

ДЖ. ШЕЛБИ
**СТРУКТУРА,
СВОЙСТВА
И ТЕХНОЛОГИЯ
СТЕКЛА**

Стекло — один из древнейших материалов, созданных человеком. Стекла чрезвычайно разнообразны по составу и свойствам, благодаря чему находят широкое применение и в быту, и в научных исследованиях, и в промышленности, включая самые современные высокие технологии.

В книге известного американского ученого, специалиста в области стеклообразного состояния, удачно сочетается изложение теоретических основ процесса стеклообразования и фундаментальных представлений о структуре и свойствах стекол разных составов с обсуждением практических аспектов стекловарения и производства ряда изделий из стекла.

Особое внимание уделяется процессам фазового разделения и кристаллизации, анализируется их влияние на свойства стекол.

Книга послужит хорошим учебником для студентов химико-технологических и инженерных специальностей и полезным справочным пособием для инженеров и научных работников.

ISBN 5-03-003585-0

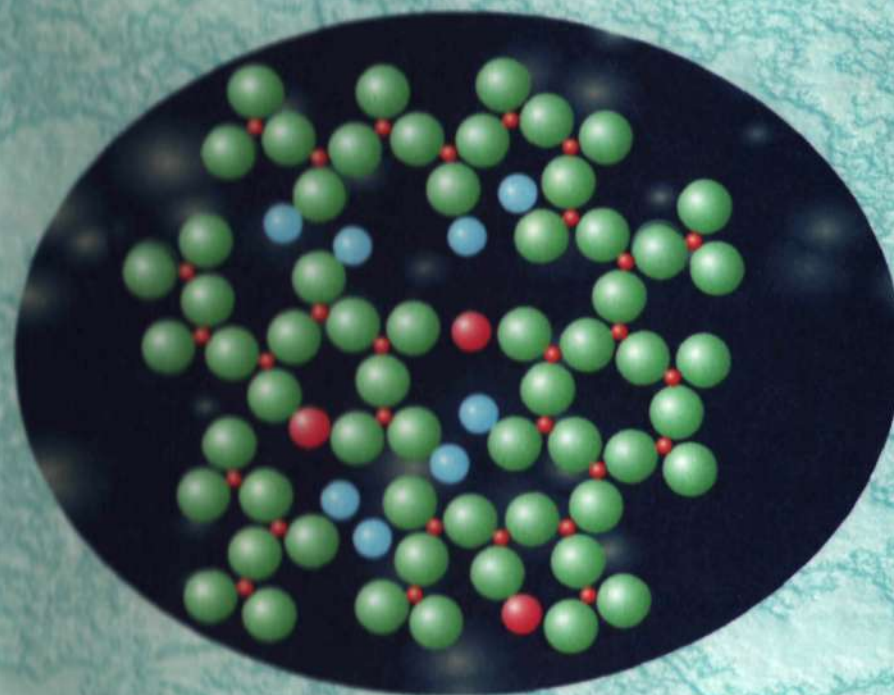


9 785030 035857

ДЖ. ШЕЛБИ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА



ДЖ. ШЕЛБИ
**СТРУКТУРА,
СВОЙСТВА
И ТЕХНОЛОГИЯ
СТЕКЛА**



Издательство «МИР»

RSC Paperbacks

INTRODUCTION TO GLASS SCIENCE AND TECHNOLOGY

JAMES E. SHELBY

*New York State College of Ceramics at Alfred University
2 Pine Street
Alfred, NY 14802, USA*



Дж. Шелби

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА

Перевод с английского

канд. хим. наук *Е. Ф. Медведева*

под редакцией

профессора, д-ра техн. наук *А. И. Христофорова*

и канд. хим. наук *Е. П. Головина*



Москва «Мир» 2006

УДК 539.213; 54-161.6
ББК 35.41я73
Ш 42

Шелби Дж.

Ш42 Структура, свойства и технология стекла: Пер. с англ. Е. Ф. Медведева. — М.: Мир, 2006. — 288 с., ил.

ISBN 5-03-003585-0

Учебное издание написано известным американским специалистом в области стеклообразного состояния. Рассматриваются термодинамические и кинетические аспекты процесса перехода в стеклообразное состояние. Излагаются основы современных представлений о структуре стекол различного состава. Вводится понятие о гомогенных и гетерогенных стеклах, анализируются причины образования последних и их микроструктура. Обсуждаются физические свойства стекол и стеклообразующих расплавов, их зависимость от состава и структуры образца. Рассматриваются основы технологии стекловарения и некоторые современные технологические процессы изготовления различных изделий из стекла.

Для студентов химико-технологических и инженерных специальностей, преподавателей и научных работников.

УДК 539.213; 54-161.6
ББК 35.41я73



Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 02-03-46024

Редакция литературы по химии

ISBN 5-03-003585-0 (русск.)
ISBN 0-85404-533-3 (англ.)

© The Royal Society of Chemistry 1997
© перевод на русский язык, оформление,
«Мир», 2006

Посвящается доктору Делберту Е. Дею,
моему консультанту и наставнику, пробу-
дившему у меня интерес к стеклу.

Предисловие

Цель настоящей книги — дать первоначальные сведения о науке о стекле и его технологии студентам, профессиональным ученым, инженерам и всем, кто интересуется данной темой. Предполагается, что читатель мало знаком со стеклом, поэтому материал книги сознательно ограничен, чтобы его можно было изложить в течение одного семестра. Кроме того, ограничение информации предотвращает обычную проблему перегрузки студентов.

Материал в книге изложен так, как он преподается в Нью-Йоркском государственном керамическом колледже по дисциплине «Введение в науку о стекле». Я считаю полезным сначала дать определение термина «стекло», указав на его характерные особенности, отличающие стекло от других материалов, и обсудить историю развития его технологии. После такого введения обсуждаются вопросы о том, как получают стекло и почему одни вещества образуют стекло, а другие — нет. В следующих двух главах книги освещаются вопросы атомарного строения и микроструктуры стекол, причем основное внимание уделяется концепции сетчатой структуры и подробному анализу фазового разделения. В дальнейших пяти главах обсуждаются вязкость, термическое расширение, плотность, механические и оптические свойства стекол, а также свойства, определяемые явлениями переноса. В заключительной главе представлен обзор классических и специальных методов формования, применяющихся при производстве промышленных изделий.

В книге излагается общепринятая точка зрения на влияние фазового разделения и кристаллизации стекол на их свойства. В некоторых книгах по стеклу этими эффектами обычно пре-

небрегают¹. Следует отметить, что в основе получения многих современных стекол лежит эффект фазового разделения, поэтому такое невнимание не может быть оправдано. Во многих публикациях из-за непонимания роли фазового разделения некорректно трактуются результаты изучения свойств стекол и спектральных исследований.

Внимательный читатель быстро поймет, что данная книга не отражает все проблемы стеклообразного состояния. Некоторые вопросы специально не рассматриваются, чтобы максимально использовать объем книги. По всем вопросам, касающимся данной книги, можно обращаться к автору по адресу:

New York State College of Ceramics, Alfred, NY 14802, USA.

Благодарности

В подготовке этой книги приняло непосредственное или косвенное участие много моих коллег. Во-первых, группа моих нынешних и бывших студентов (С. Чатлани, Л. К. Даунай, Дж. К. Лапп, К. Е. Лорд, П. Б. Мак-Гиннис, Дж. Дж. Нунан, Б. М. Райт), которые предоставили ранее неопубликованные результаты для многих рисунков, включенных в текст книги. Кроме того, я благодарен С. Чатлани и Б. Лареби за критические замечания, высказанные при просмотре рукописи. Особую благодарность я хотел бы выразить моей матери Дж. Шелби и моей дочери С. Шелби за поддержку моих усилий при осуществлении этого проекта на протяжении последних двух лет.

¹ В отечественной литературе указанные явления, напротив, подробно рассматриваются, например, в следующих книгах: Шульц М. М., Мазурин О. В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. — Л.: Наука, 1988; Дембовский С. А., Четкина Е. А. Стеклообразование. — М.: Наука, 1990; Артамонова М. В., Асланова М. С., Бужинский И. М. и др. Химическая технология стекла и ситаллов. Учебник для вузов; под ред. Н. М. Павлушкина. — Стройиздат, 1983. Кроме того, в последнем учебнике в списке литературных источников, относящихся к разделу I, указана книга Андреев Н. С., Мазурин О. В., Порай-Кошиц Е. А. и др. Явления ликвации в стеклах. — Л., 1974, см. также список литературы к XII разделу учебника. — Прим. перев.

Глава 1 Введение

В нашей повседневной жизни стекло настолько привычно, что мы почти не замечаем его существование. Однако отношение к этому материалу не всегда было таким небрежным. Древние египтяне рассматривали стекла как драгоценности: стеклянные бусы были найдены в захоронениях на золотых посмертных масках фараонов. В более древние времена пещерные жители использовали осколки обсидиана, природного вулканического стекла, для изготовления орудий и оружия — скребков, ножей, топоров, наконечников копий и стрел.

В течение тысячелетий люди получали стекло путем плавления исходных веществ. Египетские стекла датируются по крайней мере 7000 г. до н. э. Как же впервые было получено искусственное стекло? По одной из версий сочетание морской соли (NaCl) и, возможно, костей (CaO), находившихся в горячей золе костра, разведенного на песке (SiO_2) на берегу соленого моря (Средиземного?), понизило точку плавления песка до температуры, при которой могло быть получено грубое стекло низкого качества. Спустя некоторое время другой человек обнаружил эти куски стекла среди песка и обратил внимание на их необычность. В конце концов какой-нибудь гений древности догадался, что стекло, найденное в пепле костра, могло быть получено специально, и открыл сочетание веществ, которое привело к получению первого стекла.

Первые стекла применялись для изготовления бус или инструментов с острыми краями. Постепенно были разработаны методы изготовления изделий заданной формы. Бутыли получали намазыванием ленты стекла на шаблон из уплотненного песка. После охлаждения стекла песок соскабливали с внутренней поверхности стенками, которые зачастую оказывались кривыми. Однако со временем на смену древним методам пришли технологии отливки

и прессовки кувшинов и бутылей, и качество стеклянной посуды повысилось. Получаемое стекло стало достаточно прозрачным, но обычно содержало пузырьки и имело другие изъяны. Изобретение приблизительно в I в до н. э. метода выдувания стеклянных изделий чрезвычайно расширило область применения стекла. Качество стеклянных кувшинов и бутылей резко улучшилось. Стеклянные сосуды для питья стали общедоступны, появилась возможность производить плоское стекло, что в конце концов привело к строительству зданий с застекленными окнами. В повседневную жизнь вошли окрашенные стекла. Методы получения многих цветов сохранялись как фамильные секреты и передавались мастерами из поколения в поколение. Например, способ получения красных стекол путем введения золота в расплав был открыт, а затем утерян, и только спустя сотни лет был открыт вновь. Открытие множества новых красителей и изобретение метода выдувания изделий из стекла привели к тому, что во многих больших соборах Европы и Ближнего Востока появились великолепные цветные стеклянные окна (витражи).

Век технического прогресса открыл много новых областей применения стекла. Изобретение химически стойкого боросиликатного стекла оказало сильное влияние на развитие химии от тайных опытов алхимиков, искавших философский камень, до современной науки, в которой работают миллионы людей во всем мире. Современная электроника стала реальностью после изобретения стеклянных вакуумных труб, содержащихся в мониторах компьютеров и телевизорах. Относительно недавно создание стеклянных оптических волокон оказалось революционным событием в телекоммуникационной индустрии, поскольку замена медных кабелей на волоконные многократно увеличила возможности передачи информации без искажений по всему миру.

В отличие от многих других материалов, стекло привлекательно чисто эстетически. Это расширило границы сферы его применения, оно используется не только для изготовления посуды для напитков, пепельниц, окон, пивных бутылок и многих других предметов повседневного обихода. Почему так восхищаются люстрой из свинцового хрусталя или прекрасными хрустальными бокалами? Почему стеклянные скульптуры находятся во многих художественных музеях? Почему приводят в восторг цветные окна в больших соборах? Какие свойства изделий из стекла делают их

столь привлекательными для людей, благодаря их красоте и практичности?

Ответ на эти вопросы кроется в способности стекла пропускать свет. В природе существует очень мало материалов, которые пропускают видимый свет. Металлы и практически все природные органические вещества непрозрачны. Многие жидкости прозрачны, но они нестойки по своей природе и не могут в течение длительного времени сохранять желаемые свойства. К прозрачным природным материалам относятся алмазы, изумруды, рубины и многие другие драгоценные и полудрагоценные камни. Трудно придумать прозрачный природный минерал, который бы не ценился высоко за прозрачность и блеск. И в современном мире такие материалы ценятся очень высоко. Мы все еще очарованы «яркими, блестящими предметами».

Определение стекла

Что такое стекло? Стекла, применяемые человечеством на протяжении большей части своей истории, были силикатными. Всегда ли оксид кремния необходим в составе стекла? Поскольку можно получить практически неограниченное число неорганических стекол, которые не содержат кремнезем, ответ очевиден: нет, кремнезем не является необходимым компонентом стекла. Традиционно стекло получают охлаждением расплава. Всегда ли необходимо плавление? Нет, можно получить стекла осаждением паров, посредством золь-гель-процессов в растворах и при облучении кристаллических веществ нейтронами. Большинство обычных стекол неорганические и неметаллические. В настоящее время применяется огромное число органических стекол. На протяжении последних лет стали распространены металлические стекла. Таким образом, очевидно, что определение стекла не может основываться на химической природе материала.

Какие же признаки определяют стекло? Все известные стекла характеризуются двумя основными свойствами. Во-первых, стекла не обладают упорядоченным расположением атомов. Во-вторых, что более важно, любое стекло характеризуется температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние. Таким образом, стекло можно определить как «аморфное твердое тело, не обладающее упорядоченной периодической атомной структурой и

характеризующееся температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние». Любое вещество (неорганическое, органическое или металлическое, полученное любым способом), характеризующееся температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние, является стеклом.

Зависимость энтальпии от температуры

Выше было дано определение, что любое вещество, обладающее температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние, является стеклом. Что это такое — температурный интервал перехода в стеклообразное состояние? Традиционно изучение этого вопроса связано с обсуждением диаграммы зависимости энтальпии или объема от температуры, как показано на рис. 1.1. (Более подробно эта диаграмма рассматривается в гл. 6.) Поскольку энтальпия и объем изменяются одинаково, то выбор ординаты является до некоторой степени произвольным. В обоих случаях следует представить небольшой объем жидкости при температуре, превышающей температуру плавления данного вещества. По мере охлаждения расплава его атомная структура постепенно меняется, причем она характеристична для данной температуры расплава. Охлаждение до температуры ниже температуры плавления кристаллов обычно приводит к тому, что вещество переходит в кристаллическое состояние с образованием протяженной структуры из периодически расположенных атомов. Если это происходит, энтальпия резко уменьшается до величины, соответствующей кристаллическому состоянию. Дальнейшее охлаждение кристаллов приводит к дальнейшему уменьшению энтальпии, что связано с теплоемкостью кристаллов.

Если жидкость можно охладить ниже температуры плавления без кристаллизации, получится переохлажденная жидкость. При уменьшении температуры структура жидкости перестраивается, но резкого уменьшения энтальпии не происходит. По мере охлаждения жидкости ее вязкость возрастает, в конце концов она станет настолько велика, что за время эксперимента атомы не смогут перестроиться до равновесного расположения. Структура начинает «запаздывать» по сравнению с равновесной структурой. Значения энтальпии начинают отклоняться от равновесной линии, образуя кривую с постепенно уменьшающимся углом наклона. В конеч-

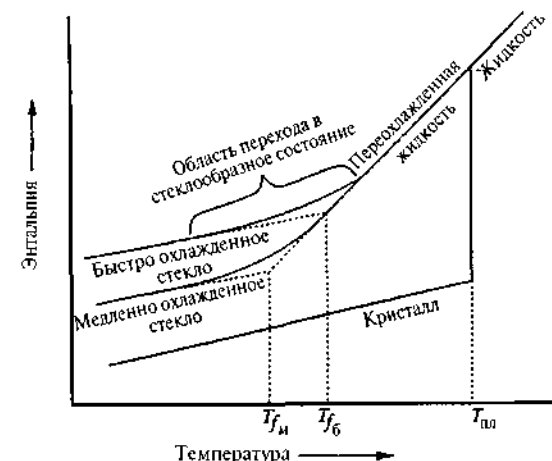


Рис. 1.1. Влияние температуры на энтальпию стеклообразующего расплава.

ном итоге энтальпия станет определяться теплоемкостью замороженной жидкости, т. е. вязкость жидкости станет настолько значительной, что ее структура будет жестко фиксированной и в дальнейшем уже не будет зависеть от температуры. Температурный интервал между пределами, один из которых соответствует энтальпии равновесной жидкости, а другой — энтальпии вещества в замороженном твердом состоянии, называется *областью перехода в стеклообразное состояние*. Замороженная жидкость представляет собой стекло.

Поскольку температура, при которой энтальпия от равновесной кривой отклоняется, определяется вязкостью жидкости, т. е. кинетическими факторами, более медленное охлаждение позволит энтальпийной кривой соответствовать равновесной кривой при более низкой температуре. Интервал перехода в стеклообразное состояние сдвинется в область низких температур, т. е. образование полностью замороженной жидкости, или стекла, будет происходить при более низкой температуре. Полученное стекло будет иметь более низкую энтальпию, чем стекло, образующееся при быстром охлаждении. При этом расположение атомов будет соответствовать тому, которое характерно для жидкости, находящейся в состоянии равновесия при более низкой температуре, чем для быстро охлажденного стекла.

Хотя переход в стеклообразное состояние происходит в интервале температур, удобно ввести термин, который позволит выразить различие в тепловом прошлом двух описанных выше стекол. Если экстраполировать линии стекла и переохлажденной жидкости, они пересекутся при температуре, которая называется *фиктивной температурой*. Считается, что структура стекла при фиктивной температуре соответствует структуре равновесной жидкости. Хотя такой подход не дает исчерпывающей характеристики теплового прошлого стекла, он предоставляет удобный параметр для обсуждения влияния изменения скорости охлаждения на структуру и свойства стекла. Изменения, которые происходят при фиктивной температуре, и свойства стекол при повторном нагреве в интервале перехода в стеклообразное состояние подробно рассматриваются в гл. 6.

Наконец, необходимо дать определение термина, который, несмотря на свое широкое применение, не имеет четкого научного смысла. Как говорилось выше, переход в стеклообразное состояние происходит в интервале температур и не может быть охарактеризован какой-либо определенной температурой. Однако удобно использовать именно одну определенную температуру для обозначения начала интервала перехода в стеклообразное состояние. Температура, которая называется *температурой перехода в стеклообразное состояние* (T_g), или *температурой стеклования*, не определяется достаточно четко ни на кривых термического анализа, ни на кривых термического расширения. Величины, полученные этими двумя методами, хотя и похожи, но не идентичны. Кроме того, величина T_g является функцией скорости нагревания, которая применялась при построении этих кривых. Поскольку T_g зависит от метода, применявшегося для измерения, и скорости нагрева, она не может считаться истинной характеристикой стекла. Однако величина T_g полезна для указания приблизительной температуры, при которой переохлажденная жидкость переходит в твердое состояние или, напротив, при которой твердое тело переходит в вязкоупругое состояние. Применение понятия температуры перехода в стеклообразное состояние станет понятнее в следующих главах.

Теоретические основы стеклообразования

Введение

Самые первые стекла, которые использовал человек, были природного происхождения. Например, обсидиан легко образует острые грани, что позволило делать ножи, наконечники стрел и другие режущие инструменты. Такие стекла, получающиеся в результате охлаждения расплава горных пород, или лавы, содержат большое количество компонентов, включая оксиды щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. Однако во всех случаях основой является оксид кремния.

Поскольку природные стекла были весьма полезны для человека, не удивительно, что тысячи лет тому назад у него появилось желание самому делать стекло. Более того, поскольку все известные стекла были силикатными, естественно, что первые, полученные человеком стекла, также были силикатными. До 1900 г. было известно весьма немного несиликатных стекол, поэтому первые теоретические попытки объяснить, почему некоторые вещества образуют стекла, а другие — нет, в значительной степени основывались на данных о поведении силикатных расплавов и структуре кристаллических силикатов. Предполагалось, что некоторые уникальные свойства отдельных расплавов приводят к образованию стекла, тогда как в других случаях отсутствие этих свойств мешает стеклообразованию. Эти теории часто объединяют в группу *структурных теорий стеклообразования*.

В последнее время открыто огромное число несиликатных стекол. Известно, что полимеры и металлы могут быть получены в виде стекол, как и многие неоксидные неорганические вещества. В настоящее время признано, что любое вещество можно получить в стеклообразном состоянии. Теории стеклообразования уже не задают вопрос, почему то или иное вещество образует стекло,

вопрос теперь ставится так: что нужно сделать, чтобы получить стекло из данного вещества? Поскольку в контроле за процессом образования стекла произошло смещение акцента от подбора веществ к регулированию условий технологического процесса, стало очевидно значение кинетики. В результате новая теория, а именно *кинетическая теория* образования стекла, в значительной степени потеснила прежние структурные теории.

Структурные теории стеклообразования

Самая ранняя и наиболее простая теория образования стекла основывалась на наблюдении Гольдшмидта, что стекла, чей химический состав выражается общей формулой R_nO_m , образуются легче в тех случаях, когда отношение ионного радиуса катиона R к радиусу иона кислорода находится в диапазоне от 0.2 до 0.4. Поскольку при таких отношениях радиусов вокруг катионов возникает окружение из четырех ионов кислорода в форме тетраэдра, Гольдшмидт считал, что только те расплавы, которые содержат тетраэдрически координированные катионы, при охлаждении образуют стекла. Это утверждение было чисто эмпирическим и не объясняло, почему для стеклообразования наиболее предпочтительна тетраэдрическая координация.

Несколько лет спустя Захариасен опубликовал работу [134], в которой он развил идеи Гольдшмидта и предпринял попытку объяснить, почему для стеклообразования предпочтительны определенные координационные числа. Хотя публикация предназначалась только для того, чтобы объяснить, почему образуется стекло, она стала основой для большого числа структурных моделей стекла и, вероятно, наиболее цитируемой (причем часто с ошибками) работой из всей литературы по неорганическим стеклам. В сущности, Захариасен отметил, что кристаллические силикаты, которые склонны к стеклообразованию, вместо рекристаллизации после плавления и охлаждения обладают сеткообразной структурой в отличие от структур с плотнейшей упаковкой. Эти сетки образованы из тетраэдров, связанных между собой через все четыре вершины, как и в соответствующих кристаллах. Но сетки не обладают периодичностью и симметрией, как в кристаллах. Сетки строятся во всех трех направлениях примерно одинаково, т. е. стекла изотропны. Захариасен утверждал, что способность образо-

вывать подобные сетчатые структуры обуславливает возможность стеклообразования.

После того как было установлено, что образование структурной сетки является необходимым условием стеклообразования, Захариасен рассмотрел структуры, которые могут приводить к формированию таких сеток. Во-первых, он утверждал, что атом кислорода не может быть связан более чем с двумя катионами сетки. Большие координационные числа ионов кислорода не допускают вариаций валентных углов кислород—катион—кислород, необходимых для образования неперiodической сетки. Кроме того, Захариасен отмечал, что известные в его время стекла содержали катионы в тригональной (B_2O_3) или тетрагональной (силикаты, GeO_2 , P_2O_5) координации. Обобщив имевшиеся в его распоряжении результаты, он пришел к выводу, что число атомов кислорода, окружающих катион сетки, должно быть небольшим, в частности равным трем или четырем. Захариасен четко представлял, что это положение эмпирическое и основано только на отсутствии данных о стеклах, в которых координационное число катиона сетки не равно ни трем, ни четырем. Образование структурной сетки, в которой катионы располагаются как можно дальше один от другого, требует, чтобы кислородные полиэдры сочленялись только через вершины, а не через ребра или грани. И, наконец, он утверждал, что сетка может быть трехмерной только в том случае, если по крайней мере три вершины каждого кислородного полиэдра участвует в сочленении.

Идеи Захариасена можно обобщить с помощью его утверждения, что образование оксидного стекла *возможно*, если выполняются следующие условия: 1) вещество содержит большую долю катионов, которые окружены треугольниками или тетраэдрами из атомов кислорода, 2) эти полиэдры связаны между собой только через вершины, 3) некоторые атомы кислорода связаны только с двумя такими катионами и не образуют дополнительные связи с другими катионами. Таким образом, первое положение утверждает, что для образования бесконечной структуры должно быть достаточное количество катионов-сеткообразователей; второе — что сетка должна быть открытой структурой, и третье — что для образования бесконечной сетки должно быть достаточно связей между полиэдрами, образующими сетку. Следует отметить, что Захариасен утверждал только, что стекло *может* быть получено при таких

условиях; он также утверждал, что для образования стекла расплав должен охлаждаться при подходящих условиях, т. е. он предвосхитил более поздние теории, основывающиеся на кинетике процесса стеклообразования.

Ряд других выводов Захариасена легли в основу моделей структуры стекла, названных *теорией неупорядоченной сетки*. Эти идеи рассмотрены далее в главе, посвященной структуре стекла (гл. 5). Однако интересно отметить, что термин «неупорядоченная сетка» не встречается в оригинальной работе Захариасена. Он обозначал структуру стекла как «стеклообразную сетку». Более того, Захариасен четко формулировал, что стеклообразная сетка не является полностью разупорядоченной из-за ограничения, накладываемого требованием минимизации междядерных расстояний. В результате междядерные расстояния не равновероятны и рентгенограммы стекол отражают наличие сетки.

В основе ряда других теорий стеклообразования лежат представления о природе связей в веществе. Например, Смекал [110] предполагал, что стекла образуются только из тех расплавов, в которых имеются связи, промежуточные между чисто ковалентными и чисто ионными. Поскольку чисто ионные связи не обладают направленностью действия, ионные вещества не образуют сетчатые структуры. В то же время ковалентные связи стремятся к образованию строго определенных валентных углов, исключаяющих построение неперiodической сетки. Таким образом, к стеклообразующим веществам относятся неорганические соединения, содержащие частично ионные и частично ковалентные связи, а также неорганические и органические соединения, которые образуют цепочечные структуры с ковалентными связями внутри цепочек и ван-дер-ваальсовыми — между цепочками.

Стенворт [113] предпринял попытку разработать количественную концепцию смешанной связи, используя модель частично ионной связи, предложенную Полингом. Он разделил оксиды на три группы по значению электроотрицательности катиона. Поскольку во всех случаях анионом являлся кислород, такой подход практически равноценен классификации по степени ионности связи катион—анион. Катионы, которые образуют связи с кислородом с коэффициентом ионности около 50%, относятся к *сеткообразующим* (I группа) и дают хорошие стекла. Катионы с несколько меньшей электроотрицательностью (II группа), образующие с

кислородом более ионные связи, не могут самостоятельно образовывать стекла, но способны частично замещать катионы первой группы. Поскольку по свойствам эти ионы находятся между катионами, образующими стекла, и теми, которые никогда не образуют стекла, они называются *промежуточными*. И, наконец, катионы, которые характеризуются очень низкой электроотрицательностью (III группа) и образуют высокоионные связи с кислородом, никогда не выступают в роли сеткообразующих. Эти ионы могут только модифицировать структуру, образованную сеткообразующими оксидами, поэтому их называют *модификаторами*.

Прочность связи также применялась в качестве критерия для предсказания, насколько легко образуется стекло. Сан [117] показал, что при охлаждении прочные связи предотвращают реорганизацию структуры расплава в структуру кристалла, чем способствуют стеклообразованию. В этом случае прочность связи определялась как энергия, необходимая для диссоциации оксида, находящегося в газообразном состоянии, на составляющие его атомы. Поскольку экспериментально полученные для этой энергии величины включают вклады от всех связей катион—анион, прочность отдельной связи определяется делением энергии диссоциации на число связей катион—анион в составе координационной единицы, например, для тетраэдрически координированного иона кремния — на четыре. Применение этого критерия приводит к результатам, аналогичным результатам Стенворта, с делением катионов на сеткообразующие, промежуточные и модификаторы. Хотя эта модель согласуется с эмпирическими данными, она не дает ничего для понимания процесса стеклообразования.

Роусон [80] предположил, что Сан в своей модели не учел значение температуры. Он отметил, что высокие температуры плавления означают доступность значительной энергии для разрушения связи, тогда как низкая температура плавления свидетельствует о доступности меньшей энергии. Из этого следует, что вещество с прочными связями и низкой температурой плавления будет лучшим стеклообразователем, чем вещество с приблизительно такой же прочностью связей, но с более высокой температурой плавления. Использование данной модели в отношении индивидуальных оксидов немного повысило информативность модели Сана, хотя она предсказывает очень хорошую стеклообразующую способность оксида бора. Распространение модели на двойные и

тройные системы позволило предсказать, что стеклообразование должно происходить легче, когда составы находятся вблизи эвтектических точек. Это явление часто наблюдалось и было названо «эффектом температуры ликвидуса»; в качестве примера нередко приводят стеклообразование в двойной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ вблизи эвтектической точки.

Кинетические теории стеклообразования

Теории, рассмотренные выше, касались только возможности стеклообразования. Считается, что любое вещество или смесь веществ, образующие стекло при охлаждении с умеренной скоростью от состояния расплава, являются «хорошими» стеклообразователями, в то время как вещества, которые требуют более быстрого охлаждения для образования стекла, считаются «плохими» стеклообразователями. Расплавы, которые не могут образовать стекло без охлаждения со сверхвысокой скоростью, считаются не образующими стекол. Современные теории стеклообразования вновь обратились к поиску критерия, определяющего вещество как стеклообразователь. В настоящее время признано, что в сущности любое вещество может образовать стекло, будучи охлажденным настолько быстро, чтобы не оставалось времени для перестройки структуры в периодическую, необходимую для кристаллизации. Следовательно, вопрос заключается не в том, какое именно вещество образует стекло, а в том, как быстро оно должно охлаждаться, чтобы была предотвращена кристаллизация.

Нуклеация

Термин «кристаллизация» по сути относится к сочетанию двух процессов: *нуклеации (зародышеобразования)* и *роста кристаллов*. Кристаллизация требует присутствия центров кристаллизации (ядер, зародышей), на которых впоследствии будет происходить рост кристаллов до определенного размера. Центры кристаллизации могут быть как *гомогенные*, т. е. образующиеся самопроизвольно в расплаве, так и *гетерогенные*, т. е. возникающие на уже существующих поверхностях раздела, к числу которых относятся примеси, стенки тигля и т. д. Если центры кристаллизации отсутствуют, то рост кристаллов не происходит, и вещество образует

стекло. Если же имеется очень немного центров кристаллизации, но их дальнейший рост не происходит, то чрезвычайно малый размер и небольшая по объему доля центров кристаллизации не позволяет их обнаружить, поэтому для любых практических целей такое твердое вещество считается стеклом.

Классическая теория нуклеации относится к процессу гомогенной нуклеации, когда центры кристаллизации возникают с равной вероятностью по всему объему расплава. Они чрезвычайно малы и, по крайней мере в случае гомогенной нуклеации, как правило, непосредственно не обнаруживаются. Обычно их концентрацию определяют путем проведения сложного эксперимента, включающего изотермическую тепловую обработку при температуре нуклеации, охлаждение образца для замораживания центров кристаллизации и повторный нагрев образца до температуры, при которой центры кристаллизации могут вырасти до приемлемых для анализа размеров. Поскольку предположение о том, что на стадиях охлаждения и роста кристаллов количество центров кристаллизации не изменяется, достаточно ненадежно, в таких экспериментах может быть получена значительная ошибка. Скорость нуклеации I (количество центров нуклеации в единице объема, образующееся за единицу времени) рассчитывается путем деления концентрации центров кристаллизации на общее время изотермической обработки при температуре нуклеации.

Решения уравнения, выражающие скорость нуклеации как функцию ряда факторов, можно найти во многих источниках. Сравнение этих решений может быть несколько запутанным из-за различий в терминологии, использования различных единиц измерения и разных символов для одинаковых величин. Однако существенным является то, что все эти решения начинаются с образования центров кристаллизации сферической формы. В процессе образования центра кристаллизации существует два барьера. Первый, термодинамический барьер, включает изменение свободной энергии системы при возникновении центра. Вторым, кинетический барьер, вытекает из необратимости перемещения или перестройки массы в пространстве, чтобы из разупорядоченной жидкости могла расти упорядоченная частица (кристалл). Процесс в целом описывается следующим уравнением:

$$I = A \exp[-(W^* + \Delta G_D)/kT] \quad (2.1)$$

где A — постоянная; W^* и ΔG_D — термодинамический и кинетический барьеры свободной энергии нуклеации соответственно; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура (в кельвинах). В данном случае W^* фактически является работой, требующейся для образования центра кристаллизации критического размера, т. е. такого, который будет расти, а не растворяться в расплаве. Предэкспоненциальный множитель A выражается уравнением вида

$$A = 2n_v V^{1/3} (kT/h) (\gamma/kT)^{1/2} \quad (2.2)$$

где n_v — число формульных единиц кристаллизующегося компонента в единичном объеме расплава, V — объем, приходящийся на одну формульную единицу, γ — свободная энергия, соответствующая единичной площади межфазной поверхности «кристалл–расплав»; h — постоянная Планка. Джеймс отмечает, что во всем температурном интервале нуклеации A примерно постоянна и с хорошим приближением может быть выражена в следующем виде:

$$A = n_v (kT/h) \quad (2.3)$$

Фактически образование центра кристаллизации включает две стадии с изменением энергии системы (термодинамический барьер). Первая, образование кристаллического зародыша, снижает объемную свободную энергию, так как кристаллическое состояние имеет более низкую свободную энергию, чем расплав. Этому уменьшению свободной энергии противодействует увеличение поверхностной энергии в результате образования новой поверхности раздела между областями с различной структурой. Суммарное изменение энергии W для сферы радиуса r выражается суммой этих составляющих:

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad (2.4)$$

Первый член представляет собой изменение объемной свободной энергии (ΔG_v) — это изменение свободной энергии в единице объема, а второй — изменение поверхностной энергии. Поскольку значение ΔG_v отрицательно при температурах ниже температуры плавления кристалла ($T_{пл}$), слагаемые имеют противоположные знаки. Если центр кристаллизации остается небольшим, то слагаемое, выражающее поверхностную энергию, доминирует при очень малых значениях r , W увеличивается с ростом r , и зародыш будет неустойчивым. В случае, если зародыш вырастет до доста-

точно большого размера, первое слагаемое станет больше второго, W начнет уменьшаться с увеличением размера зародыша, и он станет стабильным.

Если взять производную W по r и приравнять ее к нулю, можно определить значение r , при котором зародыш становится стабильным, т. е.:

$$\frac{dW}{dr} = 4 \pi r^2 \Delta G_v + 8 \pi r \gamma = 0 \quad (2.5)$$

Это значение r , известное как критический радиус r^* , выражается следующим образом:

$$r^* = -2\gamma/\Delta G_v \quad (2.6)$$

Если теперь подставить r^* в уравнение (2.4), то можно определить величину W для критического зародыша (W^*) из следующего уравнения:

$$W^* = 16 \pi \gamma^3 / 3 \Delta G_v^2 \quad (2.7)$$

Если рассчитывать изменение свободной энергии на 1 моль (ΔG), а не на единицу объема, как это иногда делают, можно произвести замену

$$\Delta G = V_m \Delta G_v \quad (2.8)$$

и переписать уравнение (2.4) в следующем виде:

$$W^* = 16 \pi \gamma^3 V_m^2 / 3 \Delta G^2 \quad (2.9)$$

где V_m — молярный объем кристаллической фазы, а ΔG представляет собой изменение молярной объемной свободной энергии при кристаллизации.

Для оценки величин ΔG и ΔG_v можно использовать несколько приближений. Поскольку $\Delta G = V_m \Delta G_v$, уравнения могут быть записаны в расчете на один моль или на единицу объема, т. е.

$$\Delta G = -\Delta H_{пл} (T_{пл} - T) / T_{пл} \quad (2.10)$$

где $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления, или

$$\Delta G_v = -\Delta H_{пл} (T_{пл} - T) / V_m T_{пл} \quad (2.11)$$

Иногда ΔG записывают в следующем виде:

$$\Delta G = -\Delta H_{пл} (T_{пл} - T) T / T_{пл}^2 \quad (2.12)$$

Поскольку эти выражения применимы только для небольших величин переохлаждения, т. е. когда разность $(T_{пл} - T)$ достаточно мала, можно выбрать любое из уравнений. Ошибки, возникающие при использовании этих приближений, возрастают при увеличении степени переохлаждения.

Определение кинетического барьера нуклеации ΔG_D в настоящее время является предметом дискуссий. Очевидно, что этот барьер можно выразить через эффективный коэффициент диффузии D , задаваемый уравнением:

$$D = (kT\lambda^2/h)\exp(-\Delta G_D/kT) \quad (2.13)$$

где λ — расстояние перескока атома. Во многих случаях полагают, что D связан с вязкостью расплава η уравнением Стокса-Эйнштейна:

$$D = kT/3\pi\lambda\eta \quad (2.14)$$

После подстановки выражений (2.13) и (2.14) в исходное уравнение (2.1) получается следующее уравнение:

$$I = (Ah/3\pi\lambda^3\eta)\exp(-W^*/kT) \quad (2.15)$$

Если затем подставить упрощенное выражение для A (уравнение (2.3)) в уравнение (2.15), то последнее можно переписать в виде

$$I = (n_s kT/3\pi\lambda^3\eta)\exp(-W^*/kT) \quad (2.16)$$

Эти выражения получены для гомогенной нуклеации. Джеймс [49] показал, что выражение, подобное уравнению (2.1), можно использовать для гомогенной нуклеации на плоской подложке. В этом случае

$$I_{het} = A_{het}\exp[-(W_{het}^* + \Delta G_D)/kT] \quad (2.17)$$

индекс *het* означает гетерогенную нуклеацию, а W_{het}^* является функцией угла контакта между зародышем кристалла и подложкой. Если задать A_{het} выражением, аналогичным уравнению (2.3),

$$A_{het} = n_s(kT/h) \quad (2.18)$$

где n_s — число формульных единиц расплава, находящихся в контакте с подложкой на единице поверхности, то можно получить уравнение для скорости гетерогенной нуклеации:

$$I_{het} = n_s(kT/h)\exp[-(W_{het}^* + \Delta G_D)/kT] \quad (2.19)$$

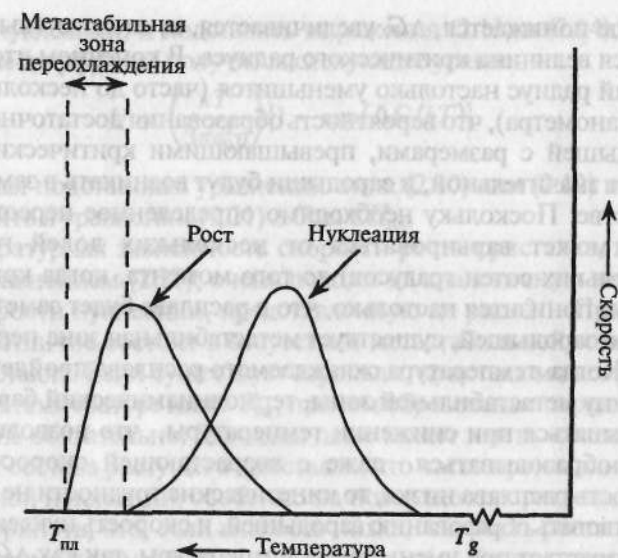


Рис. 2.1. Влияние температуры на скорости нуклеации и роста кристаллов в стеклообразующем расплаве.

Последнее уравнение можно применить для предсказания формы кривой зависимости скорости нуклеации I от температуры. Поскольку стекла обычно получают при охлаждении расплава, нагретого предварительно до температуры выше $T_{пл}$, влияние температуры на скорость нуклеации традиционно обсуждают в том же направлении, т. е. от более высоких температур к более низким. Этот процесс схематически представлен на рис. 2.1.

Пока расплав находится при температуре, превышающей $T_{пл}$, образование центров кристаллизации не происходит. Когда температура начинает понижаться и становится ниже $T_{пл}$, изменение свободной энергии системы таково, что зародыши могут стать устойчивыми. Однако, если температура слишком близка к $T_{пл}$, величина ΔG_v очень мала. Из этого следует, что критический радиус для устойчивых центров кристаллизации в соответствии с уравнением (2.6) будет очень велик. Поскольку вероятность достижения кристаллическим зародышем столь большого размера чрезвычайно мала, расплав останется практически свободным от центров нуклеации даже при температуре ниже $T_{пл}$. Если температура и

дальше понижается, ΔG_c увеличивается, и, следовательно, уменьшается величина критического радиуса. В конечном итоге критический радиус настолько уменьшится (часто до нескольких десятых нанометра), что вероятность образования достаточно больших зародышей с размерами, превышающими критический радиус, станет значительной, и зародыши будут возникать в заметном количестве. Поскольку необходимо определенное переохлаждение (оно может варьироваться от нескольких долей градуса до нескольких сотен градусов) до того момента, когда критический радиус понизится настолько, что в расплаве будет заметное количество зародышей, существует метастабильная зона переохлаждения. Когда температура охлаждаемого расплава пройдет нижнюю границу метастабильной зоны, термодинамический барьер станет уменьшаться при снижении температуры, что позволит зародышам образовываться даже с возрастающей скоростью. Если вязкость расплава низка, то кинетические трудности не будут препятствовать образованию зародышей, и скорость нуклеации быстро возрастает при уменьшении температуры, так как ΔG_c увеличивается (см. уравнения (2.10), (2.11) и (2.12)). Однако необходимо иметь в виду, что вязкость также сильно зависит от температуры, поэтому при снижении температуры кинетический барьер нуклеации также быстро возрастет. В итоге скорость нуклеации станет уменьшаться и в конце концов снизится практически до нуля. Противоположное влияние на скорость нуклеации термодинамического и кинетического барьеров приводит к максимуму на кривой температурной зависимости.

Рост кристаллов

В литературе можно найти множество выражений, описывающих рост кристаллов. Многие из них связаны с разными моделями механизма роста кристаллов. Однако простая общая модель может быть построена на основе рассуждений, подобных тем, что были использованы для скорости нуклеации. В этом случае общее уравнение скорости роста кристалла U представляется в следующем виде:

$$U = a_0 \nu \exp(-\Delta E/kT) [1 - \exp(\Delta G/kT)] \quad (2.20)$$

где a_0 — межатомное расстояние; ν — частота колебаний; ΔE и ΔG — кинетический и термодинамический барьеры роста кристалла. Если использовать те же аргументы, что и при выводе уравнения для

скорости нуклеации, и подставить выражения (2.13) и (2.14), описывающие диффузию, получится следующее уравнение:

$$U = \left(\frac{kT}{3\pi a_0^2 \eta} \right) [1 - \exp(\Delta G/kT)] \quad (2.21)$$

Дальнейшая подстановка уравнений типа (2.10) или (2.12) позволит заменить в уравнении (2.21) ΔG на $\Delta H_{пл}$.

Температурная зависимость скорости роста кристалла, выраженная уравнением (2.21), очень похожа на аналогичную зависимость скорости нуклеации, представленную на рис. 2.1. Принципиальное отличие состоит в отсутствии метастабильной зоны для роста кристалла. Если существует зародыш, кристалл может расти при любой температуре ниже $T_{пл}$, причем образование зародышей при этом не обязательно. Зародыш даже может иметь состав, отличный от состава растущего кристалла, что часто происходит при гетерогенной нуклеации, особенно на поверхностях раздела. Следует подчеркнуть, что, если вязкость низка, скорость роста определяется термодинамическими параметрами и будет стремиться расти. При снижении температуры происходит быстрое увеличение вязкости, при этом рост кристалла замедляется и в конечном итоге прекращается. Кривая зависимости U от температуры имеет максимум и снижается до нуля при низких температурах.

Кинетика стеклообразования

При получении стекла охлаждение расплава проводят так, чтобы исключить значительную кристаллизацию. Выше нуклеация и рост кристаллов обсуждались как независимые процессы. На самом деле нуклеация и рост кристаллов происходят одновременно при охлаждении расплава, причем их скорости изменяются непрерывно при снижении температуры. Таким образом, прагматичный подход к явлению стеклообразования должен учитывать взаимосвязь обоих процессов. При этих условиях объемную долю кристаллической фракции в образце V_x/V , где V_x — объем кристаллов, а V — объем образца, можно представить как

$$\frac{V_x}{V} = 1 - \exp \left[- \int_0^t I_v \left(\int_0^\tau U d\tau \right)^3 dt' \right] \quad (2.22)$$

где I_v — скорость нуклеации в единичном объеме, а U — скорость линейного роста кристалла. При охлаждении I_v и U зависят от времени благодаря своей зависимости от температуры.

При изотермических условиях уравнение (2.22) можно упростить до вида

$$\frac{V_x}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_v U^3 t^4\right) \quad (2.23)$$

где t — время, которое образец находился при температуре проведения эксперимента. Если I_v и U известны при данной температуре, можно рассчитать время, необходимое для образования заданной объемной доли кристаллов. Более того, если известна функциональная зависимость этих величин от температуры, можно рассчитать кривую в координатах «температура—время», которая соответствует заданному значению V_x/V . Эта кривая называется кривой «время—температура—изменение», или ТТТ-кривой («time — temperature — transformation»). Из-за конкуренции между термодинамическими и кинетическими факторами для скорости нуклеации и роста кристаллов в общем случае эта кривая имеет форму, показанную на рис. 2.2.

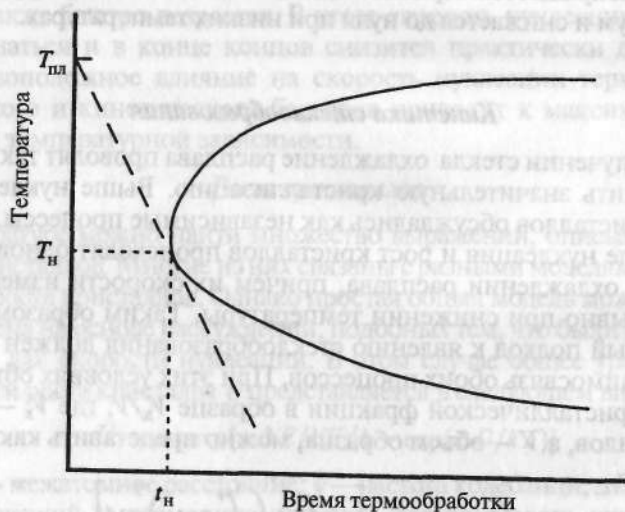


Рис. 2.2. Кривая «время—температура—изменение» для стеклообразующего расплава (ТТТ-диаграмма).

Поскольку I_v и U приближаются к нулю, если температура стремиться к $T_{пл}$, время, необходимое для образования заданной объемной доли кристаллов, стремится к бесконечности. При очень низких температурах значения I_v и U также приближаются к нулю из-за высокой вязкости расплава, и время достижения заданного значения V_x/V также стремится к бесконечности. Условия для образования стекла наименее благоприятны при температуре T_n , соответствующей «носу» кривой, когда время t_n минимально.

