе зародыш–жидкость. В связи с этим существенное значение могут иметь добавки, влияющие на поверхностное натяжение.

Катализаторами в технологии ситаллов называют вещества, инициирующие процесс зарождения центров кристаллизации (их также называют инициаторами, нуклеаторами). Катализатор кристаллизации стекла выступает и в роли ускорителя, и в роли участника процесса.

Требования к катализаторам следующие:

- катализатор должен иметь неограниченную растворимость в стекле при высоких температурах и ограниченную растворимость при низких температурах;
- катализатор должен обладать низкой энергией активации при образовании центров кристаллизации из расплава в области пониженных температур;
- ионы или атомы катализатора должны иметь повышенную скорость диффузии при низких температурах по сравнению с основными компонентами стекла;
- граница зародыш кристалла–стекло должна иметь низкую поверхностную энергию, чтобы обеспечить смачивание кристалла стеклом;
- параметры кристаллической решетки катализатора и выделяющейся кристаллической фазы должны быть близки и не отличаться более чем на 10–15 %.

В качестве катализаторов применяют металлические (Cu, Ag, Au, Si, Pt), неметаллические (TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , MoO_3 и др.) и комбинированные ($\text{As}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$, $\text{TiO}_2 + \text{MeF}_2$, $\text{AgCl} + \text{SnO}_2$) вещества.

О механизме действия катализаторов существуют разные гипотезы. Представление о катализаторе, который при известных условиях сам образует зародыши будущих кристаллических зерен главной фазы, справедливо применительно к катализаторам металлического типа (золото, серебро и т. д.). Что касается катализаторов оксидного типа (оксида титана, циркония, фосфатов и др.), то вопрос о механизме их действия не может в настоящее время считаться решенным. Имеются основания считать, что оксидные катализаторы способствуют ликвации стекол на две фазы и это обуславливает появление центров кристаллизации и облегчает рост кристаллических зерен. Причиной резкого увеличения скорости зародышеобразования вследствие ликвации может быть развитие поверхности между стеклообразными фазами и приближение химического состава микрофаз к составу будущих кристаллов, повышающее скорость их кристаллизации.

Ситаллы получают из расплавов, застывающих в стекловидной форме и способных при повторном нагревании выделять определенные кристаллические фазы, или применяют порошки, но не кристаллические, а стекловидные, которые при нагревании кристаллизуются и спекаются в монолитный материал поликристаллического строения.

Отличительная особенность технологии ситаллов состоит в ее генетической связи с технологией стекла. Технологическая схема производства стекла (получение шихты, варка стекла, формование изделий и отжиг изделий) дополняется еще одним этапом – кристаллизацией, которая может идти за формованием, минуя отжиг, или осуществляться после отжига.

Специфическими элементами технологии ситаллов являются следующие.

1. Шихта содержит катализатор кристаллизации;
2. При использовании летучих катализаторов (фториды, сульфиды) приходится прибегать к специальным мерам по предупреждению потерь этих компонентов, т. к. количество катализатора должно быть определенным. Например, при варке стекол, содержащих сульфидную серу, во избежание ее выгорания недопустимо присутствие кислорода в газовом пространстве. Варку проводят в восстановительных или нейтральных условиях. При использовании диоксида титана важно поддерживать определенные температурные и окислительно-восстановительные условия;
3. Многие ситаллы являются «короткими» и имеют узкий температурный интервал формования, к тому же он сдвинут в область повышенных температур. Область формования соответствует вязкости от $1 \cdot 10^2$ до $4 \cdot 10^7$ Па·с, поэтому чаще всего при формовании ситаллов применяют литье (чаще центробежное) и прессование.

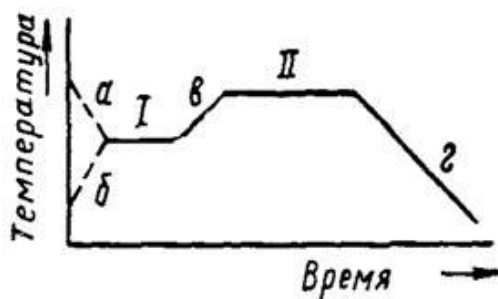


Рис. 6.1. Температурный режим двухступенчатой кристаллизации

При направленной кристаллизации стекла важное значение имеет режим термической обработки. В зависимости от состава стекла, типов кристаллизаторов и назначения ситаллов применяют одно-, двух- и трехступенчатые режимы кристаллизации.