Все сочетания времени тепловой обработки образца и температуры слева от этой кривой приведут к образцам, содержащим меньшую объемную долю кристаллов по сравнению с заданной, в то время как при любых комбинациях температуры и времени справа от кривой образуется большая объемная доля кристаллов. Если, по определению, назвать стеклом образец, доля кристаллов в котором меньше некоторой выбранной величины (часто $1 \cdot 10^{-6}$), то можно установить, какие экспериментальные условия необходимы для получения данного вещества в стеклообразном состоянии. Критическая скорость охлаждения, т. е. минимальная скорость охлаждения, необходимая для образования стекла, может быть определена по наклону касательной к кривой, когда начальные условия определены как $T_{пл}$ при $t = 0$. (Поскольку кристаллизация не происходит при температуре выше $T_{пл}$, время, когда расплав достигает температуры $T_{пл}$, и есть время начала эксперимента.) Критическая скорость охлаждения $(dT/dt)_c$ выражается уравнением

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{(T_{пл} - T_n)}{t_n} \quad (2.24)$$

Если известна величина коэффициента термической диффузии D_T в расплаве, то максимальную, или критическую, толщину слоя L_c , получаемого в виде стекла, можно оценить с помощью выражения

$$L_c \approx \sqrt{(D_T t_n)} \quad (2.25)$$

Если изменить критерий, определяющий образец как стекло, критическая скорость охлаждения, очевидно, изменится. Поскольку ТТТ-кривые для больших значений V_x/V лежат справа от кривой, показанной на рис. 2.2, критическая скорость охлаждения уменьшается, если увеличивать допустимую долю кристаллов

в образце Эта доля достаточна непостоянна, так как исследуется несколько образцов, чтобы определить, каковы отличия между образцами с долей кристаллов $1 \cdot 10^{-6}$ и, например, $1 \cdot 10^{-4}$. Концентрация кристаллов, допустимая для оконного стекла, будет отличаться от той, которая допустима для оптического стекловолокна, линз или лицевой стороны видеодисплеев. Расположение кристаллов в образце и их распределение по размерам влияет на возможность их обнаружения. Наличие отдельного большого кристалла на поверхности образца коренным образом отличается от ситуации, когда существует равная по объему фракция очень мелких кристаллов, распределенных по всему объему образца. Таким образом, ТТТ-диаграмму следует рассматривать как модель, способствующую лучшему пониманию процессов стеклообразования, а не инструмент для эксперимента.

Хотя ТТТ-диаграммы не используются широко, кинетический подход дает понимание сути критерия стеклообразования. Прежде всего он меняет постановку задачи: вместо вопроса «почему некоторые расплавы легко образуют стекла, тогда как другие — нет» ставится вопрос об условиях, необходимых для образования стекла при охлаждении расплава. Таким образом, концепция критической скорости охлаждения приводит к простому вопросу: НАСКОЛЬКО БЫСТРО должен охлаждаться расплав, чтобы образовалось стекло. Такой подход можно применить, чтобы рассмотреть факторы, обеспечивающие малые критические скорости охлаждения, и связь этих факторов с теми концепциями, которые были развиты на основе представлений о структуре расплава и типах связей.

Очевидно, что вязкость расплава относится к важнейшим факторам стеклообразования. Кинетический барьер кристаллизации будет очень большим, если вязкость расплава велика при T_n . Высокая вязкость при T_n может быть результатом как большой вязкости при температуре плавления, что характерно для SiO_2 , B_2O_3 и многих других оксидных стекол, так и очень крутой кривой вязкость—температура, когда вязкость невелика при $T_{пл}$, но сильно повышается при T_n . Типичные органические стеклообразователи и многие новые неоксидные стеклообразующие вещества, например фториды и другие галогениды, относятся к этой второй категории. Обычно сложные по структуре расплавы, содержащие крупные единичные звенья, что характерно для расплавов кристаллов с сетчатой структурой, обладают высокой вязкостью

при температуре плавления. Поскольку сетчатые структуры характерны для силикатов, боратов, германатов и других оксидов с невысокими координационными числами для основного катиона, структурная модель Захариасена правильно предсказывает высокую стеклообразующую способность таких веществ. Во многих случаях сочетание высокой вязкости при $T_{пл}$ и крутого наклона кривой вязкость—температура более предпочтительно при низкой $T_{пл}$, этим можно объяснить тот факт, что для двойных и тройных систем стеклообразование происходит легче в области эвтектик.

Расплавы, которые характеризуются большим барьером нуклеации, обладают хорошими стеклообразующими свойствами. Такие вещества обычно обладают высокой поверхностной энергией кристалл—расплав и высокой энтропией плавления. Задержка роста кристаллов возникает не только из-за высокой вязкости, но и под воздействием других факторов. Очевидно, что сложные структуры расплавов замедляют перестройку в упорядоченную кристаллическую структуру. Такая сложность может быть свойством самого расплава или ее можно усилить, используя в составе много разных элементов, в результате чего затрудняется перераспределение ионов на соответствующие позиции в растущем кристалле. Такой прием применяется при промышленном получении стекла, что отчасти объясняет сложные составы многих обычных стекол.

Стеклообразование зависит также от внешних факторов. Поскольку рост кристаллов на гетерогенных зародышах не требует образования гомогенных центров кристаллизации, расплав, свободный от потенциальных гетерогенных зародышей, легче охладить с образованием стекла, чем расплав, содержащий большое количество подобных центров. Устранение гетерогенных зародышей предотвращает рост кристаллов в зоне метастабильной нуклеации, так как не будет никаких зародышей. Их устранение усиливается при добавлении в шихту сильных флюсов (плавней), чем отчасти объясняется значительное влияние PbO на облегчение стеклообразования; при более сильном нагревании расплава; при устранении примесей, каковыми являются частицы огнеупора, и при минимизации контакта со стенками контейнера¹. Первые три условия обычно выполняются в результате изменения состава композиции или технологии варки, но получение стекол бескон-

¹ Имеется в виду тигель, бассейн печи или любое другое подобное устройство. — Прим. перев.

тейнерным способом намного сложнее. Этот способ изучался в условиях микрогравитации на космических кораблях и в печах башенного типа методом капель, применялись различные схемы левитации расплава, использование быстрого охлаждения, например при помощи плазменной струи, когда расплав не соприкасается с контейнером.

Определение способности к стеклообразованию и устойчивости стекла

Получение стекла — достаточно простой процесс. Готовится соответствующая шихта, которую помещают в тигель, затем она нагревается до образования расплава, свободного от кристаллов, и охлаждается до комнатной температуры. Образец проверяется на наличие кристаллов с использованием различных методов: от визуального наблюдения до рентгено- или электронографии. Если кристаллы не обнаружены, считается, что образец представляет собой стекло; при наличии кристаллов образец относят к частично или полностью кристаллическим в зависимости от степени кристаллизации.

Количественное сравнение стеклообразующей способности близких по составу композиций не столь легко выполнить. Оба состава в условиях одного эксперимента могут образовывать стекло, но в других условиях демонстрировать совершенно разное поведение. Например, небольшое изменение количества расплава может привести к кристаллизации одного образца, в то время как другой по-прежнему образует стекло. Так, некоторые кальциево-алюминатные стекла могут быть легко получены из 5 г расплава, в то же время их нельзя получить из 10 г расплава без быстрого замораживания. Весьма незначительное изменение соотношения CaO и Al_2O_3 позволяет легко получить стекло из 10 г расплава. Как же можно описать различие в стеклообразующей способности этих близких по составу композиций?

Ответ на этот вопрос можно получить на основе анализа кинетики процесса стеклообразования. Легкость стеклообразования можно определить критической скоростью охлаждения, необходимой для предотвращения кристаллизации образца определенного объема. Если определить критическую скорость охлаждения для двух образцов, имеющих один и тот же объем, расплав с меньшей критической скоростью охлаждения обладает лучшей стекло-

образующей способностью. Таким образом серию составов можно расположить в ряд по возрастанию их стеклообразующей способности, т. е. в соответствии с уменьшением их критической скорости охлаждения.

К сожалению, концепция критической скорости охлаждения очень легка для понимания, но реальное измерение этих скоростей является очень трудоемкой процедурой. Расплав должен быть нагрет до предварительно заданной температуры, выдержан в течение некоторого времени для полного растворения любых остаточных кристаллов и центров кристаллизации, затем охлажден с линейной скоростью до перехода в твердое состояние; полученный образец необходимо проанализировать, чтобы определить, является ли он стеклом. Если да, то тот же образец или другая идентичная шихта нагревается до температуры расплава, и весь эксперимент повторяется, но с меньшей скоростью охлаждения. Такая процедура проводится до тех пор, пока вещество не перестанет превращаться в стекло. Наименьшая скорость охлаждения, при которой еще получается стекло, принимается за критическую скорость охлаждения. Теоретически для установления критической скорости охлаждения требуется только два эксперимента, однако в действительности обычно необходимо проведение целой серии экспериментов для каждого состава.

Критическую скорость охлаждения можно иногда определить, используя дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК). В этом случае процессом может управлять компьютер, эксперимент проводится при нескольких заданных скоростях охлаждения при их последовательном уменьшении. Охлаждение со скоростью ниже критической часто сопровождается появлением экзотермического пика на температурной кривой в результате выделения тепла в процессе кристаллизации. Отсутствие пика часто считают доказательством отсутствия кристаллизации, т. е. образования стекла. Данный метод больше подходит для шихт с низкой температурой плавления, которые легко кристаллизуются с большим экзотермическим эффектом, если охлаждение происходит со скоростью меньше критической.

Стеклообразующая способность определяется сопротивляемостью расплава кристаллизации во время охлаждения, а устойчивость стеклообразного состояния — сопротивляемостью стекла кристаллизации при нагревании. Возможность стеклообразова-

ния наиболее важна при получении нового стекла, тогда как устойчивость — при процессах преобразования уже полученного стекла. В качестве примера можно рассмотреть получение оптических волокон методом вытягивания из предварительно изготовленной формы. Форма представляет собой цилиндр из стекла для центральной части волокна, окруженный стеклом, из которого изготавливают «рубашку». Форма нагревается до температуры вытягивания волокна. Кристаллы, образующиеся во время охлаждения при изготовлении формы, могут стать источником брака при производстве оптического волокна. При повторном нагревании до температуры вытягивания волокна могут возникнуть такие же дефекты. Поскольку кристаллическая фаза, возникающая при охлаждении, может отличаться от той, что образуется при повторном нагреве, то появляется возможность различать разные виды брака: брак, вызванный ухудшением стеклообразующей способности, и брак, обусловленный ухудшением устойчивости стекла.

Хотя эти два понятия (способность к стеклообразованию и устойчивость стекла) не идентичны, их часто путают как в литературе, так и в технологической практике. Часто считают, что низкая стеклообразующая способность автоматически приводит к низкой устойчивости стекла и наоборот, но это отнюдь не обязательно. Например, кальциевоалюминатные стекла обладают низкой стеклообразующей способностью, но вполне удовлетворительной устойчивостью стеклообразного состояния. Многие другие композиции демонстрируют аналогичные свойства. Устойчивость стекла часто характеризуют разностью между температурой начала области перехода в стеклообразное состояние T_g и температурой начала кристаллизации T_x в образце стекла, нагреваемом с определенной линейной скоростью. Такие измерения проводятся методами ДСК или дифференциального термического анализа (ДТА). Точность определения T_g и T_x , во многом зависит от экспериментатора, а именно от выбора соответствующей скорости нагрева во время анализа. Некоторые исследователи определяют T_x как температуру первого максимума на температурной кривой, тогда как другие определяют T_x экстраполяцией температуры начала первого экзотермического пика, обусловленного кристаллизацией. Третьи утверждают, что разность $(T_x - T_g)$ должна быть нормирована относительно T_g , T_x или $T_{пл}$ кристаллической фазы, чтобы сравнивать поведение сте-

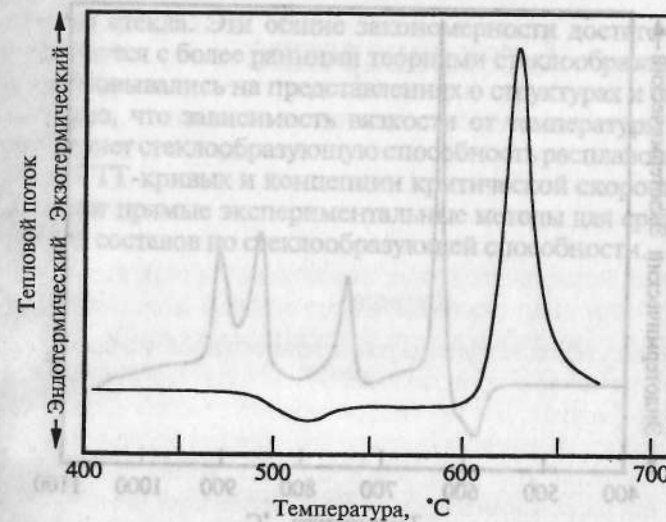


Рис. 2.3. Типичная кривая, полученная методом дифференциальной сканирующей калориметрии, для стеклообразного вещества, при повторном нагревании которого образуется одна кристаллическая фаза.

кол, кристаллизующихся в разных температурных диапазонах. Таким образом, общепринятого критерия устойчивости стекла нет. Однако обычно, если сравнивают образцы по одному и тому же критерию, большинство исследований дают похожие результаты.

Типичная термограмма (см. рис. 2.3 и 2.4) может содержать один или более экзотермических пиков, соответствующих кристаллизации различных фаз, но при определении устойчивости стекла необходимо учитывать только самый низкотемпературный пик. Как только образуется значительное количество кристаллов, все последующие события, происходящие при более высоких температурах, не имеют значения для обсуждения вопроса устойчивости стекла. Поскольку стекла, обладающие удовлетворительной устойчивостью, включая почти все обычные промышленные составы, кристаллизуются настолько медленно, что на их термограммах, полученных при нагревании со скоростью 10–20 К/мин, отсутствуют экзотермические пики кристаллизации, они не могут быть исследованы этим методом. В таких случаях обычно необхо-

Стекловарение

Введение

Хотя стекла могут быть получены разными методами, но подавляющее количество все еще производится путем плавления шихты при высоких температурах. Эта процедура включает выбор сырья, расчет необходимого количества каждого компонента шихты, взвешивание и смешивание этих материалов для достижения гомогенности шихты. При нагревании в процессе плавления шихтовые материалы претерпевают ряд химических и физических изменений. Превращение расплава в гомогенную жидкость может требовать специальных операций, включая очистку стекломассы от непроваров шихты, примесей и газовых пузырей. Производство промышленных изделий включает стадию формования, а также отжига для устранения напряжений, возникающих при охлаждении, или получения стекол повышенной прочности.

Сырье

Стекла получают как из высококачественных химически чистых компонентов, так и из смесей менее чистых минеральных веществ. Образцы для научных исследований, оптические стекла, стекла, изготавливаемые в небольших объемах и для высокотехнологичных изделий, получают из веществ, встречающихся в любой химической лаборатории. В то же время обычное, производимое в огромных количествах стекло получают из минералов, названия и состав которых известны далеко не всем. Многие из них перечислены в табл. 3.1. Там же приведены гравиметрические коэффициенты, позволяющие рассчитать выход компонента стекла на единицу веса исходного вещества.

Независимо от их источника, шихтовые материалы можно разделить на пять групп по их функции в стекловарении: *стекло-*

образователи, плавни, модификаторы свойств, красители, осветлители. В зависимости от цели применения один и тот же компонент может быть отнесен к разным группам. Оксид алюминия Al_2O_3 , например, используется как стеклообразователь в алюминатных стеклах, но в большинстве силикатных стекол он является модификатором свойств¹. Оксид мышьяка As_2O_3 может быть как стеклообразователем, так и осветлителем стекломассы в зависимости от цели, с которой он добавляется в шихту.

Самый важный компонент любой стекольной шихты — стеклообразователь. Каждое стекло содержит один или более компонентов, образующих структуру стекла. Обычно их называют *сеткообразователями* или *стеклообразователями*, если стекло оксидное. Идентификация стекла осуществляется на основе родового названия таких компонентов. Например, если главным стеклообразователем служит оксид кремния SiO_2 , то стекло называют силикатным. Если в дополнение к SiO_2 присутствует значительное количество B_2O_3 , стекло называют боросиликатным.

В промышленных оксидных стеклах главными стеклообразователями являются оксиды кремния (SiO_2), бора (B_2O_3) и фосфора (P_2O_5), которые легко образуют однокомпонентные стекла. Большинство других оксидов, включая GeO_2 , Bi_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , и V_2O_5 , могут быть стеклообразователями только при определенных условиях. Эти оксиды, кроме GeO_2 , сами по себе образуют стекла с трудом (необходимо очень быстрое охлаждение или осаждение из пара), но они могут быть стеклообразователями в смеси с другими оксидами. Элементарные S, Se и Te играют роль стеклообразователей в халькогенидных стеклах; многие стекла могут быть получены на галогенидной основе, наиболее известны два галогенида-стеклообразователя — BeF_2 и ZrF_4 .

Количество возможных стеклообразующих композиций ничем не ограничено, но подавляющее большинство промышленных стекол получают на основе SiO_2 . Сам оксид кремния превосходно образует стекло, но его широкому применению для изготовления бутылок, оконного стекла и других изделий препятствует высокая температура плавления (более 2000 °C).

¹ В отечественной литературе оксиды, аналогичные оксиду алюминия по роли в стекловарении, относят к группе промежуточных веществ, к модификаторам традиционно относят оксиды щелочных и щелочноземельных элементов. — Прим. перев.

Таблица 3.1. Сырье для производства стекла

Название	Химический состав	Гравиметрический коэффициент ^a
Альбит	$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$	Na_2O 8.46 Al_2O_3 5.14 SiO_2 1.45
Глинозем	Al_2O_3	Al_2O_3 1.00
Гидратированный глинозем	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3 1.53
Анортит	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$	CaO 4.96 Al_2O_3 2.73 SiO_2 2.32
Аплит	Щелочноземельный полевой шпат	Изменяется в зависимости от состава
Арагонит	CaCO_3	CaO 1.78
Костная мука	$3\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ или $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CaO 1.84 P_2O_5 2.19
Барит (тяжелый шпат)	BaSO_4	BaO 1.52
Боракс	$\text{Na}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na_2O 6.14 B_2O_3 2.74
Безводный боракс	$\text{Na}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$	Na_2O 3.25 B_2O_3 1.45
Борная кислота	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	B_2O_3 1.78
Жженный доломит	$\text{CaO}-\text{MgO}$	CaO 1.72 MgO 2.39
Едкое кали	KOH	K_2O 1.19
Едкий натр	NaOH	Na_2O 1.29
Криолит	$3\text{NaF}-\text{AlF}_3$	NaF 1.67 AlF_3 2.50
Стекланный бой	Осколки стекла	Изменяется в зависимости от состава
Доломит	$\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$	CaO 3.29 MgO 4.58
Плавленый шпат	CaF_2	CaF_2 1.00
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaO 3.07
Кианит	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Изменяется в зависимости от состава
Известь (негашеная известь)	CaO	CaO 1.00
Известняк (кальцит)	CaCO_3	CaO 1.78
Глёт (желтый оксид свинца)	PbO	PbO 1.00
Микроклин	$\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$	K_2O 5.91 Al_2O_3 5.46 SiO_2 1.54
Нефелин	$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$	Na_2O 2.84 Al_2O_3 1.73 SiO_2 1.47

Продолжение табл. 3.1

Название	Химический состав	Гравиметрический коэффициент ^a
Нефелиновый сиенит	Смесь нефелина и полевого шпата	Изменяется в зависимости от состава
Селитра калийная	KNO_3	K_2O 2.15
Поташ	K_2O или K_2CO_3	K_2O 1.00 K_2O 1.47
Красный оксид свинца (свинцовый сурик)	Pb_3O_4	PbO 1.02
Сульфат натрия	Na_2SO_4	Na_2O 2.29
Песок (песок для стекловарения, гончарный камень)	SiO_2	SiO_2 1.00
Шлак	Остеклованные отходы доменного производства	Изменяется в зависимости от состава
Гашеная известь	$\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaO 1.32
Известь пушенка (углекислый натрий)	Na_2CO_3	Na_2O 1.71
Нитрат натрия (чилийская селитра)	NaNO_3	Na_2O 2.74
Сподумен	$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$	Li_2O 12.46 Al_2O_3 3.65 SiO_2 1.55
Мел	CaCO_3	CaO 1.79

^a Количество, необходимое для получения одной весовой части соответствующего компонента стекла.

Для производства силикатного стекла необходимо добавлять плавни, снижающие температуру варки до приемлемого значения, т.е. менее 1600 °C. В качестве плавней чаще всего используют щелочные оксиды, особенно Na_2O (соду) и оксид свинца PbO . Оксид натрия входит в состав большинства промышленных стекол, включая и те, из которых изготавливают посуду и оконное стекло. Оксид калия K_2O также широко применяется в стеклах промышленных составов; оксид лития Li_2O используют в стеклокерамических материалах¹. Оксиды рубидия и цезия часто применяются в лабораторных исследованиях для изучения изменения свойств

¹ В отечественной литературе стеклокерамические материалы называют ситаллами. — Прим. перев.

стекла при замене одного щелочного оксида другим. Из-за своей высокой стоимости в промышленном производстве они применяются очень редко. Использование PbO , который является прекрасным плавнем, сильно ограничено вследствие его токсичности; он способствует растворению частиц огнеупорных материалов или других загрязнителей, которые могут попасть в стекломассу и вызвать дефекты стекла.

Добавление флюсов к оксиду кремния снижает стоимость производства стекла, но при большом содержании щелочных оксидов многие его свойства ухудшаются. Например, химическая стойкость силикатных стекол, имеющих в своем составе большое количество щелочных оксидов, снижается до такого уровня, когда они уже не могут применяться для изготовления посуды, оконного стекла или изоляционного стекловолокна. Отрицательное влияние обычно устраняется путем добавления *модификаторов свойств*, к которым относятся оксиды щелочноземельных и переходных металлов и оксид алюминия (глинозем). Хотя эти оксиды несколько повышают температуру плавления, они улучшают многие свойства стекол. Таким образом, модифицирование, или регулирование, свойств происходит за счет тщательного контроля содержания оксидов. Многие из названных оксидов являются слабыми флюсами для оксида кремния. По сравнению с флюсами модификаторы добавляются в меньшем количестве, поэтому их применение не приводит к существенному повышению температуры стекловарения.

Для окрашивания стекла используются специальные вещества — *красители*. В большинстве случаев ими служат оксиды переходных 3d-металлов и редкоземельных 4f-элементов. В качестве красителей раньше применяли оксиды урана, но из-за радиоактивности область их использования резко ограничена. В виде коллоидных растворов применяются золото и серебро. Обычно красители растворов применяются в небольших количествах, когда необходимо получить стекло определенного цвета. Оксиды железа, являющиеся примесями в песке, который используется в производстве промышленных силикатных стекол, во многих случаях играют роль непреднамеренных красителей. Если красители используются для нейтрализации действия других красителей, они называются *обесцвечивателями*.

Для удаления из стекломассы пузырьков газа в шихту добавляют осветлители. К осветлителям относятся оксиды мышьяка и

сурьмы, нитраты калия и натрия, хлорид натрия, фториды (CaF_2 , NaF и Na_3AlF_6), а также некоторые сульфаты. Эти вещества применяются в небольших количествах (менее 1 мас.%), их влияние на свойства конечного продукта незначительно. Однако их присутствие очень важно при производстве многих промышленных стекол, которые иначе были бы значительно дороже из-за сложности удаления пузырьков.

Номенклатура составов

Терминология, которая применяется для описания составов неорганических стекол, достаточно запутана, и не существует единой системы обозначения. Кроме того, для получения стекол используют различные системы, в том числе оксидные, галогенидные и халькогенидные. Соотношения компонентов (составы) могут выражаться в молярных, весовых или атомных долях или процентах в зависимости от условий или желания экспериментатора.

Исторически составы оксидных стекол выражают в весовых (массовых) процентах компонентов, такой способ называется *оксидной формой*. Содержание компонентов *содоизвестковосиликатного* стекла может быть представлено в следующем виде: 15% соды, 10% извести и 75% кремнезема. Читателю должно быть известно, что способ выражения содержания компонентов в процентах базируется на массовой концентрации каждого компонента и что сода — это Na_2O , а известь — CaO . Весовые соотношения упрощают приготовление шихт и очень удобны в промышленном стекловарении, но они редко применяются в научных исследованиях при изучении влияния разных компонентов на свойства стекла или расплава. Для понимания влияния состава на свойства применяются молярные доли или проценты, но при этом усложняется приготовление шихты. В любом случае оксидная форма представления состава наводит на мысль, что в расплаве или в стекле компоненты существуют до некоторой степени независимо один от другого как индивидуальные оксиды, что в действительности совсем не так.

Способ выражения состава в атомных долях, или в стехиометрической форме, обычно применяется для халькогенидных и некоторых простых оксидных стекол. Состав стекла, содержащего 40 ат.% мышьяка и 60 ат.% серы, может быть представлен как

As_2S_3 , $As_{40}S_{60}$ или $As_{0,4}S_{0,6}$. Поскольку халькогенидные стекла, как правило, состоят из элементов, а не из соединений, такая форма выражения состава вполне удовлетворительна. Тем не менее методики расчета шихт требуют его перевода в весовые единицы, что для элементов совсем несложно. Наибольшая опасность кроется в ошибочном представлении, что соединения типа As_2S_3 действительно существуют в стекле как самостоятельные структурные единицы.

В случае оксидных стекол использование стехиометрических соотношений может вызвать большую путаницу. Например, общая формула $xLi_2O - (100 - x)SiO_2$ выражает состав стекла, которое может быть получено при любом x в интервале 0–40. Если использовать атомные проценты, то такая серия стекол будет описываться общей формулой $Li_{2x}Si_{(100-x)}O_{(200-x)}$. Конкретный состав при $x = 33,33$ можно представить как $33,33Li_2O - 66,67SiO_2$ или $Li_{66,7}Si_{66,7}O_{166,7}$, что соответствует упрощенным формам $Li_2O - 2SiO_2$ или $Li_2Si_2O_5$. Поскольку данное стекло содержит 1 моль Li_2O и 2 моль SiO_2 , появляется соблазн представить его как *литиеводисиликатное*, подразумевая, что его структура содержит молекулярные единицы указанного состава или что структура стекла сформирована кристаллической фазой дисиликата лития. Хотя все эти стекла имеют один и тот же состав, разные системы его выражения приводят к окончательному запутыванию новичка (а часто даже опытного эксперта!). В случае оксидных стекол в дальнейшем будет использована форма выражения содержания каждого компонента (оксида) в молярных процентах, такой подход в настоящее время общепринят, он позволяет свести к минимуму возможные недоразумения и ошибки.

В случае галогенидных стекол терминология еще менее последовательна. Состав стекол на основе фторида тяжелого металла, например ZrF_4 , обычно представляется в акронимической форме. При этом стеклообразователь указывается на первом месте, а не на последнем, как это принято в случае оксидных стекол. Остальные компоненты перечисляют в порядке возрастания зарядов катионов, за исключением однозарядных катионов, которые указывают последними. Путаница еще более усиливается, когда компоненты стекол не обозначают их обычными химическими символами, а предпочитают пользоваться другими, применяемыми исключительно в данной области обозначениями. Так, стекло, содержащее

фториды Zr, Ba, Al, La и Na, обозначают как ZBLAN, используя первые буквы от названия каждого компонента и учитывая приведенные выше правила. Поскольку буква L обозначает лантан, аналогичное стекло, содержащее литий вместо натрия, обозначают как ZBLALi.

Из-за несогласованности между разными авторами система обозначения галогенидных стекол оказывается сложнее, чем система обозначения оксидных стекол. Стекла, содержащие Cd, Li, Al и Pb, которые следовало бы обозначить как CLiAP, если за основу принять номенклатуру фторидов тяжелых металлов, были обозначены как CLAP. Но ведь новичок не знает, что L может означать лантан в одном случае и литий в другом. Система обозначений настолько засорена жаргоном, что становится совершенно непонятной для непосвященных.

Расчет состава шихты

Расчет состава стекольной шихты может быть как очень простым, так и очень сложным в зависимости от требуемого конечного состава и вида сырьевых материалов, применяемых для приготовления смесей. Шихты, содержащие оксиды с точно известной химической формулой, рассчитывают очень легко; в то же время шихты, состоящие из различных минералов, когда один и тот же компонент стекла может присутствовать в двух и более исходных веществах, требуют значительно более сложных расчетов.

Все расчеты составов шихт подчиняются одному и тому же алгоритму. Сначала определяют массовую долю каждого компонента, необходимого для получения заданного состава. Для этого мольную долю компонента умножают на его молекулярную массу¹. Затем, суммируя полученные величины, определяют молекулярную массу стекла; делением каждого найденного значения на молекулярную массу стекла определяют массовую долю каждого компонента. В конечном итоге массовые доли умножают на количество стекла, которое следует получить (пример 3.1). Долю компонентов шихты, которые разлагаются при стекловарении, уста-

¹ В отечественном стеклоделии используются следующие методические сборники по расчету составов шихты, а также свойств стекол: [Матвеев М. А., Матвеев Г. М., Френкель Б. Н. Расчеты по химии и технологии стекла. Справочное пособие. — М.: Стройиздат, 1977; Тыкачинский И. Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. — М.: Стройиздат, 1977]. — Прим. перев.

навливают путем умножения их массовых долей на гравиметрический коэффициент используемого сырья (пример 3.2). Применение сырьевых материалов, посредством которых вводится более одного компонента стекла, требует дополнительных расчетов, как показано в примере 3.3.

Часто при расчете шихты небольшие отклонения в составе не учитывают. Стекло с фиксированным составом используют для изучения влияния небольших добавок других компонентов. Их количество обычно выражают в массовых процентах сверх состава. Например, при изучении влияния As_2O_5 как осветлителя следует приготовить одну и ту же шихту содоизвестковосиликатного стекла с содержанием As_2O_5 0; 0,1; 0,2 и 0,5 мас. %.

На самом деле молекулярный состав стекла меняется, если меняется содержание оксида мышьяка. Однако, если добавки достаточно малы, под их влиянием основной состав стекла изменится совсем незначительно, поэтому точный состав каждого стекла обычно не устанавливается. Такой подход является общепризнанным, но необходимо проявлять осторожность в тех случаях, когда влияние добавок на общий состав становится настолько значительным, что их уже нельзя не учитывать. Иногда добавку компонента в количестве 5–10 мас.% считают незначительной, однако такая трактовка неприемлема.

Пример 3.1. Состав стекла: $65CaO-35Al_2O_3$.

Молекулярные массы (М.м.) компонентов (в г/моль):

CaO 56,08 М.м. Al_2O_3 101,96

М.м. стекла:

$$(0,65 \cdot 56,08) + (0,35 \cdot 101,96) = 72,14 \text{ г/моль}$$

Массовая доля каждого компонента:

$$CaO (0,65 \cdot 56,08) : 72,14 = 0,505$$

$$Al_2O_3 (0,35 \cdot 101,96) : 72,14 = 0,495$$

В 100 г стекла:

$$CaO 0,505 \cdot 100 = 50,5 \text{ г}$$

$$Al_2O_3 0,495 \cdot 100 = 49,5 \text{ г}$$

Пример 3.2. Состав стекла $20Na_2O-80SiO_2$

Молекулярные массы компонентов (в г/моль):

Na_2O 61,98 SiO_2 60,09

М.м. стекла:

$$(0,20 \cdot 61,98) + (0,80 \cdot 60,09) = 60,47 \text{ г/моль}$$

Массовая доля каждого компонента:

$$Na_2O (0,20 \cdot 61,98) : 60,47 = 0,205$$

$$SiO_2 (0,80 \cdot 60,09) : 60,47 = 0,795$$

В 100 г стекла:

$$Na_2O 0,205 \cdot 100 = 20,5 \text{ г}$$

$$SiO_2 0,795 \cdot 100 = 79,5 \text{ г}$$

Na_2O неустойчив на воздухе, поэтому в качестве компонента шихты рекомендуется использовать Na_2CO_3 , при разложении которого образуется Na_2O . Затем следует умножить требуемое количество Na_2O на гравиметрический коэффициент Na_2CO_3 (1,71), чтобы получить массу Na_2CO_3 (86,36), необходимую для получения 20,5 г Na_2O .

Пример 3.3. Состав стекла $20Na_2O-5Al_2O_3-75SiO_2$

Молекулярные массы компонентов (в г/моль):

Na_2O 61,98 Al_2O_3 101,96 SiO_2 60,09

М.м. стекла:

$$(0,20 \cdot 61,98) + (0,05 \cdot 101,96) + (0,75 \cdot 60,09) = 62,56 \text{ г/моль}$$

Массовая доля каждого компонента:

$$Na_2O (0,20 \cdot 61,98) : 62,56 = 0,198$$

$$Al_2O_3 (0,05 \cdot 101,96) : 62,56 = 0,0815$$

$$SiO_2 (0,75 \cdot 60,09) : 62,56 = 0,720$$

В 100 г стекла:

$$Na_2O 0,198 \cdot 100 = 19,8 \text{ г}$$

$$Al_2O_3 0,0815 \cdot 100 = 8,15 \text{ г}$$

$$SiO_2 0,720 \cdot 100 = 72,0 \text{ г}$$

Если в качестве источника Al_2O_3 используется альбит, то в шихту одновременно вводятся оксиды натрия и кремния. С 41,98 г альбита в шихту вводится 5,68 г Al_2O_3 , 4,95 г Na_2O и 28,89 г SiO_2 (для этого массу альбита нужно разделить на соответствующий гравиметрический коэффициент из табл. 3.1). После вычитания найденных величин из требующихся количеств оксида натрия и песка нетрудно определить, что следует добавить 14,85 г оксида натрия и 43,11 г песка. Если в качестве источника дополнительного оксида натрия применяется Na_2CO_3 , то потребуется $14,85 \cdot 1,71 = 25,39$ г Na_2CO_3 . Таким образом, для составления шихты необходимо: 25,39 г Na_2CO_3 , 41,89 г альбита, 43,11 г песка.

Механизмы плавления шихты

Процесс превращения шихты в расплав многоступенчатый. Его детали определяются составом конкретной шихты и типом получаемого стекла, однако некоторые стадии являются общими для большинства композиций. Поскольку наиболее широко распространены силикатные стекла, о них известно значительно больше, чем о других стеклообразующих системах. Поэтому в качестве примера будут рассмотрены процессы, протекающие при образовании содоизвестковосиликатного расплава.

Выделение газов

В начале нагревания стеклообразующей шихты обычно происходит выделение некоторого количества воды; она могла быть адсорбирована на частицах шихты, входить в состав кристаллогидратов или присутствовать в виде гидроксильных групп. Многие компоненты стеклообразующей шихты достаточно гигроскопичны и легко поглощают воду из окружающей среды. Оксид бора может частично превращаться в борную кислоту (H_3BO_3), CaO образует $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и т.д. Другие компоненты уже содержат воду, например NaOH , глины, гидрат оксида алюминия, $\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которая будет выделяться при умеренном нагреве. Температура, при которой выделяется эта вода, зависит от природы ее связывания в веществе (т. е. связана она физически или химически), а также от прочности этих связей. Потери воды сопровождаются потерями тепла из шихты, что приводит к повышению стоимости всего процесса.

Значительно большее количество газообразных веществ образуется при разложении карбонатов, сульфатов и нитратов. Объем выделяющихся газов многократно превышает объем исходной шихты, благодаря этому улучшается перемешивание и гомогенизация расплава. Однако высвобождение большого количества газов приводит к возникновению множества пузырьков, которые должны быть удалены из расплава до окончания стекловарения. Если взять известняк (карбонат кальция), плотность которого около $2,7 \text{ г/см}^3$, оказывается, что при разложении одного моля известняка, объем которого 37 см^3 , происходит выделение $22400 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$, т.е. объем увеличивается в 600 раз. Если на 1 м^3 стекла приходится один газовый пузырек диаметром 1 мм, считается, что про-

мышленное стекло содержит значительное количество дефектов, таким образом, содержание газа в расплаве должно быть снижено на 10–12 порядков по сравнению с исходной шихтой!

Быстрое образование жидкой фазы приводит к захвату стекломассой воздуха, который первоначально занимал пространство между частицами плавящейся шихты, и образованию пузырьков. Быстрый нагрев такого расплава ведет к увеличению объема пузырьков и вспениванию расплава. Образующаяся пена может выйти через край тигля, если изначально тигель был до верха заполнен шихтой. Расплавленная стекломасса быстро растворяет огнеупорную кладку днища печи, поэтому необходимо заблаговременно принять меры, препятствующие вспениванию.

Образование жидких фаз

Жидкие фазы образуются при плавлении компонентов шихты, продуктов их разложения и эвтектических смесей, образующихся из компонентов шихты. В содоизвестковосиликатных шихтах образуется эвтектика из карбонатов натрия и кальция, плавящаяся при 775°C , а также эвтектическая смесь дисиликата натрия и оксида кремния, которая плавится около 800°C . При такой температуре жидкие фазы очень подвижны, происходит быстрое выделение газов и вихреобразное перемешивание смеси жидких и твердых веществ. При повышении температуры скорость растворения тугоплавких твердых частиц, таких, как песок, глинозем и полевой шпат, также повышается. Увеличение содержания этих компонентов приводит к быстрому нарастанию вязкости и выделению дополнительного количества газов, поскольку растворимость CO_2 и других газов понижается с увеличением концентрации SiO_2 в расплаве. Вязкость быстро нарастает с повышением концентрации кремнезема, поэтому температура должна быть повышена, чтобы вязкость расплава не препятствовала гомогенизации стекломассы и растворению оставшихся твердых частиц. Завершающая стадия стекловарения, когда окончательно растворяются остатки кремнезема и других тугоплавких компонентов, протекает очень медленно из-за высокой вязкости расплава.

Время, необходимое для полного растворения компонентов исходной шихты, называется *временем провара шихты*. Оно имеет вполне определенное значение, но точно установить момент пере-

хода последних следовых количеств шихты в состояние расплава очень трудно. Как правило, при определении времени провара шихты допускаются некоторые ошибки, в том числе и по вине исследователей.

Как и следовало ожидать, изучение времени провара шихты показало существенное влияние температуры на скорость образования расплава. Кроме того, значительное влияние оказывает состав стекла, природа конкретных компонентов шихты, ее однородность, дисперсность ингредиентов и количество стеклобоя в шихте. Применение боя или дробленого стекла не только снижает количество отходов, но также сокращает время провара шихты за счет снижения в ее составе количества тугоплавких компонентов и образования дополнительной жидкой фазы.

Время провара шихты определяется, прежде всего, общим составом стеклообразующей композиции. Простые смеси оксидов, например те, что используются для производства кальциево-алюминатных стекол, часто образуют эвтектические смеси, которые провариваются в течение короткого времени. Многие несиликатные расплавы очень подвижны при любой температуре, превышающей температуру плавления их компонентов, и в них быстро растворяются частицы шихты. Боратные, фосфатные и германатные расплавы могут быть получены при значительно более низких температурах, чем силикатные. В результате их вязкость нетрудно снизить за счет повышения температуры, поскольку увеличить температуру, например, с 1000 до 1200 °C намного легче, чем с 1400 до 1600 °C.

Выбор компонентов шихты также оказывает существенное влияние на ее провариваемость. Многие из них могут быть введены посредством разных сырьевых материалов, имеющих различные температуры плавления. Поэтому образование первичной жидкой фазы существенно зависит от выбора исходных материалов. Расслоение шихты препятствует ее плавлению, так как разделяет компоненты, которые могли бы образовать эвтектические смеси. Время, затраченное на предварительное перемешивание компонентов шихты, почти всегда отражается на качестве стекла, снижает температуру и сокращает время, необходимое для образования расплава.

На время провара шихты может повлиять изменение дисперсности ее частиц. Мелкие частицы провариваются быстрее, но они

могут образовывать агломераты — большие по размеру пористые частицы. Это существенно замедляет проникновение вязкой стекломассы к поверхности частиц. Агломераты имеют низкую объемную плотность, поэтому они могут всплывать к поверхности расплава и значительно замедлять процесс растворения. При использовании слишком тонкодисперсной шихты выделение газов также замедляется, так как уменьшается объем пространства между частицами. Кроме того, на ранних стадиях стекловарения может произойти перекрывание каналов между частицами шихты, что подавляет реакции разложения.

Ускорители варки

Существуют различные способы сокращения времени провара шихты. К наиболее важным относится изменение состава шихты. Например, замена небольшого количества карбоната натрия его сульфатом ускоряет растворение кварцевого песка за счет образования дополнительных низкоплавких эвтектик. Сульфаты выделяются из расплавов, обогащенных кремнеземом. Они разлагаются при повышении температуры и взаимодействуют с частицами оксида кремния, в результате образуется метасиликат натрия, который легко плавится и образует маловязкую жидкость. Выделение SO_2 оказывает сильное перемешивающее действие, что помогает гомогенизации расплава и улучшает контакт между частицами оксида кремния и окружающей их жидкой фазой.

Действие других ускорителей варки также основано на замещении части карбоната натрия более легкоплавкими компонентами, такими, как NaOH , NaF или NaCl . Все они образуют очень подвижные расплавы. Когда варка стекла происходит в атмосфере, содержащей кислород, галогениды постепенно превращаются в оксиды, и состав расплава превращается в требуемый оксидный, а его вязкость возрастает. Поскольку к этому времени шихта уже расплавлена, применение галогенидов сокращает время ее провара.

На стекловарение оказывают значительное влияние компоненты, с которыми в расплав вводится вода, так как вода снижает вязкость оксидного расплава. Совершенно не важно, что является источником воды, важно то, что она находится в непосредственном контакте с расплавленной стекломассой. Вода может быть введена при использовании H_3BO_3 вместо B_2O_3 или NaOH вместо

Na_2CO_3 , а также путем увлажнения исходной шихты перед ее загрузкой в печь или изменения состава атмосферы, в результате этого увеличивается парциальное давление паров воды в топливной смеси. Замена топливной смеси газ—воздух на смесь газ—кислород значительно повышает содержание водяных паров в атмосфере печи и может сократить общее время стекловарения.

Механические методы приводят к улучшению контакта между частицами шихты, чем ускоряют стекловарение. Компактирование шихтовых материалов в сухие или увлажненные брикеты, таблетки или гранулы увеличивает скорость варки, поскольку улучшается прогревание отдельных частиц и усиливается контакт между компонентами, при взаимодействии которых образуются эвтектические расплавы.

Улетучивание компонентов расплава

При высоких температурах многие компоненты стекол достаточно летучи. В результате продолжительной варки их потери могут существенно изменить состав стекла по сравнению с тем, которое получается при быстрой варке. Потери за счет испарения особенно значительны для оксидов щелочных металлов, свинца, бора, фосфора, галогенидов и других компонентов, которые имеют большое давление паров при высоких температурах. Скорость улетучивания щелочных оксидов быстро увеличивается в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Потери компонентов могут быть уменьшены за счет увеличения концентрации этих же компонентов в атмосфере над расплавом. Если зеркало стекломассы закрыто, то парциальное давление летучих компонентов над расплавом вначале повышается, а затем устанавливается динамическое равновесие, что предотвращает их большую потерю. Кардинально эти потери могут быть уменьшены за счет снижения температуры варки. Накрывание расплава обычно невозможно в случае варки стекол в больших промышленных емкостях. Если же создать избыточную концентрацию легко испаряющихся компонентов, то некоторые потери вполне допустимы. Такой технический прием достаточно эффективен при непрерывной варке стекла постоянного состава. Для точного определения избытка компонентов, чьи потери необходимо устранить, требуется проведение анализов на протяжении всего периода стекловарения. Иногда с целью предотвращения

потерь из расплава допускается добавление компонента непосредственно в атмосферу печи. Данный прием применим для сохранения в расплавах галогенидов или воды, но он мало эффективен в случае катионов.

В промышленном стекловарении необходимость контроля потерь в результате испарения — давно известная проблема, но в лабораторных исследованиях о ней нередко забывают. Множество опубликованных материалов касается систем, в которых испарение из расплавов может быть источником ошибок. Время и температуры стекловарения в лабораторных условиях часто значительно превышают те, что необходимы для получения свободных от пузырьков однородных стекол, поэтому испарение компонентов может серьезно изменить состав получаемого стекла. К сожалению, лишь в немногочисленных исследованиях предпринимались попытки определить возможные изменения состава композиции, происходящие во время варки. Лучше всего анализировать все компоненты каждого стекла, обсуждающегося в научных статьях, но это почти никогда не делается. Зачастую отсутствие анализов вызвано высокой стоимостью и большими затратами времени, которые необходимы для их проведения, или трудностями определения некоторых компонентов, например фтора.

Полный химический анализ проводится редко, однако имеются простые методики, которые при широком применении позволяют определить изменение состава вследствие улетучивания компонентов расплава. Прежде всего можно определить, соответствует ли выход стекла теоретически рассчитанному по составу шихты. Если выход отличается от ожидаемого на несколько десятых процента и более, состав стекла должен вызвать сомнения. Опыт показывает, что при получении содоизвестковосиликатного стекла, когда используются Na_2CO_3 , CaO и SiO_2 , возможны потери около 0,1 мас.% относительно ожидаемых результатов. Такая потеря массы обычно происходит за счет паров воды, адсорбированных на частицах шихты, а также необнаруживаемых потерь оксида натрия. Приведенная величина резко отличается от 10–20 мас.% потерь, которые иногда происходят в случае расплавов, содержащих рубидий, цезий, таллий и другие легколетучие элементы с большими атомными массами. Этим методом нельзя определить, за счет какого компонента происходят потери, но полученные данные должны заставить исследова-

телей задуматься над возможными серьезными ошибками при определении состава стекла.

Осветление расплавов

Термины «осветление» и «повторное осветление» относятся к процессу удаления из расплава газообразных включений, или *пузырей*. Во многих случаях наличие пузырьков в стекле не мешает научным исследованиям, но в условиях промышленного стекловарения пузырьки абсолютно нежелательны. В стеклоизделиях наличие пузырьков считается пороком и приводит к их отбраковыванию. Очень мелкие газовые включения (менее 0,4 мм в диаметре) называются «мошкой», они встречаются в виде кластеров. Некоторые из них сливаются, образуя более крупные пузырьки. Осветление расплава происходит с самого начала стекловарения, но особенно тщательно после растворения остатков шихты.

Причины образования пузырей

Пузырьки могут образоваться в результате механического захвата атмосферных газов расплавом стекла или при разложении компонентов шихты. Поглощение газов, находящихся в пустотах между ее частицами, происходит при размягчении этих частиц и образовании вязкой стекломассы. С повышением температуры вязкость уменьшается и пустоты полностью окружаются расплавом. Силы поверхностного натяжения заставляют эти включения принять сферическую форму. Пузырьки содержат газы, характерные для атмосферы над расплавом, среди них могут быть воздух, топливные газы и газы, образующиеся при разложении веществ, которые специально вводятся в шихту для контроля протекающих химических реакций. Устранить образование пузырьков можно за счет удаления газа из пустот в шихте, т.е. в условиях вакуумной варки.

Поглощение атмосферных газов усиливается при использовании в составе шихты песка мелкой фракции или компонентов, сильно различающихся по степени дисперсности. Оба фактора приводят к образованию большого числа очень мелких пустот между частицами нерасплавленной шихты. Механическое перемешивание расплава также может привести к образованию

пузырьков за счет поглощения воздуха и их распределению по всему объему расплава.

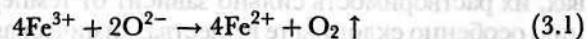
Существует несколько источников появления газов в стекле. Один из них — разложение компонентов шихты, когда образуются CO_2 , SO_3 , NO_x , H_2O и т.д. Кислород, диоксид углерода или водород могут выделяться в ходе электролитических реакций при контакте металлов с расплавом. Кроме того, расплавленная стекломасса разрушает огнеупорную кладку печи, прежде закрытые поры открываются, а содержащийся в них газ выделяется в расплав. Если огнеупорная кладка выполнена, например, из SiC , то остаточный углерод взаимодействует с оксидным расплавом, при этом образуются CO_2 или CO .

Когда расплав перенасыщается каким-либо газом, происходит образование пузырьков. Поскольку многие газы характеризуются большими энтальпиями растворения в стеклообразующих расплавах, их растворимость сильно зависит от температуры. К выделению особенно склонны те вещества, химическая природа которых меняется в зависимости от температуры или состава стекломассы. Например, в расплавах, обогащенных оксидом кремния, диоксид углерода существует в виде молекул CO_2 , тогда как с расплавами, обогащенными щелочными компонентами, углекислый газ вступает в химическое взаимодействие с образованием карбонатов, значительно более растворимых, чем CO_2 . На ранних стадиях стекловарения растворимость диоксида углерода в обогащенных щелочами областях расплава, которые окружают зерна кремнезема, весьма высока. По мере растворения зерен расплав локально обогащается оксидом кремния, что вызывает выделение CO_2 в молекулярной форме, обладающей намного более низкой растворимостью. Из-за этого отдельные участки расплава перенасыщаются углекислым газом, и образуются пузырьки CO_2 . Их образование будет происходить в течение длительного времени после первичного разложения карбонатных компонентов шихты.

Растворимость серы чрезвычайно чувствительна к окислительно-восстановительным условиям в расплаве. В восстановительных условиях сера растворяется с образованием сульфид-ионов, в то время как в окислительных условиях образуются сульфат-ионы. Снижение парциального давления кислорода над окисленным расплавом сдвигает равновесие между сульфидной и сульфатной формами и в целом уменьшает растворимость серы.

В результате этого прежде ненасыщенный расплав становится пересыщенным, и образуются газовые пузырьки. Изменение химического состояния расплава изменяет растворимость серы, как и диоксида углерода. Очень важным фактором является температура расплава, так как растворимость сульфатов понижается при повышении температуры, в то время как растворимость сульфидов повышается. Таким образом, в окисленных и восстановленных расплавах изменение температуры по-разному влияет на растворимость серы.

При изменении окислительно-восстановительных условий в окружающей атмосфере внутри стекломассы может выделяться кислород в молекулярной форме. Изменение степени окисления поливалентных ионов типа железа, хрома, марганца и др. может изменить состояние кислорода, т.е. превратить химически связанный в физически растворенный, например, согласно уравнению реакции



Растворимость молекулярного кислорода намного меньше растворимости химически связанного кислорода, поэтому при восстановлении поливалентных компонентов происходит перенасыщение по кислороду, в результате чего образуются газовые пузырьки.

Повторное образование пузырьков, или вскипание стекломассы, предварительно очищенной от пузырьков газа, — это особый случай обсуждавшегося выше выделения газа из расплава. Вскипание происходит при повторном нагреве предварительно очищенного стекла, уже находившегося в твердом состоянии, или при повышении температуры расплава. Те газы, растворимость которых увеличивается с ростом температуры, не влияют на вскипание, поскольку перенасыщение возникает, если растворимость падает при нагревании. Вскипание особенно характерно для SO_3 , чья растворимость в промышленных содоизвестковосиликатных расплавах понижается на три порядка при нагревании от 1100 до 1400 °C. В этих условиях небольшое повышение температуры может превратить ненасыщенный расплав в сильно пересыщенный с образованием большого числа пузырьков. Вскипание, обусловленное окислительно-восстановительными реакциями серы, может произойти, если предварительно окисленный расплав, содержащий сульфаты, вступает в контакт с предварительно восстанов-

ленным расплавом, содержащим сульфиды. Изменение химического состава стекломассы на границе раздела двух расплавов может вызвать перенасыщение стекломассы из-за различной растворимости сульфатов и сульфидов.

Удаление пузырьков по методу флотации

Пузырьки могут быть удалены из расплава как физическим способом, т.е. за счет всплывания к поверхности, так и при химическом растворении газа в окружающем его расплаве. Поскольку плотность газа внутри пузырьков меньше плотности расплава, пузырьки автоматически будут подниматься к поверхности и лопаться, если этому не помешает какая-либо внешняя причина. Основным принципом флотации выражается законом Стокса, который относится к скорости V_s движения в жидкости твердого тела сферической формы:

$$V_s = \frac{2g\Delta\rho r^2}{9\eta} \quad (3.2)$$

где g — ускорение свободного падения, $\Delta\rho$ — разность плотностей вещества сферы и жидкости, r — радиус сферы, η — вязкость жидкости. Было показано, что движение пузырька газа в вязкой жидкости лучше описывается слегка измененным уравнением:

$$V_b = \frac{3}{2} V_s = \frac{g\Delta\rho r^2}{3\eta} \quad (3.3)$$

где V_b — скорость всплывания пузырька. Фактически, при увеличении размера пузырька его предполагаемая скорость изменяется в пределах от V_s до V_b . Хотя отличие в скорости кажется небольшим, оно может увеличить на 50% время очистки от мелких пузырьков. Экспериментально доказано, что уравнение (3.3) справедливо для флотации пузырьков диаметром около 1 мм в неподвижных оксидных расплавах.

Из анализа выражений (3.2) и (3.3) следует, что скорость всплывания пузырька обратно пропорциональна вязкости расплава и прямо пропорциональна его плотности, т.е. пузырьки будут всплывать быстрее в менее вязком и более плотном расплаве. В основном эти предположения верны, но существуют исключения, когда химические особенности расплава могут изменить эту прос-

тую взаимосвязь; таким образом, эти выражения не могут удовлетворительно описывать все экспериментально наблюдаемые явления.

Как видно из уравнений, скорость удаления пузырька пропорциональна квадрату его радиуса или диаметра. Процедуры, которые способствуют увеличению размера пузырька, ускоряют очищение стекломассы. В то же время из этих уравнений следует, что в случае очень мелких пузырьков не происходит их быстрого всплывания. Таким образом, удаление очень мелкой «мошки» из вязкого расплава за счет флотации не будет достаточно эффективным, если отсутствуют какие-либо другие влияющие на этот процесс факторы.

Если пузырьки не всплывают достаточно быстро в неподвижном расплаве, иногда можно ускорить их всплывание за счет перемешивания жидкой фазы. Движение жидкости вверх может происходить при механическом перемешивании за счет особого устройства дна емкости для стекловарения, создающего потоки из придонной части вверх, при локальном нагреве для создания более горячей, а значит менее плотной области расплава, или путем барботажного расплава газом из донной части. В той или иной степени все эти технологические приемы применяются в печах как горшкового, так и ванного типа.

Осветлители

Химические методы очистки расплавов от пузырьков основаны на добавлении в шихту специальных компонентов, которые называются *осветлителями*. Осветлители выделяют большое количество газов, образующих крупные пузыри, быстро поднимающиеся к поверхности стекломассы. Они увлекают за собой более мелкие пузырьки и «мошку». Кроме того, при более низких температурах некоторые осветлители вызывают поглощение кислорода из образовавшихся газовых пузырьков, при этом из-за диффузии газа из пузырьков в расплав размер последних уменьшается. В конце концов радиус «мошки» уменьшается до критического размера, и сила поверхностного натяжения обуславливает ее окончательное исчезновение.

Оксиды мышьяка и сурьмы — наиболее эффективные и наиболее изученные химические осветлители. Хотя некоторые детали

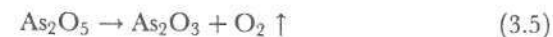
механизма удаления пузырьков еще остаются спорными, однако нет сомнений в том, что эти вещества очень полезны в качестве осветлителей, особенно в тех шихтах, в которых содержатся нитраты щелочных металлов. Оксиды мышьяка и сурьмы обычно добавляют в шихту в количестве 0,1–1 мас.% в виде триоксидов, но при определенных условиях используют также и пентаоксиды, арсенаты, антимонаты и мышьяковую кислоту. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов способствуют образованию арсенатов, менее летучих, чем триоксиды. Отсутствие щелочных оксидов может уменьшить эффективность оксидов мышьяка и сурьмы в качестве осветлителей, поскольку происходит их быстрая потеря из-за улетучивания.

Осветляющее действие указанных оксидов обусловлено рядом химических реакций, которые происходят на разных стадиях стекловарения. Хотя не все еще до конца ясно, но последовательность возможных взаимодействий может быть представлена следующим образом. Во время плавления шихты эти оксиды взаимодействуют с нитратами с выделением кислорода и оксида азота, например:



Аналогичные реакции можно привести для Sb_2O_3 и других нитратов. В результате в больших количествах выделяются NO и O_2 , образующие крупные пузырьки, которые быстро всплывают к поверхности. Они перемешивают шихту и уносят более мелкие пузырьки к поверхности.

После завершения разложения компонентов шихты расплав обычно нагревают до более высокой температуры и выдерживают для окончательного осветления. Поскольку в таких условиях триоксиды более устойчивы, чем пентаоксиды, последние разлагаются, например, по реакции



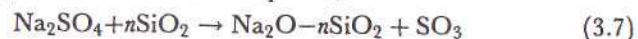
Для сурьмы реакция аналогичная. Выделяющийся кислород может или образовывать новые пузырьки, или диффундировать в близко расположенные мелкие пузырьки, увеличивая тем самым их размеры и скорость флотации. При этом любые пузырьки, остающиеся в расплаве, будут сильно обогащены кислородом по сравнению с теми, которые образуются в начале плавления шихты.

Равновесие, описываемое уравнением (3.5), сильно зависит от температуры. Понижение температуры сдвигает равновесие в сторону образования пентаоксида, что требует поглощения кислорода из расплава. По мере расходования растворенного кислорода он будет диффундировать из пузырьков в расплав, при этом понизится давление газа внутри пузырьков, и, следовательно, уменьшится их диаметр. Если диаметр очень мал ($< 0,1$ мм), то поверхностной энергии будет достаточно для сжатия пузырька и увеличения внутреннего давления P , что выражается формулой

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.6)$$

где γ — поверхностная энергия, а r — радиус пузырька. Высокое внутреннее давление ускорит диффузию газа из пузырька в расплав, и в конечном итоге пузырек исчезнет.

Из-за токсичности оксидов мышьяка и сурьмы для химического осветления часто применяют другие менее эффективные осветлители. Например, в качестве источника большого количества газа при разложении компонентов шихты используется сульфат натрия. В содоизвестковосиликатных расплавах он, кроме того, поставляет часть необходимого щелочного компонента. Важную роль в процессе осветления играет сильная зависимость растворимости серы в расплаве от температуры и состава композиции. Сульфаты легко растворяются в областях расплава, обогащенных щелочными оксидами. По мере растворения в этих же областях расплава оксида кремния растворимость сульфатов уменьшается, и в расплав выделяется газ согласно реакции



Триоксид серы немедленно разлагается с образованием O_2 и SO_2 :



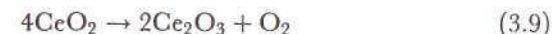
Молекулы SO_2 диффундируют в ближайшие пузырьки, тогда как O_2 или диффундирует, или растворяется в расплаве. После этого пузырьки поднимаются к поверхности. Понижение температуры может вызвать поглощение стекломассой SO_2 , содержащегося в пузырьках, и образование сульфатов, химически растворяющихся в расплаве. Это обусловит уменьшение размеров пузырьков и их исчезновение подобно тому, что происходит в случае применения мышьяка и сурьмы.

Сульфатное осветление сильно зависит от взаимодействия с топливными газами и другими источниками углерода. Взаимодействие между SO_3 и С или СО приводит к образованию SO_2 и CO_2 , при этом выделяется большое количество газа. Поскольку углерод применяется как реагент для образования CO_2 и как восстановитель, изменяющий растворимость сульфидов и сульфатов в расплаве, химия процесса сульфатноуглеродного осветления в значительной мере зависит от температуры, состава расплава и окружающей атмосферы.

В качестве осветлителей могут применяться также нитраты, причем даже в отсутствие оксидов мышьяка или сурьмы. При разложении нитратов выделяется большое количество азота и кислорода. Однако низкие температуры разложения нитратов щелочных металлов (от 500 до 800 °С) ограничивают их применение в качестве осветлителей, так как в основном газы выделяются еще до того, как образуется расплав.

В качестве осветлителей часто применяют галогениды, которые эффективно снижают вязкость расплавов. Под воздействием атмосферного кислорода в расплавах, содержащих галогениды, происходит постепенная замена галогенов на кислород, поэтому вязкость постепенно увеличивается. Поскольку большинство пузырьков к этому времени уже всплывает на поверхность, такое нарастание вязкости не мешает осветлению. Галогениды особенно эффективны для осветления расплавов, содержащих в больших количествах оксид алюминия.

В качестве осветлителей могут применяться оксиды некоторых поливалентных металлов, которые, как и оксиды мышьяка и сурьмы, являются источниками кислорода. Например, при восстановлении оксида церия кислород выделяется следующим образом:



В промышленном стекловарении оксид церия часто добавляют с иными целями, например для предотвращения прохождения через стекло солнечных лучей, поэтому осветляющее действие оксида можно считать полезным побочным эффектом. Другие оксиды поливалентных металлов (MnO_2 , Fe_2O_3 , Pb_3O_4 и т.д.), которые добавляют для иных целей, также могут выполнять роль слабых осветлителей.

Гомогенизация расплавов

В начале стекловарения жидкая фаза, образующаяся при разложении компонентов шихты, весьма неоднородна. Неоднородность постепенно уменьшается в результате перемешивания стекломассы всплывающими к ее поверхности пузырьками. Однако получение стекла приемлемой степени однородности требует увеличения времени протекания диффузионных процессов, повышающих гомогенность расплава. Однородная стекломасса характеризуется как расплав, не имеющий значительной гетерогенности. Определить термин «значительная гетерогенность» довольно затруднительно, так как это зависит от предназначения стекла. Например, вполне допустимый уровень однородности для оконного стекла может оказаться совершенно неприемлемым в случае стекла для оптических линз.

Такие значительные дефекты, как пузырьки, «мошка» и «камни» (нерастворившиеся частицы шихты), часто видны невооруженным глазом и служат причиной выбраковки большого количества промышленных стекол. Термины «полоса» и «свиль» применяются для описания локальных отклонений в составе на отдельных участках стекла. Полосы — это двумерные дефекты стекла (слои), отличающиеся по составу от остальной массы стекла. Свиль имеет форму одномерных жилок внутри стекла. Из-за изменения коэффициента преломления эти дефекты часто обнаруживаются визуально по появлению «волнистости». В окрашенных стеклах области негомогенности можно обнаружить по изменению интенсивности цвета. Протяженность дефектных участков стекла определяется как *уровень* неоднородности, а степень отличия от основной массы стекла по составу или какому-либо другому свойству — как *интенсивность* неоднородности.

Количественное описание степени неоднородности стекла — задача очень трудная. В основу определения интенсивности неоднородности может быть положено измерение плотности или коэффициента преломления кусков дробленого стекла, а для определения оптических дефектов в результате свильности или полосчатости изучают отклонение от параллельности темных линий шаблона, устанавливаемого за листовым стеклом. За схожесть шаблона со шкурой зебры метод определения оптических дефектов называется методом *зебрового щита*.

Низкая однородность часто наблюдается из-за плохого перемешивания исходной шихты. Влияние перемешивания особенно важно для расплавов, получаемых в лабораторных условиях, которые обычно не перемешиваются и выдерживаются при температуре расплава в течение более короткого периода времени, чем промышленное стекло. Полосчатость и свильность могут быть результатом взаимодействия стекломассы с огнеупорными материалами. Такие пороки возникают на границе расплав–атмосфера при испарении некоторых компонентов, особенно щелочных металлов, бора или свинца. Уменьшение дисперсности шихты улучшает однородность, так как снижается уровень неоднородности исходного расплава. Механическое перемешивание, усиливающее конвективные потоки, и бурление газом через расплав также способствуют достижению лучшей однородности.

Специальные методы варки

Многие стеклообразующие расплавы получают по специальным технологиям, которые не используются для обычных составов. Токсичные шихты варят в боксах, оборудованных перчатками, для защиты персонала от ядовитых паров или порошков. Из-за летучести компонентов варку проводят в закрытых контейнерах, чтобы получить стекло требуемого состава. Для предотвращения загрязнения неоксидных стекол необходима специальная атмосфера.

На примере получения халькогенидных стекол хорошо видно, какие неожиданные трудности встречаются при варке нетрадиционных стекол. Компоненты халькогенидных стекол не только токсичны и высоколетучи, но и весьма чувствительны к кислороду. Загрязнение кислородом даже в следовых количествах лишает стекло способности пропускать инфракрасное излучение. Такие стекла обычно получают из шихт, приготовленных в сухой инертной атмосфере бокса. Шихтовую смесь помещают в трубку из кварцевого стекла, которую под вакуумом запаивают с обоих концов. Затем трубку помещают в печь, нагревают до необходимой температуры, после чего быстро охлаждают, чтобы из расплава получилось стекло. В таких условиях трудно достичь высокой степени однородности расплава, поэтому для его перемешивания ампулы часто нагревают в качающейся печи.

Для варки стекол на основе галогенидов тяжелых металлов во избежание ухудшения их оптических свойств также необходима

атмосфера, свободная от кислорода. Такие стекла получают в среде CCl_4 или SF_6 , при этом в результате разложения в газовом пространстве появляются свободные галогены. Итак, атмосфера над расплавом выполняет две функции: ловушки для кислорода и источника галогенов для восполнения потерь из-за улетучивания и сохранения стехиометрии расплава. Этот метод называется *варкой в реакционной атмосфере*¹.

Резюме

Получение стекол включает четыре стадии: составление шихты, ее варка (плавление), осветление и гомогенизация стекломассы. Составление шихты включает выбор исходного сырья, расчет концентрации каждого компонента, взвешивание и смешивание порошкообразных веществ, при необходимости применяется увлажнение. В ходе варки происходит разложение шихтовых компонентов и образование собственно расплава. На протяжении всего стекловарения осуществляется контроль температуры и атмосферы над стекломассой. В случае стекол из неоксидных или токсичных веществ необходимы специальные методы варки. Осветление (удаление пузырьков) происходит или при флотации, или при их поглощении стекломассой. Флотация (всплывание пузырька) облегчается образованием крупных пузырей в результате разложения компонентов шихты, низкой вязкостью расплава и использованием шихтовых компонентов соответствующего гранулометрического состава. Часто в шихту добавляются специальные химические соединения — осветлители. И, наконец, для получения однородного стекла необходимо устранить неоднородность, свойственную расплавам, в состав которых входит большое число компонентов с весьма разными свойствами.

¹ Автор использовал термин «reactive melt processing»; возможно, было бы точнее назвать этот метод варкой в защитной атмосфере. — Прим. перев.

Фазовое разделение

Введение

Если в колбу с водой налить небольшое количество спирта, то можно обнаружить, что при различных соотношениях спирта и воды существует однородная жидкость. Говорят, что эти жидкости полностью *смешиваются*. Если же в колбу с водой или уксусом налить небольшое количество масла, будет заметно, что однофазная жидкость не стабильна, и смесь самопроизвольно разделяется на две жидкости. Жидкость, имеющая меньшую плотность, плавает на поверхности более плотной. В таком случае говорят, что жидкости *несмешивающиеся*, а система (их смесь) в целом *разделена на фазы* (неоднородна).

Если колбу, содержащую масло и воду, закрыть и энергично встряхнуть, будут получены мелкие капли одной жидкости в общей массе другой. Поскольку масло и вода — подвижные жидкости, более плотная жидкость будет быстро концентрироваться у дна колбы, а менее плотная поднимется к поверхности. Таким образом, быстро восстановится исходная двухслойная структура. Если содержимое осторожного перелить в лабораторный стакан, можно отделить почти все масло с незначительной примесью воды.

Что может произойти, будь эти жидкости очень вязкими? В этом случае скорость разделения была бы существенно снижена. При быстром понижении температуры ниже температуры замерзания обеих жидкостей получится твердое тело, состоящее из твердых капель одного вещества, диспергированного в непрерывной матрице другого. Состав вещества матрицы и капель зависит от концентрации масла и воды в смеси. Смесь, содержащая больше воды, образует капли масла в воде, в то время как при избытке масла сформируются капли воды в матрице масла.

Жидкость, образующаяся при варке шихты, в некоторых случаях самопроизвольно разделяется на две очень вязкие жидкости

или фазы. Поскольку вначале эти жидкости представляют собой однородную смесь, их полное разделение на два слоя происходит очень медленно. Охлаждение расплава до температуры ниже температурного интервала перехода в стеклообразное состояние похоже на замораживание смеси масла с водой, рассмотренное выше. Полученное стекло окажется *разделенным на фазы* (неоднородным). Поскольку стекло находится в твердом состоянии, далее разделение не происходит, пока стекло не будет вновь нагрето до температуры, при которой появится текучесть.

Многим стеклообразующим расплавам характерна жидкостная несмешиваемость. В некоторых случаях жидкие фазы настолько подвижны, что легко происходит полное разделение на два слоя. Если тигель, содержащий такой расплав, охладить без перемешивания слоев, то полученный образец стекла можно разделить на две части, отличающиеся по составу и свойствам. В других случаях расплав может быть настолько вязким, что расслоение проявится незначительно, так что без очень большого увеличения (например, с помощью электронного микроскопа) капли невозможно выявить, и образец стекла кажется однородным. В таких случаях разделение на фазы нельзя установить невооруженным глазом. Большинство промышленных натриевоборосиликатных стекол относится именно к такому типу.

Термодинамические основы фазового разделения

Несмешиваемость жидкостей или разделение фаз — обычное явление в жидких системах, в том числе и в стеклообразующих расплавах. Действительно, в большинстве двойных стеклообразующих расплавов наблюдается несмешиваемость жидкостей, и они не существуют в гомогенном состоянии. Следовательно, образование гомогенных стекол из расплавов можно считать весьма необычным явлением.

Почему некоторые жидкости или расплавы разделяются на две фазы, тогда как другие остаются гомогенными? Ответ можно найти, изучая свободную энергию системы. Если при смешивании двух компонентов свободная энергия понижается, то смесь остается гомогенной. Если же свободная энергия понижается при разделении смеси на два компонента, то при благоприятных кинетических факторах произойдет расслоение.

Простую термодинамическую модель фазового разделения можно построить, рассматривая *свободную энергию смешения* $\Delta G_{см}$, которая определяется уравнением

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} \quad (4.1)$$

где $\Delta H_{см}$ — *энтальпия смешения*, а $\Delta S_{см}$ — *энтропия смешения*.

Для простого случая регулярного раствора энтропия смешения рассчитывается следующим образом:

$$\Delta S_{см} = -R[X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2] \quad (4.2)$$

где X_1 — концентрация фазы 1 (в мольных долях); X_2 — концентрация фазы 2 (в мольных долях); R — газовая постоянная.

Энтальпия смешения вычисляется по уравнению

$$\Delta H_{см} = \alpha X_1 X_2 \quad (4.3)$$

где α — постоянная, относящаяся к энергии связи между различными компонентами.

Объединяя уравнения (4.1)–(4.3), получаем следующее выражение:

$$\Delta G_{см} = \alpha X_1 X_2 + TR[X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2] \quad (4.4)$$

Из уравнения для энтропии смешения следует, что выражение в скобках всегда отрицательно, так как X_1 и X_2 меньше единицы (логарифм числа меньшего единицы отрицателен). Величина $\Delta G_{см}$ может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от α . Если α отрицательна, то $\Delta G_{см}$ также отрицательна, причем $\Delta G_{см}$ минимальна при $X_1 = X_2$, в этом случае система не разделяется на фазы. Однако если α положительна, между энтальпийным и энтропийным членами существует конкуренция, и знак $\Delta G_{см}$ зависит от температуры. При $T = 0$ К энтропийный член $T\Delta S_{см}$ обращается в нуль, а свободная энергия становится положительной. В результате при благоприятных кинетических факторах смесь разделяется на компоненты. При достаточно высокой температуре, которая называется *верхней критической температурой растворимости* (смешения) T_c , энтропийный член всегда доминирует, и свободная энергия отрицательна. Таким образом, при любой температуре выше T_c система гомогенна. Поскольку $T_c = \alpha/2R$, величину α можно рассчитать по T_c , определяемой экспериментально.

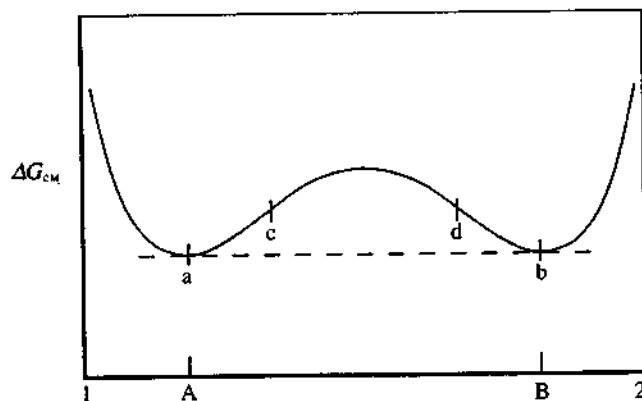


Рис. 4.1. Влияние состава на свободную энергию двойной несмешивающейся системы.

При температурах от 0 до T_c конкуренция между энтальпийным и энтропийным членами вызывает седлообразную форму кривой зависимости свободной энергии от состава (рис. 4.1). Эта кривая имеет два минимума, которые сближаются при повышении температуры и совмещаются при T_c . Если через точки минимумов провести касательную, становится очевидно, что при разделении жидкости на две фазы с составами A и B свободная энергия меньше, чем для гомогенной системы, свободная энергия которой показана сплошной линией. Составы A и B определяются по оси абсцисс фазовой диаграммы в зависимости от температуры. С приближением к температуре T_c разница в составе уменьшается. В результате таких изменений фазовая диаграмма примет форму симметричного купола. Ниже его границы при благоприятных кинетических факторах жидкость самопроизвольно разделяется на две фазы A и B, составы которых определяются их положением на куполе. Кривая, ограничивающая купол, называется *бинодалью, пределом (границей) несмешиваемости или границей фаз*. Область под куполом называется *областью несмешиваемости*. Линия, соединяющая точки A и B, называется *нодой (или коннодой)*, она соединяет составы фаз, находящихся в равновесии при определенной температуре. При различных температурах линии нод разные и разные составы обеих фаз.

Относительные концентрации фаз A и B можно определить по известному *правилу рычага*, используемому во всех фазовых диаграммах. Доля фазы A равна расстоянию между составом всего образца в целом Y и составом фазы B, деленному на расстояние между A и B. Доля фазы B определяется расстоянием между суммарным составом и составом A, деленным на суммарный состав:

$$[A] = \frac{(B - Y)}{(B - A)} \quad (4.5)$$

$$[B] = \frac{(Y - A)}{(B - A)} \quad (4.6)$$

где скобки [] означают концентрацию. Поскольку концентрации выражены в долях, то

$$[A] + [B] = 1.0 \quad (4.7)$$

Следовательно, по концентрации одной из фаз, A или B, можно определить концентрацию другой фазы.

Механизмы фазового разделения

Обсуждавшаяся выше термодинамическая модель только предсказывает, когда произойдет фазовое разделение. Существует два механизма, по которым оно может осуществляться. Первый из них подобен тому, который обсуждался в гл. 2 для выделения кристаллов из расплава: вначале образуются зародыши, а затем происходит их рост. По аналогии первый механизм фазового разделения называется *«нуклеация и рост»*, так как многие из факторов, которые контролируют формирование кристалла, влияют также и на фазовое разделение. Второй механизм называется *«спинодальный распад» (спинодальное расслоение)*. Он заключается в постепенном изменении состава обеих фаз, до тех пор пока не будет достигнута граница несмешиваемости.

Механизм, по которому идет разделение фаз, определяется локальной кривизной графика свободной энергии смешения в точке, соответствующей суммарному составу расплава. Из анализа рис. 4.1 следует, что составы между точками a и c и между точками d и b (c и d — точки перегиба кривой свободной энергии сме-

шения) находятся в областях, где вторая производная свободной энергии смешения по составу положительна. Эта область называется *метастабильной*. При незначительном изменении общего состава жидкости, т.е. при ее разделении на две части с близкими составами, свободная энергия смешения увеличится, и система будет стремиться к гомогенному состоянию. Существенное изменение состава должно привести к значительному уменьшению свободной энергии. Например, если суммарный состав находится в области $a - c$, то состав одной из фаз должен измениться почти до точки b , чтобы уменьшить свободную энергию смешения. Согласно законам термодинамики, система стремится к наименьшей свободной энергии, поэтому составы фаз будут стремиться к точкам a и b .

В области составов между точками c и d вторая производная свободной энергии смешения отрицательна. Следовательно, небольшое изменение состава при фазовом разделении вызовет уменьшение свободной энергии. Поскольку эти изменения происходят самопроизвольно, с точки зрения несмешиваемости эта область *нестабильная*. Любые флуктуации состава приведут к тому, что обе фазы постепенно достигнут точек a и b . Разделение фаз в этой области осуществляется по механизму спиноподального распада. Кривая, отражающая положение точек перегиба в зависимости от температуры, называется *спиноподальной границей*, на фазовой диаграмме она часто изображается пунктирной линией (рис. 4.2).

Механизмы нуклеации и роста и спиноподального расслоения приводят к совершенно разной микроструктуре в образующемся стекле. Нуклеация и рост сходны с кристаллизацией, поэтому формирующаяся структура стекла имеет некоторые общие черты со структурой кристаллов. Рост происходит на отдельном изолированном зародыше, а область образования второй фазы четко определена. Поскольку вторая фаза представляет собой жидкость, а поверхностная энергия минимальна для сфер, вторая фаза представляет собой совокупность изолированных сферических частиц равновесного состава, равномерно распределенных в матрице другого равновесного состава. Характер роста таков, что сферы по составу будут соответствовать фазе с меньшей объемной долей, т.е. фазе, которая сильнее отличается по составу от расплава в целом. Поскольку нуклеация происходит беспорядочно по объему расплава, вторая фаза

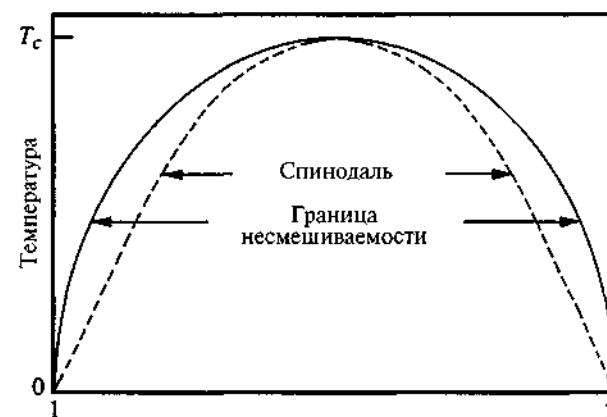


Рис. 4.2. Идеализированная область несмешиваемости в двойной системе.

также распределится случайным образом. Отдельные сферы могут сливаться, однако объединение сфер, относящихся к меньшей по объему фазе, происходит достаточно редко.

При спиноподальном распаде морфология¹ сильно отличается от той, что возникает в результате нуклеации и роста. Обе фазы постепенно и непрерывно изменяются по составу, пока не достигнут состава равновесных жидкостей. Граница раздела вначале диффузная, но со временем становится четко выраженной. Вторая фаза равномерно распределяется по всему объему и характеризуется определенным размером. Расстояние между центрами участков фаз иногда называют длиной волны микроструктуры. И, наконец, что наиболее важно, обе фазы обладают высокой степенью связности. Морфологические состояния подобного рода называют взаимосвязанными, а область под спиноподалью называется *областью взаимосвязи*.

¹ Автор применил термин «морфология», под которым следует понимать форму и структуру отдельных фаз, составляющих гетерофазный материал или вещество, во взаимосвязи с общей структурой последних. Определение заимствовано из [Шведков Е. Л., Ковенский И. И., Денисенко Э. Т., Зырин А. В. Словарь по новой керамике/Отв. ред. Трефилов В. И. АН УССР. Ин-т материаловедения им. И. Н. Францевича. — Киев: Наук. думка, 1991]. — Прим. перев.

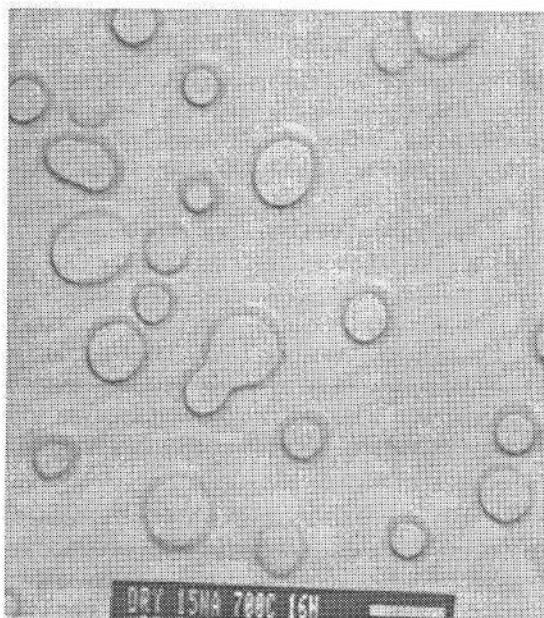


Рис. 4.3. Микрофотография неоднородного стекла с микроструктурой типа «сфера в матрице».

На рис. 4.3 и 4.4 приведены микрофотографии реплик с натриево-силикатных стекол, демонстрирующие фазовое разделение по типу нуклеации и роста и спиноподального распада соответственно. Микроструктуры, подобные тем, что показаны на рис. 4.3, представляют собой сферы меньшей по объему фазы, распределенные в матрице большей по объему фазы. Такой тип микроструктуры часто называют *сферы в матрице*. Сферы находятся на значительном расстоянии друг от друга, но иногда в процессе роста сферы могут случайно слиться.

На рис. 4.4 показана типичная микроструктура, возникающая при спиноподальном распаде. Каждая фаза представлена в виде длинных образований по всему объему структуры, распространенных во всех трех направлениях и имеющих практически постоянную ширину. В показанном образце доли обеих фаз примерно одинаковы, поэтому площади, занимаемые ими на снимке, также приблизительно равны. Видно, что в образце на

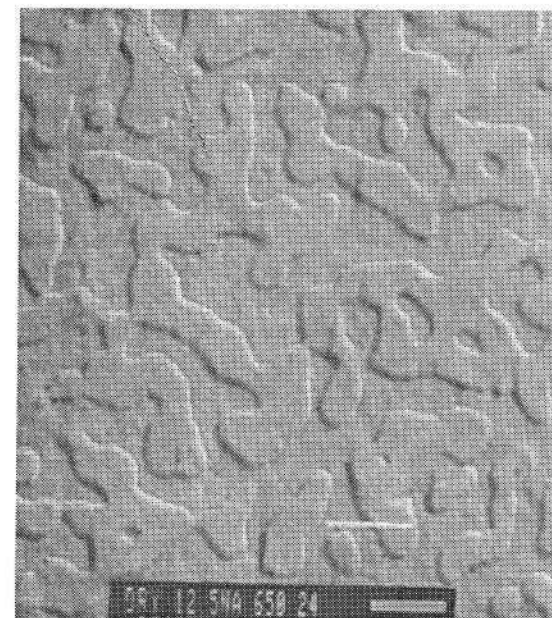


Рис. 4.4. Микрофотография неоднородного стекла с взаимосвязанной микроструктурой.

рис. 4.4 фазы расположены более регулярно, чем в образце на рис. 4.3.

Несмешиваемость в стеклообразующих системах

Несмешиваемость жидкостей характерна для столь многих стеклообразующих расплавов, что фазовое разделение в стеклах следует считать нормой, а не исключением. Степень фазового разделения может меняться от субмикронного уровня, определяемого только с помощью электронного микроскопа, до макроскопического уровня, когда происходит разделение расплава на два слоя. Эти различия, как правило, обусловлены различиями в кинетике процесса разделения фаз. Скорость массопереноса в расплавах определяется вязкостью, поэтому нет ничего удивительного в том, что именно вязкость оказывает решающее влияние на кинетику фазового разделения.

С точки зрения термодинамики система, демонстрирующая несмешиваемость жидкостей при любой температуре от абсолютного нуля до T_c , должна быть разделена на фазы. Однако в случае слишком большой вязкости фазовое разделение невозможно. Это означает, что при температурах ниже интервала перехода в стеклообразное состояние морфологические изменения не происходят. В то же время фазовое разделение не происходит, если температура расплава выше T_c . Таким образом, расплав может изменять свою микроструктуру посредством фазового разделения в интервале температур от T_c до T_g .

Если шихта нагрета до температуры выше T_c , то получается однородная жидкость, а при ее мгновенном охлаждении до температуры ниже T_g должно образоваться однородное стекло. Мгновенное охлаждение предотвращает массоперенос, поэтому фазовое разделение не происходит. Конечно, реально нельзя охладить расплав мгновенно. По мере снижения температуры достигается верхняя граница несмешиваемости, и расплав начинает разделяться на фазы. Если расплав — подвижная жидкость, разделение происходит быстро, и значительная степень разделения достигается даже за очень малое время. Если же временной интервал будет достаточно продолжительным, можно ожидать полного разделения на два слоя. Вероятность разделения на два слоя особенно велика, если температура варки ниже T_c .

Существование очень подвижного расплава при температурах ниже T_c наиболее вероятно для расплавов, у которых T_c намного превышает линию ликвидуса (линию максимальных температур, при которых в расплаве могут существовать кристаллы). Диаграмма для подобной системы с областью *стабильной несмешиваемости* показана на рис. 4.5. Фазовое разделение расплавов с областью стабильной несмешиваемости происходит очень часто, например, в большинстве двойных систем, содержащих оксиды щелочноземельных, переходных или редкоземельных металлов, а также типичные стеклообразователи SiO_2 , B_2O_3 или GeO_2 . Быстрые процессы, характерные для области стабильной несмешиваемости, создают известные трудности для получения стекол с воспроизводимыми свойствами, поэтому таким системам посвящено относительно мало исследований.

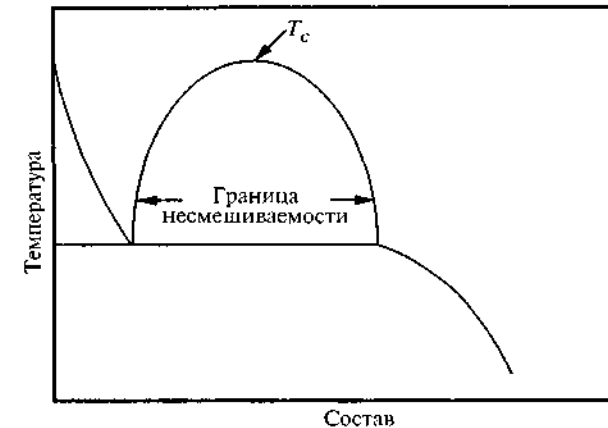


Рис. 4.5. Типичная фазовая диаграмма двойной системы с областью стабильной несмешиваемости.

Фазовое разделение возможно и в системах, где T_c ниже линии ликвидуса. В этом случае на фазовой диаграмме не виден купол несмешиваемости, однако типичная S-образная форма линии ликвидуса (рис. 4.6) указывает на существование под ней области несмешиваемости. В этой области жидкость нестабильна, и тогда говорят о *метастабильности*. Вязкость расплава при данных

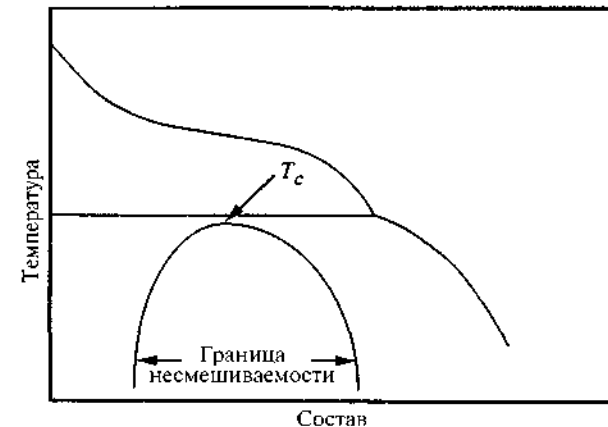


Рис. 4.6. Типичная фазовая диаграмма двойной системы с областью метастабильной несмешиваемости.

температурах, которые близки к интервалу стеклообразования, достаточно велика, и массоперенос происходит медленнее. Разделение фаз замедляется настолько, что изменения микроструктуры невозможно наблюдать невооруженным глазом.

Метастабильная несмешиваемость существует в целом ряде хорошо изученных систем, включая двойные литиево- и натриевосиликатную и тройную натриевоборосиликатную. В натриевосиликатном и натриевоборосиликатном стеклах легко получить настолько тонкую структуру, что невооруженному глазу они представляются однородными. В литиевосиликатных расплавах немного более высокие верхние температуры несмешиваемости приводят к более крупнозернистой структуре и появлению легкого голубоватого окрашивания, обусловленного рассеиванием света. Добавление оксида алюминия снижает температуру несмешиваемости во многих системах, при этом исчезают видимые признаки разделения фаз. В некоторых случаях добавление оксида алюминия или других соединений одновременно понижает температуру несмешиваемости и повышает температуры перехода в стеклообразное состояние, так что область метастабильной несмешиваемости перестает существовать при любой температуре, где медленные процессы не играют никакой роли.

Критические температуры определяются химическим составом стеклообразующей системы и для систем с родственными составами часто наблюдаются простые закономерности. Например, критическая температура щелочносиликатных расплавов уменьшается с увеличением радиуса щелочного иона. Так, в литиево- и натриевосиликатных расплавах метастабильная несмешиваемость проявляется совершенно определенно, а в отношении калиевосиликатных нет убедительных доказательств существования несмешиваемости. Нет очевидных доказательств проявления фазового разделения также в рубидиево- и цезиевосиликатных системах. Аналогичные закономерности известны и для многих других систем. В общем случае, критическая температура щелочноземельных силикатов или боратов уменьшается с увеличением радиуса щелочноземельного катиона. В ряду силикатов понижение критической температуры с увеличением ионного радиуса приводит к тому, что бариевосиликатные расплавы демонстрируют метастабильную несмешиваемость, в то время как в расплавах

остальных щелочноземельных силикатов существует область стабильной несмешиваемости.

Построение диаграмм несмешиваемости

Построение диаграмм несмешиваемости требует проведения большого числа экспериментов. Положение границы несмешиваемости устанавливают путем термообработки серии образцов одинакового состава при разных температурах нагревания с последующим быстрым охлаждением, при этом факт фазового разделения устанавливается визуально по появлению опалесценции. Температура несмешиваемости определяется как разность температур, при которых изучаемые образцы опалесцируют и не опалесцируют. Точность определения зависит от интервала температур термообработки, т.е. от числа исследуемых образцов. Эксперимент необходимо повторить и для других составов, до тех пор пока граница несмешиваемости не будет надежно определена.

Границы несмешиваемости могут быть определены различными методами. В описанном выше методе часто дополнительно исследуют *осветление* (исчезновение фазового разделения). Установить разделение фаз в образце, нагретом до температуры немного ниже границы несмешиваемости, бывает нелегко. Согласно правилу рычага, минорная фаза присутствует лишь в незначительном количестве, что делает затруднительным ее обнаружения. Исследование осветления заключается в предварительной термообработке образцов при более низкой температуре, когда степень фазового разделения значительно больше и, следовательно, оно более заметно. Подготовленные образцы нагревают до температуры, соответствующей границе несмешиваемости, выдерживают в течение определенного времени и проверяют, сохранилась опалесценция или нет. Температуру несмешиваемости определяют по разности температур, при которых опалесценция еще наблюдается и уже исчезает.

Определение опалесценции невооруженным глазом облегчается при освещении образца фокусированным лучом света, например лазерным. При этом увеличивается интенсивность рассеянного света (по сравнению с рассеянным дневным светом) и повышается чувствительность его определения. Если в качестве детектора использовать не человеческий глаз, а спектрофотометр, то измерение становится более точным количественно и исчезают некоторые погрешности эксперимента. Рассеяние приводит к

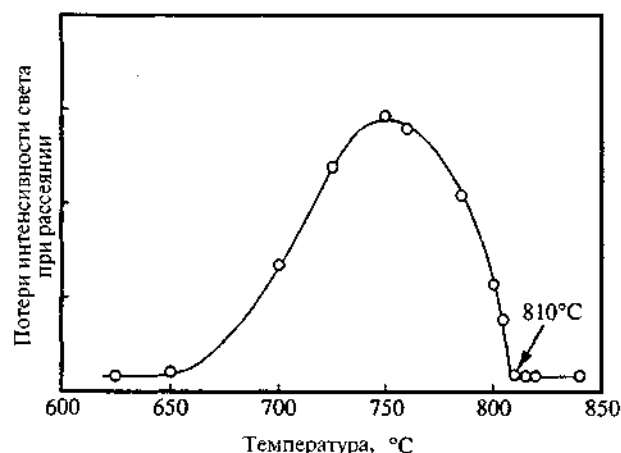


Рис. 4.7. Влияние температуры термообработки на рассеяние света в неоднородном стекле. (Данные предоставлены Р. В. McGinnis.)

ослаблению интенсивности света, попадающего в детектор; таким образом, по результатам анализа серии образцов можно построить кривую зависимости рассеяния света от температуры нагрева образца (рис. 4.7). При более низких температурах уменьшение рассеяния происходит вследствие замедления процесса фазового разделения. Кривая проходит через максимум и возвращается к базовой линии, когда образец перестает рассеивать свет, т.е. когда температура обработки выше температуры несмешиваемости, в данном случае она составляет 810 °C. Стекла, полученные в результате быстрого охлаждения расплавов с температурой выше указанной, не рассеивают сколь-нибудь значительно свет, поскольку степень фазового разделения чрезвычайно мала.