На рис. 6.1. приведен двухступенчатый режим термической обработки, включающий следующие стадии:

- а и б – охлаждение или нагревание стекла до заданной температуры первой ступени кристаллизации – I; на этой стадии образуются центры кристаллизации и создается кристаллический каркас будущего тела ситалла; эта стадия протекает при температуре 700–750 °С и выдержке 0,5–1 ч;

- ν – медленное нагревание (3–7 град./мин) до температуры второй ступени кристаллизации – II; на этой стадии происходит выделение основной кристаллической фазы на основе образовавшихся ранее центров кристаллизации; вторая ступень кристаллизации протекает при температуре 900–950 °С и выдержке в течение 1–1,5 ч;
- ε – медленное охлаждение закристаллизованного стекла до температуры окружающей среды.

6.2. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ СИТАЛЛОВ

Природа свойств ситаллов имеет много общего с природой тех же свойств исходного стекла и аналогичных керамических материалов и в тоже время превосходит по этим показателям исходное стекло и близкие виды керамики.

- Ситаллы в несколько раз прочнее стекла и большинства керамических материалов, и некоторых металлов. Их прочность при изгибе может достигать 2500–3000 кг/см², а отдельных экспериментальных образцов – 4200 и 5600 кг/см², т. е. превышает прочность кварцевого стекла, нержавеющей стали и титана.

- Плотная микрокристаллическая структура ситаллов обеспечивает им твердость при вдавливании, приближающуюся к твердости закаленных сталей и превышающую твердость плавленого кварца, латуни, чугуна, гранита и стекла. Микротвердость пирокерама 9606 (по методу Виккерса) составляет 640 кг/мм², в то время как для закаленной стали она равна 550–580 кг/мм².

- Коэффициент термического расширения у ситаллов может варьироваться в очень широких пределах – от отрицательных значений (–10) до $+130 \cdot 10^{-7}$ град.^{–1}, что делает их пригодными для спаивания с тяжелыми металлами.

- Кислотоустойчивость большинства ситаллов примерно такая же, как у боросиликатного стекла, а устойчивость к действию щелочей более высокая, ситаллы не окисляются даже при высоких температурах.

- Большая часть ситаллов непрозрачна, однако получен ряд ситаллов, содержащих не менее двух кристаллических фаз, но полностью прозрачных благодаря отсутствию пузырей или пустот, малому размеру кристаллов или отсутствию светорассеяния на границах кристаллов, что требует хорошего совпадения показателей преломления кристаллов и стекловидной фазы.

- Ситаллы не пористы, обладают нулевым водопоглощением и газонепроницаемы, их можно применять в вакуумных приборах с высоким разряжением.

- Плотность ситаллов колеблется в пределах 2,5–2,72 г/см³.
- Ситаллы имеют плотную микрокристаллическую структуру, подобную структуре керамических материалов на основе чистых оксидов, характеризующую весьма малыми размерами беспорядочно ориентированных кристаллов и отсутствием пористости. Размеры кристаллов у фосфатсодержащих ситаллов от 0,5 до 6 мкм вместо 20–50 мкм для обычной керамики.

Технические ситаллы могут быть разбиты на подгруппы либо по составу (литийсодержащие, или сподуменовые, свинецсодержащие, высококремнеземистые и др.), либо по ведущему свойству (термостойкие, прозрачные и т. д.), особую подгруппу составляют фотоситаллы.

Ситаллы сподуменового состава по составу относятся к системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Стекла состава сподумена или эвкрипитита могут быть закристаллизованы с образованием сподумена, эвкрипитита, кварцеподобных твердых растворов и других фаз. В качестве катализатора обычно применяют 4–6 % TiO_2 . Термическая обработка при кристаллизации двухступенчатая: первая ступень при 700–900 °С в течение 2 ч; вторая при 1000–1150 °С с выдержкой 2–4 ч.

В зависимости от соотношения фаз кристаллизации, одни из которых имеют отрицательный КТР (эвкрипитит), другие положительный КТР (сподумен, твердые растворы), образуется ситалл с отрицательным, нулевым или положительным КТР.