Другие методы определения температуры несмешиваемости заключаются в установлении фазового разделения по результатам малоуглового рассеяния рентгеновских лучей или с помощью электронной микроскопии. Оба метода успешно применялись во многих исследованиях, но они требуют значительно более сложного и дорогого оборудования, чем визуальное наблюдение. Методы, основанные на изучении физических свойств, имеют ограниченную применимость, они обсуждаются далее в главах, посвященных соответствующим свойствам.

Определение положения спинодали — значительно более трудная задача, чем определение границы несмешиваемости. Поскольку рассеяние света не зависит от связности фаз, наблюдение опалесценции ничего не говорит о морфологии стекла. Только прямое исследование микроструктуры позволяет определить морфологию стекла (сферы в матрице или взаимосвязанные фазы). К сожалению, для определения микроструктуры стекол в области метастабильного фазового разделения необходимо применение электронного микроскопа, что приводит к большим затратам времени и увеличивает стоимость анализа.

Последние экспериментальные работы по измерению физических свойств вселяют надежду на то, что положение спинодали все же может быть определено. Некоторые свойства зависят от степени связности одной из фаз, существующих в неоднородном стекле. Эти измерения обсуждаются далее в соответствующих главах, в качестве примера можно привести использование температуры дилатометрического размягчения стекла (концепция дилатометрии также обсуждается ниже). Эта температура зависит от степени связности более вязкой фазы. Потеря связности проявляется в виде резкого снижения температуры дилатометрического размягчения. Кривые термического расширения серии образцов состава $15\text{Na}_2\text{O}-85\text{SiO}_2$, подвергшихся тепловой обработке, были использованы для определения положения спинодали стекла указанного состава, которая находится между 632 и 637 °C.

Применение диаграмм несмешиваемости

Диаграммы несмешиваемости двойных систем

Простая теоретическая диаграмма несмешиваемости показана на рис. 4.2. На самом деле область несмешиваемости редко бывает симметричной, т.е. для большинства стеклообразующих расплавов модель регулярного раствора некорректна. На рис. 4.8 показана диаграмма с областью метастабильной несмешиваемости для двойной натриевосиликатной системы — типичной двойной стеклообразующей системы. Положение спинодали, рассчитанное на основе предположения о регулярном растворе, обозначено пунктиром. Две измеренные температуры, соответствующие спинодали для этой системы, лежат близко от теоретической линии, хотя для состава, содержащего 15 мол.% Na_2O , расхождение между рассчитанной и экспериментальной величинами значительно.

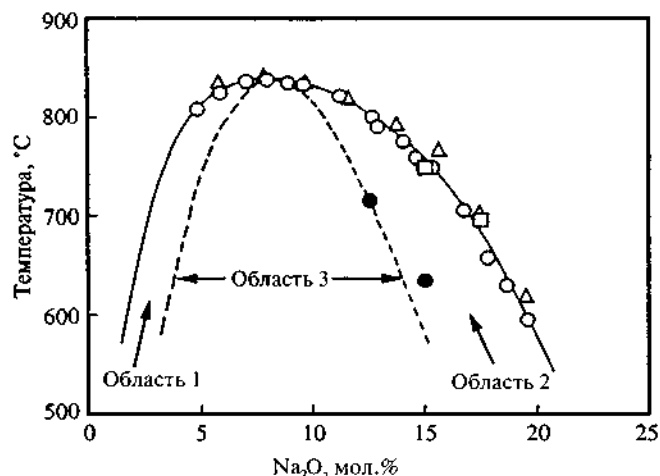


Рис. 4.8. Диаграмма метастабильной несмешиваемости для натриевосиликатной системы.

Диаграмма несмешиваемости для силиката натрия может быть использована в качестве иллюстрации применения таких диаграмм. Во-первых, они необходимы для определения положения границы несмешиваемости, разделяющей гомогенные и гетерогенные жидкости. Любой расплав, находящийся при температуре выше температуры границы несмешиваемости, однороден; и в случае мгновенного охлаждения может быть получено однородное стекло. При охлаждении любого расплава, находящегося в равновесном состоянии при температуре ниже указанной границы, образуется разделенное на фазы (неоднородное) стекло, а составы обеих фаз определяются нодой, соответствующей температуре равновесного расплава. Любое изменение этой температуры меняет состав фаз. Относительное количество фаз можно рассчитать по правилу рычага.

Во-вторых, следует отметить, что под границей несмешиваемости существуют три области. Они соответствуют разной морфологии, т.е. разному физическому строению обеих фаз. В стекле, полученном в результате быстрого охлаждения расплава из любой точки области 1, образуется микроструктура «капля в матрице» (капля/матрица) с матрицей из преобладающей фазы А и капель меньшей фазы В. Аналогичным образом в любом стекле, получен-

ном путем быстрого охлаждения из любой точки области 2, также образуется микроструктура капля/матрица. Однако в этом случае матричной фазой становится фаза В, а капельной — фаза А. Стекла, полученные путем быстрого охлаждения из любой точки области 3, расположенной ниже спинодали, имеют взаимосвязанную структуру, типичную для спинодального распада. Составы обеих фаз по-прежнему будут А и В, а их концентрации рассчитываются по правилу рычага. Спинодаль характеризует морфологию стекла, но не определяет составы фаз и их концентрации, которые определяются границей несмешиваемости.

Необходимо помнить, что при обсуждении результатов охлаждения равновесных расплавов был использован термин «быстрое охлаждение». Из анализа диаграммы, представленной на рис. 4.8, следует, что во время охлаждения часто происходит переход из одной области в другую. Например, все расплавы, имеющие составы, ограниченные кривой несмешиваемости, при охлаждении от температуры выше этой границы должны пересечь область несмешиваемости. Если времени достаточно, то произойдет фазовое разделение, и из первоначально однородного расплава образуется неоднородное стекло. Степень фазового разделения или, другими словами, протяженность разделившихся областей и их составы определяются скоростью охлаждения и кинетикой фазового разделения данного состава.

Отсутствие рассеяния видимого света или опалесценции иногда используют как свидетельство того, что расплав охлаждался достаточно быстро, чтобы предотвратить фазовое разделение. Это неправильно, исключая случаи чрезвычайно быстрого охлаждения. Стекла, получаемые из расплавов, находящихся выше области метастабильной несмешиваемости, при рассмотрении под микроскопом фактически всегда представляются неоднородными. Утверждение о гомогенности такого стекла следует воспринимать с известной долей скептицизма, если отсутствует подтверждение методом электронной микроскопии или малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Дальнейшее изучение фазовых диаграмм показывает, что при охлаждении большинство расплавов проходит через две из трех областей под границей несмешиваемости. Только расплав, который может быть охлажден непосредственно в области под спинодалью (область 3) без первоначального прохождения одной из об-

ластей нуклеации и роста (области 1 и 2), имеет состав, соответствующий *критическому составу*, т.е. составу расплава, для которого температура несмешиваемости равна критической температуре. Другие расплавы с составами в пределах линии спинодали сначала разделяются на фазы по механизму нуклеация—рост, пока охлаждаются от границы несмешиваемости (до спинодали). При дальнейшем охлаждении ниже спинодали разделение происходит по спинодальному механизму. В результате возникает сложная морфология с элементами структуры капля/матрица и взаимосвязанных структур.

Если состав расплава находится ближе к «углам» области несмешиваемости, вполне реально избежать прохождения спинодальной области, как, например, в случае силиката натрия, содержащего от 3 до 18 мол.% Na_2O . Стекла, полученные из таких расплавов, имеют морфологию капля/матрица. Однако существуют механизмы, которые вызывают перераспределение фаз во время роста сферических частиц. Такое явление называется огрублением структуры; при определенных условиях меньшая по количеству фаз может образовывать взаимосвязанную структуру.

Повторный нагрев стекол до температуры, соответствующей области несмешиваемости и превышающей T_g , часто вызывает изменение микроструктуры. Если натриевосиликатное стекло, содержащее 15 мол.% Na_2O , получено в результате быстрого охлаждения, то его микроструктура эффективно замораживается при температурах, соответствующих области несмешиваемости, но находящихся вне пределов спинодали. Если стекло вновь нагреть до температуры немного ниже линии спинодали и выдержать при этой температуре в течение продолжительного времени, то микроструктура типа капля/матрица преобразуется во взаимосвязанную, одновременно с этим изменяются состав фаз и их соотношение, задаваемые соответствующей нодой. Последующий нагрев и выживание до достижения равновесного состояния при температуре выше спинодали приведут к повторному образованию микроструктуры капля/матрица, при этом узкие участки взаимосвязанной структуры сжимаются и таким образом возникают сферы.

Хорошо изучены только несколько диаграмм несмешиваемости двойных систем. За исключением литиево- и бариевосиликатной, а также свинцовооборотной системы, все остальные двойные системы, обладающие областью несмешиваемости, либо демон-

стрируют стабильную несмешиваемость, либо недостаточно изучены. Наибольшие сомнения касаются всех пяти щелочнооборотных систем, для которых имеются веские аргументы против существования в них фазового разделения. В настоящее время принято считать, что прежние сообщения об областях несмешиваемости в данных системах некорректны, возможно, за исключением литиевооборотной системы, для которой вопрос о существовании несмешиваемости еще не решен. Для многих других систем, например свинцовосиликатных и германатных, известно, что фазовое разделение существует, но граница несмешиваемости не определена. Сообщалось также о метастабильной несмешиваемости в алюмо- и галлиевосиликатных системах, хотя она еще недостаточно хорошо изучена. Несмешиваемость в двойной системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ пока остается под вопросом.

Диаграммы несмешиваемости тройных систем

Существование метастабильной несмешиваемости достоверно установлено лишь для нескольких двойных систем, однако большое число тройных систем обладает областью несмешиваемости. Эти системы можно разделить на два основных класса: к первому относятся тройные системы, которые содержат только один стеклообразователь, а ко второму — системы с двумя стеклообразователями. Первый класс включает промышленную содоизвестково-силикатную систему, которая является основой производства большого количества изделий повседневного пользования из стекла. Ко второму классу относится натриевоборосиликатная система, базовая для большинства технических изделий из стекла. Многие такие системы содержат оксид кремния и два оксида-модификатора, из которых по крайней мере один проявляет метастабильную несмешиваемость с кремнеземом, в то время как другой в сочетании с кремнеземом дает область стабильной несмешиваемости или образует систему без фазового разделения.

Изобразить область несмешиваемости в тройных системах значительно труднее, чем в двойных системах. Составы обычно отмечают на треугольной системе координат, а для температуры необходима четвертая ось, перпендикулярная к плоскости диаграммы составов. Поскольку в тройной системе область несмешиваемости представляет собой купол, ее изотермические сечения

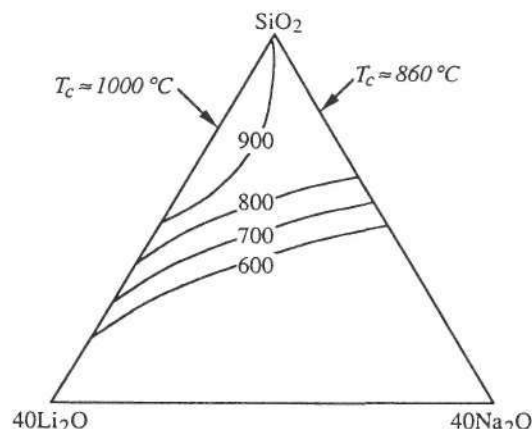


Рис. 4.9. Диаграмма изотермических сечений области несмешиваемости в литиево-натриево-силикатной системе.

проецируются на плоскость диаграммы составов. Они представляют собой границы области несмешиваемости при определенных температурах. В качестве примера на рис. 4.9 показана диаграмма литиево-натриево-силикатной системы.

Линию спинодали редко изображают на диаграммах несмешиваемости тройных систем. Поскольку она также представляет собой купол, могут быть обозначены аналогичные линии проекций. Однако положение спинодали для тройных систем редко бывает известно, поэтому при изображении области несмешиваемости ею обычно пренебрегают.

Диаграмма тройной системы показана на рис. 4.9, ее более практичная форма, которой чаще всего и пользуются, — на рис. 4.10. Единственная представленная на ней граница несмешиваемости соответствует низкой температуре (часто около T_g) и представляет собой фактический предел несмешиваемости. Все расплавы, составы которых находятся внутри области, ограниченной этим контуром, принадлежат области несмешиваемости. Отсутствие других проекций позволяет добавить линию спинодали для той же температуры, а также типичные линии нод. Поскольку знание положения нод чрезвычайно важно для определения состава и концентраций присутствующих фаз, эти диаграммы также очень полезны, хотя и для другой цели, нежели диаграмма всего купола несмешиваемости.

Линии нод на рис. 4.10 образуют веер, основание которого находится в вершине SiO_2 диаграммы составов. Эта картина типична для тройной системы, в которой оба оксида-модификатора демонстрируют несмешиваемость с оксидом-сеткообразователем. К таким системам относятся $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ и $\text{BaO}-\text{RO}-\text{SiO}_2$, где RO — любой щелочноземельный оксид. Иная картина наблюдается в системах, где только один из оксидов-модификаторов дает область несмешиваемости в двойной системе с оксидом-сеткообразователем. В этом случае область несмешиваемости занимает часть диаграммы вблизи линии двойной системы, а линии нод не доходят до вершины диаграммы, в которой находится сеткообразующий оксид.

Диаграммы несмешиваемости для тройных систем, содержащих два сеткообразующих оксида, более сложные по сравнению с описанными выше, но строятся они по тому же принципу (рис. 4.11). Расположение линий показывает границу области несмешиваемости для указанных температур. В литературе можно часто встретить диаграммы, на которых показаны только фактические пределы несмешиваемости. На таких диаграммах часто отмечают положение точки критического состава и критической температуры, т. е. вершины купола. Для точного определения положения серии граничных линий требуется достаточно много времени, поэтому такая процедура проведена только для нескольких систем.

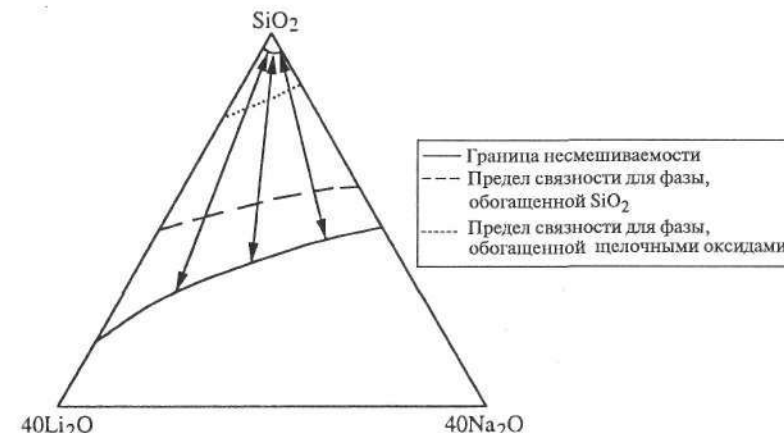


Рис. 4.10. Диаграмма литиево-натриево-силикатной системы с изображением линий нод.

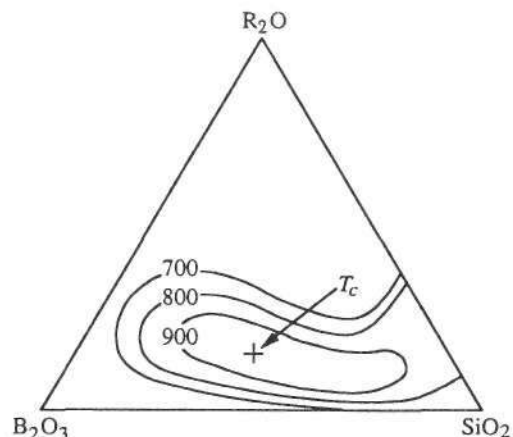


Рис. 4.11. Диаграмма несмешиваемости для произвольной боросиликатной системы.

Определение положения линий нод в тройных системах с двумя оксидами-стеклообразователями — более трудная задача, поскольку их диаграммы совершенно не похожи, например, на диаграмму для литиево-натриево-боросиликатной системы. По мере изменения температуры линии нод могут поворачиваться, поэтому совсем не обязательно, что линии, полученные при 1000 °С, повторяют те, что получены при 800 °С. Химический анализ фаз, состоящих из мелкодисперсных частиц, очень сложен, поэтому для определения линий нод разработаны специальные методы, основанные на измерении тех или иных физических параметров. Измерение температуры T_g , которая остается постоянной для всех составов, лежащих на одной и той же ноде, оказалось особенно удобным для определения направления нод и предельных составов фаз.

В случае щелочноборосиликатных систем размеры области несмешиваемости уменьшаются с увеличением атомного номера щелочного металла. Для литиевоборосиликатных расплавов эта область лежит на границе области стабильной несмешиваемости, так что стекла, относящиеся к этой тройной системе, опалесцируют и иногда даже бывают непрозрачными из-за больших размеров областей разделившихся фаз. Несмешиваемость в натриевоборосиликатных расплавах проявляется внутри метастабильной области, а стекла, полученные из таких расплавов, невооруженным глазом

обычно воспринимаются как однородные. Поскольку в калиевоборосиликатных стеклах существует лишь небольшая область фазового разделения, большинство стекол этой системы однородны, так же как рубидиево- и цезиевоборосиликатные стекла. Фактически все другие тройные боросиликатные системы характеризуются стабильной несмешиваемостью, причем размеры областей несмешиваемости очень велики, они занимают большую часть области стеклообразования в этих системах. Небольшая добавка оксида алюминия в качестве четвертого компонента понижает температуру несмешиваемости в щелочноборосиликатных системах.

Разделившиеся на фазы щелочноборосиликатные стекла обычно содержат фазу, обогащенную оксидом кремния, и фазу, обогащенную щелочным боратом. Доказано, что примеси, в том числе переходные металлы и гидроксильные группы, концентрируются в фазе, обогащенной щелочным боратом. Последняя достаточно легко растворяется в соляной кислоте в отличие от фазы, обогащенной оксидом кремния. Таким образом, стекла с взаимосвязанными микроструктурами могут подвергаться выщелачиванию, при этом удаляется щелочноборатная фаза и остается каркас из оксида кремния. Последующее нагревание может вызвать коллапс пористого кремневокислородного каркаса и образование совершенно плотного (или близкого к тому) стекла с очень высоким содержанием оксида кремния и низкой концентрацией примесей. Пористые материалы могут использоваться в качестве фильтров. В последнее время они вызывают большой интерес как потенциальные мембраны для разделения газов.

Резюме

Несмешиваемость жидкостей — обычное явление в стеклообразующих расплавах. Понимание природы несмешиваемости основано на термодинамике регулярных растворов. В результате фазового разделения образуются стекла с капельно-матричной или взаимосвязанной микроструктурой. Диаграммы несмешиваемости используются для определения границ несмешиваемости, составов и содержания сосуществующих фаз. Из неоднородных (разделенных на фазы) стекол, особенно относящихся к натриевоборосиликатной системе, производят целый ряд промышленных изделий.

Структура стекол

Введение

На первый взгляд, термин «структура стекла» может показаться нелепым. Как могут вещества, по определению не имеющие дальнего порядка и периодической структуры, обладать структурой, характерной для конкретного состава? В то же время известно, что свойства трех разных образцов стекла одного состава, полученных независимо в трех разных лабораториях и отоженных в одном режиме, в разумных пределах будут одинаковыми. Фундаментальные знания о строении твердого тела позволяют предсказать, что такие стекла обладают если не идентичными, то очень похожими структурами. Следовательно, отсутствие дальнего порядка и периодичности не исключает существование структуры на том уровне, который определяет свойства вещества.

Прежние дискуссии о строении стекла были посвящены в основном силикатным стеклам, особенно стеклообразному оксиду кремния и щелочносиликатным стеклам. Первые модели структуры стекол основывались на структурах кристаллов силикатов. Согласно *микрорекристаллической* гипотезе, стекла рассматривались как совокупность очень мелких кристаллов или микрорекристаллов. Малыми размерами кристаллов объясняли отсутствие структуры на рентгеновских дифрактограммах. Лебедев и другие русские ученые отдавали предпочтение другой версии микрорекристаллической модели, которую они называли *кристаллитной моделью*. По этой гипотезе, кристаллиты отличаются от микрорекристаллов тем, что их структуры деформированы, т.е. нарушена пространственная решетка; и кристаллиты нельзя рассматривать как очень маленькие кристаллы. Предполагается, что стекло состоит из кристаллитов, связанных между собой аморфными участками (напоминающими границы зерен). Средний состав стекла определяют с учетом концентрации двух или более соответствующих кристаллических фаз, чьи составы находят по фазовой диаграмме изучаемой системы.

В соответствии с кристаллитной гипотезой, свойства стекол некоторой системы связаны с ее фазовой диаграммой. Результаты многих исследований объясняли исходя из того, что точки перегиба на кривых «свойство — состав» соответствуют составам конкретных кристаллических фаз. Как правило, такие интерпретации весьма сомнительны, поскольку практически нет доказательств существования в стеклах остаточной кристалличности. Другие теории, отрицающие существование кристаллитов, также иногда предсказывают изменение зависимости «свойство — состав» в точках, отвечающих составам кристаллических фаз. Однако, согласно современным представлениям, принятым в науке о стекле, образование новых кристаллических фаз обусловлено такими же изменениями связности сетки, которые приводят и к изменению структуры стекла, а не наличие кристаллической структуры изменяет структуру стекла.

Большинство современных структурных моделей стекла, объединенных в так называемую *теорию неупорядоченной сетки*, основано на идеях Захариасена. Изначально его работа, уже ставшая классической, предназначалась не для обсуждения структурных моделей, а для объяснения склонности веществ к стеклообразованию, и как таковой термин «неупорядоченная сетка» не применялся. В результате широкого использования и дальнейшего развития идеи Захариасена превратились в *правила Захариасена* для стеклообразования, и в настоящее время применяются для обоснования структурных моделей стекла (табл. 5.1). Эти правила, дополненные

Таблица 5.1. Правила Захариасена для стеклообразования в простых оксидах

- 1) Каждый атом кислорода связан не более чем с двумя катионами.
- 2) Координационное число сеткообразующего катиона по кислороду мало.
- 3) Кислородные полиэдры связаны только вершинами, но не ребрами или гранями.
- 4) Для образования трехмерной сетки должны быть связаны по крайней мере три вершины каждого кислородного полиэдра.

Дополнительные правила для сложных стекол

- 5) Процентное содержание сеткообразующих катионов, окруженных тетраэдрами или треугольниками из атомов кислорода, должно быть высоко.
- 6) Тетраэдры или треугольники связаны между собой только вершинами.
- 7) Некоторые атомы кислорода связаны только с двумя катионами-сеткообразователями и не образуют никаких других связей.

тремя правилами для более сложных систем, просто формулируют условия образования бесконечной трехмерной сетки, но ничего не говорят о степени ее упорядоченности. Фактически, они достаточно точно описывают структуры многих кристаллических фаз, особенно тех, что характерны для силикатных систем.

Модель Захариасена позволяет описывать сеточные структуры независимо от того, относятся они к стеклам или нет. В нее было внесено дополнение, согласно которому стеклообразование происходит в результате искажения сетки, нарушения дальнего порядка и периодичности на больших расстояниях. Такие искажения могут достигаться за счет изменения длин связей или валентных углов и вращения структурных единиц вокруг собственных осей.

Большинство структурных моделей, встречающихся в современной литературе, в основном касаются образования сетки. Лишь в немногих из них рассматриваются распределение валентных углов, вращение и изменение длин связей, свойственные модели неупорядоченной сетки. Многие из этих моделей пытаются объяснить закономерности изменения одного конкретного свойства или спектров одного типа, не учитывая другие многочисленные данные для этой же системы, которые часто не могут быть объяснены в рамках предлагаемой модели. Таким образом, принятие любой структурной модели стекла невозможно без тщательного анализа границ ее применимости и возможных ошибок ее авторов.

Основной закон структурных моделей

Исторически структурные модели стекла разрабатывались для того, чтобы объяснить закономерности в изменении их свойств. Исходная модель неупорядоченной сетки Захариасена была основана только на свойствах стекол, т.е. на данных об особенностях их образования. Вслед за концепцией неупорядоченной сетки появилась работа Уоррена с соавторами, поддержавшая эту модель, но в ней самой модель не разрабатывалась. Фактически, все основные структурные модели первоначально предлагались для объяснения наблюдавшихся закономерностей в свойствах серии оксидных стекол простых составов. Современными спектроскопическими методами (спектроскопия комбинационного рассеяния, инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, нейтроногра-

фия, электронный парамагнитный резонанс, EXAFS¹, РЭС и т.д.) позволяют исследователям разрабатывать новые модели стекол исключительно на основе спектроскопических данных. Однако, прежде чем признать их моделями, достоверно описывающими структуру, необходимо убедиться, что они объясняют все известные закономерности в изменении свойств стекол. Следует также признать, что спектроскопические методы больше всего подходят для исследования локальных участков структуры вокруг ионов, их можно применять при изучении порядка в структурах на средних расстояниях, но они, как правило, совершенно не годятся для изучения веществ, свойства которых определяются микроструктурой, а не порядком на малых и средних расстояниях.

В качестве основного критерия проверки любой модели автор этой книги предлагает следующий *основной закон структурных моделей*:

*Модель не может считаться удовлетворительной, если она не объясняет **ВСЕ** имеющиеся данные.*

Любая модель, не учитывающая и не объясняющая все существующие данные (а не только результаты конкретного исследования), должна подвергаться сомнению и считаться неполной. Следовательно, можно сформулировать утверждение, обратное основному закону:

Любая структурная модель, которая объясняет только некоторые из имеющихся данных и не может объяснить остальные, ошибочна.

Составные части структурных моделей стекол

Достаточно полная структурная модель любого стекла должна включать в себя составные части, перечисленные в табл. 5.2. Некоторые из них подробно рассмотрены перед обсуждением структурных моделей ряда наиболее распространенных стекол.

¹ EXAFS — вид спектрального анализа, основанный на изучении дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (*extended X-ray absorption fine structure*). РЭС — рентгеноэлектронная спектроскопия. — Прим. перев.

Таблица 5.2. Обязательные элементы полной структурной модели стекла.

- 1) Координационные числа всех сеткообразующих катионов.
- 2) Распределение валентных углов и углов вращения.
- 3) Способы соединения всех структурных единиц.
- 4) Размерность структурной сетки.
- 5) Природа упорядочения на средних расстояниях.
- 6) Морфология.
- 7) Сила поля, прочность связи, центры специфического связывания.
- 8) Природа свободного объема.
- 9) Роль компонентов, содержащихся в малых количествах, примесей, дефектов и т.д.

Координационные числа сеткообразующих катионов

Координационные числа (КЧ) всех катионов, образующих сетку, т.е. *структурные блоки*, из которых состоит сетка, являются фундаментом любой модели стекла. В основном эти структурные блоки хорошо известны (например, тетраэдры и треугольники), они представляют собой порядок на уровне нескольких связанных атомов или ионов. Поскольку порядок распространяется только на очень короткое расстояние, его называют *ближним порядком*.

Итак, при разработке структурной модели стеклообразующего материала прежде всего необходимо определить координационное состояние катионов с большой силой поля, выполняющих функцию сеткообразователей. Координационные числа катионов традиционно оценивают по соотношению радиусов или же принимают те значения, которые обычно проявляют эти ионы в составе других веществ. Общепринято, что в силикатных стеклах кремний всегда находится в тетраэдрическом окружении; бор может иметь координационные числа три или четыре; а алюминий и германий в оксидных стеклах — четыре или шесть. Таким же образом можно установить возможные координационные числа любого другого иона.

К счастью, в настоящее время при определении координационных чисел сеткообразующих катионов нет необходимости ограничиваться только геометрическими соображениями и аналогиями с кристаллическими веществами. Многие современные спектральные методы могут непосредственно установить коорди-

национное окружение катионов. Метод ядерного магнитного резонанса с вращением образца под магическим углом (MAS-NMR) позволяет убрать все догадки и подтвердить координационные числа Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} , P^{5+} и других ионов, входящих в состав стекла. Координационные числа можно напрямую установить и другими методами, однако метод ЯМР наиболее предпочтителен. Данный метод позволил установить, что ионы алюминия в стекле могут иметь не только обычные координационных числа 4 и 6, но также довольно часто существуют в пятикоординированном состоянии по кислороду.

Распределение валентных углов

После идентификации структурных единиц (блоков) необходимо установить, каким образом они связаны между собой, включая распределения по валентным углам и углам вращения, вносящие в структуру беспорядок. К сожалению, экспериментальное определение этих распределений весьма затруднительно, оно было выполнено только для некоторых стекол. В результате, хотя распределение по валентным углам составляет весьма важную часть структурных моделей стекла, доступная количественная информация крайне ограничена.

Связность сетки

В описание структуры стекол всегда включают данные о числе и расположении *мостиковых* и *немостиковых связей*; эти данные характеризуют связи структурных блоков друг с другом, т.е. определяют *связность* сетки. Большинство моделей сеток рассматривают связность лишь с точки зрения концентрации и распределения немостиковых атомов кислорода (НМК), т.е. атомов кислорода, которые не связывают полиэдры сетки. Такие спектральные методы, как ЯМР с вращением образца под магическим углом, спектроскопия комбинационного рассеяния и РЭС, оказывают неоценимую помощь при исследовании распределения немостиковых атомов кислорода в кремневокислородных и алюминиевокислородных тетраэдрах.

Однако связность сетки определяется не только немостиковыми атомами кислорода. Важнейшим фактором, определяющим

связность сетки, является также координационное число сеткообразующего катиона. В качестве примера можно рассмотреть хорошо изученные щелочноборатные стекла, которые более подробно обсуждаются далее в этой главе. Считается, что добавка небольшого количества оксида щелочного металла изменяет координационное число ионов бора с трех до четырех без образования немостиковых атомов кислорода. При этом сеткообразующие полиэдры превращаются из треугольных в тетраэдрические, а число связей, соединяющих каждый из этих полиэдров, увеличивается.

Очевидно, что понятие «связность сетки» при обсуждении структурной модели играет важную роль, но, к сожалению, ее очень трудно определить количественно. В данной книге предлагается среднее число мостиковых связей, приходящихся на одну структурную единицу, называть *числом связности* и использовать как меру связности сетки. Примеры использования числа связности приведены в следующих разделах¹.

Размерность

Структурные сетки могут быть как двумерными так и трехмерными, поэтому необходимо определить термин «размерность сетки»; размерность оказывает значительное влияние на легкость пространственного искажения структуры. Размерность сетки соотносится со связностью, но, безусловно, отличается от нее. Число связности обозначает среднее число мостиковых анионов, приходящихся на одну структурную единицу, но ничего не говорит об их расположении. Например, сетка стеклообразного оксида бора построена из борокислородных треугольников, тогда как сетка стеклообразного оксида кремния состоит из кремниевокислородных тетраэдров. Можно считать, что стеклообразный оксид бора имеет плоскую структуру, которая становится трехмерной приблизительно так же, как становится трехмерным смятый в комочек лист бумаги. В то же время, стеклообразный оксид кремния имеет

¹ Белорусским профессором Н. Н. Ермоленко предложен фактор связности (разветвленности) структурного каркаса Y и соответствующая расчетная формула. Y определяет среднее число мостиковых связей в структурных полиэдрах. Подробнее см. [Ермоленко Н. Н. Химическое строение и некоторые свойства оксидных стекол // Стеклообразное состояние: Тр. VIII Всесоюзного совещания, Ленинград, 28-31 окт. 1986 г. — Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1988. — С. 132–139]. — Прим. перев.

истинную трехмерную сетку. Такое отличие в размерности можно использовать для объяснения существенной разницы в температуре перехода в стеклообразное состояние этих двух простых по составу стекол (T_g для B_2O_3 составляет $\sim 260^\circ C$, тогда как для стеклообразного кремнезема $\sim 1100^\circ C$). Другие стекла могут существовать в виде перепутанных длинных полимерных цепочек, являющихся одномерными образованиями. В целом структура становится трехмерной подобно тому, как это происходит при наматывании клубка пряжи. Размерность особенно важна, когда из стекол с полимерной структурой вырабатывают волокна, поскольку при этом расположение фрагментов может стать ориентированным, а не случайным.

Размерность также трудно выразить количественно. Очевидно, число связности не описывает ее должным образом. Введение понятия размерности осложняется необходимостью учета возможных ориентационных эффектов, особенно в случае стекол с полимерной и, возможно, слоистой структурой. Создание количественного способа описания размерности следует считать одной из важнейших теоретических проблем, стоящих перед исследователями стекла.

Средний порядок

Концепция размерности сетки приводит к пониманию возможности существования более дальнего порядка, чем тот, который задан основным структурным блоком. Эти блоки могут быть объединены в более крупные фрагменты с более упорядоченной структурой, чем та, которую предсказывает схема чисто случайного связывания. При этом могут быть обнаружены кольца или цепочки, структура которых по взаимному расположению и связи структурных блоков напоминает кристаллическую, однако порядок не распространяется на значительные расстояния. О таких фрагментах говорят, что в структуре они обеспечивают *средний порядок*.

Для некоторых систем средний порядок установлен довольно надежно, хотя его существование в других системах не вполне достоверно. В последние годы возникла тенденция искать подтверждение присутствия среднего порядка в каждом спектре и в любых имеющихся данных. Во многих случаях доказательство существования среднего порядка ограничивается техническими возмож-

ностями аналитического оборудования. Аппроксимирование спектральных кривых на основе предположения о существовании структурных единиц среднего порядка не может быть доказательством их реального существования. Даже если приближение прекрасно согласуется с экспериментальными данными, необходимо иметь в виду, что наличие среднего порядка не будет доказано до тех пор, пока не будет показано, что ни одна другая модель не дает такого же или лучшего приближения. Проблема среднего порядка в структурах еще не решена, и вряд ли это будет сделано в ближайшем будущем. Любые модели среднего порядка необходимо считать только потенциально применимыми, но не абсолютно правильными.

Морфология

В разрабатываемых структурных моделях стекол морфологией, образующейся при фазовом разделении, часто пренебрегают. Неудивительно, что ее не учитывают в спектроскопических исследованиях, поскольку спектры в основном представляют собой сумму спектров присутствующих фаз, поэтому получаемые данные не чувствительны к морфологическим изменениям. Удивительно то, что морфологией часто пренебрегают при изучении свойств, существенно зависящих от состава и связности фаз, например температуры перехода в стеклообразное состояние, вязкости, электропроводности, химической стойкости и т.д. В связи с этим ряд структурных моделей для стеклообразующих систем с большой областью несмешиваемости нельзя считать достаточно корректными.

Свойства конкретных ионов

Для понимания более тонких различий в свойствах и спектрах стекол необходимо привлекать дополнительные данные о элементах их структуры. При обсуждении закономерностей в изменении свойств стекол в зависимости от состава следует учитывать *силу поля* как катионов-сеткообразователей, так и катионов-модификаторов. Многие современные исследования касаются стекол с различными анионами, связывающими структуру, поэтому их силу поля и ионные радиусы также необходимо учитывать. Для объяснения транспортных свойств нужно использовать сведения о радиусах подвижных катионов, анионов, атомов и молекул.

Свободный объем

Тот факт, что пространственное расположение структурных единиц приводит к возникновению пустот, почти всегда игнорируется в структурных моделях стекол¹. Однако знание *свободного объема* необходимо для понимания процессов, связанных с явлением диффузии, а также для детального объяснения закономерностей в свойствах, зависящих от объема, а именно плотности, показателя преломления и коэффициента термического расширения. Изучать свободный объем очень сложно. Как изучать то, чего нет? Предположение о существовании в сетке структурных циклических блоков послужило толчком для исследований данной характеристики стекла спектральными методами. Конечно же, изучение циклов — только первый шаг в изучении свободного объема, оно не может ответить на все поставленные вопросы.

Начинать решение этой проблемы лучше всего с изучения растворимости и диффузии инертных газов в стеклах. Атомы инертных газов можно использовать в качестве зонда при исследовании внутренних структурных полостей. Возможно, компьютерное моделирование строения стекол позволит понять «пустое пространство», которое, как известно, существует в сеточных структурах. В любом случае, полное понимание структуры стекла не будет достигнуто до тех пор, пока не станет возможным уверенно предсказывать такие основополагающие свойства, как плотность.

Второстепенные компоненты

И наконец, для полноты характеристики структуры веществ в стеклообразном состоянии должны быть рассмотрены второстепенные компоненты, примеси и дефекты. Во многих случаях локальная

¹ В российской науке о стекле разработке теории свободного объема уделяется большое внимание. В качестве примера можно привести следующие книги и статьи: [Сандитов Б. Д., Бартевев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. — Новосибирск: Наука, 1982; Бартевев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986; Мазурин О. В. Стеклообразование. — Л.: Наука, 1986; Дембовский С. А., Четчикова Е. А. Стеклообразование. — М.: Наука, 1990; Сандитов Б. Д., Бадаев С. С., Сандитов Д. С. Интерпретация зависимости температуры стеклования от давления в рамках теории флуктуационного свободного объема. — Физика и химия стекла, 1999, т. 25, № 4, с. 416–422; Сандитов Д. С., Сангадиев С. Ш., Сандитов Б. Д. Флуктуационный свободный объем металлических стекол. — Физика и химия стекла, 2000, т. 26, № 1, с. 84–90 и др.] — *Прим. перев.*

структура вокруг их позиций играет важную роль в проявлении определенных свойств стекол. Следовательно, эта локальная структура должна быть включена в полную структурную модель стекла.

Следует отметить, что возможные влияния второстепенных компонентов и примесей во многих исследованиях структуры стекла не учитываются. Эта проблема особенно актуальна в исследованиях нетрадиционных стеклообразующих систем, которые могут неожиданным образом взаимодействовать с огнеупорными материалами тиглей. Само стеклообразование в конкретной системе может зависеть от растворения в стекломассе материалов, из которых изготавливаются варочные тигли, особенно когда применяются оксидные огнеупоры. Как правило, к стеклам, сваренным в тиглях из фарфора, кварца и других оксидных материалов, следует относиться с осторожностью, пока не будет доказано, что материал тигля не участвовал в стеклообразовании. Поскольку структурные модели для этих систем разработаны в предположении отсутствия сколько-нибудь заметного количества примесей, они могут быть ошибочны.

Влияние примеси особенно важно в случае, когда ею является вода, обычно присутствующая в форме гидроксильных групп. Последние оказывают очень заметное влияние на свойства оксидных стекол, поэтому их необходимо включать в полные структурные модели, хотя часто ими просто пренебрегают. Колебания в содержании ОН-групп в серии образцов могут быть решающим фактором, определяющим их свойства, особенно если свойства стекол с одинаковым содержанием ОН-групп близки. Их концентрация не поддается точному количественному контролю и может меняться от варки к варке, поэтому многие экспериментаторы их совсем не учитывают. Содержание гидроксильных групп в стекле следует непременно обсуждать в работах, чтобы читатель мог убедиться в необходимости изучения этой проблемы.

Комментарии к структурным моделям стекла

В отличие от кристаллических веществ, стекло данного состава не обладает какой-либо определенной структурой. Вместо этого приходится обсуждать идеализированную структуру, которая, как известно, меняется определенным образом в пределах одного и того же образца. Эти структурные модели оказываются значительно

более надежными и полезными, если в их основе лежит стремление автора объяснить все экспериментальные данные, включая результаты других работ, а не только собственные данные, причем должны быть учтены спектроскопические исследования и работы по изучению свойств. Разумеется, любая модель стекла должна подтверждаться всеми известными доказательствами, а не только отдельно взятыми фактами. До тех пор пока это не станет обычной практикой, в научной литературе будут описываться взаимоисключающие модели, и любые попытки понять истинное строение стекол останутся безуспешными.

Структурные модели силикатных стекол

Обсуждения структурных моделей оксидных стекол почти всегда начинают со стеклообразного оксида кремния и щелочносиликатных стекол. Модели большинства других стекол на основе оксида кремния являются производными от моделей этих систем, как и большинство применяющихся терминов.

Стеклообразный оксид кремния

Структурная модель *стеклообразного оксида кремния* легко описывается правилами Захариасена (см. табл. 5.1). Основной структурной единицей, образующей сетку, является кремниевокислородный тетраэдр. Координационное число Si по O равно четырем, что соответствует второму правилу Захариасена. Эти тетраэдры имеют высокую степень внутреннего порядка, что обеспечивает ближний порядок структуры стекла. Тетраэдры объединяются через все четыре вершины (правила 3 и 4), образуя бесконечную трехмерную сетку. Каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, которые находятся в центрах связанных тетраэдров. Нарушение порядка в такой структуре происходит за счет изменения угла Si—O—Si между соседними тетраэдрами. Дополнительное разупорядочение вносится благодаря возможности вращения соседних тетраэдров вокруг центра, занятого атомом кислорода, связывающим тетраэдры, и вокруг одной из связей Si—O. Поскольку угол Si—O—Si и углы поворота характеризуются распределением, а не единственным значением, как в кристаллической решетке, дальний порядок в стеклообразных веществах отсутствует.

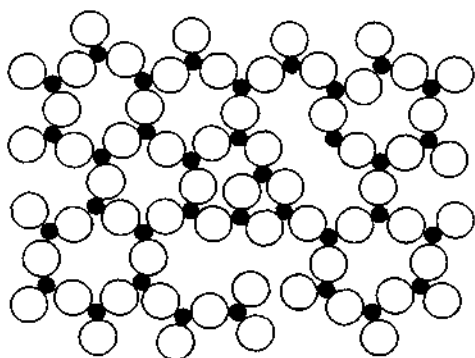


Рис. 5.1. Схематическое изображение двумерной структуры для чистого стеклообразователя. В стеклообразном кремнеземе четвертый кислород располагается над каждым из катионов кремния.

Двумерное изображение такой структуры представлено на рис. 5.1. Четвертый кислород, расположенный непосредственно над маленьким ионом кремния, не показан. Отметим, что в структуре присутствуют кольца, состоящие из трех или большего числа тетраэдров, и полости разных размеров и форм.

Дифракционными методами установлено, что минимальное расстояние Si—O в структуре кремнезема составляет $\sim 0,162$ нм, а минимальное расстояние O...O — $\sim 0,265$ нм. Эти значения согласуются с соответствующими величинами для кристаллического кремнезема и силикатных минералов. Возможны только незначительные колебания этих величин, что доказывает высокую степень порядка на коротких расстояниях в пределах основного строительного блока — тетраэдра. Изменение расстояния между атомами кремния, находящимися в центрах связанных тетраэдров, обусловлено изменениями угла Si—O—Si, в среднем оно составляет $0,312$ нм. Значительно более широкое распределение расстояний обнаружено для пар атомов кремний — второй кислород ($\sim 0,415$ нм) и кислород — второй кислород ($\sim 0,51$ нм).

Эти распределения межатомных расстояний обусловлены распределением углов Si—O—Si. Область изменения угла Si—O—Si охватывает значения от 120 до 180° , максимум распределения приходится на $\sim 144^\circ$. Распределение достаточно узкое, большинство углов отличается не более чем на $\pm 10\%$ от данного значения. Из-за ограниченности экспериментальных данных точное распре-

деление значений углов может быть предметом разногласий, однако это общее описание оказывается адекватным для основных особенностей структуры стеклообразного кремнезема.

В стеклообразном кремнеземе существуют области сильно сжатых связей и дефекты типа кислородных вакансий, образованные связями Si—Si, а также дефекты, представляемые связями Si—O—O—Si. Кроме того, встречаются дефекты, вызванные внедрившимися примесями, особенно водородсодержащими частицами типа SiOH и SiH.

Щелочносиликатные стекла

Щелочносиликатные стекла с высоким содержанием щелочных оксидов можно легко получить плавлением оксида кремния со щелочными карбонатами или нитратами. Из-за высокой вязкости стекла, содержащие менее 10 мол.% оксида щелочного металла, расплавить значительно труднее. В литиевых и натриевых силикатных системах наблюдается метастабильная несмешиваемость. Пределы несмешиваемости простираются до ~ 33 мол.% в литиевосиликатной системе и до ~ 20 мол.% в натриевосиликатной системе. Веских аргументов в пользу существования несмешиваемости жидкостей в других щелочносиликатных системах (K, Rb, Cs) пока нет, хотя относительно калиевосиликатной системы сообщения уже были.

Если исключить области несмешиваемости, то добавление к кремнезему любого щелочного оксида для образования двухкомпонентного стекла приводит к значительному снижению вязкости расплава (на много порядков) и температуры перехода в стеклообразное состояние (~ 500 К). Плотность, показатель преломления и коэффициент термического расширения стекол возрастают с увеличением содержания щелочного оксида и ростом атомного номера (массы) соответствующего щелочного металла. Электропроводность щелочносиликатных стекол, возникающая за счет диффузии ионов щелочных металлов, возрастает на несколько порядков с увеличением количества щелочного оксида.

Эти закономерности в изменении свойств обусловлены образованием немоستيковых атомов кислорода, которые снижают вязкость расплава. Структуру можно рассматривать как сетку из кремниевокислородных тетраэдров со случайными обрывами, которые

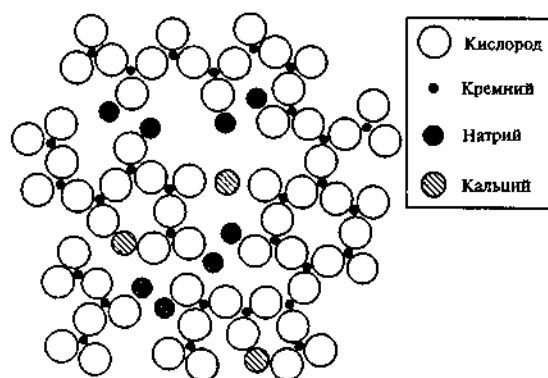


Рис. 5.2. Схематичное изображение двумерной структуры натриевокальциевокремникового стекла. В трехмерной структуре четвертый атом кислорода располагается сверху над атомом кремния.

обуславливают образование немостиковых атомов кислорода. Каждый немостиковый атом кислорода должен быть связан с близлежащим щелочным ионом, чтобы обеспечить локальную нейтральность. Эти щелочные ионы занимают пустоты в структурной сетке и уменьшают свободный объем структуры. Концентрация немостиковых атомов кислорода увеличивается, а мостиковых атомов кислорода снижается пропорционально концентрации щелочного оксида, до тех пор пока сохраняется сетка. Двумерное изображение такой структуры, содержащей наряду со щелочными и щелочноземельными ионами, представлено на рис. 5.2.

Если рассчитать концентрацию мостиковых и немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один кремневокислородный тетраэдр, как функцию содержания щелочного оксида, то можно получить количественную модель. Для обозначения мостиковых атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдр, используют символ Q_n . Тетраэдр, включенный в сетку всеми четырьмя атомами кислорода, обозначают символом Q_4 , а изолированный тетраэдр без мостиковых атомов кислорода — Q_0 . Таким образом, значение n равно числу мостиковых атомов кислорода в тетраэдре. Связность структуры характеризуется концентрациями всех пяти групп Q_n .

Расчет Q_n выполняют на основе заранее сделанных предположений о структуре конкретной серии стекол. В таком случае мож-

но начать со стеклообразного оксида кремния, который на 100% состоит из Q_4 . Теперь предположим, что добавка щелочного оксида R_2O , где R — катион, обуславливает образование немостиковых атомов кислорода. Далее допустим, что до тех пор пока каждый тетраэдр не будет связан в сетке тремя мостиковыми атомами кислорода (один кислород немостиковый), т.е. пока доля Q_3 не достигнет 100%, будут возникать только структурные группы Q_3 . Дальнейшее добавление R_2O приведет к образованию структурных единиц Q_2 и уменьшению количества групп Q_3 , пока все структурные единицы не станут Q_2 . Изменения будут продолжаться до полного перехода в состояние Q_0 .

Эта достаточно простая модель представления структурных групп в виде Q_n предполагает, что в любом стекле существуют только два типа фрагментов, между которыми перераспределены атомы кислорода. Исходя из этого, общее количество кислорода в стекле можно приравнять количеству атомов кислорода, распределенных между структурными группами Q_n . Если состав стекла представить в виде

$$x R_2O \cdot (100 - x) SiO_2 \quad (5.1)$$

где x — содержание в стекле R_2O (мол.%), можно найти общее количество кислорода как сумму произведений концентраций каждого компонента, выраженных в мол.%, на число атомов кислорода в нем. Следовательно, в щелочнокремниевых стеклах, поскольку в R_2O содержится один атом кислорода, а в SiO_2 — два атома кислорода,

$$\text{число атомов кислорода} = x(1) + (100 - x) \cdot (2) \quad (5.2)$$

Кислород должен быть распределен среди всех групп Q_n , образующих структуру стекла. Каждый тетраэдр Q_4 делит со своими соседями четыре атома кислорода. Поскольку каждый мостиковый атом кислорода можно рассматривать как часть любого из двух смежных тетраэдров, в структурной группе Q_4 следует учитывать только половину от каждого атома кислорода, т.е. на один тетраэдр приходится 2,0 атома кислорода. Группы Q_3 содержат три поделенных мостиковых атома кислорода и один немостиковый, неподеленный, который полностью принадлежит рассматриваемой структурной группе. Таким образом, на один тетраэдр приходится 2,5 атома кислорода. Структурная группа Q_2 содержит 3,0 атома

кислорода, $Q_1 = 3,5$ атома и $Q_0 = 4,0$ атома кислорода в одном тетраэдре. Все атомы кислорода должны быть распределены между этими структурными группами. Следовательно, общее число атомов кислорода можно выразить как сумму произведений числа структурных групп каждого вида на число атомов кислорода в тетраэдре каждого вида. Выше было сделано предположение, что в стекле сосуществуют только два вида структурных групп; кроме того, изучение структуры началось с кремнезема, в котором существуют только группы Q_4 , переходящие в Q_3 ; по мере увеличения x ; общее число структурных групп ($Q_4 + Q_3$) должно быть равно количеству тетраэдров, выраженному формулой стекла, или $(100 - x)$:

$$Q_4 + Q_3 = 100 - x \quad (5.3)$$

Если заменить Q_4 на $100 - x - Q_3$ из уравнения (5.3), то

$$\text{число атомов кислорода} = [(100 - x) - Q_3] \cdot (2.0) + Q_3 \cdot (2.5) \quad (5.4)$$

И, наконец, из равенства выражений (5.2) и (5.4) получается следующее уравнение:

$$x \cdot (1) + (100 - x) \cdot (2) = [(100 - x) - Q_3] \cdot (2.0) + Q_3 \cdot (2.5) \quad (5.5)$$

Решение уравнения (5.5) дает количество групп Q_3 , выраженное через x , а x представляет собой концентрацию щелочного оксида в мол.%. В итоге приходим к равенству

$$Q_3 = 2x \quad (5.6)$$

Результат можно объединить с уравнением (5.3) и получить число структурных групп Q_4 :

$$Q_4 = 100 - 3x \quad (5.7)$$

Если известно, как изменяются Q_3 и Q_4 в зависимости от концентрации щелочного оксида, можно рассчитать некоторые другие полезные параметры. Во-первых, можно определить концентрацию щелочного оксида, необходимую для полного устранения структурных групп Q_4 . Подстановка $Q_4 = 0$ в уравнение (5.7) приводит к $x = 33,3$ мол. %, т.е. с таким содержанием щелочного оксида структура стекла образована только группами Q_3 . Далее, среднее число атомов кислорода, приходящееся на один тетраэдр, выражается общим числом атомов кислорода в составе всех структурных групп Q_n , деленным на общее число тетраэдров в исходном составе стекла, т.е.

$$\frac{\text{атомы кислорода}}{\text{тетраэдры}} = \frac{(100 - 3x) \cdot (2.0) + 2x \cdot (2.5)}{(100 - x)} \quad (5.8)$$

Для определения доли немостиковых атомов кислорода необходимо разделить число структурных групп $Q_3 = 2x$, каждая из которых содержит один немостиковый атом кислорода, на общее число атомов кислорода, т.е. сумму немостиковых (НМК) и мостиковых атомов кислорода (МК), как это представлено в уравнении (5.2):

$$\frac{\text{НМК}}{\text{НМК} + \text{МК}} = \frac{2x}{x(1) + (100 - x)(2)} = \frac{2x}{200 - x} \quad (5.9)$$

В группе Q_4 нет немостиковых атомов кислорода, а в Q_3 имеется только один немостиковый атом, поэтому среднее число немостиковых атомов кислорода в одном тетраэдре можно рассчитать следующим образом:

$$\frac{\text{НМК}}{\text{тетраэдры}} = \frac{2x(1)}{(100 - x)} = \frac{2x}{100 - x} \quad (5.10)$$

Связность структуры можно обсуждать на основе среднего числа мостиковых атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдр. С учетом Q_4 и Q_3 , оно определяется уравнением

$$\frac{\text{мостики}}{\text{тетраэдры}} = \frac{(100 - 3x)(4) + 2x(3)}{(100 - x)} = \frac{400 - 6x}{100 - x} \quad (5.11)$$

В этом случае в одном тетраэдре число мостиков равно числу связности, обсуждавшемуся ранее. Поскольку с увеличением содержания щелочного оксида число связности монотонно уменьшается, любая величина, изменяющаяся монотонно в зависимости от концентрации щелочного оксида, также монотонно изменяется с изменением числа связности.

Наконец, структуры стекол часто рассматривают с точки зрения доли структурных фрагментов определенного типа. Например, можно определить долю кремниевокислородных тетраэдров, в которых содержится один немостиковый атом кислорода, т.е. долю f_3 групп Q_3 . С помощью уравнений (5.6) и (5.7) получается следующее выражение для расчета f_3 :

$$f_3 = \frac{Q_3}{Q_3 + Q_4} = \frac{2x}{100 - x} \quad (5.12)$$

Таблица 5.3. Характеристики структурных групп Q_n

Характеристика	Q_4	Q_3	Q_2	Q_1	Q_0
МК/Тетраэдр	4	3	2	1	0
НМК/тетраэдр	0	1	2	3	4
Атомы кислорода/тетраэдр	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Мостики/тетраэдр	4	3	2	1	0

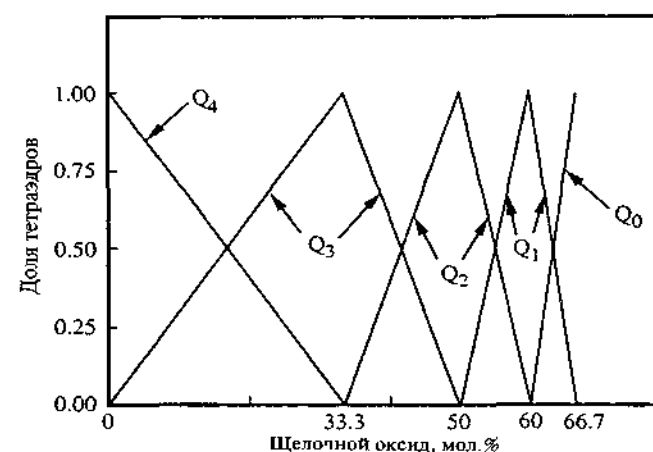
Из представленных выше уравнений следует, какую количественную информацию можно получить из простой структурной модели. Для предсказания закономерностей в свойствах или результатов спектральных исследований часто используют различные уравнения. На основе тех же принципов можно вывести и другие необходимые соотношения. В качестве примера в табл. 5.3 представлены некоторые характеристики структурных групп Q_n .

Выведенные выше выражения для Q_4 и Q_3 применимы в пределах от $x = 0$ ($Q_4 = 100\%$) до $x = 33,3$ мол. % ($Q_3 = 100\%$). Если продолжить добавление щелочного оксида к оксиду кремния, то образуется еще большее количество немостиковых атомов кислорода; при этом необходимо выводить новую систему уравнений уже для следующей области составов, в которой в качестве строительных элементов сетки служат структурные группы Q_3 и Q_2 . Как только исчезнут группы Q_3 , начнется область составов, в которой возможно существование только групп Q_2 и Q_1 . За ней расположена область составов с группами Q_1 и Q_0 ; наконец, последняя область, содержащая только структурные группы Q_0 . В табл. 5.4 представлены области составов и соответствующие уравнения для выражения концентраций структурных групп каждого типа. Для вывода этих уравнений применяется точно такая же процедура, которая была использована ранее для области с содержанием щелочного оксида от 0 до 33,3 мол. %. В таблице также приведены выражения, описывающие зависимость от состава доли структурных единиц одного типа. Поскольку было сделано предположение, что при любом составе существуют только два типа структурных групп, доля групп второго типа равна единице за вычетом доли структурных групп, приведенных в таблице.

Выражения для определения долей, представленные в табл. 5.4, можно использовать для составления номограммы (рис. 5.3), показывающей теоретически возможную структуру

Таблица 5.4. Математические выражения для структурных моделей стекол в двойных системах

Система	Область составов, мол. %	Уравнения	Формулы для выражения долей
Щелочной силикат	0–33.3	$Q_4 = 100 - 3x$ $Q_3 = 2x$	$f_3 = \frac{2x}{100 - x}$
	33.3–50.0	$Q_3 = 200 - 4x$ $Q_2 = 3x - 100$	$f_2 = \frac{3x - 100}{100 - x}$
	50.0–60.0	$Q_2 = 300 - 5x$ $Q_1 = 4x - 200$	$f_1 = \frac{4x - 200}{100 - x}$
	60.0–66.7	$Q_1 = 400 - 6x$ $Q_0 = 5x - 300$	$f_0 = \frac{5x - 300}{100 - x}$
Щелочной борат	0–30.0	$Q_3 = 200 - 4x$ $Q_4 = 2x$	$N_4 = \frac{x}{100 - x}$
Щелочной германат	0–?	$Q_4 = 100 - 2x$ $Q_6 = x$	$N_6 = \frac{x}{100 - x}$

Рис. 5.3. Влияние содержания щелочного оксида на относительные теоретические концентрации структурных групп Q_n в щелочносиликатных стеклах.

любого щелочносиликатного стекла с точки зрения концентраций различных групп Q_n . На рисунке непрерывными линиями показаны их концентрации в виде долей от общего количества структурных групп. Методом ЯМР установлено, что прогноз оказался неверным, и в стекле могут сосуществовать структурные группы более двух типов. Непосредственные измерения общего количества немостиковых атомов кислорода в щелочносиликатных стеклах с использованием метода ЭСХА доказали корректность уравнений и высокую точность прогноза общего содержания мостиковых и немостиковых атомов кислорода.

В отношении структуры этих стекол можно сделать несколько дополнений. Есть данные, что щелочные ионы в сетке не распределены случайным образом, а образуют нечто вроде кластера, причем даже в стеклах без фазового разделения. По крайней мере вероятно, что щелочные ионы располагаются парами вблизи одного и того же немостикового атома кислорода, как это часто изображают на рисунках структур (см. рис. 5.2). Существует мнение, что щелочные ионы концентрируются в полостях, пронизывающих стекло наподобие своеобразных каналов, причем эти обогащенные щелочным оксидом области разделяют участки, обогащенные оксидом кремния. Результаты других исследований были объяснены на основе предположения об образовании цепочек или слоев на тех участках структуры, которые обогащены оксидом кремния, а щелочные ионы распределены между ними. В качестве групп промежуточного (среднего) уровня был предложен целый ряд циклических структур. В настоящее время уже имеются очевидные доказательства в пользу таких моделей; однако образование в силикатных стеклах подобных промежуточных структурных групп будет оставаться под вопросом до тех пор, пока не будут разработаны методы их прямого определения.

Щелочнощелочноземельносиликатные стекла

Стекла тройной системы, содержащей оксид кремния, щелочноземельные и щелочные оксиды, называют *содоизвестковосиликатными*. Они обычно содержат 10–20 мол.% щелочного оксида, главным образом Na_2O (сода), 5–15 мол.% щелочноземельного оксида, в основном CaO (известка), и 70–75 мол.% оксида кремния. Во многих случаях часть соды заменяют на K_2O , реже — на Li_2O .

Использование доломита в качестве источника CaO осложняется присутствием значительного количества MgO . При изготовлении стекол специального назначения CaO и MgO иногда заменяют на SrO или BaO .

Простая модель щелочнощелочноземельносиликатных стекол в основном похожа на модель щелочносиликатных стекол. Если состав стекла представить в виде $x\text{R}_2\text{O}-y\text{RO}-(100-x-y)\text{SiO}_2$, то можно получить уравнения для определения структурных групп Q_n подобные тем, что перечислены в табл. 5.4, при этом x заменяется на $(x+y)$. Структура таких стекол схематично показана на рис. 5.2, она содержит ионы R^+ и R^{2+} , и необходимо выполнение следующего условия: каждый ион R^+ должен находиться вблизи одного немостикового атома кислорода, а каждый ион R^{2+} — вблизи от двух немостиковых атомов. Наличие щелочноземельных компонентов способствует упрочению структурной сетки. Поскольку ионы R^{2+} крепче связаны с каркасом, то они менее подвижны. Замена более подвижных щелочных ионов на менее подвижные двухзарядные щелочноземельные ионы снижает подвижность ионов-модификаторов в структуре, улучшая химическую стойкость стекла и уменьшая ионную составляющую электропроводности стекол.

Щелочно- и щелочноземельноалюмосиликатные стекла

В кристаллах ионы алюминия и галлия существуют как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации. Считается, что стекла, содержащие галлий, изоструктурны стеклам, имеющим в своем составе алюминий, следовательно, интерпретация структуры алюмосиликатных стекол может быть распространена и на галлосиликатные стекла.

Обычно полагают, что большая часть алюминия (а может быть и весь) в стеклах находится в виде алюмоокислородных тетраэдров, если суммарная концентрация щелочных и(или) щелочноземельных оксидов равна концентрации оксида алюминия или превышает ее. Такие тетраэдры встраиваются в структурную сетку, построенную из кремниевокислородных тетраэдров. Оксид алюминия сам по себе стекло не образует, но в сетке он легко заменяет оксид кремния. Оксиды, действующие подобным образом, относят к

промежуточным между стеклообразователями и оксидами-модификаторами.

Алюмоокислородный тетраэдр с четырьмя мостиковыми кислородами несет избыточный отрицательный заряд -1 , поэтому для сохранения локальной электронейтральности поблизости должен располагаться катион. Таким образом, алюмоокислородный тетраэдр можно представить в виде большого аниона с распределенным эффективным зарядом -1 . Модифицирующий катион может размещаться в любом месте рядом с этим анионом. Если компенсация заряда осуществляется за счет щелочноземельного иона с зарядом $+2$, то два алюмоокислородных тетраэдра должны занимать соседние позиции, чтобы один ассоциированный катион одновременно нейтрализовал заряд двух тетраэдров.

При образовании одного алюмоокислородного тетраэдра оксид алюминия вносит только 1,5 атома кислорода, но чтобы тетраэдры были связаны с сеткой всеми своими вершинами, т.е. образовались структурные группы Q_4 , на каждый тетраэдр необходимо по два дополнительных атома кислорода, поставляемых щелочным или щелочноземельным оксидом. Кислород из R_2O и RO , который используется для образования алюмоокислородных тетраэдров, не может участвовать в образовании немостиковых связей. Таким образом, можно считать, что каждый добавленный ион алюминия удаляет из структуры один немостиковый атом кислорода. Если общая концентрация оксидов-модификаторов точно равна концентрации оксида алюминия, то образуется трехмерная структура из групп Q_4 , причем в любой группе Q_4 катионом может быть как кремний, так и алюминий, а немостиковые атомы кислорода отсутствуют.

Такую простую модель щелочнощелочноземельноалюмосиликатных стекол нельзя распространить на составы, содержащие больше оксида алюминия, чем оксидов-модификаторов, так как не хватит катионов для компенсации заряда. Для таких стекол было предложено несколько структурных моделей. Согласно двум из них, наиболее распространенным, избыток ионов алюминия находится в октаэдрическом окружении с тремя мостиковыми атомами кислорода и тремя немостиковыми атомами в каждом октаэдре или существуют тройные кластеры из кремниево- и алюмоокислородных тетраэдров, в которых присутствуют трехкоординированные атомы кислорода, связывающие вершины трех тетра-

эдров. Если тройной кластер содержит один алюмоокислородный и два кремниевоокислородных тетраэдра, то в целом структурная группа будет нейтральна. Однако если кластер содержит один кремниевоокислородный и два алюмоокислородных тетраэдра, он будет иметь заряд -1 , и для его нейтрализации потребуются катион-модификатор. Ни одна из этих моделей не подтверждена экспериментально, поскольку не удастся обнаружить ни трехкоординированные атомы кислорода, ни значительное количество атомов алюминия в октаэдрическом окружении, если только отношение концентраций оксида алюминия и оксидов-модификаторов не становится много больше единицы. Таким образом, в настоящее время вопрос об окружении ионов алюминия в стеклах, содержащих больше оксида алюминия, чем оксидов-модификаторов, остается открытым.

Адекватного описания структуры любого щелочнощелочноземельноалюмосиликатного стекла пока нет, но можно подробнее рассмотреть структуру стекол, в которых отношение концентраций оксида алюминия и оксида-модификатора меньше единицы. В этом случае можно рассчитать относительные количества структурных групп Q_n , подобно тому, как это сделано выше для других систем. Пусть общий состав задается формулой $(20 - x)R_2O - xAl_2O_3 - 80SiO_2$, где R — любой щелочной металл (R_2O можно заменить оксидом RO , где R — любой щелочноземельный металл). Если в стекле нет оксида алюминия ($x = 0$), оно состоит из структурных групп Q_4 и Q_3 . Добавление оксида алюминия вызовет замещение групп Q_3 группами Q_4 , содержащими алюминий, а не кремний. В этом случае уравнение баланса по кислороду имеет следующий вид:

$$(20 - x) + 3x + 80(2) = 2x(2.0) + (80 - Q_3)(2.0) + Q_3(2.5) \quad (5.13)$$

Члены правой части уравнения выражают количество атомов кислорода в группах Q_4 с алюминием и в группах Q_4 и Q_3 с кремнием. Решение уравнения дает число групп Q_3 :

$$Q_3 = 40 - 4x \quad (5.14)$$

Следовательно, концентрация групп Q_3 станет нулевой при $x = 10$. Этот вывод согласуется с утверждением о том, что сетка не содержит немостиковых атомов кислорода, если концентрация оксидов-модификаторов равна концентрации оксида алюминия. Число связности такого стекла равно 4,0, так как все тетраэдры

представляют собой полностью связанные структурные группы Q_4 . Аналогичные расчеты можно выполнить для любого стекла тройной системы, если в состав входит больше оксидов-модификаторов, чем оксида алюминия. Следует помнить, что выбор соответствующих структурных групп Q_n определяется составом стекла без оксида алюминия (см. табл. 5.4).

При моделировании сеток, содержащих группы Q_4 , необходимо рассмотреть еще один вопрос: будут ли разные структурные группы (с разными центральными атомами) стремиться занять разные области или они беспорядочно рассредоточены по всей сетке? В структуре алюмосиликатных минералов тетраэдры распределены таким образом, что два алюминийсодержащих тетраэдра не встречаются рядом, и каждый алюмокислородный тетраэдр стремится быть связанным с четырьмя кремневокислородными тетраэдрами. Иными словами, алюмокислородный тетраэдр напрямую не связан с другими подобными тетраэдрами. Такой порядок образования сетки (когда атомы алюминия «избегают» друг друга) первоначально применялся для описания алюмосиликатных структур, но затем был распространен и на другие сетки с двумя различными сеткообразующими катионами.

Редкоземельноалюмо/галлиевосиликатные стекла

Структура таких стекол недостаточно хорошо изучена. Исследования методами твердотельного ЯМР с вращением образца под магическим углом и спектроскопии комбинационного рассеяния показывают, что ионы алюминия и галлия занимают преимущественно тетраэдрические позиции. Эти катионы редко располагаются в пента- и гексагональном окружении, тогда как другие трехвалентные катионы занимают октаэдрические позиции. Кремневокислородные тетраэдры, по-видимому, распределены среди всех типов групп — Q_4 , Q_3 , Q_2 и Q_1 .

Свинцовосиликатные стекла

Высокая концентрация оксида свинца во многих стеклах указывает на то, что он не является обычным модификатором. Стекла могут быть получены в области таких составов, где кремневокислородные тетраэдры присутствуют только в виде структурных групп Q_1 и Q_0 , т.е. они не могут образовать непрерывную сетку, реальная

сетка должна быть связана посредством ионов Pb^{2+} . Различные модели локализации свинца показывают, что ионы Pb^{2+} могут занимать вершины пирамид PbO_4 , которые связаны между собой или с кремневокислородными тетраэдрами. Вследствие невысокой силы поля катиона Pb^{2+} связи $Pb-O$ сравнительно слабые, и сетка может быть легко разрушена. Этим обусловлены низкие температуры перехода свинцовосиликатных стекол в стеклообразное состояние.

Свинцовосиликатные галогенсодержащие стекла

В стеклах, содержащих значительное количество оксида свинца, большую часть кислорода можно заменить любым из четырех галогенов. Такие стекла являются анионными электропроводниками, тогда как почти все оксидные стекла относятся к катионным электропроводникам. Электропроводность основных свинцовосиликатных стекол может быть увеличена на пять порядков, если заменить 25 мол.% PbO на PbX_2 , где $X = F, Cl, Br$ или I .

Считается, что если в сетке есть разрывы, то фторид-ионы, почти равные по диаметру ионам кислорода, в кремневокислородных тетраэдрах замещают немостиковые атомы кислорода. В то же время хлор, бром и йод при низкой концентрации замещают мостиковые атомы. Замещение немостиковых атомов кислорода происходит только тогда, когда концентрация PbX_2 превышает 5–10 мол.%.

Структурные модели боратных стекол

Стеклообразный оксид бора

Принятая в настоящее время модель структуры стеклообразного оксида бора значительно отличается от модели стеклообразного оксида кремния. В кристаллических веществах бор встречается как в тригональной, так и в тетраэдрической координации по кислороду. Считается, что в стеклообразном оксиде бора его атомы находятся в тригональном окружении. Треугольники объединяются через мостиковые атомы кислорода всеми своими вершинами и образуют полностью связанную сетку. Однако, поскольку ее основной строительный блок не трехмерный, а плоский, трехмер-

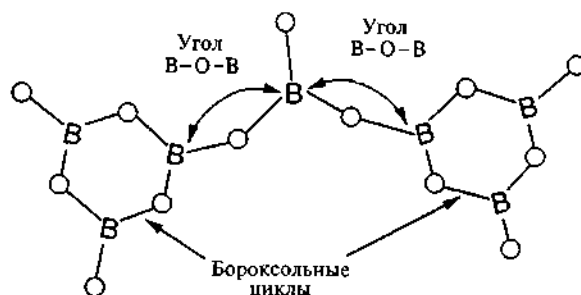


Рис. 5.4. Боросольные циклы в структуре стеклообразного оксида бора и щелочноборатных стекол.

ная сетка, как в случае связанных тетраэдров, не возникает. Трехмерная структура появляется в результате деформации сетки, подобно тому как двумерный рисунок, выполненный на листе бумаги, становится трехмерным, если бумагу скомкать. Поскольку первоначально связи существовали только в плоскости, то связи в третьем измерении (в данном случае ван-дер-ваальсовы) очень слабые, и структура легко разрушается. Этим обусловлена низкая по сравнению с кремнеземом температура перехода в стеклообразное состояние, которая составляет всего 260°C (для SiO_2 $T_g = 1100^\circ\text{C}$).

Стеклообразный оксид бора, как полагают, содержит значительное количество *промежуточных структурных групп*, которые состоят из трех борокислородных треугольников, образующих так называемые *боросольные циклы* или боросольные группы. Они достаточно хорошо изучены. Эти структурные группы связаны через атомы кислорода так, что угол В-О-В может изменяться, при этом происходит скручивание и отклонение от плоскости боросольной группы (рис. 5.4). Основным аргументом в пользу существования боросольных групп является очень узкий пик при 808 см^{-1} , наблюдаемый в спектре комбинационного рассеяния стеклообразного оксида бора.

Щелочноборатные стекла

При добавлении к стеклообразному оксиду кремния оксидов щелочных металлов образуются немостиковые атомы кислорода. Однако сравнение закономерностей в свойствах щелочносиликат-

ных и щелочноборатных стекол показывает, что в последних образование немостиковых атомов кислорода не происходит. Небольшая добавка к кремнезему щелочного оксида снижает T_g , а такое же количество щелочи, добавленное к оксиду бора, ее повышает. И наоборот, небольшие добавки щелочных оксидов повышают коэффициент термического расширения (КТР) щелочносиликатных стекол и снижает его в случае щелочноборатных стекол. Любая структурная модель, предлагаемая для щелочноборатных стекол, должна объяснять столь важные отличия.

Если влияние щелочного оксида на оксид бора нельзя объяснить с точки зрения образования немостиковых атомов кислорода, то как же тогда можно его интерпретировать? Ранее указывалось, что в кристаллическом оксиде бора сосуществуют атомы с координационными числами три и четыре. Возможно, добавление щелочного оксида заставляет изменить треугольное координационное окружение на тетраэдрическое без образования немостиковых атомов кислорода. Такое изменение приведет к увеличению связности сетки, повышению T_g и понижению КТР стекла, что согласуется с экспериментальными данными. Для образования двух борокислородных тетраэдров требуется один дополнительный кислород, вносимый R_2O . Каждый тетраэдр имеет заряд -1 , поэтому для компенсации заряда обоих тетраэдров достаточно двух щелочных ионов (подобная ситуация уже обсуждалась выше для алюмосиликатных стекол). Крупные структурные группы $(\text{BO}_4)_2^{-1}$ играют роль анионов во взаимодействии со свободно ассоциированными щелочными катионами. Увеличение концентрации щелочного оксида способствует дальнейшему переходу атомов бора из тригональной в тетраэдрическую координацию.

Интересное явление наблюдается, когда щелочной оксид добавляется к оксиду бора в еще больших количествах. Многие зависимости состав—свойство меняются на обратные. Например, при значительном содержании щелочного оксида значение КТР минимальное, а величина T_g максимальная. В случае щелочносиликатных стекол, которые были изучены первыми, подобное не происходит. Для обозначения такого изменения свойств стекол применяется термин *борная аномалия*. Первоначально ее объясняли тем, что переход бора из тригональной в тетраэдрическую координацию происходит только до тех пор, пока в сетке не достигается критическая концентрация тетраэдрически координированно-

го бора (считалось, что это соответствует 16 мол.% R_2O). Дальнейшее добавление щелочного оксида вызывает образование немоستيковых атомов кислорода, что приводит к обратным зависимостям состав—свойства. На протяжении многих лет эта модель широко использовалась для объяснения борной аномалии.

Результаты новых исследований вызвали вопросы по поводу первоначального варианта объяснения борной аномалии. Прежде всего, для большого числа щелочноборатных стекол был использован метод ЯМР для прямого измерения концентраций трех- и четырехкоординированных атомов бора. Полученные данные однозначно показали, что переход из одного координационного состояния в другое действительно происходит, как и предполагалось ранее, однако максимальная концентрация тетраэдрически координированных атомов бора (их доля обозначается N_4) достигается лишь при 35–40 мол.% щелочного оксида в стеклообразующей композиции. Поскольку эта концентрация существенно отличается от той, при которой происходит обращение зависимостей состав—свойство, прямая корреляция борной аномалии и N_4 представляется сомнительной.

Результаты более поздних исследований ставят новые вопросы, касающиеся борной аномалии. Измерения показывают, что максимум T_g достигается при 27 мол.% R_2O , в то время как минимум КТР — при 20 мол.% R_2O (для идентичных образцов). Установлено, что для разных свойств борная аномалия проявляется при различных концентрациях щелочного оксида, что не согласуется с первоначально разработанной простой моделью.

Если первоначальная структурная модель щелочноборатных стекол некорректна, то какова же их реальная структура? Очевидно, что исходное предположение об изменении координационного числа бора с трех до четырех и образовании немоستيковых атомов кислорода при более высоком содержании щелочного оксида на самом деле правильное. Однако эта модель разработана не достаточно подробно, чтобы адекватно описывать такие структуры. Кроме бороксольных колец, обнаруженных в стеклообразном оксиде бора, щелочноборатные стекла содержат ряд других промежуточных структурных групп, которые обозначают названиями кристаллических соединений, где они встречаются. Например, одна из таких структур, образующихся при добавлении к оксиду бора щелочного оксида, представляет собой бороксольное кольцо,

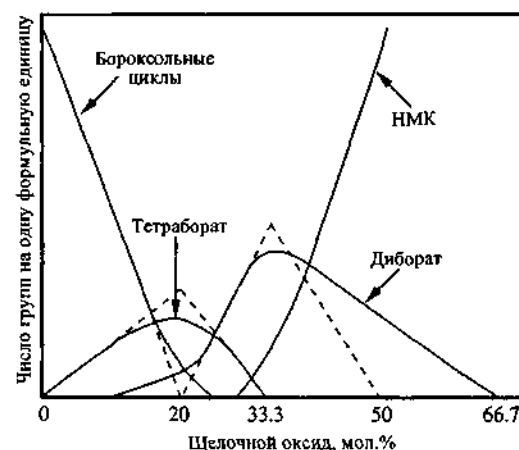


Рис. 5.5. Влияние концентрации щелочного оксида на относительное содержание промежуточных структурных групп в щелочноборатных стеклах. Пунктиром обозначены линии, соответствующие простой теории. Сплошными линиями показаны экспериментальные данные.

в котором один треугольник превратился в тетраэдр. Замена бороксольного кольца такой структурной группой (называемой тетраборатной) уменьшает интенсивность узкой линии спектра КР при 808 см^{-1} и, напротив, увеличивает высоту пика при $\sim 770\text{ см}^{-1}$. Дальнейшее добавление щелочного оксида в конечном итоге приводит к полному исчезновению бороксольных колец и превращению тетраборатных групп в диборатные, в которых на каждое трехчленное кольцо приходится два тетраэдра. Добавление более 25 мол.% щелочного оксида вызывает разрушение структуры и образование немоستيковых атомов кислорода.

На рис. 5.5 показаны функциональные зависимости концентраций соответствующих групп от общего состава стекла. Несмотря на то что полная модель таких стекол содержит ряд других сложных промежуточных структурных единиц, этот рисунок адекватно отражает сложное явление, называемое борной аномалией. Например, максимум T_g определяется двумя конкурирующими факторами: концентрацией тетраэдров и образованием немоستيковых атомов кислорода. При ~ 35 мол.% щелочного оксида концентрация тетраэдров наибольшая, при этом повышается связность структуры. Однако с ~ 25 мол.% щелочного оксида начинается

образование немоستيковых атомов кислорода, что снижает связность сетки. Взаимосвязь между КТР и содержанием различных структурных единиц не была установлена, но интересно отметить, что минимальное значение КТР соответствует составу, когда исчезают борксолевые кольца, концентрация тетраборатных групп достигает максимума и начинается образование диборатных групп. Свойства щелочноборатных стекол сильно зависят от концентрации промежуточных структурных групп, тогда как свойства щелочносиликатных стекол определяются относительными концентрациями в сетке мостиковых и немоستيковых атомов кислорода.

При низких концентрациях щелочного оксида структуры щелочноборатных стекол в качестве структурных групп ближнего порядка содержат только структурные группы Q_4 и Q_3 (треугольники, которые имеют только мостиковые атомы кислорода), поэтому расчет их концентраций сравнительно несложен. Если общий состав стекла $xR_2O-(100-x)B_2O_3$, то можно вывести следующее уравнение:

$$x + 3(100 - x) = 2Q_3(2.0) + 2[100 - x - Q_3](1.5) \quad (5.15)$$

Решением данного уравнения относительно Q_4 является $Q_4 = x$ и $Q_3 = 100 - 2x$. Структуру рассматриваемого стекла принято характеризовать долей групп Q_4 в сетке, т.е. величиной $Q_4/(Q_3 + Q_4)$, обозначаемой как N_4 . Эта доля равна

$$N_4 = \frac{x}{100 - x} \quad (5.16)$$

Для выбранной области составов число связности структуры щелочноборатных стекол определяется суммой вкладов групп Q_3 и Q_4 . Если стекло содержит 10 мол.% щелочного оксида, то из уравнения (5.16) следует, что $N_4 = 0,11$, а $N_3 = 0,89$, где N_3 — доля структурных групп, содержащих трехкоординированный атом бора. Умножение доли структурных групп каждого вида на число мостиков, приходящихся на одну группу, и суммирование по всем возможным структурным группам дает число связности 3,11, т.е. $3,11 = [(4) \cdot (0,11) + (3) \cdot (0,89)]$.

Для стекол щелочноборатной системы данные часто представляют в виде зависимости от величины N_4 , или $x/(100 - x)$, вместо более традиционной зависимости от концентрации R_2O или B_2O_3 .

Уравнение (5.16) справедливо до $N_4 = 0,5$, что соответствует $x = 33,3$ мол.% R_2O . Считается, что в стекле с содержанием R_2O не более 33,3 мол.% немоستيковых атомов кислорода нет. Стекло с 33,3 мол.% R_2O имеет число связности 3,50 — максимально возможное в данной системе.

Для определения величины N_4 в стеклах, содержащих более 33,3 мол.% R_2O было предложено эмпирическое приближение к лан-ным метода ЯМР. В этой области составов N_4 задается выражением

$$N_4 = \frac{300 - 4x}{500 - 5x} \quad (5.17)$$

Из равенства (5.17) следует, что в стекле не будет групп Q_4 ($N_4 = 0$), когда концентрация R_2O достигнет 75 мол.%.

Щелочноалюмоборатные стекла

В настоящее время структуры щелочноалюмо- и щелочногаллиевоборатных стекол еще не до конца изучены. В соответствии с простой моделью считают, что преимущественно образуются не борокислородные, а алюмокислородные тетраэдры. Можно утверждать, что при добавлении в стекло оксида алюминия бор остается в трехкоординированном окружении, а ионы алюминия должны стать четырехкоординированными и, следовательно, расходовать дополнительные атомы кислорода из щелочного оксида. Образование структурных групп Q_4 с участием бора возможно только при наличии избыточного кислорода после формирования групп Q_4 с участием алюминия.

Повышение содержания оксида алюминия не приводит к появлению максимума концентрации алюмокислородных тетраэдров, поэтому данная модель предсказывает отсутствие борной аномалии для серии стекол с соотношением $R_2O:Al_2O_3 = 1:1$. В таких стеклах образование групп Q_4 , содержащих бор, невозможно, поскольку все атомы кислорода из щелочного оксида используются для формирования групп Q_4 , содержащих алюминий. Если в стекле оксида алюминия меньше, появляются группы Q_4 , содержащие бор, подобные тем, что присутствуют в структуре боратных стекол без оксида алюминия.

Согласно этой простой модели, при увеличении в стекле концентрации оксида алюминия борная аномалия постепенно смес-

тится в область более высокой концентрации R_2O . В стеклах, содержащих щелочной оксид и оксид алюминия в соотношении 1:1, эта аномалия должна совсем исчезнуть. Однако экспериментальные результаты противоречат этой модели. Свойства щелочно-алюмооборотных стекол (и аналогичных щелочногалиевооборотных стекол, для которых можно ожидать подобные свойства) демонстрируют существование борной аномалии приблизительно при том же содержании щелочного оксида независимо от концентрации оксида алюминия. Таким образом, простая модель, на которую очень часто ссылаются в литературе, не отвечает главному требованию: она не объясняет экспериментальные результаты. Ни одна модель, пусть даже вполне логичная, не может считаться удовлетворительной, если она не объясняет экспериментальные данные.

В настоящее время в литературе не представлено ни одной удовлетворительной структурной модели таких стекол. Исследования методом ЯМР показывают, что ионы алюминия в них присутствуют в четырех-, пяти- и шестикординированном состоянии, но подробной структурной модели, адекватно описывающей эти результаты, пока еще нет.

Щелочноборосиликатные стекла

В основе многих промышленных стекол лежит щелочноборосиликатная система, причем большинство этих стекол в качестве щелочного компонента содержит оксид натрия. Несмотря на кажущуюся прозрачность они, как правило, гетерогенны (разделены на фазы) и обладают очень тонкой морфологией.

Обсуждение структурных моделей щелочноборосиликатных стекол необходимо начать с анализа областей, соответствующих гетерогенным и гомогенным составам. В литиево- и натриевосиликатных системах существуют очень большие области несмешиваемости, тогда как в стеклах калиевоборосиликатной системы эта область значительно меньше. Высокая критическая температура (950–1000 °C) приводит к тому, что при охлаждении литиевоборосиликатного расплава образуется грубая микроструктура, поэтому многие такие стекла непрозрачны или полупрозрачны и, очевидно, неоднородны. Критическая температура для стекол натриевоборосиликатной системы значительно ниже (750–800 °C), поэто-

му не составляет труда получить стекла с настолько тонкой микроструктурой, что для невооруженного глаза они кажутся прозрачными и однородными. Многие промышленные натриевоборосиликатные стекла содержат небольшое количество оксида алюминия, который снижает температуру несмешиваемости и способствует формированию еще более тонкой микроструктуры.

Микроструктура натриевоборосиликатных стекол настолько тонка, что частицы каждой фазы имеют диаметр всего 5–20 нм, но все же они значительно превышают уровень атомных размеров, на котором работает большинство спектральных методов. Следовательно, модели, основанные на данных ЯМР или спектроскопии комбинационного рассеяния, которые считают однородными стекла, чьи составы находятся в области фазового разделения, должны быть некорректны по существу. Из анализа линий нод натриевоборосиликатной системы следует, что стекла, содержащие менее 20 мол.% оксида натрия, в действительности состоят из двух стеклообразных фаз. Одна из них обогащена оксидом кремния, а другая содержит почти все количество щелочного оксида и оксида бора. Спектр таких образцов представляет собой сумму спектров указанных фаз. Однако при его интерпретации необходимо учитывать неоднородность рассматриваемых стекол, вследствие чего он является среднегеометрической суммой спектров присутствующих фаз. В щелочноборатной фазе высока концентрация групп Q_4 , содержащих бор, поэтому результаты исследований методом ЯМР показывают, что первые порции оксида натрия, добавляемые в боросиликатное стекло, способствуют превращению боратных групп Q_3 в группы Q_4 , которые связаны с другими группами, содержащими бор, практически так же, как в двойных щелочноборатных стеклах. В этом нет ничего удивительного, поскольку спектры щелочноборатных стекол появляются вследствие фазового разделения.

Эмпирические данные, касающиеся гомогенных стекол, содержащих более 20 мол.% оксида натрия, могут быть объяснены так же, как и в случае щелочноборатных стекол. Концентрация групп Q_4 , содержащих бор, максимальна, а затем снижается, когда содержание оксида натрия превышает 33,3 мол.%. Сетчатая структура образована группами Q_3 и Q_4 , содержащими бор, и группами Q_4 , содержащими кремний. Количество немостиковых атомов кислорода постепенно увеличивается, пока не исчезнет возможность образования стекла.

Структурные модели германатных стекол

Стеклообразный оксид германия

Структура стеклообразного оксида германия напоминает структуру стеклообразного оксида кремния, ее основу составляют германиевокислородные группы Q_4 . Диаметр иона германия больше диаметра иона кремния, длина связи Ge—O также больше и составляет $\sim 0,173$ нм. Однако угол Ge—O—Ge меньше угла Si—O—Si. Данные по диффузии газа свидетельствуют о том, что структура стеклообразного оксида германия более компактна по сравнению с оксидом кремния, поэтому свободный объем стеклообразного оксида германия несколько меньше, чем оксида кремния в стеклообразном состоянии. При соизмеримом количестве связей Ge—Ge структурные дефекты более характерны для оксида германия, чем для оксида кремния.

Двойные борогерманатные и кремниевogerманатные стекла

Структуры борогерманатных и кремниевogerманатных стекол представляют собой полностью связанные сетки, образованные из групп Q_4 , содержащих германий, в сочетании с группами Q_3 , содержащими бор, и группами Q_4 , содержащими кремний. Свойства стекол, относящихся к указанным системам, плавно меняются в интервале, определяемом свойствами стекол только из чистых оксидов-стеклообразователей. Эти стекла не гетерогенны, но по результатам некоторых спектральных исследований в них присутствуют промежуточные структурные группы, содержащие лишь тот или другой стеклообразующий оксид. Число связности борогерманатных стекол изменяется в пределах от 3 до 4, у кремниевogerманатных стекол оно всегда равно 4.

Щелочногерманатные стекла

В настоящее время для щелочногерманатных стекол используют две совершенно разные структурные модели. Традиционная модель основана на существовании максимумов плотности и показателя преломления при росте концентрации щелочного оксида. Полагают, что это свидетельствует о подобии щелочногерманатных и щелочноборатных стекол, поэтому для описания законо-

мерностей изменения их свойств был введен термин «германатная аномалия». Поскольку в кристаллическом GeO_2 германий находится как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации, можно предположить, что добавление щелочного оксида способствует переходу германия из четырех- в шестикординированное состояние без образования немостиковых атомов кислорода. Для поддержания нейтральности каждый октаэдр должен быть ассоциирован с двумя однозарядными катионами. В итоге количество групп Q_6 превысит предел насыщения, начнется образование немостиковых атомов кислорода и переход германия к тетраэдрической координации. Повышение коэффициента упаковки структуры с октаэдрическими сеткообразующими группами вызывает увеличение плотности, однако появление немостиковых атомов кислорода уменьшает коэффициент упаковки и плотность.

Для изучения щелочногерманатных стекол применялись различные спектральные методы. Было установлено, что изменение координационного состояния действительно происходит, но количественные данные по составу, при котором концентрации групп Q_6 достигают максимума, значительно различаются. Теоретическое значение N_6 (отношение Q_6 к общему числу структурных групп, содержащих германий) в этой области с неопределенным верхним пределом концентрации R_2O задается отношением $x/(100 - x)$, как и для N_4 в щелочноборатных стеклах.

Описанная модель является общепризнанной, но имеет ряд недостатков. Так, Шелби отмечал [87], что традиционная модель предсказывает непрерывное увеличение связности сетки при замене групп Q_4 группами Q_6 . При добавлении к оксиду германия небольшого количества щелочного оксида (~ 1 мол.%) температуру перехода в стеклообразное состояние снижает более чем на 100 К. Минимальное значение T_g достигается при ~ 2 мол.% R_2O , затем T_g растет и достигает максимума при ~ 15 мол.% R_2O , после чего T_g быстро уменьшается. Существование минимума T_g при ~ 2 мол.% R_2O противоречит традиционной модели, тогда как существование максимума при ~ 15 мол.% R_2O вполне может быть объяснено. Шелби [87] предположил, что первая аномалия (при низком содержании щелочного оксида) может быть связана с образованием немостиковых атомов кислорода, а превращение структурных групп, содержащих германий, в группы Q_6 невозмож-

но, если сетка не содержит некоторое минимальное количество немостиковых атомов кислорода.

Позднее Хендерсон, Флит [41] и другие исследователи высказали мнение, что в щелочногерманатных стеклах вообще не происходит образование германиевокислородных октаэдров и предложили *кольцевую модель* германатных стекол. Было сделано предположение, что результаты прежних спектральных исследований истолкованы неверно и имеющиеся факты указывают просто на удлинение связей Ge—O при добавлении к стеклу щелочных оксидов. Удлинение происходит не за счет образования структурных групп Q_6 , а из-за искажения тетраэдров при образовании небольших трехчленных колец. Последние образуют в сетке меньшие пустоты, которые более соответствуют щелочным ионам, чем четырех- и шестичленные кольца, существование которых приписывают стеклообразному GeO_2 , в результате увеличивается плотность стекол. Некоторое число немостиковых атомов кислорода образуется при любых составах, что подтверждается характером закономерностей для T_g и вязкости, отмеченных Шелби [87]. Максимумы зависимостей состав—свойство обусловлены насыщением сетки трехчленными циклами. Дальнейшее увеличение концентрации щелочного оксида вызывает разрушение колец, и направление изменения свойств меняется на противоположное.

В настоящее время истинная структура щелочногерманатных стекол еще не установлена. Возможно, что обе модели отчасти верны и германиевокислородные октаэдры, трехчленные кольца и немостиковые атомы кислорода сосуществуют в стеклах, содержащих менее 15–20 мол.% R_2O . Дальнейшее добавление щелочных оксидов, вероятно, приводит к перестройке германиевокислородных октаэдров в тетраэдрические группы, разрушению трехчленных циклов и образованию значительно большего числа немостиковых атомов кислорода.

Щелочноалюмогерманатные стекла

Введение оксида алюминия в щелочногерманатные стекла сдвигает область германатной аномалии в сторону более высоких концентраций R_2O . В стеклах, содержащих эквимольные количества оксидов щелочного металла и алюминия, аномалия не проявляется. Однако аномалия в поведении T_g и вязкости при низком содер-

жании щелочного оксида не исчезает независимо от концентрации оксида алюминия. Хотя результаты прямых структурных исследований отсутствуют, изложенные выше факты заставляют предположить, что образование алюминиевокислородных тетраэдров более предпочтительно, чем образование германиевокислородных октаэдров или трехчленных циклов. В любом случае изменения структуры, происходящие при увеличении содержания щелочного оксида и обуславливающие германатную аномалию в щелочногерманатных стеклах, подавляются оксидом алюминия. Постоянное существование аномалии при низком содержании щелочного компонента подразумевает, что структурные особенности сетки, вызывающие это явление, не зависят от присутствия оксида алюминия.

Фторогерманатные стекла

В структурной сетке щелочногерманатных стекол может удерживаться значительно больше фтора, чем в сетке щелочногерманатных стекол. При замене в щелочногерманатных системах щелочных оксидов на фториды щелочных металлов стеклообразование улучшается. Закономерности в изменении свойств щелочнофторогерманатных стекол похожи на закономерности для щелочногерманатных стекол. Это касается обеих аномалий для T_g , а также максимумов плотности и показателя преломления при увеличении концентрации фторида щелочного металла. Предположения относительно структуры таких стекол основываются на структурных моделях щелочногерманатных стекол, причем фтор занимает позиции кислорода в качестве немостикового аниона в части сеткообразующих структурных групп.