Благодаря уникальным тепловым свойствам эти ситаллы находят применение во всех областях техники, где требуется высокая стойкость или полная нечувствительность к тепловому удару и пониженная тепловая деформируемость конструкционных элементов (термостойкие трубы, астрооптика, ракетная техника).

Ситаллы кордиеритового состава относятся к системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. По сравнению со сподуменовыми эти ситаллы не содержат дефицитных литийсодержащих компонентов. В качестве катализатора обычно применяют 9–11 % TiO_2 . Термическая обработка при кристаллизации одноступенчатая: при 1250–1300 °С с выдержкой 1–16 ч.

В зависимости от состава и режима термообработки в составе кристаллических фаз могут быть кордиерит, шпинель, сапфирин, муллит, рутил, алюмотитанаты магния, твердые растворы на основе β -кварца.

Кордиеритовые ситаллы не содержат щелочных компонентов и обладают хорошими диэлектрическими свойствами, и отличаются хорошей термостойкостью. Они более механически прочные, чем сподуменовые.

Применяют в качестве дешевых, термостойких, прочных диэлектриков в разных конструкциях (изоляторах, закрытых схемах, электронной аппаратуре, бытовой посуде).

Высококремнеземистые ситаллы отличаются необычно высоким тепловым расширением. КТР искусственных материалов не превышает $150 \cdot 10^{-7}$ град.⁻¹, эти ситаллы могут иметь КТР $136 \dots 177 \cdot 10^{-7}$ град.⁻¹. Это позволяет получать согласованные спаи с такими металлами, как медь, серебро, алюминий.

В составы стекол для получения этих ситаллов входят (% по массе): SiO_2 85–92; Na_2O 7,5–14,5; Al_2O_3 0–2; F 0–3,6. Катализатором, по-видимому, является щелочной компонент, а фтор выступает в роли плавня, поскольку его присутствие в составах необязательно. Термообработка стекол: 1 ступень – 720 °С, выдержка 2 ч; 2 ступень – 840–900 °С, выдержка 1–10 ч.

При термообработке образуются тридимит и кристобалит. Эти фазы, по сравнению с кварцем, который входит в состав исходного стекла, имеют более высокий (в 2–2,5 раза) КТР.

Ситаллы применяют для спаев и в других конструкциях, где требуется высокое тепловое расширение.

Свинцосодержащие ситаллы получены в системе $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Типичный состав стекла (%): PbO 75–82, ZnO 7–14, B_2O_3 12–15, SiO_2 1,5–3. Применяют разные катализаторы: P_2O_5 , MoO_3 , WO_3 и др.

Режимы кристаллизации варьируются в зависимости от состава, например: 1 ступень при 500 °С, выдержка 2 ч; 2 ступень: 700 °С в течение 1 ч.

Стекла и ситаллы этого типа имеют низкую температуру размягчения (< 450 °С) и хорошие диэлектрические свойства, в связи с этим они нашли широкое применение в качестве средств для спаивания и герметизации разных электровакуумных приборов (ситаллоцементы), конденсаторов.

Прозрачные ситаллы. Непременным условием прозрачности ситаллов, которые обычно непрозрачны, является весьма малый размер кристаллов и совпадение или близость показателей преломления кристаллов и стекла. По внешнему виду сходны с оконным стеклом. Различают ситаллы прозрачные в видимой и в инфракрасной частях спектра.

Ситаллы, прозрачные в видимой части спектра, могут иметь разный состав (сподуменовый, кордиеритовый и др.). Их особенность – потеря прозрачности при нагревании до температуры второй ступени. Выступают в роли заменителей кварцевого стекла.

Ситаллы, прозрачные в инфракрасной части спектра, получены на основе кальций-алюминатных стекол. Используются в инфракрасной технике (фотографирование в темноте, измерение температуры нагретых тел на расстоянии, земная и космическая связь).

Фотоситаллы получают из светочувствительных стекол. Такие стекла содержат добавки, способные в результате облучения и термооб-

работки вызвать в стекле избирательную или сплошную кристаллизацию. Для получения фоточувствительных стекол пригодны многие силикатные составы, в которые введены небольшие добавки светочувствительных металлов и сенсibilизаторы. К таким стеклам относятся, например, литий-алюмосиликатные, % по массе: SiO_2 73,5–80, Al_2O_3 2–10, Li_2O 9–18, с добавкой 0,002 % AgCl (фоточувствительный металл), 0,02 % CeO_2 (сенсibilизатор).