Структурные модели фосфатных стекол

В основе сетки стеклообразного оксида фосфора также лежит тетраэдрическая структурообразующая группа. Поскольку фосфор пятивалентен, фосфорокислородный тетраэдр с четырьмя мостиковыми атомами кислорода имеет общий положительный заряд +1. Однако возможен нейтральный по заряду тетраэдр, если один из атомов кислорода образует двойную связь с ионом P^{5+} , а остальные три атома кислорода остаются мостиковыми. Двумерная сет-

ка, возникающая при объединении тетраэдров тремя вершинами, имеет такую же связность, как сетка в стеклообразном оксиде бора, хотя тетраэдры имеют четыре вершины. Структурная сетка стеклообразного оксида фосфора легко разрушается, поэтому для него характерна очень низкая температура перехода в стеклообразное состояние.

Детали структуры стеклообразного оксида фосфора зависят от того, какое исходное вещество применялось для введения P_2O_5 . Кристаллический оксид фосфора существует в трех полиморфных модификациях: гексагональной, ромбической и тетрагональной. Все они образованы фосфорокислородными тетраэдрами, но содержат разные промежуточные структурные группы, а именно кольца, построенные из разного числа тетраэдров. Стекла, полученные из разных исходных веществ, при коротких временах плавления сохраняют некоторые особенности структуры кристаллической формы и только после продолжительной выдержки при высокой температуре постепенно переходят в равновесное состояние и приобретают одинаковые свойства.

Добавление к оксиду фосфора оксидов щелочных или щелочноземельных металлов вызывает разрыв колец, и сетка превращается в систему хаотично расположенных линейных цепочек из фосфорокислородных тетраэдров, причем цепочки соединены между собой одно- или двухзарядными ионами. Цепочки можно ориентировать в направлении вытягивания волокна, что позволяет получать стекла, свойства которых зависят от направленности структуры. Таким образом, структура этих стекол похожа на структуру органических стекол из полимерных материалов, они представляют собой своеобразный мостик между неорганическими и органическими стеклами. Недавние исследования показали, что органические молекулы могут быть введены в фосфатные стекла, при этом получается материал с интересными оптическими свойствами.

Для получения нитридных стекол можно использовать взаимодействие щелочнофосфатных расплавов с азотом, находящимся в высокоресакционном состоянии, например в виде нитридов, вводимых в состав шихты, или в виде аммиака, при разложении которого образуются ионы азота. При действии на расплав сравнительно инертных молекул азота реакция практически не идет. Замещение кислорода в структурной сетке на азот позволяет трем тетраэдрам объединиться через одну вершину. Поскольку ионы

кислорода могут соединить только две вершины сеткообразующих групп, при их замене на азот повышается связность структуры, улучшается химическая стойкость стекла и повышается температура перехода в стеклообразное состояние. Получаемые таким образом нитридные стекла обладают более высокой стойкостью по сравнению с промышленными содоизвестковосиликатными бутылочными стеклами.

Структуры некоторых других неорганических оксидных стекол

Целый ряд других важных неорганических стекол может быть получен в системах, не содержащих ни одного из четырех традиционных оксидов-стеклообразователей. В узкой области бинарной системы $CaO-Al_2O_3$ легко получаются алюминатные стекла, хотя сам оксид алюминия не образует стекла при обычном режиме охлаждения расплавов. Считается, что сетка таких стекол состоит из алюмокислородных тетраэдров, а ионы Ca^{2+} действуют как модификаторы и поддерживают баланс по заряду (электронейтральность). В результате выполненных в последнее время исследований установлено существование в этих стеклах алюмокислородных октаэдров, а также структурных групп, в которых алюминий, возможно, находится в окружении пяти атомов кислорода. Аналогичные стекла могут быть получены в системе $PbO-Ga_2O_3$, их структурная модель похожа на модель алюминатных стекол. Интерес к свинцовогаллатным стеклам вызван их высокой прозрачностью для инфракрасных лучей и чрезвычайно высоким показателем преломления. Кроме того, из-за большого содержания свинца они обладают очень высокими для диамантитных стекол постоянными Верде.

Оксид теллура является стеклообразователем в присутствии небольшого количества (несколько мол.%) целого ряда оксидов, включая оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также трех-, четырех- и пятивалентных атомов. Данных о структуре указанных стекол очень мало, изначально считалось, что их структурные сетки состоят из теллурукислородных октаэдров. В более современных моделях предполагается, что структура стекол на основе оксида теллура состоит из цепочек, образованных полиэдрами с трех- и четырехкоординированными атомами теллура, при-

чем полиэдры получают в результате искажения тригональных бипирамид. Обе модели являются достаточно умозрительными. Оксид теллура проявляет высокую реакционную способность по отношению к другим оксидам, так что стекла, сваренные в тиглях из оксида кремния или оксида алюминия, бывают сильно загрязнены растворившимися в них материалами тиглей.

Стекла могут быть получены и для многих других систем, включая титанатные, ванадатные, арсенатные, антимонатные, висмутатные, вольфраматные, молибдатные и т.д., а также оксидные системы, содержащие более сложные анионы, например карбонатные, нитратные и сульфатные. Например, известны смешанные оксидно-карбонатные стекла, образующиеся при добавлении карбоната в щелочноборатные стекла с высоким содержанием щелочного оксида. Свойства многих из названных стекол хорошо изучены, но их структурные модели по-прежнему остаются достаточно умозрительными.

Галогенидные стекла

Фторобериллатные стекла

Расплав фторида бериллия очень вязкий. Кристаллический BeF_2 содержит бериллиевофторидные тетраэдры, похожие на аналогичные структурные группы кварца или кристобалита. Размеры ионов Be^{2+} и Si^{4+} , а также F^- и O^{2-} почти совпадают, поэтому нет ничего удивительного в том, что стеклообразный фторид бериллия очень похож на стеклообразный оксид кремния, и его структурная сетка построена из тетраэдров, соединенных всеми четырьмя вершинами. Однако связи в структуре BeF_2 существенно слабее, чем в структуре SiO_2 , что проявляется в свойствах соответствующих стекол.

В чистом виде стекла могут быть получены в ряде бинарных систем, содержащих BeF_2 и фториды щелочных или щелочноземельных металлов. Поскольку эти стекла не обладают видимыми признаками фазового разделения, вначале их считали однородными. Были предложены структурные модели, аналогичные моделям щелочносиликатных стекол, с соответствующей заменой немостиковых атомов кислорода на немостиковые атомы фтора. В дальнейшем с помощью трансмиссионной электронной микроскопии, которая выявляет значительно более тонкое фазовое разделение,

ние, чем невооруженный глаз, было доказано, что почти все эти стекла гетерогенны, причем одна фаза обогащена BeF_2 , а вторая — фторидом-модификатором. Если эти стекла гетерогенны практически во всей области стеклообразования, то обсуждать их структуры с позиций модели однородных стекол совершенно излишне.

Стекла на основе ZnCl_2

При температуре плавления хлорид цинка характеризуется умеренной вязкостью, поэтому он не проявляет такую же склонность к стеклообразованию, как BeF_2 . Стеклообразный ZnCl_2 легко растворяется в воде, из-за чего имеет ограниченное применение. Добавка галогенида щелочного металла облегчает стеклообразование и позволяет формовать изделия большого размера. Полагают, что его сетка состоит из цинковохлоридных тетраэдров, связанных своими вершинами. Они похожи на тетраэдры, существующие в BeF_2 и SiO_2 . О влиянии модификаторов на структурную сетку цинковохлоридных стекол данные весьма ограничены.

Фтороцирконатные и фторогафнатные стекла

Основные структурные группы этих стекол с преимущественно ионными связями менее определенные, чем структурные блоки с более ковалентными связями, например тетраэдр из атомов кремния и кислорода, где sp^3 -гибридизация строго определяет геометрию группы. В различных публикациях сообщалось, что ионы Zr^{4+} или Hf^{4+} координируются шестью, семью или восемью ионами F^- . Структуры могут содержать смесь разных координационных групп, причем среднее координационное число находится в интервале от 6 до 8. Эти структурные группы соединяются вершинами и образуют или цепочки, подобные существующим в фосфатных стеклах, или трехмерную сетку. В отличие от оксидных стекол, фтороцирконатные стекла включают также полиэдры, соединенные ребрами и гранями. Кроме того, возможно существование немостиковых атомов фтора. Ионы-модификаторы (Ba^{2+} и другие одно- и другие двухзарядные катионы) обычно располагаются в соседних пустотах для нейтрализации заряда. Роль трехвалентных катионов, которые также присутствуют в этих стеклах, изучена намного хуже, возможно, они занимают позиции с высокими координационными числами (более 4) и замещают Zr^{4+} в сетке.

Халькогенидные стекла

Термин *халькогены* относится к элементам группы VIA периодической системы, т.е. O, S, Se, Te и Po. Изотопы полония радиоактивны, поэтому стекла, содержащие полоний, практически не изучались. Среди остальных четырех халькогенов кислород выделяется тем, что при комнатной температуре он является газом и существует в виде отдельных молекул O_2 , тогда как в расплавах S и Se содержатся кольца и цепочки, которые, соединяясь, формируют структуру вещества в стеклообразном состоянии. Расплавы теллура, трудно образующие стекло, также содержат цепочки, похожие на цепочки в расплавленном Se. Таким образом, под термином «халькогенидные стекла» следует понимать составы, содержащие S, Se и Te. В такие стекла могут быть добавлены многие другие компоненты, но халькогенидные стекла преимущественно содержат один или более из указанных трех элементов, а также элементы групп IVA (Si, Ge, Sn) и VA (P, As, Sb, Bi). Если стекла содержат еще и галогениды, то они называются *халькогалогенидными стеклами*.

Структурные модели таких стекол построены на основе предположения о сильных ковалентных связях между атомами халькогенов. При низкой температуре расплавы серы содержат восьмичленные кольца, образованные ковалентными связями между соседними атомами серы. При температуре выше 160°C кольца превращаются в очень длинные цепочки, содержащие более 10^6 атомов. Расплав Se содержит более короткие цепочки, а в расплаве Te цепочки еще короче. Цепочки образуют полимерные структуры, подобные структурам некоторых фосфатных и органических стекол.

При добавлении элементов групп IVA и VA периодической системы происходит сшивание цепочек и образование связной структуры (рис. 5.6). Координационное число элементов в таких стеклах определяется по правилу 8 — N . Согласно правилу, координационное число равно 8 за вычетом количества электронов на внешней электронной оболочке элемента, т.е. номера группы (при этом галогены не учитываются). Тогда элементы группы VA (P, As, Sb) должны иметь координационное число, равное трем, а элементы группы IVA (Si, Ge, Sn) — четырем. Среднее координационное число рассчитывается как средневзвешенное координационных чисел атомов, образующих соединение. Например, среднее координационное число компонентов стекла As_2Se_3 равно 2,4. Следо-

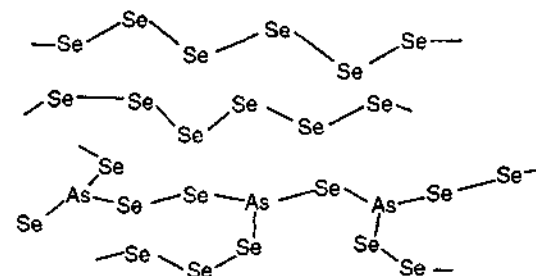


Рис. 5.6. Схематичное изображение структуры стеклообразного селена и мышьяковоселенидного стекла.

вательно, число связности рассматриваемых стекол сильно зависит от состава. Для стеклообразных S и Se оно равно 2,0 и растет по мере добавления других элементов. В то же время добавление галогенидов приводит к образованию структурных групп с немостиковыми атомами, которые обрывают рост цепочек и снижают число связности стекла.

Для прогнозирования числа связей между различными элементами существуют две модели. Если стекло образовано двумя элементами A и B, то возможны связи между двумя атомами A, между двумя атомами B или между одним атомом A и одним атомом B. Если вероятность образования связи каждого вида определяется статистически на основе соотношения количеств каждого вида атомов в композиции, то структура называется *неупорядоченной ковалентной сеткой*. С другой стороны, если считать, что связи A—B всегда более предпочтительны, а образование гомополярных связей между двумя атомами A или двумя атомами B происходит только при отклонении стехиометрии от эквимоларных концентраций компонентов, то такая структура называется *химически упорядоченной ковалентной сеткой*¹.

Органические стекла

Органические стекла состоят из цепочек, образованных за счет связей углерод—углерод, причем цепочки настолько перепутаны между собой, что при быстром охлаждении расплава они не могут

¹ В оригинале «random covalent network» (RCN) и «chemically ordered covalent network» (COCN). — Прим. перев.

переориентироваться, это предотвращает переход вещества в кристаллическое состояние. Структуры органических стекол очень похожи на структуры стеклообразных серы и селена, также состоящих из перепутанных цепочек. В органических стеклах цепочки могут соединяться между собой, как это происходит в халькогенидных стеклах, в результате происходит изменение свойств. Например, увеличение степеней связывания повышает вязкость расплава и температуру перехода в стеклообразное состояние. В целом свойства органических стекол аналогичны свойствам неорганических стекол, структуры которых образованы цепочками. Применяя механическое воздействие в процессе формования, можно также получать материалы, свойства которых зависят от выбранного направления.

В органических стеклах часто встречаются небольшие области, образованные цепочками, которые ориентированы в одном направлении, поэтому многие из этих стекол напоминают слабо закристаллизованную стеклокерамику. Соответствующая термообработка может повысить степень кристалличности. Свойства частично закристаллизованных веществ изменяются с ростом степени кристалличности так же, как свойства неорганических стеклокерамических материалов.

Металлы в аморфном состоянии

Расплавы, содержащие металлы и металлоиды (P, Si, Ge, B), при быстром охлаждении образуют вещества с аморфной структурой, которые при нагревании ведут себя как стекла. Кроме того, многие металлы в аморфном состоянии можно получить осаждением из пара. За некоторыми исключениями, эти стекла получают только в виде тонких лент или пленок, поскольку для предотвращения кристаллизации необходимо очень быстрое охлаждение. Примерами таких стекол могут служить композиции $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ и $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$, которые часто обсуждаются в фундаментальных исследованиях, и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, выпускаемая промышленным способом в виде ленты.

Структурные модели металлических стекол включают элементы теории неупорядоченной сетки, кристаллитной гипотезы строения стекла и теории плотной неупорядоченной упаковки сферических частиц. Неупорядоченная упаковка одинаковых по размеру

сфер содержит много пустот, которые настолько малы, что не доступны для размещения других сфер такого же размера, но в них могут разместиться более мелкие сферы. В результате плотность аморфных металлов, предсказываемая моделью неупорядоченной упаковки, несколько меньше той, которая соответствует модели структуры с плотнейшей упаковкой тех же сфер. Атомы металлоидов, располагающиеся в пустотах, во время охлаждения предотвращают перестройку структуры расплава в кристаллическую, тем самым они существенно улучшают способность расплавов к стеклообразованию.

Глава 6

Вязкость стеклообразующих расплавов

Введение

Кинетическая модель стеклообразования показывает, что зависимость вязкости от температуры является основным фактором, определяющим легкость стеклообразования в том или ином расплаве. Стекла образуются наиболее легко в двух случаях: а) если температуре плавления кристаллической фазы соответствует очень большая вязкость расплава; б) если вязкость очень быстро растет при снижении температуры. При этом кристаллизации расплава препятствует кинетический барьер атомной перегруппировки, обусловленный высокой вязкостью.

Вязкость не только определяет возможность и легкость стеклообразования, она также важна при определении условий плавления, необходимых для получения свободной от пузырьков однородной стекломассы, температуры отжига, необходимой для снятия внутренних напряжений, и температурного интервала формования промышленных изделий из стекла. Кроме того, вязкость определяет верхнюю температурную границу эксплуатации любого стекла и условия, при которых может произойти *девитрификация* (*расстеклование* или спонтанная кристаллизация). В области перехода в стеклообразное состояние очень высокая вязкость является причиной проявления *вязкоупругих* свойств и временной зависимости многих свойств расплава.

Определение вязкости и терминология

Вязкость — это мера сопротивления жидкости сдвиговой деформации, она определяется отношением между приложенной силой сдвига и скоростью потока жидкости. Если разность тангенциальных сил F приложена к двум параллельным плоскостям площадью

A , находящимся одна от другой на расстоянии d , то вязкость η можно выразить следующим образом:

$$\eta = \frac{Fd}{Av} \quad (6.1)$$

где v — относительная скорость двух плоскостей. Если скорость изменяется прямо пропорционально силе сдвига, то вязкость не зависит от силы, такую жидкость называют *ньютоновской*. При большой величине силы сдвига для многих стеклообразующих расплавов вязкость уменьшается с ростом внешней силы. Такое неньютоновское поведение жидкости называют *псевдопластичным течением* или *сдвиговым разжижением*, оно имеет большое значение при высокой скорости сдвига в процессе формования.

Первоначально вязкость выражали в единицах системы СГС, т. е. в $\text{дин} \cdot \text{с}/\text{см}^2$. Эта единица, называемая *пуазом* и обозначаемая символом Π , применялась в литературе вплоть до 1970 г. и все еще широко используется в стекольной промышленности. В единицах СИ, сменившей систему СГС, вязкость выражают в $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ или, с учетом того, что $\text{Н}/\text{м}^2$ — это Паскаль, она выражается в $\text{Па} \cdot \text{с}$. Поскольку $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \Pi$, то переход из одной системы единиц в другую не вызывает затруднений. При комнатной температуре вязкость воды составляет $\sim 0,01 \Pi$ или $0,001 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Текучесть — это величина, обратная вязкости. Расплав с большой текучестью течет быстро, тогда как расплав с большой вязкостью обладает большим сопротивлением течению. Текучесть широко применяется в отношении обычных жидкостей, но фактически

Таблица 6.1. Значения вязкости, соответствующие температурам реперных точек

Название реперной температуры	Вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$
Практическая температура плавления	$\sim 1-10$
Температура формования изделий (рабочая точка)	10^3
Точка размягчения Литлтона	$10^{6,6}$
Температура дилатометрического размягчения	10^8-10^9
Температура перехода в стеклообразное состояние	$\sim 10^{11,3}$
Температура отжига	10^{12} или $10^{12,4}$
Температура начала деформации	$10^{13,5}$

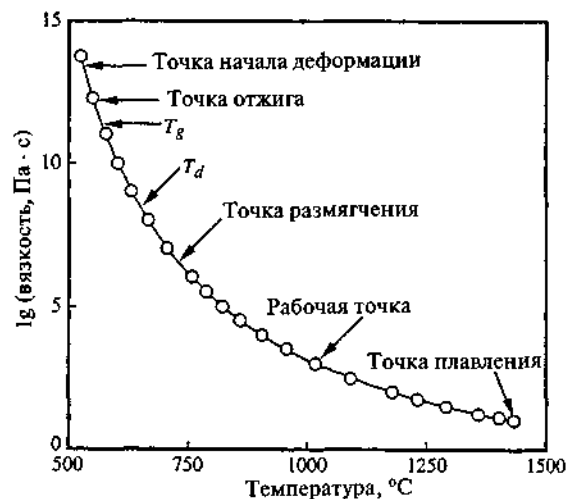


Рис. 6.1. Типичная зависимость вязкости от температуры для содоизвестково-силикатного расплава (NIST стандарт № 710). Отмечены реперные точки вязкости.

ки во всех литературных источниках, касающихся стеклообразующих расплавов, их течение описывается с точки зрения вязкости.

На кривой вязкость—температура выделяют ряд реперных точек вязкости. Они имеют большое значение для промышленного стекловарения и лабораторных исследований. Некоторые другие точки на аппроксимирующей кривой также представляют интерес для технологов по стеклу. Эти реперные точки перечислены в табл. 6.1 и показаны на типичной кривой зависимости вязкости от температуры, относящейся к содоизвестковосиликатному расплаву (рис. 6.1).

Температура, соответствующая вязкости, при которой за приемлемое время могут быть проведены осветление и гомогенизация стекломассы, называется *температурой плавления*. Плавление промышленных стекол обычно происходит при вязкости не более $10 \text{ Па} \cdot \text{с}$, но для несиликатных и особенно неоксидных стекол может происходить и при более низких значениях. В классическом понимании это не истинная температура плавления, она просто удобна

для практического применения; чтобы избежать путаницы следует использовать термин *практическая температура плавления*.

Формование стеклоизделия из расплава заключается в придании формы вязкой массе, называемой каплей, с помощью различных процессов, включая деформацию. Расплав должен быть достаточно подвижным, обеспечивающим возможность формования при соответствующих нагрузках, но вязкость должна быть достаточной, чтобы изделие сохраняло свою конфигурацию после формования. Промышленные методы изготовления требуют очень точного контроля вязкости во время формования, чтобы достичь высоких производительности и выхода высококачественной продукции. Формование изделий машинным способом осуществляется при вязкости $10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$, называемой *рабочей точкой*. Готовое изделие должно сохранять форму и не деформироваться под собственным весом. Обычно для этого требуется вязкость $10^{6.6} \text{ Па} \cdot \text{с}$, которая соответствует *точке размягчения*. Область температур между рабочей точкой и точкой размягчения называется *рабочей областью*. Стекла, расплавы которых имеют широкую рабочую область, называются *длинными*; в случае узкой рабочей области — *короткими*. Когда температура рабочей области выше той, что характерна для содоизвестковосиликатного расплава, то стекло называется *твердым*. Если же температура рабочей области ниже температуры рабочей области содоизвестковосиликатного расплава, стекло называется *мягким*. Такая специфическая терминология часто вызывает недоумение, так как в данном контексте термины «твердое» и «мягкое» не соответствуют сопротивляемости стекла царапанью.

По методу определения для точки размягчения более подходит термин «*точка размягчения Литтона*». Вязкость $10^{6.6} \text{ Па} \cdot \text{с}$ не соответствует температуре деформации изделия. Эта особенная точка определяется по методике испытания стеклянной нити диаметром $\sim 0,7 \text{ мм}$ и длиной 24 см . Точка размягчения — это температура, при которой нить растягивается со скоростью 1 мм/мин , когда ее верхний участок длиной 10 см нагревается со скоростью 5 К/мин . Фактически, если плотность нити значительно отличается от плотности содоизвестковосиликатного стекла, то при такой температуре вязкость не будет точно равна $10^{6.6} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

После охлаждения формируемого изделия возникают внутренние напряжения, которые устраняют в процессе *отжига*. Точка отжига

(согласно разным источникам она находится в пределах 10^{12} – $10^{12,4}$ Па·с) определяется также в результате испытания нити на удлинение и соответствует температуре, при которой напряжения устраняются за несколько минут. *Точка начала деформации* ($10^{13,5}$ Па·с) — это температура, при которой напряжение снимается в течение нескольких часов. Она устанавливается экстраполяцией результатов, получаемых во время отжига. Кроме указанного применяются и другие методы испытания, которые дают близкие результаты.

При обсуждении стеклообразующих расплавов используют еще две температуры. Они не имеют конкретных значений, но удобны для сравнения вязкости разных составов. *Температуру перехода в стеклообразное состояние* T_g определяют по результатам измерения температурной зависимости теплоемкости или коэффициента термического расширения при нагреве стекла. Эта температура отчасти зависит от изучаемого свойства, скорости нагрева и размера испытываемого образца. Из-за этого при исследовании нескольких стекол идентичного состава получаются немного отличающиеся значения T_g . Мойнихен показал, что для обычных стекол вязкость, соответствующая T_g , имеет среднее значение $10^{11,3}$ Па·с. Эта величина меньше для стекол с очень низкими температурами перехода в стеклообразное состояние.

Еще одна характерная точка может быть получена по кривым температурного расширения. *Температура дилатометрического размягчения* T_d — это температура, при которой происходит максимальное растяжение образца, определяемое по кривой зависимости удлинения от температуры нагревания. Эта температура подробно обсуждается в гл. 7, отметим лишь, что она немного меняется в зависимости от приложенной к образцу нагрузки и размера образца. Вязкость, соответствующая T_d , находится в пределах 10^8 – 10^9 Па·с.

Вязкоупругость

При низкой вязкости стеклообразующие расплавы обычно ведут себя как ньютоновские жидкости, которые способны немедленно релаксировать, чтобы снять приложенное напряжение. Однако при чрезвычайно высокой вязкости эти жидкости реагируют на краткосрочно приложенные нагрузки так, как если бы они на самом деле были упругими веществами. Отсюда следует, что должна существовать промежуточная область значений вязкости, в



Рис. 6.2. Модель Максвелла для релаксации вязкоупругого вещества.

которой реакция расплавов на приложенное напряжение оказывается средней между поведением чистых жидкостей и упругих твердых тел. Такое свойство называется *вязкоупругостью*.

Отклик со стороны жидкости на внешнее воздействие зависит от скорости его приложения, поэтому вязкоупругость может существовать в широком диапазоне значений вязкости. Обычно вязкость соответствует области перехода в стеклообразное состояние 10^{13} – 10^8 Па·с. Наиболее известная модель вязкоупругости, называемая моделью Максвелла, схематично показана на рис. 6.2. Образец состоит из упругого элемента, представляющего собой пружину, и вязкотекучего элемента или поршня, расположенного в цилиндре с вязкой жидкостью. Система поршень–цилиндр является демпфером. Комбинация из пружины, последовательно соединенной с демпфером, называется элементом Максвелла.

Под действием внешней силы, приложенной к элементу Максвелла, точка А, расположенная на дне цилиндра, немедленно сместится в точку В. Если вязкость жидкости очень велика, то перемещение определяется растяжением пружины. В этом случае говорят об упругом отклике. После устранения нагрузки пружина возвращается в исходное положение А.

Все произойдет не так, если вязкость жидкости очень низкая. Демпфер не оказывает сопротивление перемещению, при этом пружина не растягивается, а точка А постепенно смещается к точ-

ке В. После устранения растягивающего усилия упругого восстановления формы не произойдет.

И, наконец, вязкость жидкости может иметь промежуточное значение. Поскольку для течения требуется время, немедленный отклик элемента на перемещение будет таким же, как и для чисто упругого вещества. Усилие, приложенное к поршню, вызовет течение жидкости, растяжение пружины уменьшится, а поршень сместится к поверхности демфера. При уменьшении усилия до нуля произойдет восстановление первоначальной длины пружины и смещение нижней части элемента Максвелла в точку В. Напряжение рассчитывается как функция времени:

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Gt}{\eta}\right) \quad (6.2)$$

где σ_t — напряжение в момент времени t , σ_0 — напряжение в нулевой момент времени, G — модуль сдвига и η — вязкость жидкости. Отношение η/G имеет размерность времени и равно времени, необходимому для уменьшения напряжения в $1/e$, или 0,367, раз от первоначального значения; оно обозначается τ и называется *временем релаксации*. Заменяв η/G на τ , уравнение можно переписать в следующем виде:

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.3)$$

Это уравнение описывает экспоненциальную кривую релаксации. Если τ мало, релаксация произойдет настолько быстро, что выполненные обычным способом измерения покажут мгновенную релаксацию. В случае когда τ велико, скорость релаксации настолько незначительна, что обычными методами ее определить невозможно.

Если предположить, что модуль сдвига не зависит от температуры, то температурная зависимость τ определяется температурной зависимостью вязкости. Обычно при комнатной температуре G составляет $\sim 10^{11}$ Н/м², тогда при вязкости 10^{12} Па·с τ равно 10 с. Релаксация примерно 95% первоначального напряжения произойдет за время 3τ , т.е. 30 с. Следовательно, при температуре перехода в стеклообразное состояние релаксация может произойти за время от нескольких часов до нескольких секунд, поскольку с ростом температуры вязкость уменьшается. Большинство экспериментальных измерений T_g осуществляется при скорости нагрева

образцов от 3 до 20 К/мин (0,05–0,33 К/с), поэтому можно ожидать, что эти измерения укажут на релаксационные процессы, происходящие в том же временном масштабе, а T_g соответствует вязкости 10^{11} – 10^{12} Па·с.

Простая модель Максвелла применима для оценки порядка величины времени релаксации, но она не описывает адекватно поведение реальных стеклообразующих расплавов. Более приемлемые модели можно получить, если использовать *элементы Фойгта–Кельвина*, состоящие из параллельно соединенных пружины и демфера или нескольких параллельно соединенных элементов Максвелла. Сборка из элементов Максвелла и Фойгта–Кельвина (*элемент Бурже*), возможно, представляет собой лучшую модель реального вещества в области температур перехода в стеклообразное состояние. На самом деле элемент Бурже характеризуется несколькими временами релаксации. Таким образом, реальные стекла лучше всего описывать несколькими моделями, применяя элементы Максвелла и Фойгта–Кельвина, поскольку существует целый спектр времен релаксации.

Методы измерения вязкости

Вязкость стеклообразующих расплавов сильно зависит от температуры и может меняться на 12 и более порядков в интервале между началом пластической деформации и практической температурой плавления. Измерение вязкости в широком интервале температур требует применения разных методов, каждый из которых ограничен определенной областью значений вязкости. Для прямого измерения вязкости используются ротационные вискозиметры, а также вискозиметры, измеряющие скорость падения шариков, скорость деформации пластины, нити или бруска. Менее распространены методы, основанные на измерении скорости погружения индентора в поверхностный слой расплава, скручивания полой трубки под действием вращающего момента или сдвига тонкого диска, расположенного между конусом и плоской пластиной.

Ротационные вискозиметры

Ротационные вискозиметры широко используют для измерения вязкости многих жидкостей при комнатной температуре в области значений 1 – 10^4 Па·с. Для применения таких вискозиметров при тем-

пературе до 1600 °С необходимо, чтобы части прибора, контактирующие с расплавом, были изготовлены из платины или платиновых сплавов. Вискозиметр состоит из небольшого цилиндра, или шпинделя, который вращается внутри большого цилиндрического тигля с расплавом. В другой модели ротационного вискозиметра вращается тигель, а измеряется вращающий момент шпинделя, контактирующего со стекломассой. Интервал значений вязкости, измеряемых данным методом, может быть расширен, если измерять время поворота шпинделя на определенный угол ($10^{3,5}$ – $10^{6,5}$ Па·с) или вращающий момент, необходимый для закручивания шпинделя на малый угол ($10^{4,5}$ – 10^9 Па·с). Для получения необходимого количества расплава и достаточно надежных результатов необходимо использовать несколько сот граммов стекла.

В большинстве случаев вязкость рассчитывают в зависимости от вращающего момента T и геометрических размеров шпинделя и цилиндра по уравнению (6.4):

$$\eta = \frac{1}{4\pi L} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2} \right) \left(\frac{T}{\omega} \right) \quad (6.4)$$

где L и r — соответственно длина и радиус шпинделя, R — внутренний радиус цилиндра с расплавом, ω — угловая скорость вращения шпинделя. Обычно нет необходимости знать скорость, вращающий момент и размеры отдельных частей прибора, если он калиброван при комнатной температуре с использованием масла или других жидкостей с известной вязкостью. Для определения вязкости необходимо рассчитать постоянную калибровки и знать отношение вращающего момента к скорости вращения.

Измерение вязкости по методу падающего шарика

Вязкость можно измерить по сопротивлению жидкости, которое она оказывает движению шарика, падающего в ней под действием сил тяжести. Ее значение рассчитывается по уравнению Стокса:

$$\eta = \frac{2r^2g}{9v} (\rho_s - \rho_m) \quad (6.5)$$

где r — радиус шарика, g — ускорение свободного падения, v — скорость шарика, ρ_s и ρ_m — соответственно плотности шарика и расплава. Часто к шарiku прикрепляют противовес для изменения направления движения, измерения проводят как при падении, так

и при всплытии. Данный метод позволяет измерять вязкость в пределах от 1 до 10^6 Па·с.

Вискозиметры, использующие принцип удлиняющейся нити

Наиболее широко применяются вискозиметры, работа которых основана на измерении скорости удлинения нити известных размеров под действием определенной нагрузки. Этот метод служит для определения вязкости в пределах от 10^5 до 10^{12} Па·с. Кроме того, он используется для определения температуры размягчения Литтона и температуры отжига. В качестве образца требуется длинная нить. Ее нетрудно получить из промышленных стекол, но большие трудности, связанные с изготовлением хорошей нити из многих экспериментальных композиций, зачастую ограничивают применение этого метода в фундаментальных исследованиях.

В основе метода лежит измерение скорости удлинения dL/dt , где L — длина нити, которая вертикально подвешена в печи. Скорость удлинения зависит от вязкости расплава и приложенного напряжения F/A , где F — сила, приложенная к нити, A — площадь поперечного сечения нити. Вязкость рассчитывается по формуле

$$\eta = \frac{LF}{3A(dL/dt)} \quad (6.6)$$

При удлинении площадь поперечного сечения нити постепенно уменьшается, поэтому в результаты измерения необходимо вводить соответствующую поправку. Большое значение отношения площади поверхности к объему нити часто приводит к изменению состава поверхностного слоя нити при взаимодействии с атмосферными газами или за счет испарения компонентов расплава.

Вискозиметры, использующие принцип изгибающегося бруска

Вязкость, соответствующую области перехода в стеклообразное состояние (10^8 – 10^{13} Па·с), часто измеряют по методу изгибающегося бруска, согласно которому небольшой брусок с известным поперечным сечением A подвергается трехточечному изгибу под действием нагрузки M , приложенной к его центру. Вязкость рассчитывается по формуле

$$\eta = \frac{gL^3}{2.4I_c V} \left(\frac{M + AL\rho}{1.6} \right) \quad (6.7)$$

где L — длина образца между поддерживающими опорами, I_c — момент инерции бруска, V — скорость смещения средней точки бруска, ρ — плотность вещества. Второе слагаемое в круглых скобках $AL\rho/1,6$ определяет вклад массы бруска в изгибающую нагрузку. Зачастую этот член имеет незначительную величину по сравнению с массой добавленной нагрузки M , и в расчетах им обычно пренебрегают, особенно при использовании очень маленьких образцов.

Этот метод особенно удобен для исследований в силу простоты подготовки образца для проведения измерений. Наряду с образцами квадратного или прямоугольного сечения применяются бруски другой формы, в том числе в виде стержней и трубок, если можно рассчитать их момент инерции. Сконструированы вискозиметры, в которых используются образцы минимальных размеров, например $1 \times 1 \times 10$ мм; их применяют для определения вязкости стекол при быстром охлаждении.

Другие типы вискозиметров

Кроме перечисленных выше, используются и некоторые другие методы. Для измерения вязкости в области 10^5 – 10^8 Па·с применяют *вискозиметры с параллельными пластинами*. Вискозиметры, в которых изучается *вдавливание* в среду, предназначены для измерения вязкости в пределах 10^8 – 10^{12} Па·с. В области 10^{11} – 10^{14} Па·с используют *торсионные вискозиметры*. Каждый из этих методов разработан для определенных условий, однако ни один из них не нашел широкого применения в исследованиях стекол.

Зависимость вязкости от температуры

Для описания зависимости вязкости стеклообразующих расплавов от температуры обычно используют два математических выражения: уравнения Аррениуса и Фогеля—Фулчера—Таммана. В узкой области температур вязкость рассчитывается по уравнению Аррениуса:

$$\eta = \eta_0 \exp(\Delta H_\eta / RT) \quad (6.8)$$

где η_0 — постоянная, ΔH_η — энергия активации вязкого течения, R — газовая постоянная, T — температура в кельвинах. В общем случае уравнение Аррениуса применяется при переходе

расплавов в стеклообразное состояние (10^{13} – 10^9 Па·с), а также при высоких температурах, когда расплавы достаточно жидкие. Энергия активации вязкого течения намного ниже для жидкого расплава, чем для очень вязкой стекломассы при ее переходе в стеклообразное состояние. В интервале между этими крайними случаями происходит непрерывное изменение величина ΔH_η , и зависимость вязкости от температуры, очевидно, неаррениусовского типа.

Для любых значений вязкости может быть применено модифицированное уравнение (6.8), допускающее изменение энергии активации вязкого течения. Оно было получено независимо друг от друга сразу несколькими исследователями [35, 127] и называется уравнением Фогеля—Фулчера—Таммана (ФФТ) в знак признания вклада каждого из ученых. Однако в статье Фулчера раньше всех была доказана практическая ценность этого уравнения, поэтому очень часто его называют просто уравнением Фулчера, особенно при исследовании стекла. Для объяснения изменчивости энергии активации вязкого течения в уравнение Аррениуса была введена третья переменная T_0 , а ΔH_η заменена на менее строго переменную B , как показано в следующем уравнении:

$$\eta = \eta_0 \exp(B / (T - T_0)) \quad (6.9)$$

Это выражение часто записывают в том виде, в каком оно было предложено Фулчером:

$$\lg \eta = -A + \frac{B \cdot 10^3}{T - T_0} \quad (6.10)$$

где η_0 заменена постоянной A ; а T и T_0 приводятся в °С, а не в кельвинах. Величина T_0 всегда значительно меньше T_g для стекла того же состава.

Уравнение ФФТ хорошо описывает вязкость в широкой области температур. В области, близкой к нижнему температурному пределу интервала перехода в стеклообразное состояние, где ΔH_η становится постоянной величиной, его необходимо применять очень осторожно. В данном случае применение уравнения ФФТ приводит к завышению значений вязкости.

Кривизна линии вязкость—температура может меняться в широком диапазоне из-за изменения величины T_0 относительно

T_g . Если T_0 равна нулю, то при любом значении вязкости от очень подвижной жидкости до вязкой массы, переходящей в стеклообразное состояние, кривая вязкость—температура будет описываться уравнением Аррениуса с постоянной ΔH_η . В то же время, когда T_0 приближается к T_g , кривизна усиливается, и разность между значениями ΔH_η для жидкого и вязкого расплавов станет значительной¹.

Хрупкость расплавов

В основе классификации стеклообразующих расплавов лежит кривизна линий зависимости вязкость—температура. Энжелл [2] предложил называть составы, изменение вязкости которых во всем диапазоне происходит почти по аррениусовскому типу, *прочными расплавами*, а составы, вязкости которых соответствуют графики с большой кривизной, — *хрупкими расплавами*². В общем случае прочные расплавы характеризуются определенными структурными группами и высокой степенью близкого порядка. Их структурные группы образованы за счет ковалентных (по крайней мере частично) связей, которые постепенно диссоциируют с ростом температуры. При переходе прочных расплавов в стеклообразное состояние теплоемкость меняется незначительно. Хрупким расплавам присущи менее упорядоченная структура, значительное конфигурационное вырождение и ионные связи. При температурах выше T_g их структуры быстро разрушаются, а их теплоемкость значительно меняется при температуре T_g .

Концепция хрупкости—прочности расплавов может быть представлена в виде *диаграммы хрупкости* (рис. 6.3). В графической форме зависимость логарифма вязкости от T_g (температуры, которая соответствует вязкости 10^{12} Па·с), деленной на температуру эксперимента, позволяет непосредственно сравнивать кривизну линий разных стеклообразующих расплавов. На этой диаграмме показаны графики для нескольких расплавов от очень прочных до очень хрупких, промежуточные расплавы обозначены

¹ Другие уравнения зависимости вязкости от температуры см. в [Химическая технология стекла и ситаллов: Учебник для вузов / М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский и др.; Под ред. Н. М. Павлушкина. — Стройиздат, 1983.] — Прим. перев.

² В оригинале «strong melts» и «fragile melts» соответственно. — Прим. перев.

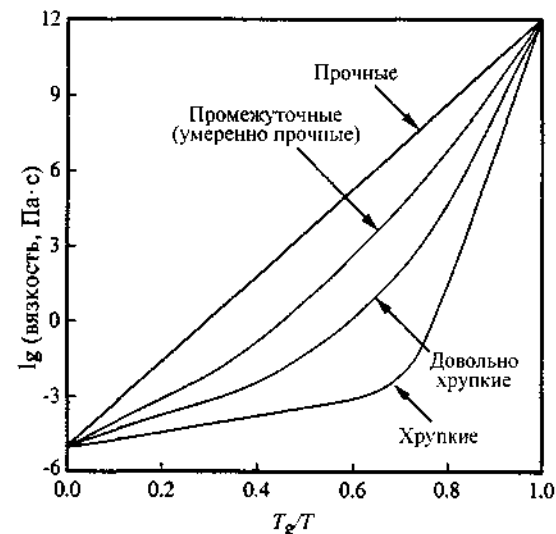


Рис. 6.3. Диаграмма хрупкости типичных расплавов.

как умеренно прочные и довольно хрупкие (для обозначения промежуточных по хрупкости расплавов терминология не разработана). Хрупкость расплава можно оценить по наклону кривой вязкость—температура при T_g , т.е. путем деления величины ΔH_η , соответствующей температурной области перехода в стеклообразное состояние, на T_g в кельвинах, при этом получают *приведенную энергию активации вязкого течения*. Кроме того, для классификации расплавов по степени хрупкости был предложен *индекс хрупкости*, равный приведенной энергии активации, деленной на $2,303 \cdot R$, где R — газовая постоянная.

Модель свободного объема для вязкого течения

Зависимость вязкости от температуры можно рассматривать как функцию свободного объема структуры расплава. Если в уравнение ФФТ вместо температуры подставить объем, то получится следующее выражение:

$$\eta = \eta_0 \exp[B_1/(V - V_0)] \quad (6.11)$$

где B_1 — постоянная, V — удельный объем расплава, V_0 — удельный объем расплава с плотнейшей упаковкой. Если коэффициент термического расширения расплава не зависит от температуры, то это выражение идентично выражению (6.9), так как разность $(V - V_0)$ прямо пропорциональна $(T - T_0)$. В соответствии с этой моделью при T_0 вязкость бесконечна, поскольку молекулярное движение невозможно при максимально плотном расположении молекул, т.е. при удельном объеме, равном V_0 . Повышение температуры вызывает появление свободного объема $(V - V_0)$, т.е. возникает пространство, где происходит движение молекул, и становится возможным вязкое течение.

Энтропийная модель вязкого течения

Уравнение, аналогичное приведенному выше, может быть получено с учетом влияния температуры на конфигурационную энтропию расплава. Считается, что расплав стекла состоит из участков, которые перестраиваются как целые частицы, если испытывают достаточные флуктуации энергии. Размеры этих частиц зависят от температуры: они возрастают при уменьшении конфигурационной энтропии и становятся бесконечно большими, если энтропия стремится к нулю. Математически это может быть представлено в виде

$$\eta = \eta_0 \exp(B_2/TS_c) \quad (6.12)$$

где B_2 — еще одна постоянная, а S_c — конфигурационная энтропия. Если S_c представить как

$$S_c = \Delta C_p \left(\frac{T - T_0}{T} \right) \quad (6.13)$$

где ΔC_p не зависит от температуры, то получается уравнение, аналогичное уравнению (6.9).

Зависимость вязкости от состава

Зависимость вязкости стеклообразующих расплавов от их составов тесно связана со структурой. В общем случае, изменения состава, снижающие связность структурной сетки, уменьшают вязкость, в то время как изменения, повышающие связность сетки, одновременно повышают и вязкость. Эти процессы сопровождаются изме-

нениями хрупкости, которые могут коррелировать или нет с соответствующими зависимостями для вязкости, но которые очень важны при изучении зависимости вязкости от температуры.

Существует две формы представления данных по вязкости. Одна из них — *изотермическая вязкость* или вязкость при определенной температуре. Во втором варианте определяется температура, при которой вязкость принимает определенное значение, например температура размягчения Литлтона или температура перехода в стеклообразное состояние. Кривые зависимости состав—температура при постоянной вязкости называются *изокамами* (линии постоянной вязкости).

Силикатные расплавы

Из всех известных стеклообразующих расплавов стеклообразный кремнезем обладает наибольшей вязкостью. Температура перехода оксида кремния в стеклообразное состояние находится в интервале от 1060 до 1200 °С и сильно зависит от содержания гидроксильных групп и других примесей. Вязкость оксида кремния мало меняется с температурой, в жидком состоянии он является одним из наименее хрупких расплавов. Для получения кремнезема в виде стекла, свободного от пузырьков, необходимо нагревание до температуры 2200 °С.

Добавка к кремнезему щелочных оксидов вызывает образование немостиновых атомов кислорода и снижение связности структуры. Не удивительно, что такое снижение связности приводит к быстрому и монотонному уменьшению вязкости при малых добавках щелочного оксида к SiO_2 . Дальнейшее увеличение концентрации щелочного оксида уменьшает его влияние на вязкость, и при содержании R_2O более 10–20 мол.% оно становится достаточно слабым. Уменьшение вязкости сопровождается увеличением хрупкости, что доказывается увеличением приведенной энергии активации вязкого течения $\Delta H_\eta/T_g$ в области перехода в стеклообразное состояние и уменьшением ΔH_η в области существования жидкого расплава.

Природа щелочного оксида незначительно влияет на вязкость расплава. Хотя изотермическая вязкость уменьшается в ряду $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$, однако различия между оксидами невелики по сравнению с влиянием концентрации оксида. Если представить в графической форме изменение вязкости в области менее $10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$ от содержания щелочи в 1 см³ расплава, а не в мол.% R_2O , то

оказывается, что для любой температуры в интервале 1100–1400 °C значения вязкости литиево-, натриево- и калиевосиликатного расплавов ложатся на одну линию.

Вязкости расплавов, содержащих смесь двух и более щелочных оксидов, меньше вязкости расплавов, содержащих отдельные щелочные оксиды в тех же молярных концентрациях. Если построить изокомы как функции отношения концентраций щелочных оксидов при их постоянном общем содержании, можно ожидать линейное изменение, или аддитивность, температуры изокомы в зависимости от состава расплава. Однако в случае стекол, содержащих смесь щелочных оксидов, наблюдается небольшое отклонение от аддитивности. Эта аномалия имеет специальное название — *полищелочной эффект*.

Вязкость щелочноземельносиликатных расплавов намного больше, чем вязкость щелочносиликатных расплавов. Для кальциевосиликатного состава температура перехода в стеклообразное состояние, соответствующая вязкости 10^{12} Па·с, более чем на 200 К выше по сравнению с натриевосиликатным стеклом с той же молярной концентрацией оксида-модификатора. В результате изменения силы поля иона-модификатора замена небольшого количества щелочного оксида на оксид щелочноземельного металла приводит к незначительному повышению вязкости промышленных стекол. Эквимоларная замена всего Na_2O на CaO не вызывает изменение количества немостиковых атомов кислорода, но большая сила поля иона двухвалентного кальция усиливает его связь с соседними атомами кислорода и несколько увеличивает прочность структурной сетки.

Добавка PbO почти всегда снижает вязкость силикатных расплавов. При увеличении концентрации PbO вязкость двойных свинцовосиликатных расплавов монотонно уменьшается, они становятся более хрупкими. Оксид свинца также ускоряет растворение в расплаве частиц примесей (например, кусочков огнеупорной кладки), поэтому небольшие количества PbO улучшают качество многих расплавов.

Замена щелочных или щелочноземельных оксидов глиноземом или оксидом галлия снижает количество немостиковых атомов кислорода и увеличивает связность сетки. Таким образом, при добавлении указанных промежуточных оксидов вязкость сильно возрастает, как показано на рис. 6.4. При небольшой concentra-

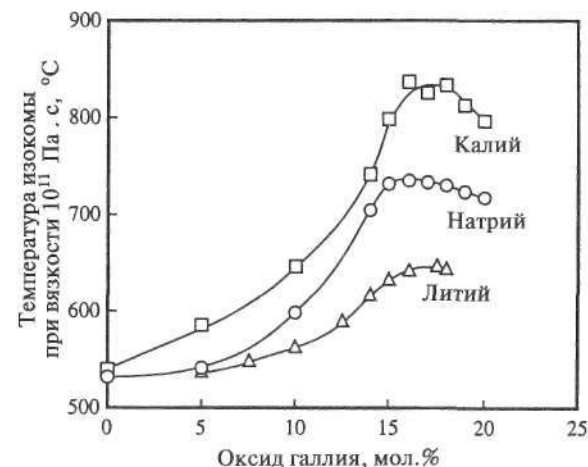


Рис. 6.4. Влияние состава щелочногаллиево-силикатного расплава, содержащего 15 мол. % оксидов калия, натрия или лития, на температуру изокомы при вязкости 10^{11} Па·с.

ции промежуточных оксидов их влияние на вязкость незначительно, однако затем оно быстро растет, пока концентрации промежуточного оксида и оксида-модификатора не станут равны. Дальнейшее добавление промежуточных оксидов немного снижает вязкость в результате до конца не ясных структурных изменений, обсуждавшихся ранее. Присутствие промежуточных оксидов значительно увеличивает различия в вязкости составов с разными щелочными оксидами, что видно из расхождения кривых на рис. 6.4.

Изучение вязкости проведено для большого числа других силикатных систем. Наибольшая вязкость характерна для составов, которые не содержат традиционные оксиды-модификаторы, например редкоземельноалюмосиликатные, а также составов с высоким содержанием Nb_2O_5 или Ta_2O_5 . Низкая вязкость характерна для стекол с PbO или содержащих в небольших количествах галогениды.

Боратные расплавы

Среди оксидных стекол стеклообразный оксид бора обладает минимальной вязкостью. Бороксидные расплавы также более хрупкие, чем кремниевые-, германиевые- или фосфорооксидные. Сетка

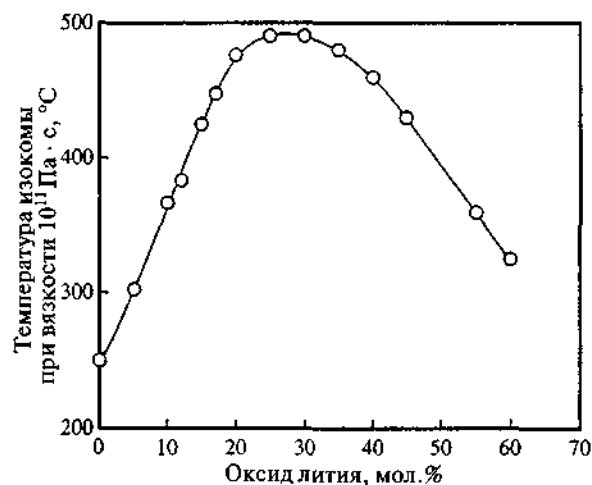


Рис. 6.5. Влияние состава на температуру изокемы при 10^{11} Па·с для лиевоборатных расплавов.

стеклообразного оксида бора состоит из двумерных борокислородных треугольников, при этом в трехмерном пространстве прочные связи отсутствуют, поэтому связность сетки достаточно низкая. Многие борокислородные треугольники группируются в бороксольные кольца. Методом спектроскопии КР доказано, что их разрушение при нагревании обуславливает большой коэффициент термического расширения бороксидных расплавов. Возможно, что хрупкость бороксидных расплавов вызвана быстрым разрушением сетки, когда в результате разрыва бороксольных колец облегчаются перемещения внутри расплава.

Добавление к оксиду бора щелочных оксидов вызывает более сложные процессы, чем те, которые протекают в щелочносиликатных расплавах. Во-первых, при преобразовании борокислородных треугольников в тетраэдры без образования немостиковых атомов кислорода связность расплава увеличивается, но с увеличением концентрации щелочного оксида его хрупкость растет. Во-вторых, при изучении вязкости в области перехода в стеклообразное состояние выясняется, что сначала добавление щелочного оксида ее повышает, но затем — уменьшает, и для всех пяти щелочных оксидов при концентрации 25–30 мол. % на кривой состав–вязкость имеет-

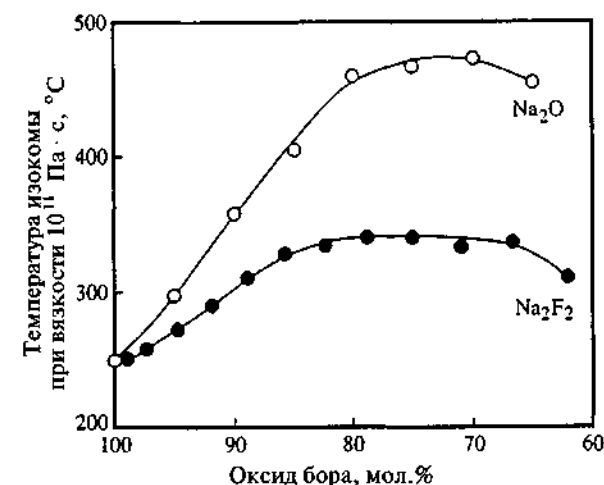


Рис. 6.6. Влияние состава на температуру изокемы при вязкости 10^{11} Па·с для натриевоборатного и натриевофтороборатного расплавов.

ся максимум (рис. 6.5). Если рассмотреть те же кривые при высоких температурах (более 1000°C), когда вязкость меньше 10^3 Па·с, нетрудно установить, что с ростом концентрации щелочного оксида максимумы исчезают, а вязкость монотонно уменьшается. Наконец, в области перехода в стеклообразное состояние вязкость уменьшается в ряду $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$. Эта закономерность противоположна той, что существует в случае щелочносиликатных расплавов.

Большинство обычных двойных боратных систем имеет обширную область стабильной несмешиваемости, располагающуюся вблизи области чистого B_2O_3 , поэтому данные по вязкости боратных расплавов или отсутствуют, или известны для ограниченных областей составов. Например, свинцовоборосиликатные расплавы при содержании PbO от нуля до ~20 мол. % являются неоднородными. При 25–30 мол. % PbO на изокемах в области перехода расплавов в стеклообразное состояние имеется максимум, как и в случае щелочноборатных расплавов. При вязкости, соответствующей области плавления, эти максимумы отсутствуют.

Промежуточные оксиды Al_2O_3 и Ga_2O_3 слабо влияют на вязкость щелочноборатных расплавов. При переходе в стеклообраз-

ное состояние с увеличением концентрации щелочного оксида кривая вязкости проходит через максимум. То же относится и к расплавам $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, хотя они являются системами с двумя сеткообразующими оксидами. Среди обычных бинарных боратных расплавов только содержащие SiO_2 либо Ge_2O_3 не имеют максимума на кривой вязкости, с повышением концентрации второго оксида-стеклообразователя она монотонно возрастает. Вязкость двойных боросиликатных расплавов сильно отклоняется от правила аддитивности в сторону отрицательных величин. Это правило практически выполняется для двойных борогерманатных расплавов, а существующие отклонения весьма незначительны.

Еще одна группа двойных боратных систем заслуживает особого внимания. В системах $\text{RF--B}_2\text{O}_3$, где R — ион любого щелочного металла, могут быть получены стекла в широкой области составов. Их вязкости демонстрируют закономерности, аналогичные вязкости расплавов $\text{R}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$. Однако при одинаковых ионах щелочного металла и при любых значениях вязкости температуры изоком значительно понижаются, как видно из рис. 6.6 для расплавов, содержащих Na_2O или NaF . Для щелочных фторобериллатных расплавов максимумы выражены в меньшей степени. Они могут смещаться в сторону меньших содержаний оксида бора (сравнение с расплавами, содержащими равные концентрации ионов-модификаторов Na^+ , требует рассматривать NaF как Na_2F_2). Фтор оказывает значительное флюсующее действие на такие расплавы и снижает температуру изокомы более чем на сто градусов.

Германатные расплавы

Расплавы оксида германия являются достаточно прочными жидкостями, по вязкости они находятся между оксидами кремния и бора. Добавка к оксиду германия небольшого количества щелочных оксидов резко уменьшает вязкость, причем минимум соответствует 1–2 мол.% R_2O . Дальнейшее увеличение концентрации щелочного оксида сначала увеличивает вязкость германатных расплавов, при этом независимо от природы щелочного оксида максимум соответствует при ~17 мол.% R_2O , после чего происходит постепенное уменьшение вязкости (рис. 6.7). При концентрации R_2O менее 17 мол.% вязкость расплавов почти не зависит от природы щелоч-

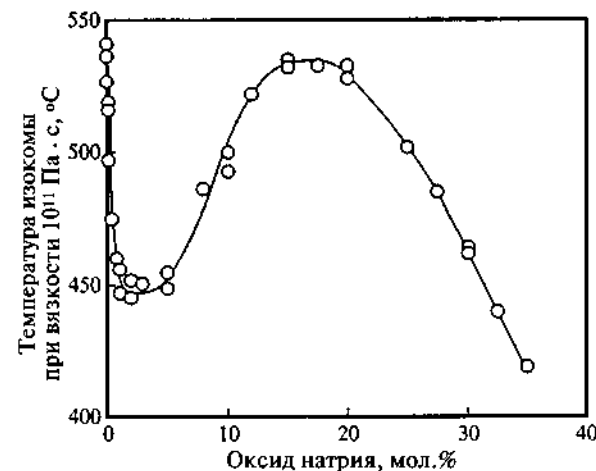


Рис. 6.7. Влияние состава на температуру изокомы натриевогерманатных расплавов при вязкости 10^{11} Па · с.

ного металла, но при содержании R_2O более 20 мол.% она уменьшается в ряду $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$. При этом с увеличением концентрации щелочного оксида также быстро увеличивается хрупкость германатных расплавов. Замена кислорода фтором уменьшает вязкость и делает менее выраженным максимум при ~17 мол.% R_2O . Добавка в калиевогерманатные расплавы оксида алюминия или галлия уменьшает высоту максимума. При эквимольных концентрациях K_2O и Al_2O_3 или Ga_2O_3 максимум исчезает.

Галогенидные расплавы

Расплавы BeF_2 относятся к прочным жидкостям с относительно низкими вязкостями. Добавление фторидов щелочных металлов уменьшает вязкость и увеличивает хрупкость таких расплавов.

Расплавы галогенидов тяжелых металлов обычно очень хрупкие. В области перехода в стеклообразное состояние для них характерен очень крутой наклон графика вязкость–температура. Обычно разность между температурой перехода в стеклообразное состояние и практической температурой плавления составляет лишь несколько сот градусов. Например, фтороцирконатные стекла, имеющие температуру перехода в стеклообразное состоя-

ние $\sim 300^\circ\text{C}$, могут быть получены плавлением при $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Другие галогениды, например фтороалюминаты, T_g которых находятся в интервале $400\text{--}500^\circ\text{C}$, образуют очень подвижные расплавы при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. Замена фтора на другие галогены сильно снижает вязкость расплавов в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Некоторые галогенидные расплавы, содержащие иодиды, могут иметь T_g , близкую к комнатной температуре.

Халькогенидные расплавы

Данные для халькогенидных расплавов (за исключением элементарных S и Se) весьма ограничены. При температуре плавления вязкость элементарной серы очень низка; до $\sim 160^\circ\text{C}$ она уменьшается с ростом температуры, затем резко возрастает на несколько порядков и при $\sim 180^\circ\text{C}$ достигает примерно $100 \text{ Па} \cdot \text{с}$. При дальнейшем росте температуры происходит ожидаемое монотонное снижение вязкости. Такой характер изменения вязкости обусловлен изменениями структуры расплава. Сначала она формируется преимущественно молекулами S_8 в форме колец. При 160°C кольца начинают полимеризоваться и образуют длинные цепочки, состоящие из $10^5\text{--}10^6$ атомов, что вызывает быстрое увеличение вязкости. С ростом температуры средняя длина цепочек уменьшается, поэтому и вязкость уменьшается. Иная картина наблюдается в случае селена, который обладает более высокой вязкостью при температуре плавления и при любой температуре содержит более короткие цепочки по сравнению с расплавленной серой.

Влияние гидроксильных групп на вязкость расплавов

Для стеклообразующих расплавов гидроксильные группы являются универсальным плавнем. Это справедливо как для оксидных расплавов, так и для расплавов галогенидов тяжелых металлов. С ростом температуры снижение вязкости становится менее заметным для того же состава: в области перехода в стеклообразное состояние оно весьма велико, а при плавлении — менее заметно. Доказано, что степень уменьшения вязкости зависит от хрупкости расплава, причем наибольший эффект наблюдается для прочных расплавов, например оксида кремния. Для очень хрупких расплавов, например натриевометафосфатных и фторидов тяжелых метал-

лов, эффект наименее выражен. При вязкости $10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с}$ температура изокомы меняется от 70°C для стеклообразного оксида кремния до нескольких градусов для хрупких расплавов. Увеличение концентрации гидроксильных групп увеличивает хрупкость расплавов.

Влияние теплового прошлого на вязкость

В области перехода в стеклообразное состояние вязкость расплава может меняться вместе с изменением фиктивной температуры гомогенных расплавов. Поскольку при такой вязкости время структурной релаксации достаточно велико относительно времени эксперимента, то можно наблюдать изменения фиктивной температуры.

Если предполагать, что фиктивная температура исследуемого образца отражает особенности структуры расплава, то разные фиктивные температуры соответствуют разным структурам. Каждая из них характеризуется своим комплексом свойств. Если начать изменять температуру окружающей среды относительно фиктивной температуры образца, то структура и свойства начнут изменяться в соответствии с новым значением температуры (рис. 6.8). Необходимое для этого время зависит от вязкости расплава, которая изменяется вместе с изменением фиктивной температуры. Сначала скорость изменения

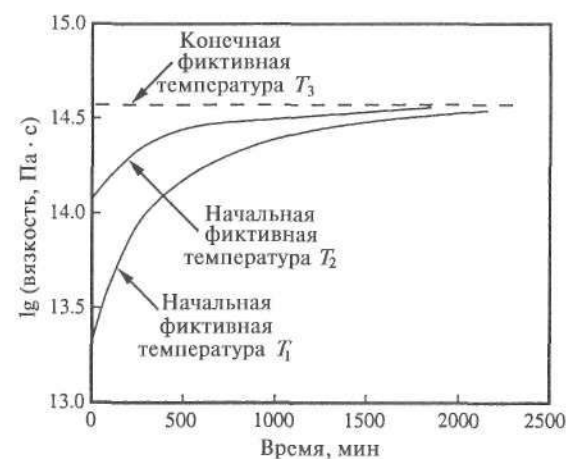


Рис. 6.8. Релаксация вязкости при температуре T_3 , которая ниже начальных фиктивных температур двух стекол ($T_1 > T_2 > T_3$).

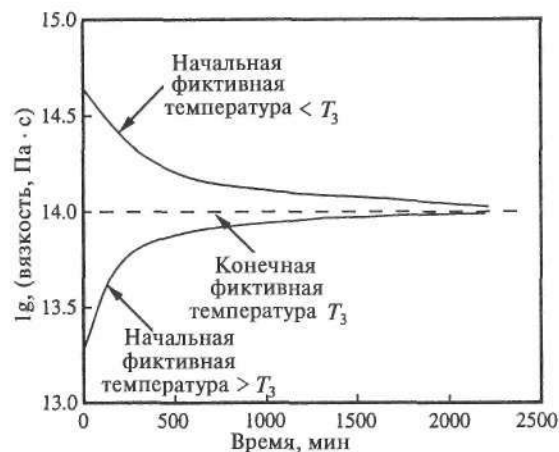


Рис. 6.9. Релаксация вязкости при температуре T_3 , находящейся в области между исходными фиктивными температурами двух стекол.

определяется свойствами образца стекла при начальной фиктивной температуре. Поскольку более высокой фиктивной температуре соответствует более открытая структура и, следовательно, более низкая вязкость, начальная скорость изменения будет выше для образца с более высокой фиктивной температурой. Отсюда следует, что если два образца с фиктивными температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$) выдержать при новой более низкой температуре T_3 ($T_3 < T_2$), они станут релаксировать к новой фиктивной температуре и в конечном итоге приобретут одинаковые свойства. Поскольку образец с исходной фиктивной температурой T_1 имеет меньшую начальную вязкость (большую текучесть), его релаксация сначала происходит с большей скоростью, но для достижения равновесия ему потребуется больше времени, так как необходимо более значительное изменение, чтобы достичь этого нового состояния.

Допустим, что в результате выдержки при некоторой температуре в течение времени, достаточного для достижения структурного равновесия, получены два образца с разными фиктивными температурами. Если изменить температуры образцов до промежуточной между двумя исходными фиктивными температурами, то каждый из них будет приближаться к равновесию в разных направлениях (рис. 6.9). Образец, чья начальная фиктивная

температура больше новой, должен изменяться быстрее и из-за более низкой исходной вязкости достигнет равновесия раньше.

Эти рассуждения представляют упрощенную картину по сравнению с реальными процессами в расплавах, для которых существует целый спектр времен релаксации. Процессы, происходящие в реальных расплавах, слишком сложны, чтобы обсуждать их в рамках вводного курса. Более подробные сведения о феномене релаксации содержатся в учебниках [13, 86]¹.

Влияние фазового разделения на вязкость

Фазовое разделение оказывает решающее влияние на вязкость. Если в результате стабильной несмешиваемости происходит полное разделение на два жидких слоя, то каждый из них характеризуется собственной вязкостью. Таким образом, измеренная вязкость отражает состав обеих жидкостей и мало связана с суммарным составом расплава. Так, расплавы, полученные в кальциевоборатной системе, после охлаждения до комнатной температуры разделились на два слоя, для каждого из которых была измерена вязкость. Как и ожидалось, результаты не зависели от суммарного состава, пока он находился в пределах купола стабильной несмешиваемости, и были идентичны данным, полученным для составов, которые соответствовали конечным точкам линии нод, связывающей две равновесные фазы в расплавленном состоянии.

Для составов с метастабильной несмешиваемостью влияние фазового разделения на вязкость значительно тоньше и сложнее. Во многих случаях морфология фаз настолько тонкая, что невооруженным глазом определить фазовое разделение невозможно. Измеряемая вязкость будет функцией состава равновесных жидкостей, связности каждой из фаз и морфологии, т. е. размеров структурных элементов фаз. Если более вязкая фаза имеет связную структуру, то фаза с меньшей вязкостью не будет иметь большого значения, так как в целом ее вязкость определяется менее подвижной фазой. В то же время, если фаза с большой вязкостью существует в виде изолированных капель (сфер) внутри менее вязкой матрицы, то вязкость всего стекла примерно равна вязкости более

¹ По данной теме из отечественных книг можно порекомендовать [Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. — Новосибирск: Наука, 1986] — Прим. перев.

подвижной фазы. Любая термическая обработка, изменяющая связность более вязкой фазы, может радикально изменить вязкость сложного по составу стекла. Из этого следует, что измерение вязкости можно использовать для определения как композиционного, так и температурного пределов связности более вязкой фазы неоднородных расплавов.

Если нагреть образец, который содержит высоковязкую связную фазу, то можно преодолеть верхний предел связности высокотемпературной фазы, если состав находится в соответствующей части купола несмешиваемости. Тогда связность этой фазы быстро уменьшается, а измеряемая вязкость соответствует вязкости более жидкой фазы. Ее величина обычно на несколько порядков ниже той, что характерна для более вязкой фазы, поэтому вязкость образца резко падает, а расплав становится намного более жидким. Этот эффект может привести к нежелательным побочным явлениям, если образец стекла становится более подвижным, чем ожидалось.

Характер связи между фазовым разделением и вязкостью изучался в зависимости от времени, в течение которого происходило повышение уровня фазового разделения. При изотермической обработке на протяжении нескольких сот часов вязкость возрастала почти на пять порядков. Сначала она изменялась быстро, пока связность структуры и составы равновесных фаз достигали своих конечных значений. Дальнейшие изменения происходили медленнее, по мере того как структура становилась более грубой, т.е. элементы микроструктуры росли.

Влияние кристаллизации на вязкость

Из анализа литературных источников следует, что в большинстве случаев вязкость измеряют или в области перехода в стеклообразное состояние (10^{12} – 10^8 Па · с), или в области существования расплава ($<10^5$ Па · с). Для промежуточной области размягчения данные весьма малочисленны, что обусловлено, прежде всего, стремлением расплавов кристаллизоваться в этом температурном интервале. Необходимые данные могут быть получены только для составов, которые менее подвержены кристаллизации, чем большинство расплавов.

Влияние кристаллизации на величину измеряемой вязкости, отличающейся от истинной вязкости расплава, зависит от особен-

ностей процесса кристаллизации. Если кристаллизация происходит на поверхности образца, то он как бы заключен в оболочку из кристаллов, защищающую его от механической деформации. При этом вязкость стремится к бесконечности (или, по крайней мере, до величины на несколько порядков больше, чем для некапсулированного расплава). Кристаллы, распределенные по всему объему, однако, не обязательно предотвращают деформацию, поэтому поведение образца стекла демонстрирует признаки вязкого течения. Если кристаллы и расплав имеют одну и ту же стехиометрию, то пока кристаллы не соприкасаются между собой, их влияние весьма слабое, так как они не препятствуют течению расплава. Если же состав кристаллов отличается от стехиометрии расплава (такое происходит в большинстве случаев), то истинная вязкость расплава может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от составов расплава и кристаллов. Поэтому на начальном этапе трудно предугадать, каким будет влияние кристаллизации на вязкость. Когда кристаллы начинают касаться друг друга, кажущаяся вязкость увеличивается из-за блокирующего действия кристаллов. Как только образец полностью закристаллизуется, он перестает быть текучим.

Форма кристаллов оказывает влияние на рассматриваемое свойство. В отличие от кристаллов пластинчатой или игольчатой формы, сферические кристаллы слабее воздействуют на деформируемость. Таким образом, наименьший объем кристаллической фракции, который оказывает заметное влияние на вязкость, зависит от формы и размера кристаллов, а также от их состава и расположения внутри образца. Опубликованные результаты исследований по данной теме пока еще весьма немногочисленны, поэтому влияние кристаллизации на вязкость и деформируемость расплавов во многом остается загадкой.

Резюме

При производстве стекла вязкость меняется более чем на 14–15 порядков. Поэтому для изучения зависимости вязкость–температура приходится применять несколько разных методов. Сложную форму кривой зависимости вязкости от температуры обычно описывают уравнением Фогеля–Фулчера–Таммана, кроме того, анализируют хрупкость расплава. Изменения состава, понижающие

связность стеклообразующей сетки, приводят к уменьшению вязкости; а изменения, которые повышают связность, — увеличивают вязкость. Гидроксильные группы, фториды и PbO действуют как плавни и снижают вязкость оксидных расплавов. В интервале перехода в стеклообразное состояние вязкость сильно зависит от фиктивной температуры расплава и меняется со временем, если образец подвергается термической обработке при температуре, отличающейся от его исходной фиктивной температуры. Фазовое разделение и кристаллизация оказывают значительное влияние на вязкость расплавов, особенно в области перехода в стеклообразное состояние. При определении эффективной вязкости разделенных на фазы образцов стекол особенно важно учитывать связность стеклообразных фаз.

Плотность и термическое расширение

Введение

Закономерности изменения плотности, коэффициента термического расширения, показателя преломления света и вязкости стекол в зависимости от состава лежат в основе многих общепринятых в настоящее время структурных моделей. Они появились задолго до спектроскопии КР, ЯМР и других современных спектральных методов. Отчасти они были усовершенствованы благодаря применению более сложных методов исследования, однако основные положения о структурных сетках, образовании мостиковых и немостиковых атомов кислорода, изменении координационного числа при изменении состава были изначально предложены для объяснения наблюдавшихся закономерностей в свойствах стекол. Такой подход к описанию структуры стекла остается общепринятым и сегодня, причем многие модели, которые появились в результате изучения свойств, позже были подтверждены результатами спектроскопических исследований.

Терминология

Плотность вещества равна его массе в единице объема:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (7.1)$$

где ρ — плотность, M — масса, V — объем образца. Если образец свободен от пузырьков, пустот или других дефектов, то рассчитанная плотность называется *истинной плотностью стекла*. Если образец содержит пузырьки, которые иногда встречаются в стеклах, то рассчитанная плотность будет меньше истинной. В этом случае

говорят о *кажущейся плотности*. Кроме того, превышение значенний истинной плотности может быть обусловлено частицами непроваренной шихты или кристаллами, которые образуются во время охлаждения.

Молярный объем — это объем одного моля вещества, который рассчитывается путем деления молекулярной массы на плотности:

$$V_m = \frac{MW}{\rho} \quad (7.2)$$

где V_m — молярный объем, MW — молекулярная масса вещества, ρ — его плотность. Плотность вещества зависит как от объема, занимаемого атомами, так и от их масс, поэтому для сравнения стекол часто используют молярный объем. Во многих случаях кажущаяся аномалия в изменении плотности легко объясняется при рассмотрении молярных объемов.

Рассчитанное значение V_m может меняться в зависимости от способа представления формулы стекла, поскольку при этом меняется величина MW . Чаще всего молекулярную массу определяют на основании оксидной формулы с учетом мольной доли каждого компонента. Молекулярная масса стекла состава $25\text{Na}_2\text{O}-75\text{SiO}_2$ вычисляется как сумма произведений множителя 0,25 на молекулярную массу Na_2O и множителя 0,75 на молекулярную массу SiO_2 . Молекулярная масса Na_2O составляет 61,981, а кремнезема — 60,084, тогда молекулярная масса этого стекла равняется 60,558. Подставляя измеренное значение плотности 2,434 г/см³ можно найти, что молярный объем рассматриваемого стекла равен 24,88 см³/моль. Молярный объем редко рассчитывают другим способом, однако следует помнить, что существуют и другие методы, которые также иногда используются.

Коэффициент термического расширения (КТР) вещества является мерой скорости изменения объема и, следовательно, плотности в зависимости от температуры. *Истинный коэффициент термического расширения* (иногда называемый *мгновенным* КТР) определяется по наклону кривой изменения объема в зависимости от температуры при определенной температуре и постоянном давлении (обычно 1 атм):

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.3)$$

где α_v — истинный коэффициент термического расширения, V — объем образца, $(\partial V/\partial T)_p$ — наклон кривой. *Средний коэффициент термического расширения* $\bar{\alpha}_v$, который обычно приводится в литературе, рассчитывают по изменению объема ΔV в определенном температурном интервале ΔT :

$$\bar{\alpha}_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \quad (7.4)$$

КТР определяется в единицах объема, однако измерить его бывает довольно сложно, поэтому для стекол обычно определяют термический коэффициент линейного расширения α_L (ТКЛР). Истинный и средний ТКЛР можно рассчитать по формулам (7.3) и (7.4) соответственно, если заменить V на L . Поскольку стекла обычно изотропны и имеют относительно низкие КТР, для аппроксимирования α_L с очень небольшой погрешностью допускается использовать равенство $\alpha_v = 3\alpha_L$.

Фактически все опубликованные данные по термическим коэффициентам расширения для стекол представляют собой средние линейные КТР в определенном интервале температур. Однако эти температурные интервалы не всегда указаны в публикациях. Для промышленных стекол обычно выбирают интервалы 0–300 °C, 20–300 °C или 25–300 °C. Экспериментальные результаты научных исследований могут относиться практически к любому температурному интервалу, поэтому необходимо проявлять осторожность при сравнении результатов разных исследований. Истинный КТР может сильно зависеть от температуры, вот почему необходимо знать температурный интервал, выбранный для определения среднего КТР.

В большинстве случаев значения ТКЛР находятся между 1 и $50 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$. Исследователи, работающие в области металлургии, керамики и в других отраслях материаловедения, обычно применяют единицу измерения 10^{-6}K^{-1} . Однако технологи по стеклу для выражения КТР традиционно используют множитель 10^{-7}K^{-1} . Таким образом, в технологии стекла ТКЛР может быть равен 86, тогда как в технологии керамики тот же коэффициент будет равен 8,6. В старых публикациях температурный интервал нередко задавали по шкале Фаренгейта (°F), а не Кельвина, поэтому при использовании опубликованных значений КТР следует проявлять внимательность и осторожность.

Методы измерения

Плотность

Метод прямого определения плотности заключается во взвешивании образца известной геометрии, вычислении его объема и расчете параметра по уравнению (7.1). Если образцы имеют сложную геометрическую форму, то для определения их объемов можно использовать принцип Архимеда (принцип вытеснения жидкости). Образец взвешивают на воздухе и в жидкости с известной плотностью. Разница в массах равна массе вытесненной жидкости. Поскольку плотность жидкости ρ_L известна, по уравнению (7.1) можно рассчитать вытесненный объем. Разделив массу образца на воздухе W на объем вытесненной жидкости, получают плотность образца:

$$\rho = \frac{W\rho_L}{(W - W_s)} \quad (7.5)$$

где W_s — вес образца, погруженного в жидкость. Выбор иммерсионной жидкости определяется удобством и химической устойчивостью образца. Если возможно, берут воду, но в тех случаях, когда образцы взаимодействуют с водой, используют керосин или спирт.

Плотность стекол часто измеряют по методу взвешивания образцов в тяжелых жидкостях. При смешивании двух жидкостей с различными плотностями в высоком стеклянном цилиндре создается градиент плотности по высоте. Затем в цилиндр помещают стандартные образцы (стандарты) с известными плотностями. Каждый стандарт плавает на такой глубине, где плотность жидкости равна его плотности. По этим данным строят график изменения плотности в зависимости от глубины погружения. Исследуемый образец помещают в жидкость и выжидают, пока он остановится на определенной глубине. Затем по калибровочному графику определяют его плотность. Если плотности обеих жидкостей близки, то для серии почти одинаковых образцов таким способом можно определить разницу в плотности с точностью до 10^{-6} .

Для контроля качества стекол обычно используют метод погружения—плавания. Образец помещают в трубку, содержащую органическую жидкость, плотность которой немного больше плотности образца. Трубку нагревают до тех пор, пока плотность жидкости становится меньше плотности образца, и он начинает погружаться. Если тест-трубка содержит стандарт с известной

плотностью, то разность температур, при которых происходит погружение стандарта и образца, может быть использована для вычисления плотности образца при условии, если плотность жидкости известна. Такой метод позволяет определить разницу в плотности с точностью до $20 \cdot 10^{-6}$.

Коэффициент термического расширения

КТР почти всех стекол были измерены при помощи дифференциальных dilatометров разных типов (дилатометров со стержнем-толкателем). Самый простой dilatометр состоит из цилиндра, сделанного из материала с известным КТР, который закреплен одним концом и помещен в нагреватель. В конце цилиндра располагается образец. Напротив образца устанавливают стержень, сделанный из того же материала, что и цилиндр. Другой конец стержня соединяют с устройством, способным фиксировать даже очень малое изменение его положения. Нагревание пространства вокруг образца вызывает его расширение, а также расширение цилиндра и стержня. Если КТР образца отличается от КТР аппаратуры, то конец стержня сместится на расстояние, зависящее от длины образца и разницы КТР образца и материала аппаратуры. Для определения истинного КТР образца необходимо вводить поправку на расширение материала аппаратуры.

Большинство dilatометров, используемых при исследовании стекол, сконструированы из стеклообразного оксида кремния (кварца). Средний КТР кварца во всем изучаемом интервале температур составляет лишь $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, поэтому поправочный коэффициент, учитывающий расширение материала аппаратуры, достаточно мал. Более того, практически для всех стекол температуры перехода в стеклообразное состояние меньше, чем для SiO_2 , верхний температурный предел $\sim 1000^\circ\text{C}$, устанавливаемый вязкостью кварца, достигается крайне редко.

Более чувствительные и точные dilatометры можно сконструировать на основе двух стержней-толкателей для измерения разницы в расширении образца и стандарта. Этот метод особенно удобен для исследования стекол, которые должны быть спаяны с другими материалами; при этом один материал устанавливают в положение образца, а второй — стандарта, таким способом напрямую определяют разницу в их расширении.

Наиболее точные измерения КТР проводят с помощью интерференционных dilatометров. Приборы, в которых используется видимый свет, могут фиксировать изменение размера с точностью 20 нм. Стандарты НИСТ США (NIST — National Institute of Standards and Technology) для измерения КТР калиброваны с использованием именно этого метода, однако для серийных анализов он применяется редко. Читатели, интересующиеся методами измерения КТР, могут изучить их более подробно по другим источникам.

Плотность и молярный объем

Плотность стекла сильно зависит от состава. В меньшей степени она зависит от температуры, при которой происходит измерение данного свойства, и теплового прошлого образца. В случае фазового разделения морфологические изменения оказывают незначительное влияние на плотность. Однако она может существенно меняться при кристаллизации стекла, если плотность кристаллической фазы отличается от плотности остаточного стекла.

Влияние состава

Плотность обычных стеклообразующих оксидов меньше плотности соответствующих кристаллических форм. Например, плотность стеклообразного кремнезема составляет 2,20 г/см³. Эту величину можно сравнить с плотностью α -кварца (одна из форм кристаллического кремнезема, стабильная при комнатной температуре), которая равна 2,65 г/см³, β -кristобалита (наименее плотная форма кристаллического оксида кремния) — 2,27 г/см³ и коэсита (самая плотная форма кристаллического кремнезема, которую получают при высоком давлении) — ~3,0 г/см³. Если считать свободный объем стекла V_f в соответствии с формулой

$$V_f = 1 - \frac{V_x}{V_g} \quad (7.6)$$

где V_x — молярный объем кристаллической формы, а V_g — молярный объем стекла, то с учетом плотности кристаллического коэсита свободный объем стеклообразного оксида кремния равен 0,27 (или 27%). Такая большая величина свободного объема означает,

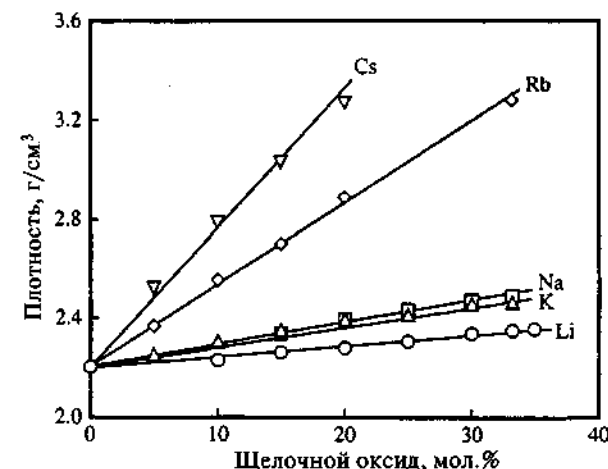


Рис. 7.1. Влияние состава на плотность щелочносиликатных стекол.

что стекло обладает большими пустотами в структуре, в которых могут разместиться другие ионы, например, однозарядные ионы щелочных и двухзарядные ионы щелочноземельных металлов.

Если сетка, образованная основными стеклообразующими оксидами, содержит большое число незанятых пустот, то в них можно разместить большое количество ионов-модификаторов. В результате увеличится масса вещества без увеличения объема, что приведет к росту плотности. (Аналогичное изменение происходит с сухой губкой после пропитки водой. Предполагается, что губка при этом не разбухает.) В самом деле, добавление щелочных ионов к любому оксиду-стеклообразователю вызывает увеличение плотности системы (рис. 7.1 и 7.2). Даже Li_2O , чья молекулярная масса в два раза меньше массы кремнезема, увеличивает плотность силикатных, боратных и германатных стекол при замещении части основного стеклообразующего оксида.

Такое простое описание плотности стекол имеет несколько недостатков. Внимательно проанализируем рис. 7.1 и 7.2. Отметим, каков порядок увеличения плотности с ростом атомной массы вводимого щелочного иона. Стекла, содержащие литий, часто более плотные, чем стекла, содержащие натрий и калий. В некоторых случаях натриевые стекла плотнее калийсодержащих. Эти

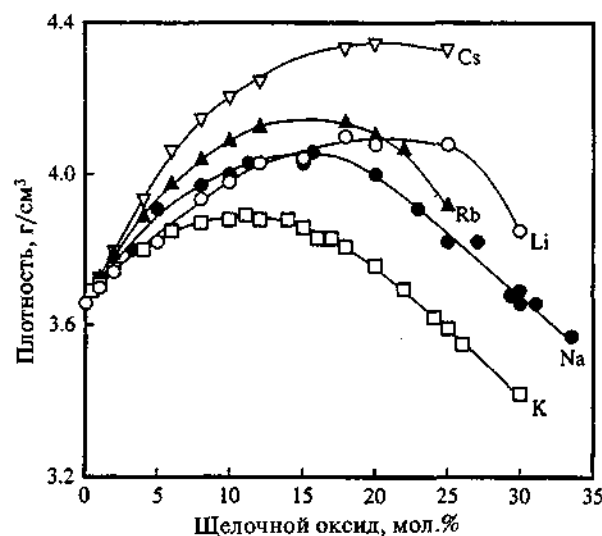


Рис. 7.2. Влияние состава на плотность щелочногерманатных стекол.

данные не согласуются с обсуждавшейся выше простой моделью заполнения пустот. Если масса иона калия примерно в шесть раз больше массы иона лития и они оба просто заполняют существующие в сетке пустоты, то почему же литиевые стекла плотнее?

Если для вычисления молярного объема воспользоваться данными по плотности, представленными на рисунках, то закономерности в изменении плотности станут понятны. Во многих случаях молярные объемы увеличиваются в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ (на рис. 7.3 в качестве примера показаны соответствующие кривые для щелочногерманатных стекол). Введение лития или натрия уменьшает молярный объем. Это означает, что они вызывают сжатие структурной сетки. Напротив, калий, рубидий и цезий увеличивают молярный объем стекол, т.е. они увеличивают объем структуры.

Следует разобраться, что в действительности происходит, когда из расплава образуется стекло. При очень высоких температурах, когда расплав подвижен, он представляет собой смесь, состоящую из ионов-модификаторов и разных фрагментов структурной сетки, среди которых могут быть и наименьшие структурообразующие

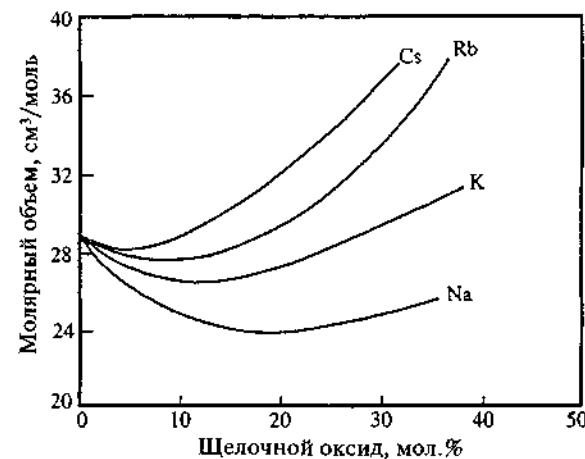


Рис. 7.3. Влияние состава на молярный объем щелочногерманатных стекол.

единицы, и группировки из нескольких таких единиц, связанных небольшими дискретными ионами. Когда расплав охлаждают, то начинает формироваться структурная сетка, так как отдельные структурные единицы соединяются вместе. Сетка может образоваться и при отсутствии щелочных ионов или иных модификаторов. Однако в их присутствии произойдет образование сетки, включающей эти ионы. Если размеры ионов-модификаторов превышают размеры внутренних пустот, которые существуют в сетке исходного стеклообразующего оксида, то вновь образующаяся сетка будет содержать ряд пустот, больших по размеру, чем пустоты сетки без модификаторов. Если же ионы-модификаторы небольшого размера, их притяжение к ионам кислорода может уменьшить размеры пустот. Иными словами, ионы-модификаторы не просто заполняют внутренние полости — они их модифицируют. Относительно высокая подвижность ионов-модификаторов в масштабе времен релаксации структурной сетки позволяет каждому иону влиять на размер нескольких пустот, пока расплав достигает области стеклообразования. В результате крупные ионы, например цезий, могут увеличить свободный объем структурной сетки, тогда как маленькие ионы с большой силой поля, например литий, ее уменьшат.

Плотность и молярный объем стекол в двойных системах, состоящих из двух оксидов-стеклообразователей (B_2O_3 — SiO_2 ,

$\text{B}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$, $\text{GeO}_2\text{—SiO}_2$) изменяются почти линейно в зависимости от содержания каждого из компонентов, выраженного в мол.%. Хотя для стекол, содержащих оксид бора, наблюдаются небольшие отрицательные отклонения от аддитивности, им не следует придавать слишком большого значения, поскольку точно определить плотность стеклообразного оксида бора достаточно трудно. (Плотность стеклообразного оксида бора существенно зависит от его теплового прошлого, о чем речь пойдет ниже.) Эти закономерности доказывают, что упаковка основных строительных блоков в структурах указанных стекол почти не зависит от наличия двух видов структурных единиц, имеющих разные размеры.

Наиболее плотные оксидные стекла содержат большое количество PbO или Bi_2O_3 . Максимальное значение плотности, равное $8,0 \text{ г/см}^3$, достигаются в системе $\text{PbO—Bi}_2\text{O}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3$. Сравнительно невысокие плотности оксидных стекол обусловлены низкой атомной массой ионов кислорода, содержание которого составляет не менее 50 ат. %.

Стекла, образованные фторидами тяжелых металлов, обычно менее плотные ($4\text{—}6 \text{ г/см}^3$), чем оксидные стекла с теми же металлами, что объясняется высоким содержанием ионов фтора. При увеличении атомной массы галогенида, т.е. при замене фтора хлором, можно ожидать увеличения плотности стекол. Однако во многих случаях замена маленьких ионов фтора более крупными ионами хлора вызывает увеличение молярного объема, что сводит на нет эффект увеличения атомной массы и приводит к уменьшению плотности стекла.

Плотность халькогенидных стекол обычно составляет $3\text{—}5 \text{ г/см}^3$, но стекла, содержащие таллий, могут иметь плотность более 6 г/см^3 . Плотность стеклообразного селена равна $4,29 \text{ г/см}^3$. При добавлении к селену мышьяка или германия происходит незначительное увеличение плотности, тогда как добавление фосфора приводит к ее существенному уменьшению (примерно в два раза). Принимая во внимание соответствующие атомные массы, можно ожидать, что замена селена серой уменьшит плотность мышьяк-содержащих селенидных стекол, в то же время замена селена теллуридом увеличит их плотность. Молярные объемы халькогенидных стекол, содержащих Ge, Sb, Se, As и Te, составляют $17\text{—}20 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Влияние теплового прошлого

Плотность кристаллических веществ практически не чувствительна к их тепловому прошлому, в то время как плотность стекол всегда зависит от теплового прошлого. Происходящие изменения не очень велики, но они важны в некоторых областях использования стекол, особенно там, где требуется большая воспроизводимость свойств, например показателя преломления.

Изменения плотности, обусловленные тепловым прошлым, удобнее всего объяснить с помощью диаграммы температура—объем, которая показана на рис. 7.4. При охлаждении расплав сжимается, т.е. происходит усадка. Когда температура образца достигает области перехода в стеклообразное состояние, то по сравнению со скоростью охлаждения времена релаксации становятся значительными. Если расплав охлаждается быстро, то полная структурная перестройка, соответствующая конкретной температуре, не успевает произойти. Если время структурной релаксации превышает характеристическое время скорости охлаждения, структура замораживается и при дальнейшем уменьшении температуры не меняется. Температура, соответствующая структуре равновесной жидкости, замороженной в виде стекла, называется *фиктивной*. Более медленное охлаждение расплава позволит поддерживать равновесие до более низкой температуры, при этом структура получается более плотной, чем до замораживания. Значение фиктивной температуры умень-

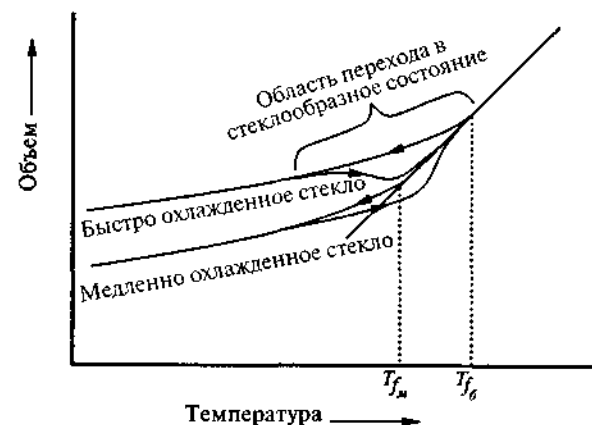


Рис. 7.4. Влияние температуры на объем стеклообразующих расплавов.

шится, и после прохождения области упругой усадки и охлаждения до комнатной температуры стекло станет более плотным.

Поскольку плотность стекла определяется скоростью охлаждения, можно построить график этой зависимости. При очень больших скоростях плотность перестает от них зависеть. Если температура печи уменьшается очень быстро, низкая теплопроводность расплава препятствует сохранению его равновесия с окружающей средой. В этом случае термическая инертность образца определяет максимальную фактическую скорость охлаждения независимо от скорости охлаждения окружающей среды. Эта максимальная скорость охлаждения в свою очередь определяет наименьшую плотность, возможную для данного образца, и зависит от его размера и формы.

Кроме того, плотность может меняться вследствие тепловой обработки при определенной температуре в течение времени, достаточного для перехода структуры в равновесное состояние, соответствующее данной температуре. Если расплав быстро охладить, получается образец стекла с очень высокой фиктивной температурой и низкой плотностью. После повторного нагрева образца до температуры из области перехода в стеклообразное состояние, но лежащей ниже первоначальной фиктивной температуры, в структуре образца произойдут изменения, соответствующие новой температуре. Образец станет более плотным и будет характеризоваться новой

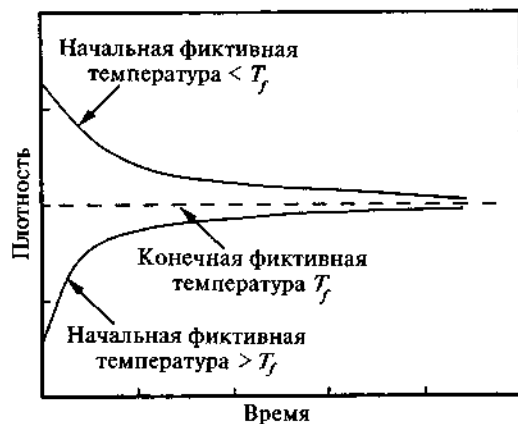


Рис. 7.5. Влияние времени на плотность стекол в области температур перехода в стеклообразное состояние.