Фотоситаллы применяют для получения различных панелей со сквозными отверстиями (метод травления) и других деталей (метод фотоформ): кристаллическая фаза в них может полностью раствориться в HF за время, в течение которого растворение стекловидной фазы только начинается.

Таким образом, ситаллы, по сравнению с большинством других материалов, обладают благоприятным сочетанием многих важных свойств. Регулируя размеры, плотность и химико-минералогический состав кристаллов, можно получать ситаллы с заранее заданными свойствами, удовлетворяющими специальные требования. Благодаря этому ситаллы находят применение в тех же областях техники как заменители стекла и керамики, а в ряде случаев и металлов, полимеров, каменного литья и т. д.

6.3. СИТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

К ситаллам этого типа относятся шлако-, золо- и петроситаллы.

Шлаковые ситаллы изготавливают из отходов промышленности с добавлением кварцевого песка и небольшого количества других компонентов. Это один из наиболее радикальных и экономических способов утилизации промышленных отходов, позволяющих получать дешевый конструкционный и строительный материал. Принципиально шлакоситалл не отличается от технических ситаллов, поскольку для получения применяют те же методы. Однако в общей проблеме ситаллов шлакоситаллы занимают особое место, определяемое возможными масштабами производства и дешевизной материала.

Доменные металлургические шлаки образуются в процессе производства чугуна. В шлаках присутствует: CaO до 48 %, SiO_2 до 40 %, Al_2O_3 до 16 %, MgO до 7 %, MnO до 3 %, Fe_2O_3 до 1,5 %.

Одной из основных характеристик шлака является его модуль основности. Если $P > 1$ шлак считается основным, если $P < 1$ – кислым.

$$P = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3).$$

Шлаки уральских и сибирских заводов содержат больше кремнезема и глинозема и относятся к группе кислых. Шлаки заводов центра и

юга характеризуются повышенным содержанием кальциевых и магниевых оксидов и относятся к основным.

Известно, что доменные шлаки при отливке склонны к быстрому распаду. В редких случаях при больших скоростях переохлаждения их удастся получить в стекловидном состоянии. С целью придания шлаковому расплаву технологических свойств стекломассы состав стекла корректируют введением добавок. Одной из основных добавок является песок, также вводят глину и сульфат натрия для модифицирования свойств стекломассы.

В шихту для получения шлакового стекла вводят, % по массе: доменный шлак 50–65, песок 20–40, глину 0–11, сульфат натрия 4–6, уголь 1–3 и катализаторы 0,5–10.

При проектировании составов шлакоситаллов следует помнить, что шлаковые стекла должны иметь хорошую варочную способность, небольшую склонность к кристаллизации в области температур выработки.

Химический состав шлаковых стекол может находиться в пределах, % по массе: SiO_2 49–63, Al_2O_3 5,4–10,7, CaO 22,9–29,6; MgO 1,3–12; Fe_2O_3 0,1–10; MnO 1–3,5; Na_2O 2,6–5 и Cr_2O_3 0,1–2.

При использовании катализаторов $\text{MnS} + \text{FeS}$ шлакоситалл получают серовато-черного цвета. Для получения белого цвета в стекло вводят ZnO , который взаимодействует с сульфидами тяжелых металлов, имеющими темный цвет, с образованием сульфида цинка белого цвета. Такому отбеленному шлакоситаллу может быть придан любой цвет при дополнительном введении одного из красителей.

Производство шлакоситаллов включает два основных этапа.

- Получение стекла на основе шлаков и изготовление из него изделий.
- Термическую обработку изделий, приводящую к кристаллизации стекла и переходу его в стеклокристаллический материал.

При получении шлакоситалла оптимальным является двухступенчатый режим термообработки, каждая ступень которого отражает определенную стадию процесса. На первой стадии термообработки в области более низких температур происходит выделение центров кристаллизации, на второй – образование основных кристаллических фаз и создание тонкокристаллической структуры материала.

По своей структуре шлакоситаллы представляют собой материал, состоящий на 60–70 % из кристаллической фазы, отдельные зерна которой окружены и скреплены прослойкой остаточного стекла. Размер кристаллов не превышает 0,5–1 мкм. Весьма малый размер кристаллов, сравнительно небольшое различие КТР и плотностей кристаллической и стекловидной фаз, хорошее сцепление кристаллов со стекловидной

связкой обеспечивают повышенные прочностные и антикоррозионные свойства шлакоситаллов.

Шлакоситаллы находят широкое применение.

Шлакоситалл по термостойкости значительно превосходит стекло и каменное литье, керамику и может быть использован для изготовления изделий санитарно-технического назначения.

Достаточно высокая стойкость шлакоситаллов против истирания позволяет применять их для футеровки различных камер, путеводов, желобов и других объектов, работающих на истирание.

Высокая химическая стойкость, по сравнению с многими традиционными строительными материалами, позволяет изготавливать из шлакоситаллов футеровку емкостей с кислотами, трубы и изделия для хранения и транспортирования агрессивных, горячих жидкостей.

Шлакоситалл используется для покрытия полов, облицовки стен бытовых и цеховых помещений, сооружения кровель, лестничных маршей, изготовления кухонных раковин.

Благодаря диэлектрическим и эксплуатационным свойствам шлакоситалл используют в электротехнической промышленности, например, для изготовления изоляторов.

Золоситаллы. На тепловых электростанциях, сжигающих твердое топливо в пылевидном состоянии, образуются отходы. При сухом удалении отходов – зола, при удалении расплава отходов – шлак. За многие годы работы ТЭЦ в отвалах накоплено более 100 млн т золошлаков. Золоотвалы являются источником интенсивного пылеобразования и делают непригодными для использования большие земельные площади. Единственным средством избавления от топливных отходов является переработка их в строительные и конструкционные материалы.

Топливные золы и шлаки различаются между собой в зависимости от вида топлива и способа его сжигания.

Большинство топливных шлаков относятся к кислым и отличаются от металлургических тем, что содержат некоторое количество щелочей (до 4 %), большое количество оксидов железа (до 20 %). По химическому составу топливные золы и шлаки близки к составам малощелочных высокоглиноземистых железосодержащих силикатных стекол.

В зависимости от химического состава золы и шлака производится корректировка исходной смеси разными добавками (песок, доломит и др.).

Петроситаллы получают на основе различных горных пород – изверженных (базальт, диабаз, гранит, нефелиновый сиенит и др.), осадочных (пески, глины, мергели, каолины и др.), метаморфических (гнейсы, сланцы, мраморы, серпентиниты).

Химический состав базальта, мас. %: SiO_2 – 48,4; Al_2O_3 – 14,5; CaO – 9,4; MgO – 5,8; Fe_2O_3 – 6,1; FeO – 10; TiO_2 – 2,6; MnO – 0,2; Na_2O – 2,5; K_2O – 0,5. Наилучшие результаты получены с добавкой 2–4 % CaF_2 в качестве катализатора.

Петроситаллы имеют более высокие свойства, чем заводское каменное литье, обладают меньшей пористостью, более мелкозернистой структурой и повышенной механической прочностью, а также более устойчивы к воздействию кислот и щелочей.

Это связано с более мелкозернистой структурой петроситаллов, поэтому они содержат меньше дефектов, чем крупные кристаллы обычного каменного литья. Кроме того, остаточная стеклофаза в петроситаллах имеет более высокий температурный КТР, чем в базальтовом литье. В результате внутренние напряжения в материале уменьшаются и повышается прочность.

Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Производство ситаллов»

1. Чем отличаются ситаллы от стекла и керамики?
2. Допишите фразу. Вещества, инициирующие процесс зарождения центров кристаллизации, называются_____.
3. Установите соответствие между группами катализаторов и соединениями. Покажите стрелкой.

Металлические	$(\text{As}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3)$, $(\text{TiO}_2 + \text{MeF}_2)$, $(\text{AgCl} + \text{SnO}_2)$
Неметаллические	Cr_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , MoO_3 , TiO_2 , P_2O_5
Комбинированные	Cu , Ag , Au , Si , Pt

4. Пронумеруйте в правильной последовательности основные технологические этапы производства ситаллов:
формование; получение шихты; варка стекла; кристаллизация.
5. Проанализируйте рис. 6.1 и ответьте на вопрос: для чего необходим двухступенчатый режим кристаллизации?
6. Установите соответствие между названием и ведущим свойством ситаллов. Покажите стрелкой.