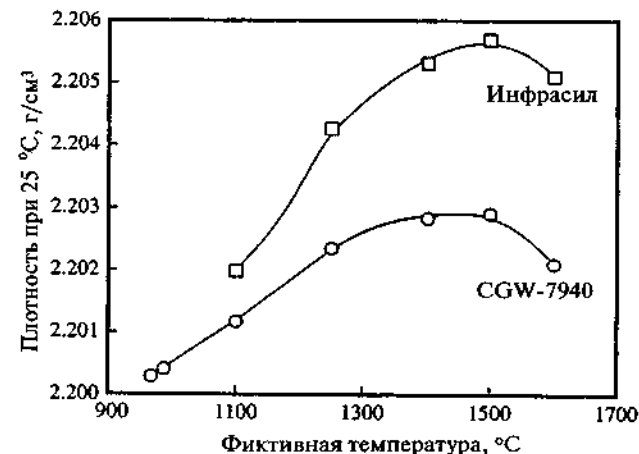


Рис. 7.6. Влияние фиктивной температуры на плотность стеклообразного оксида кремния.

фиктивной температурой. Можно также медленно охлаждать расплав, получить образец с низкой фиктивной температурой и затем повторно нагреть его до более высокой температуры. В этом случае образец расширится, перестроится и приобретет новую более высокую фиктивную температуру. Если два образца охладить с сильно отличающимися скоростями, а затем нагреть до некоторой промежуточной температуры, плотности изменятся в противоположных направлениях и станут соответствовать новой фиктивной температуре, как показано на рис. 7.5, который похож на рисунок из гл. 6, характеризующий изменение вязкости.

Большинство стекол ведет себя подобным образом, встречается и аномальное изменение плотности в зависимости от фиктивной температуры. С ростом температуры плотность большинства жидкостей монотонно уменьшается, однако плотность других жидкостей, например воды и некоторых стеклообразующих расплавов, в том числе чистого кремнезема, с ростом температуры проходит через максимум. Необычная температурная зависимость объема находящегося в равновесии расплавленного кремнезема в области 1000–1500 °C приводит к необычной кривой зависимости плотности стеклообразного оксида кремния от фиктивной температуры (рис. 7.6). Добавление к оксиду кремния даже небольших

количеств других оксидов приводит к исчезновению максимума плотности жидкости (или минимума на кривой объема), и плотность начинает подчиняться обычным закономерностям.

Влияние фазового разделения и кристаллизации

Фазовое разделение оказывает незначительное влияние на плотность стекол. Измеренная плотность — это средняя плотность присутствующих в веществе фаз, поэтому кажущаяся плотность плавно меняется при изменении их относительных объемов. В области фазового разделения двойной стеклообразующей системы кривая зависимости плотности от состава, выраженного массовой долей одного из компонентов, всегда демонстрирует небольшую отрицательную кривизну. Однако отрицательная кривизна не является доказательством существования фазового разделения. Часто она настолько мала, что эти графики практически не могут помочь определить области, где возможно фазовое разделение.

Кристаллизация может вызвать более значительные изменения плотности стекол. Если плотность кристаллической фазы значительно отличается от плотности остаточного стекла, то плотность композита может изменяться в большом интервале значений. Например, плотность промышленного литиевоалюмосиликатного ситалла приблизительно на 5% выше плотности исходного стекла до его кристаллизации. Плотность ситаллов, полученных из литиевосиликатных стекол, не только выше, но еще и меняется в зависимости от того, какие кристаллические фазы образовались, т.е. метасиликат или дисиликат лития. Если плотность кристаллической фазы меньше плотности стекла, то при кристаллизации ситалла плотность может уменьшиться.

В первом приближении плотность ρ ситалла выражается уравнением

$$\rho = \rho_x V_x + \rho_g V_g \quad (7.7)$$

где ρ_x и ρ_g — плотности кристаллической и стеклообразной фазы соответственно, а V_x и V_g — объемные доли этих же фаз. Точность расчета по данному уравнению составляет ~1%. Отклонения обычно связаны с наличием микротрещин или неучтенных небольших количеств третьей фазы.

Радиационные эффекты

Воздействие больших доз излучения высокой энергии на силикатные стекла обычно вызывает их уплотнение, плотность увеличивается примерно на 1%. Уплотнение происходит при комнатной температуре и остается достаточно стабильным в течение длительного времени, при этом нет видимых проявлений возврата к исходному состоянию. Однако при нагревании плотность стекла возвращается к своему первоначальному значению, даже если температура обработки меньше T_g .

Большинство исследований касается исключительно стеклообразного оксида кремния, который уплотняется только на несколько сотых процента при дозах 10^{10} рад. Для некоторых промышленных боросиликатных стекол при тех же дозах изменение плотности может быть почти в 40 раз больше, чем у оксида кремния. Для щелочноземельноалюмосиликатных стекол данные немногочисленны, однако по ним можно предположить, что в тех же условиях эти стекла расширяются слабо.

Изменение плотности стеклообразного оксида кремния в результате воздействия излучения высокой энергии можно осуществить в противоположном направлении, если до облучения образец насыщен молекулярным водородом. После облучения образец расширяется на несколько сотых процента (доза $\sim 10^{10}$ рад). В облученных стеклах образуется большое число связей Si—OH и Si—H. По-видимому, разрыв существующих связей и образование связей с водородом позволяет структуре релаксировать и расширяться, в результате происходит уменьшение плотности.

Влияние давления на плотность

Под воздействием очень высокого давления стекла могут непрерывно сжиматься. При комнатной температуре и давлении 100 кбар плотность стеклообразного оксида кремния может повыситься на ~15%. Аналогичное изменение возможно и при повышенной температуре. Сжатие стекол облегчается высокой сдвиговой составляющей внешнего давления и нагреванием до температуры перехода в стеклообразное состояние. Отжиг стекол, плотность которых изменена одним из приведенных способов, происходит при температуре, существенно ниже области перехода в стеклообразное состояние, но кинетика этого процесса чрезвычайно сложна.

Термическое расширение

Из анализа кривой термического расширения можно получить три характеристики стекла: коэффициент термического расширения, температуру перехода в стеклообразное состояние и температуру дилатометрического размягчения. КТР отражает связь между объемом стекла и его температурой. Температура перехода в стеклообразное состояние указывает начало перехода в вязкоупругое состояние, а температура дилатометрического размягчения соответствует началу течения в условиях умеренной нагрузки. Каждое из этих свойств сильно зависит от состава стекла и в меньшей степени — от теплового прошлого или скорости нагрева во время проведения измерений. Для неоднородных стекол морфология образца оказывает очень слабое влияние на КТР, тогда как температуры перехода в стеклообразное состояние и дилатометрического размягчения сильно зависят от фазового разделения.

Кристаллизация стекла существенно влияет на его термическое расширение.

Теоретические основы явления термического расширения

Термическое расширение структур с плотнейшей упаковкой, например NaCl, является прямым результатом удлинения связей при увеличении температуры. На рис. 7.7 показана диаграмма потенциальной энергии Кондона—Морзе как функции межатомного расстояния, из рисунка видно, что удлинение происходит вследствие асимметрии кривой потенциальной энергии. Форма кривой определяется соотношением отталкивания и притяжения, составляющих потенциальную энергию межатомного взаимодействия E_v , которую часто выражают в следующем виде:

$$E_v = -\frac{A}{R^n} + \frac{B}{R^m} \quad (7.8)$$

где A , B , n и m — постоянные, а R — межатомное расстояние.

Если бы кривая потенциальной энергии была достаточно симметричной, среднее межатомное расстояние не зависело бы от температуры, хотя амплитуда колебаний росла. Но кривая асимметрична, поэтому с ростом температуры среднее межатомное расстояние увеличивается. Степень асимметрии зависит от вели-

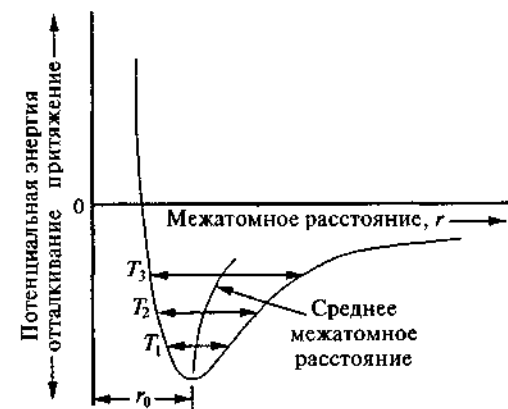


Рис. 7.7. Кривая потенциальной энергии Кондона—Морзе, объясняющая причину удлинения связей при нагревании.

чины n , которая растет по мере повышения прочности связей при переходе от металлов к ионным и далее к ковалентным соединениям. С увеличением n кривая становится более симметричной, а КТР уменьшается. Некоторые другие факторы также влияют на симметрию связи. Преобразование мостиковых атомов кислорода в немостиковые увеличивает асимметрию связи с соседним кремнием или каким-либо другим сеткообразующим катионом. Связи между анионом и двумя соседними катионами с различной силой полей менее симметричны, чем связи с соседними катионами с равными силами полей.

Простая модель колебаний пространственной решетки хорошо применима для структур с плотнейшей упаковкой, но в менее плотно упакованных структурах, в том числе стеклах, могут происходить и другие процессы. Деформация связи может изменять расположение атомов, а также возможно вращение вокруг оси. Эти процессы могут противодействовать удлинению связи за счет увеличения амплитуды колебаний и обуславливают незначительные КТР. Однако заполнение структурных пустот препятствует проявлению описанных процессов и повышает КТР.

В конечном итоге температура может повыситься настолько, что связи начнут разрушаться. Это еще один фактор, влияющий на термическое расширение структуры. Для кристаллических мате-

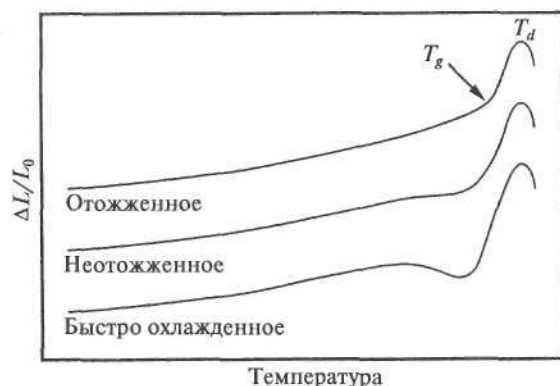


Рис. 7.8. Кривые термического расширения отожженных и быстро охлажденных стекол.

риалов разрыв связей происходит при температуре плавления, при этом происходит большой скачкообразный рост КТР. Аналогичный эффект происходит с измеряемой скоростью, когда в процессе нагревания стекла температура достигает области перехода в стеклообразное состояние, при этом КТР постепенно увеличивается до величины, соответствующей равновесной жидкости. Температура в точке пересечения касательных, проведенных к кривой расширения на участках упругого состояния и расплава, используется в качестве температуры перехода в стеклообразное состояние (рис. 7.8). Как упоминалось выше, эта температура соответствует вязкости примерно 10^{12} Па·с.

Если расплав находится в тигле, то расширение будет продолжаться до максимальной температуры эксперимента. Однако образец, используемый для определения КТР, обычно находится под небольшой нагрузкой за счет стержня-толкателя. В итоге или произойдет деформация, когда стержень погрузится в образец, или образец изогнется. Температуру максимального расширения называют температурой *дилатометрического размягчения* T_d (рис. 7.8). Эта температура по сути является артефактом дилатометрического метода измерения КТР. Она зависит от нагрузки, прилагаемой стержнем-толкателем, и площади поперечного сечения образца, которые вместе определяют давление на образец. Удивительно, но значения, полученные в разных лабораториях, совпадают с точностью до нескольких градусов.

Влияние состава на коэффициент термического расширения гомогенных стекол

С ростом температуры КТР стекол за немногими исключениями увеличивается. В широком интервале температур для упругих материалов его величина может быть рассчитана согласно следующему уравнению:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \alpha_3 T^3 \quad (7.9)$$

где α_0 , α_1 , α_2 и α_3 — экспериментальные постоянные.

В определенном температурном интервале стеклообразный оксид кремния и некоторые другие стекла с полностью связанной сеткой обладают отрицательными КТР (рис. 7.9). Такие стекла применяются для получения изоляторов с высокой сопротивляемостью термическому удару и способностью сохранять свои размеры при циклических изменениях температуры. Считается, что отрицательный КТР обусловлен способностью сетки «поглощать» расширение за счет изгиба связей в структурных пустотах.

Добавление к оксиду кремния ионов-модификаторов приводит к заполнению пустот. Это препятствует изгибу связей и, следовательно, повышает КТР. КТР двойных щелочносиликатных сте-

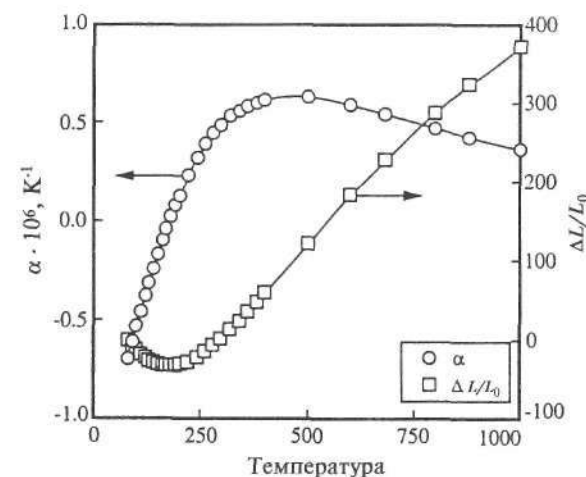


Рис. 7.9. Влияние температуры на коэффициент термического расширения и удлинение образца стеклообразного оксида кремния.

кол растет в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$. Фактически КТР не зависит от фазового разделения и увеличивается линейно с ростом содержания щелочного оксида (любого из трех указанных) от 0 до 25 мол.%. КТР может быть рассчитан по уравнению

$$\alpha = 0.55 + x\alpha_x \quad (7.10)$$

где α выражается в $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$, x — содержание щелочного оксида в стекле в мол.%, и α_x — коэффициент расширения для данного оксида. Значения α_x для Li_2O , Na_2O и K_2O составляют соответственно $0,36 \cdot 10^{-6}$, $0,48 \cdot 10^{-6}$ и $0,58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \cdot (\text{мол.}\%)^{-1}$ для щелочносиликатных стекол в интервале температур от 300 до 400 °С. Величина α_x зависит от температуры и не может использоваться вне пределов интервала, для которого она была определена. Увеличение КТР происходит в результате роста количества нестиковых атомов кислорода, усиливающих асимметрию связи $\text{Si}-\text{O}$, и за счет заполнения пустот, которое препятствует изгибанию связей, ответственным за низкий КТР стеклообразного оксида кремния.

Полищелочной эффект слабо отражается на КТР щелочносиликатных стекол. Отклонение от аддитивности из-за проявления этого эффекта усиливается с ростом общего содержания щелочных оксидов и является функцией отношения радиусов наибольшего и наименьшего из присутствующих в стекле щелочных ионов. В случае, когда в стекле одновременно содержатся натрий и калий, отклонение максимально. Если отношение радиусов меньше 1,6, то отклонение от аддитивности положительное. Для больших отношений радиусов ($\text{Na}-\text{Cs}$, $\text{Li}-\text{Cs}$) отклонение отрицательное. Кроме того, аналогичные эффекты проявляются в полищелочных боратных и германатных стеклах: отклонение от аддитивности положительно для щелочных металлов с близкими ионными радиусами и отрицательно, если ионные радиусы сильно отличаются.

Замена Na_2O на щелочноземельные оксиды при неизменном содержании оксида кремния уменьшает КТР силикатных стекол. Это происходит благодаря упрочнению решетки из-за замены катиона натрия с низкой силой поля на двухзарядные ионы с большей силой поля. Термическое расширение натриевощелочноземельно-силикатных стекол увеличивается в ряду $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$.

Добавление к щелочносиликатным стеклам промежуточных оксидов (Al_2O_3 , Ga_2O_3) уменьшает КТР за счет снижения концент-

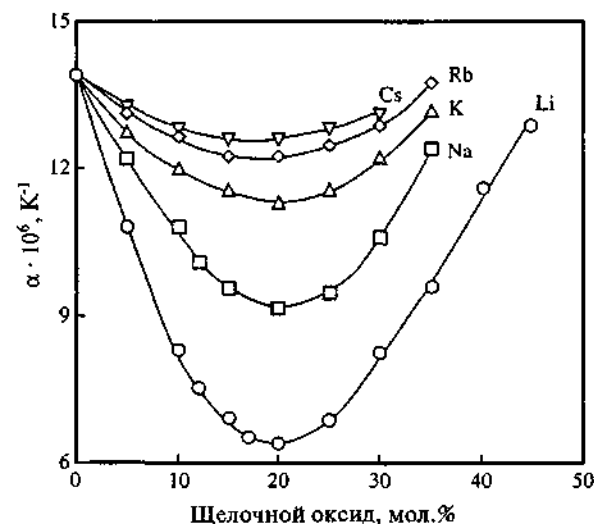


Рис. 7.10. Влияние состава на коэффициент термического расширения щелочноборатных стекол.

рации нестиковых атомов кислорода и, следовательно, удаления этих сильно асимметричных связей. Оксид галлия оказывает более слабое влияние, чем оксид алюминия. Добавление других ионов с большой силой поля также приводит к уменьшению КТР силикатных стекол до $(2-6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для стекол редкоземельно-алюмосиликатных и иттриевоалюмосиликатных систем.

Для стеклообразного оксида бора характерен высокий КТР $\sim 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, сильно зависящий от температуры. Его большое значение объясняется двумерной структурой сетки этого стекла и слабыми связями в третьем направлении. Введение щелочных оксидов сначала вызывает уменьшение КТР (*борная аномалия*), при ~ 20 мол.% щелочного оксида он минимален, а затем монотонно увеличивается (рис. 7.10). КТР уменьшается в ряду $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$, наименьшим значением $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ обладает стекло $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$. Первоначально уменьшение КТР обусловлено преимущественно переходом атомов бора из треугольной в тетраэдрическую координацию, что повышает связность структуры. При высоком содержании щелочного оксида обратное изменение КТР происходит из-за перестройки промежуточных структурных единиц и начала образования нестиковых атомов кислорода.

Стеклообразный оксид германия по своей структуре напоминает стеклообразный оксид кремния, но его КТР выше почти на порядок. Изучение диффузии газа доказало, что свободный объем в структуре стеклообразного оксида германия намного меньше, чем в структуре оксида кремния. Вероятно, меньший свободный объем в стеклообразном оксиде германия ограничивает возможность изгибания связей, которое является причиной более низкого КТР оксида кремния.

Добавление щелочных оксидов к оксиду германия первоначально уменьшает его КТР, минимальное значение достигается при 2–5 мол.% щелочного компонента, но в дальнейшем КТР постепенно возрастает до предела, когда стеклообразование становится невозможным. Минимум КТР соответствует составу, близкому к тем, для которых наблюдается низкощелочная германатная аномалия вязкости и температуры перехода в стеклообразное состояние (т.е. ~2 мол.% щелочного оксида). Нет ничего необычного в изменении КТР при содержании щелочного оксида в пределах 15–20 мол.%, где проявляется германатная аномалия для плотности и показателя преломления. Замена щелочного оксида на оксид алюминия уменьшает КТР, но незначительно отражается на форме кривой зависимости КТР от состава, минимум остается при 2–5 мол.% щелочного оксида.

КТР халькогенидных стекол очень велики по сравнению с КТР оксидных стекол. Например, стеклообразный селен имеет КТР $\sim 47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, который линейно уменьшается при добавлении мышьяка до $21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, когда образуется стекло состава As_2Se_3 . Сульфидномышьяковистые стекла имеют еще более высокие КТР, величина КТР стекла состава AsS_{10} равна $72 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Кривые термического расширения металлов в аморфном состоянии (металлических стекол) напоминают такие же кривые для неметаллических стекол. Коэффициент термического расширения композиции $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в аморфном и кристаллическом состоянии почти одинаковы и равны $10,8 \cdot 10^{-6}$ и $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Аналогичные результаты были получены для других аморфных сплавов на основе железа. КТР сплава в аморфном состоянии обычно несколько превышает КТР закристаллизованного сплава. Область перехода в стеклообразное состояние для таких сплавов лежит в интервале 375–425 °С. Температура dilatометрического размягчения часто не поддается точному определению,

так как до достижения температуры T_d начинается кристаллизация.

Стекла с фазовым разделением

Фазовое разделение почти не влияет на КТР стекол. Как и плотность, измеряемый КТР представляет собой средний по объему КТР для двух фаз, присутствующих в стекле.

В то же время, ни T_g , ни T_d не являются средними величинами. Любой переход в стеклообразное состояние независимо от других влияет на форму кривой расширения; таким образом, может быть определена каждая T_g . Размягчение образца стекла, которое определяет T_d , зависит от более вязкой фазы, если она непрерывна, т.е. если микроструктура состоит из более вязкой матрицы и менее вязкой фазы в виде капель сферической формы, или если обе фазы взаимосвязаны.

Из рис. 7.11 показаны кривые термического расширения для неоднородных стекол, содержащих две фазы; на этих кривых видны две точки перехода в стеклообразное состояние. Такая форма кривой наблюдается в том случае, когда более вязкая фаза является непрерывной и температура несмешиваемости располагается выше T_g более вязкой фазы. Кривые этого типа характерны для

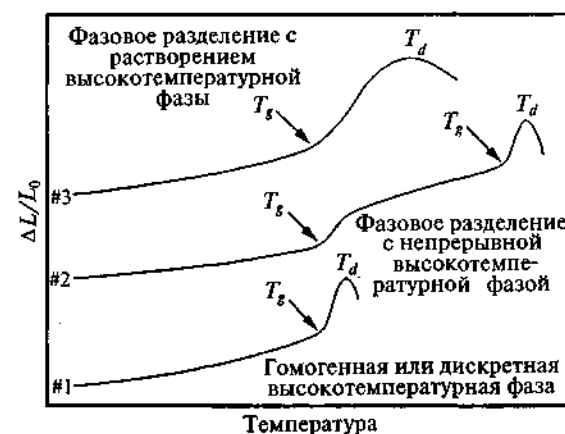


Рис. 7.11. Влияние фазового разделения на форму кривых термического расширения стекол.

свинцовоборатных и бариевосиликатных стекол, где температуры несмешиваемости превышают T_g каждой фазы.

На кривой термического расширения неоднородного образца может быть только одна точка перехода в стеклообразное состояние (рис. 7.11). В этом случае кривая может напоминать соответствующую для гомогенного стекла, если более вязкая фаза существует только в виде капель, или демонстрировать широкую область постепенного размягчения, если более вязкая фаза изначально обладает связной морфологией. Первый тип кривой присущ бариево-, натриево- и литиевосиликатным стеклам, в которых концентрации оксида-модификатора превышает спиновальный предел, и свинцовоборатным стеклам с низкой концентрацией PbO. Кривые второго типа появляются в тех случаях, когда растущая температура образца проходит предел несмешиваемости или спинодаль до того, как достигается температура T_g , соответствующая этой фазе. Таким образом, исчезает связность высоковязкой фазы. Кривые такого типа характерны для литиево- и натриевосиликатных стекол с невысоким содержанием щелочного оксида. В общем случае, если разность между T_g и T_d более ~50 К, исследуемый образец, скорее всего, неоднородный с непрерывной более вязкой фазой. Если разность между T_d и T_g составляет менее 40 К, образец или гомогенный, или более вязкая фаза существует только в виде капель.

Независимо от общей формы кривой термического расширения, более низкое или единственное наблюдаемое значение T_g относится к менее вязкой фазе. Следовательно, если обнаружены две температуры перехода в стеклообразное состояние, то более низкая отвечает менее вязкой фазе, а более высокая — более вязкой фазе.

Связь между T_g и составом менее вязкой фазы говорит о том, что изменение температурного расширения можно использовать для определения положения линий нод в двойных и тройных системах, имеющих области фазового разделения. Все стекла, составы которых лежат на одной ноде, содержат одинаковые по составу фазы, поэтому стекла с суммарными составами, лежащими на одной ноде, обладают одинаковыми значениями T_g . Доказано, что в области фазового разделения тройной системы определение положения линий постоянных значений T_g является наилучшим методом определения линий нод. Те же данные могут быть использованы для определения границ несмешиваемости по конечным точкам линий нод, в которых T_g перестает быть постоянной.

Влияние теплового прошлого

Изменение фиктивной температуры оказывает незначительное влияние на КТР стекол, находящихся при значительно более низких температурах, чем температура перехода в стеклообразное состояние. Однако нагревание стекла до температуры в пределах интервала стеклообразования приводит к тому, что скорость релаксации становится сравнимой со скоростью нагрева во время эксперимента (3–5 К/мин). Если проанализировать кривые на рис. 7.8, можно установить, что повторный медленный нагрев замороженного (быстро охлажденного) стекла вызывает релаксацию до достижения температуры перехода в стеклообразное состояние. Фактически, стекло сжимается при температуре существенно ниже T_g . В предельных случаях сжатие может быть настолько значительным, что образец станет короче, чем был изначально. Определение T_g по такой кривой методом касательных, обсуждавшимся выше, невозможно.

Совершенно иная картина наблюдается, когда повторно нагревают хорошо отожженное стекло или стекло, которое вначале охлаждалось с более низкой скоростью, чем скорость нагрева при измерении КТР. В этом случае низкая фиктивная температура стекла и соответствующая ей высокая вязкость замороженной структуры позволяют образцу преодолеть линию равновесия еще до того, как произойдет быстрая релаксация. Если релаксация начнется с измеряемой скоростью, образец станет быстро расширяться, поскольку он стремится вернуться к линии равновесного объема. Определение температуры T_g с помощью такой кривой дает завышенное значение температуры по сравнению с той, что получается для стекла, скорость охлаждения которого была равна скорости нагрева во время измерения термического расширения.

Влияние кристаллизации

КТР — это усредненная по объему характеристика стекла, свой вклад в него вносит каждая из присутствующих фаз. Образование кристаллов может существенно изменить КТР композита, если КТР образующихся кристаллов сильно отличается от КТР исходного стекла. Кроме того, образование кристаллов может привести к изменению состава остаточного стекла и помешать деформации

образца под действием стержня-толкателя, в результате изменяются величины T_g и T_d .

В качестве примера можно рассмотреть промышленные литиевоалюмосиликатные ситаллы. Пусть исходное стекло, применяющееся для изготовления прозрачной кухонной посуды, имеет КТР $\sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $T_g \sim 730^\circ \text{C}$ и $T_d \sim 760^\circ \text{C}$. После частичной кристаллизации КТР равен $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, и при этом на кривой расширения ниже 1000°C температуры T_g и T_d не определены. В результате термообработки образуются кристаллы алюмосиликата лития с очень низким КТР. Удаление лития из фазы остаточного стекла также понижает ее КТР, одновременно увеличиваются температура перехода в стеклообразное состояние и температура размягчения.

Иногда кристаллизация вырабатываемых машинным способом промышленных ситаллов приводит к иным результатам. В этих ситаллах содержится лишь 50% кристаллической фазы. По кривой расширения четко устанавливается температура перехода в стеклообразное состояние $\sim 460^\circ \text{C}$. Она примерно соответствует T_g исходного стекла. Однако по сравнению с исходным стеклом температура дилатометрического размягчения увеличивается на $\sim 500^\circ \text{C}$ и для ситалла достигает $\sim 900^\circ \text{C}$, поскольку присутствие кристаллов мешает вязкому течению.

Влияние кристаллизации на термическое расширение данного стекла также зависит от вида образующейся кристаллической фазы. В результате термообработки стекла, применяющегося для получения литиевосиликатного ситалла, может образоваться $\sim 33 \text{ об. \%}$ метасиликата или $\sim 55 \text{ об. \%}$ дисиликата лития. Образование метасиликата лития приводит к увеличению T_g от ~ 480 до 620°C , а T_d — от 520 до 720°C . Образование дисиликата лития приводит к меньшему увеличению T_g ($\sim 570^\circ \text{C}$) и более значительному увеличению T_d ($\sim 800^\circ \text{C}$). Разный состав остаточного стекла в результате образования различных кристаллических фаз объясняет различие в изменении T_g , а более высокая степень кристаллическости образца, содержащего дисиликат лития, обуславливает более высокую T_d этого стекла.

Образец может начать кристаллизоваться во время измерения термического расширения, если температура приближается к T_d или даже превосходит ее. При прекращении деформации образец снова начинает расширяться. В других случаях кристаллическая

фаза может расплавиться, что приводит к быстрому снижению вязкости и резкому размягчению образца.

Резюме

Плотность, молярный объем и коэффициент термического расширения определяются структурой стекла и связями в его сетке, а следовательно, сильно зависят от изменений в составе стекла. Фазовое разделение оказывает слабое влияние на перечисленные параметры. Температуры перехода в стеклообразное состояние и дилатометрического размягчения зависят от вязкости расплава и также сильно зависят как от состава стекла, так и от его микроструктуры. Кристаллизация влияет на все эти свойства.

Свойства, обусловленные явлениями переноса

Введение

Некоторые свойства стекол определяются диффузией, или переносом, атомов и ионов внутри структурной сетки. Электропроводность почти всех неорганических стекол, содержащих однозарядные ионы, определяется диффузией этих ионов под действием внешнего электрического поля. Химическое растворение часто начинается в результате взаимной диффузии щелочных ионов из стекла и протонов из окружающей среды. Ионный обмен между щелочными ионами стекла и окружающей расплава можно использовать для упрочнения стекла за счет создания напряжений сжатия на его поверхности. Другие виды ионного обмена применяют для разработки оптических устройств с постепенно изменяющимся показателем преломления в направлении от поверхности внутрь стекла (так называемой градиентной оптики). Диэлектрические и механические потери часто возникают из-за движения мобильных ионов под действием переменного электрического поля или напряжения. Газопроницаемость стекла, как и многие другие свойства, обусловленные диффузией, зависит от подвижности атомов или молекул в структурной сетке.

Теоретические основы явления диффузии

Коэффициент диффузии D определяется первым законом Фика:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (8.1)$$

где J — поток частиц диффундирующего вещества, а $\partial c / \partial x$ — градиент концентрации диффундирующего вещества в направлении

x . Скорость изменения концентрации c в зависимости от времени на данном расстоянии внутри образца выражается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8.2)$$

Коэффициент диффузии щелочных ионов в стеклах обычно определяют путем размещения тонкого слоя источника радиоактивного изотопа соответствующего иона на поверхности образца и нагревания в течение определенного времени t , затем стандартными методами анализируют концентрационный профиль радиоактивного изотопа в стекле. Полученные данные в виде зависимости концентрации от расстояния обрабатывают с помощью следующего уравнения:

$$c = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad (8.3)$$

где Q — концентрация изотопа, приходящаяся на единицу площади источника ионов на стекле, c — концентрация изотопа на расстоянии x от поверхности. Поскольку Q и t — постоянные, можно рассчитать коэффициент диффузии по углу наклона линии зависимости $\lg c - x^2$.

Если источник диффундирующих частиц — расплав или газ, выражение для профиля концентрации следующее:

$$c = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4 D t}}\right) \quad (8.4)$$

где C_0 — постоянная, выражающая концентрацию на поверхности, а erfc — дополнение к функции ошибок, которое находят по стандартным таблицам. Коэффициент диффузии находят по методу наилучшего приближения к профилю концентрации точно так же, как и для тонкого поверхностного слоя.

При диффузии газа типа гелия можно сделать так, что одна сторона пластины толщиной L находится под известным давлением газа, тогда как с другой стороны давление нулевое. Тогда устанавливается стационарный поток, и уравнение (8.1) может быть переписано в виде

$$J = -D \frac{\Delta c}{L} \quad (8.5)$$

где $\Delta c/L$ — линейный градиент концентрации от внешней к противоположной стороне. Если предположить, что концентрация газа определяется законом Генри $c = SP$, где S — коэффициент растворимости (или просто растворимость), а P — давление газа, то уравнение (8.5) превратится в

$$j = -D \frac{S(P_2 - P_1)}{L} \quad (8.6)$$

Если с внутренней стороны образца вакуум, то P_2 равно нулю, а P_1 равно приложенному давлению P . Уравнение (8.6) переписывается в виде

$$\frac{jL}{P} = K = DS \quad (8.7)$$

где K — коэффициент проницаемости или просто проницаемость. Коэффициент проницаемости позволяет рассчитать скорость стационарного потока газа через образец известной площади и толщины при известном давлении газа.

Если электропроводность вещества — результат диффузии ионов под действием внешнего поля, то удельная электропроводность σ связана с коэффициентом диффузии D этих частиц уравнением Нернста—Эйнштейна:

$$\sigma = \frac{Z^2 F^2 D c}{RT} \quad (8.8)$$

где Z — заряд иона, F — постоянная Фарадея, c — концентрация диффундирующих через стекло частиц, R — газовая постоянная, T — температура в кельвинах, f — экспериментально определяемая постоянная, для стекол она составляет 0,2–1,0. Постоянная f называется *отношением Хейвена*, она не определена достаточно надежно, и для практически одинаковых стекол существует довольно большой разброс ее значений в разных источниках.

Диффузия — это активируемый процесс, поэтому температурная зависимость коэффициента диффузии выражается уравнением

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT}\right) \quad (8.9)$$

где D_0 — постоянная, ΔH_D — энергия активации диффузии. После подстановки D из уравнения (8.9) в уравнение Нернста—Эйнштейна

(уравнение (8.8)) и объединения постоянных в один член получается выражение

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT}\right) \quad (8.10)$$

описывающее температурную зависимость ионной проводимости. Во многих случаях уравнение (8.10), используемое для описания электропроводности, недостаточно корректно. Более точный результат достигается, если из произведения σT убрать температуру. Тогда получается уравнение, где σ_0 и ΔH_D отличаются от аналогичных величин в уравнении (8.10)

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT}\right) \quad (8.11)$$

В литературе встречаются обе формы данного выражения, поэтому необходимо точно знать, какое уравнение использовано в работе, прежде чем использовать для расчета электропроводности приводимые в ней значения σ_0 и ΔH_D . Использовать графические данные также нужно с осторожностью, поскольку функцией обратной температуры может быть или $\lg \sigma$, или $\lg(\sigma T)$.

Кроме того, коэффициент диффузии зависит от давления и напряжения. Влияние давления на электропроводность выражается уравнением

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{V^* P}{RT}\right) \quad (8.12)$$

где V^* — активационный объем, а P — приложенное давление. При постоянной температуре постоянные σ_0 и V^* не зависят от давления. Изменение объема стекла, вызванное внешним давлением (уплотнение), меньше того, которое происходит при изменении внутренней структуры (фиктивной температуры) и вызывающего внутренние напряжения.

Ионная диффузия

Теоретически коэффициенты диффузии можно измерить для любого иона. Однако в действительности исследования ионной диффузии в стеклах, как правило, ограничивались очень подвижными ионами, имеющими удобные для работы радиоактивные изотопы.

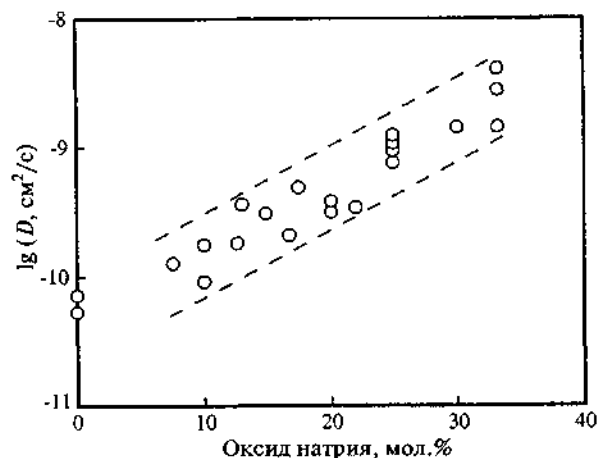


Рис. 8.1. Влияние концентрации оксида натрия на диффузию ионов натрия в натриевосиликатных стеклах при 300 °C.

В результате большинство данных по ионной диффузии относится к натрию, их значительно меньше для калия, рубидия и цезия. В случае лития исследования ограничены отсутствием радиоактивных изотопов, тогда как исследование двухзарядных ионов и ионов с более высокими зарядами затруднено из-за их очень низкой подвижности по сравнению с однозарядными ионами.

В натриевосиликатных стеклах коэффициенты диффузии натрия увеличиваются при увеличении концентрации оксида натрия, как показано на рис. 8.1. Видно, что разброс данных очень значителен, в некоторых случаях для предположительно одинаковых стекол результаты различаются почти на порядок. Это не ошибка эксперимента, разброс объясняется реальными различиями стекол. Установлено, что различия в тепловом прошлом могут изменять коэффициент диффузии натрия на порядок, а разница в содержании гидроксильных групп — в два раза. Увеличение коэффициента диффузии натрия при повышении содержания оксида натрия в основном связано с уменьшением энергии активации диффузии, систематическое отклонение предэкспоненциальной константы D_0 незначительно.

Для других ионов данные по диффузии весьма ограничены. Диффузия калия в калиевосиликатных стеклах подчиняется тем же

закономерностям, что и диффузия натрия в натриевосиликатных стеклах: коэффициент диффузии иона калия возрастает, а энергия активации снижается с увеличением концентрации K_2O . Данные для диффузии рубидия и цезия в рубидиево- и цезиевосиликатных стеклах соответственно еще более ограничены, но основные закономерности сохраняются. Если сравнить коэффициенты диффузии ионов Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ в стеклах $R_2O-3SiO_2$, то обнаруживается их небольшое уменьшение в ряду $Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$. При 400 °C отличие составляет менее одного порядка; оно меньше, чем можно было ожидать, учитывая большую разницу в размерах указанных ионов.

Диффузия иона, составляющего основу изучаемого стекла (как в рассмотренных выше случаях), называется *самодиффузией*. Можно также измерить диффузию иона, не относящегося к числу основных компонентов стекла, например диффузию калия в натриевосиликатном стекле. Доказано, что в группе стекол $R_2O-3SiO_2$, где R — Na, K, Rb или Cs, коэффициент диффузии иона, входящего в состав стекла, всегда больше. Коэффициент диффузии примесного иона снижается по мере увеличения разницы в размерах между ним и основным ионом. Таким образом, в натриевосиликатном стекле коэффициенты диффузии щелочных ионов уменьшаются в ряду $Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$, а в цезиевосиликатных стеклах уменьшение происходит в последовательности $Cs^+ > Rb^+ > Na^+$. Такое соотношение между ионной диффузией и составом стекла вызывает *полищелочной эффект* в электропроводности, который обсуждается далее в этой главе.

Добавление в натриевосиликатное стекло двухзарядного иона-модификатора, например Ca^{2+} , снижает диффузию ионов Na^+ . Значительно менее подвижные двухзарядные ионы занимают пустоты структурной сетки и затрудняют диффузию более подвижных однозарядных ионов. Этим отчасти объясняется улучшение химической стойкости щелочносиликатных стекол при введении в их состав щелочноземельных оксидов.

Диффузия натрия в натриевогерманатных стеклах существенно отличается от диффузии в натриевосиликатных стеклах. При 10–20 мол.% оксида натрия коэффициент диффузии натрия проходит через минимум, а не увеличивается монотонно с ростом концентрации оксида, как это происходит в натриевосиликатных стеклах. Это явление порождает весьма необычное поведение электропроводности данных стекол.

Ионный обмен

Ионный обмен, или ионная *взаимодиффузия*, происходит тогда, когда на стекло, содержащее подвижный ион А, воздействует источник другого подвижного иона В. Ионы стекла диффундируют во внешнюю среду, а ионы от источника — в стекло. Поскольку ионы отличаются по своим размерам, их подвижность в стекле также различна. Более подвижные ионы стремятся опередить более медленные, что приводит к появлению внутри стекла электрического поля. Оно будет замедлять быстрые ионы и ускорять медленные, пока их потоки не сравняются. Суммарный процесс можно описать коэффициентом взаимодиффузии \bar{D} , определяемым формулой

$$\bar{D} = \frac{D_A D_B}{D_A C_A + D_B C_B} \quad (8.13)$$

где D_A и D_B — коэффициенты диффузии ионов А и В, а C_A и C_B — их концентрации. Если C_A приближается к единице, величина \bar{D} стремится к D_B , т.е. к коэффициенту диффузии примесного иона.

Ионный обмен можно использовать для изменения свойств поверхностного слоя стекла. Например, замена в стекле натрия или другого щелочного металла на серебро из AgNO_3 , иной соли серебра или из окисленной пленки металлического серебра приводит к возникновению локальных изменений показателя преломления. Такой вид обработки применяется для управления световым потоком в тонких стеклянных слоях (*планарных световодах*) или для производства линз с *градиентом показателя преломления*.

Ионный обмен также используют для упрочнения стекол, создавая в приповерхностной области сжимающий слой. Если обмен осуществляется при температуре значительно ниже T_g , то в процессе обмена происходит очень слабая релаксация напряжений. Кроме того, если ион стекла замещается более крупным ионом из внешнего источника, то из-за разницы в их объемах происходит значительное напряжение сжатия в области обмена. Такой процесс, называемый *упрочнением в результате ионного обмена* или *химическим модифицированием*, может вызвать очень большие поверхностные напряжения — до 300–400 МПа. Для большинства промышленных стекол упрочнение ионным обменом основано на замене в стекле ионов натрия на ионы калия из солевого расплава.

Это экономически выгодно (другие щелочные металлы более дороги), и, кроме того, пара натрий–калий имеет высокий коэффициент взаимодиффузии.

Для упрочнения методом ионного обмена были разработаны специальные стекла с высоким коэффициентом диффузии натрия. Они содержат оксиды натрия и алюминия примерно в эквивалентных количествах и характеризуются высокими T_g и высокой подвижностью натрия. Промышленные боросиликатные стекла не могут быть подвергнуты значительному упрочнению этим методом из-за невысокого содержания оксида натрия, а релаксация, возникающая в процессе ионного обмена, мешает достижению больших напряжений сжатия.

Ионная проводимость

Большинство оксидных стекол, включая силикатные, боратные, германатные и многие фосфатные, являются ионными проводниками, тогда как халькогенидные и некоторые фосфатные стекла относятся к электронным проводникам. В стеклах с ионной проводимостью функцию носителей заряда выполняют ионы, поэтому электропроводность зависит от их подвижности. В результате стекла, содержащие значительное количество однозарядных ионов, относятся к плохим изоляторам, и, напротив, стекла, в которых они отсутствуют, являются отличными изоляторами.

Влияние состава

Электропроводность стекла зависит не только от подвижности носителей заряда, но и от их концентрации (см. уравнение (8.8)). По мере роста содержания оксида натрия проводимость натриевосиликатных стекол увеличивается быстрее, чем коэффициент диффузии натрия (рис. 8.2). С ростом концентрации щелочного оксида проводимость других щелочносиликатных стекол также увеличивается. При одной и той же концентрации щелочного оксида наблюдается незначительное уменьшение электропроводности стекол в ряду $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$.

В стеклах, содержащих два и более щелочных оксида, проявляется *полищелочной эффект*, который иллюстрирует рис. 8.3 для случая натриевокалиевосиликатных стекол. Несмотря на то что в

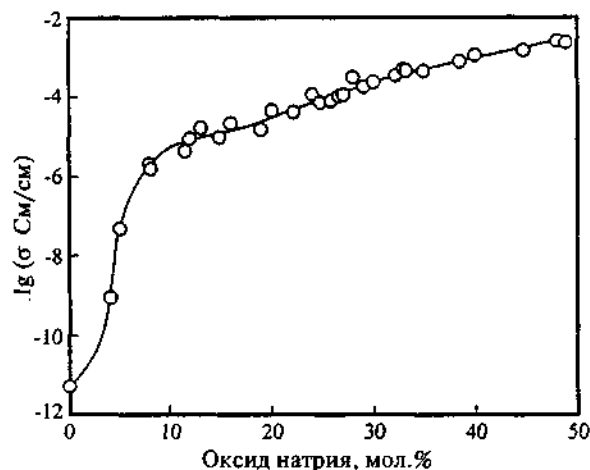


Рис. 8.2. Влияние состава стекла на электропроводность натриевосиликатных стекол при 300 °С.

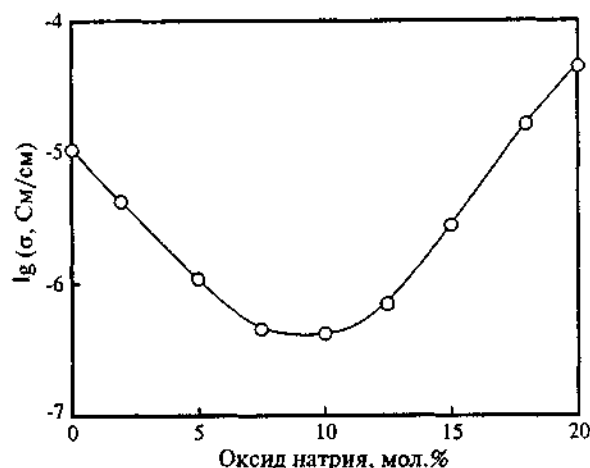


Рис. 8.3. Влияние полищелочного эффекта на электропроводность натриевокалиевосиликатных стекол с общим содержанием щелочных оксидов 20 мол. % при 300 °С. (Данные предоставлены J. J. Noonan.)

этих стеклах общее содержание щелочных оксидов постоянно, кривая электропроводности проходит через глубокий минимум, когда отношение концентраций оксида натрия к суммарной концентрации щелочных оксидов меняется от 0 до 1. Исходя из свойства аддитивности, можно предположить, что проводимость таких стекол должна линейно зависеть от изменения указанного соотношения. Аналогичный эффект обнаружен во многих системах, в том числе щелочноборатных, щелочногерманатных, щелочно-алюмосиликатных, щелочногаллиевосиликатных и других стеклообразующих системах. Иногда утверждают, что для проявления полищелочного эффекта необходимо существование немостиковых атомов кислорода, на самом деле это не так.

Механизм полищелочного эффекта был предметом многих исследований, и предлагается по крайней мере 10 вариантов его интерпретации. Изучение коэффициентов диффузии натрия и калия в таких сериях стекол показало, что каждый из них монотонно уменьшается, если концентрация другого щелочного иона растет. Расчет электропроводности по уравнению Нернста—Эйнштейна дает значение близкое к экспериментальным данным. Однако причина такого отклонения пока не совсем понятна.

Добавление щелочноземельного оксида в состав стекла, содержащего щелочные ионы, также уменьшает его электропроводность и коэффициент диффузии щелочных ионов. Это обычно объясняют блокирующим действием малоподвижных двухзарядных ионов, которые занимают структурные пустоты, из-за чего последние становятся недоступными для миграции щелочных ионов. Однако вполне возможно, что действие двухзарядного иона является одним из проявлений механизма, ответственного за полищелочной эффект.

Более интересные закономерности проявляются в электропроводности щелочесодержащих алюмо- и галлиевосиликатных стекол (рис. 8.4). Изотермическая электропроводность этих стекол при добавлении промежуточного оксида сначала уменьшается, даже если концентрация щелочного оксида остается постоянной. При отношении концентраций промежуточного и щелочного оксидов от 0,2 до 0,6 электропроводность минимальна. Затем она увеличивается, при отношении оксидов 1,0–1,1 достигает максимума, а затем