Высококремнеземистый	низкая температура размягчения;
Кордиеритовый	высокий КТР;
Свинцовосодержащий	низкий КТР.
7. Установите соответствие между химическим составом шлака, базальта и названием ситаллов, получаемых на их основе, учитывая, что модуль основности шлака больше 1, а модуль основности базальта меньше 1. Покажите стрелкой.

CaO до 48 %, SiO₂ до 27 %,
Al₂O₃ до 16 %, MgO до 7 %,
MnO до 3 %, Fe₂O₃ до 1,5 %.

шлакоситалл

SiO₂ – 48,4, Al₂O₃ – 14,5,
CaO – 9,4, MgO – 5,8, FeO – 10,
TiO₂ – 2,6, MnO – 0,2,
Na₂O – 2,5, K₂O – 0,5, Fe₂O₃ – 6,1.

петроситалл

Список литературы

1. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1970. – 315 с.
2. Бартенев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол. – М.: Стройиздат, 1966. – 216 с.
3. Демкина Л.И. Физико-химические основы производства оптического стекла. – Л.: Химия, 1976. – 456 с.
4. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
5. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойства. – Л.: Наука, 1988. – 198 с.
6. Стекло: справ. / под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1973. – 487 с.
7. Справочник по производству стекла / под ред. И.И. Китайгородского и С.И. Сильвестровича. – М.: Госстройиздат, 1963. – Т. 1. – 1026 с.
8. Бутт Л.И., Поляк В.В. Технология стекла. – М.: Стройиздат, 1971. – 386 с.
9. Гуляян Ю.А. Эффективность технологических процессов в производстве стеклянных изделий. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 167 с.
10. Гуляян Ю.А. Выработка выдувных изделий из стекла. – М.: Стройиздат, 1988. – 254 с.
11. Иебсен-Мардвель Г. Виды брака в производстве стекла. – М.: Стройиздат, 1986. – 333 с.
12. Матвеев М.А., Матвеев Г.М., Френкель Б.Н. Расчеты по химии и технологии стекла. – М.: Стройиздат, 1972. – 238 с.
13. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковский Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат, 1970. – 512 с.
14. Тыкачинский И.Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. – М.: Стройиздат, 1977. – 145 с.

Терминологический словарь

- | | |
|---------------------------------------|---|
| Анизотропия 4 | Прессовыдувание 147 |
| Восстановители 107 | Прокатка стекла 143 |
| Вспомогательные сырьевые материалы 98 | Прочность 49 |
| Выдувание 146 | Рассеяние 91 |
| Вытягивание 142 | Рентгеноаморфность 9 |
| Вторичные пузыри 128 | Режим отжига 148 |
| Вязкость 33 | Свилы 130 |
| Галогенидные стекла 6 | Силикатообразование 119 |
| Глушители 105 | Ситаллы 155 |
| Гомогенизация 126 | Стекло 4 |
| Дисперсия 87 | Стеклообразное состояние 8 |
| Диэлектрическая проницаемость 60 | Стеклообразователи 5 |
| Диэлектрические потери 61 | Стеклообразование 122 |
| Золоситаллы 164 | Степень связности кремнекислородного каркаса 27 |
| Изотропия 8 | Температура размягчения 8 |
| Ионные красители 82, 105 | Температурный коэффициент ТК ₁₀₀ 58 |
| Камни в стекле 131 | Температурный интервал стеклования 9 |
| Катализаторы 157 | Температурный интервал формования 138 |
| Коллоидный красители 84, 105 | Теплоемкость 65 |
| Кроны 88 | Теплопроводность 66 |
| Люминесценция 86 | Термическое расширение 68 |
| Модификаторы 16 | Упругость 46 |
| Молекулярные красители 84, 105 | Ускорители 106 |
| Мостиковый кислород 16 | Флинты 88 |
| Немостиковый кислород 16 | Флоат-стекло 144 |
| Обесцвечиватели 106 | Формование стекла 137 |
| Область пропускания 8 | Фотоситаллы 162 |
| Окислители 106 | Фотоупругость 90 |
| Осветление 124 | Фторбериллатные стекла 7 |
| Осветлители 106 | Халькогенидные стекла 7 |
| Основные сырьевые материалы 98 | Химическая однородность шихты 113 |
| Отжиг стекла 158 | Химическая стойкость 74 |
| Отражение света 91 | Хрупкость 48 |
| Первичные пузыри 128 | Центробежное формование 148 |
| Петроситаллы 165 | Шлакоситаллы 162 |
| Плотность 43 | Шлиры 130 |
| Поверхностное натяжение 39 | Электрическая прочность 62 |
| Показатель преломления 87 | Электронная проводимость 8 |
| Полищелочной эффект 57 | Электропроводность 55 |
| Пороки стекла 128 | Элементарные стекла 6 |
| Прессование 145 | |

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
I. Особенности стеклообразного состояния и строения стекла	4
1.1. Классификация стекол по составу	5
1.2. Особенности стеклообразного состояния	9
Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Особенности стеклообразного состояния»	14
1.3. Строение стекла	16
1.3.1. Кристаллохимическое описание строения стекол	16
1.3.2. Валентно-химическое описание строения стекол	24
1.3.3. Микронеоднородное строение стекол	26
1.3.4. Степень связности кремнекислородного каркаса и активность кислорода	29
Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Строение стекла»	31
1.4. Способы выражения состава стекла	32
1.4.1. Пересчет состава стекла из массовых процентов в молярные	34
1.4.2. Приведение химического состава стекла к 100 %	34
1.4.3. Пересчет химического состава влажного материала на сухое вещество	34
II. Физико-химические свойства стекол	35
2.1. Вязкость стекол и расплавов	35
2.2. Поверхностное натяжение	41
Расчет поверхностного натяжения стекол	43
2.3. Плотность стекла	45
Расчет плотности стекол	46
2.4. Упругость, хрупкость, твердость	49
2.4.1. Расчет предела прочности стекла при сжатии	56
2.4.2. Расчет предела прочности стекла при растяжении	57
2.4.3. Расчет модуля упругости и модуля сдвига	57
2.5. Электрические свойства стекол	58
Расчет электрических свойств стекла	67
2.6. Теплофизические свойства стекол	69
Расчет коэффициента термического расширения стекол	76
2.7. Химическая устойчивость стекол	79
2.8. Оптические свойства стекол	83
Расчет оптических свойств стекла	100
Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Физико-химические свойства стекла»	102

III. Сырьевые материалы и приготовление шихты	105
3.1. Основные сырьевые материалы	106
3.2. Вспомогательные сырьевые материалы	112
3.3. Подготовка сырьевых материалов	115
3.5. Контроль качества стекольной шихты	120
Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Сырьевые материалы и приготовление шихты»	125
IV. Физико-химические основы процесса стекловарения	127
4.1. Силикатообразование	128
4.2. Стеклообразование	130
4.3. Осветление	133
4.4. Гомогенизация и студка стекломассы	134
4.5. Особенности варки содо-сульфатных шихт	136
4.6. Пороки стекла	137
4.1. Расчет затрат тепла на варку стекла	142
Расчет расхода шихты в зависимости от количества обратного боя	145
Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Физико-химические основы стекловарения»	146
V. Производство стеклянных изделий	148
5.1. Теоретические основы формования	148
5.2. Отжиг стекла	158
5.2.1. Расчет высшей и низшей температуры отжига	161
5.2.2. Расчет режима отжига	164
Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Производство стеклянных изделий»	165
VI. Производство ситаллов	167
6.1. Теоретические основы получения ситаллов	168
6.2. Свойства и применение технических ситаллов	171
6.3. Ситаллы на основе промышленных отходов и горных пород	174
Вопросы и задания для самоконтроля по теме «Производство ситаллов»	177
Список литературы	179
Приложение	180

Учебное издание

КАЗЬМИНА Ольга Викторовна
БЕЛОМЕСТНОВА Эмилия Николаевна
ДИТЦ Александр Андреевич

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА И СИТАЛЛОВ

Учебное пособие

Редактор *Е.А. Тетерина*
Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*
Дизайн обложки *Т.А. Фатеева*


Подписано к печати 20.01.2012. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 10,64. Уч.-изд.л. 9,62.
Заказ 170-12. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества

Издательство Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru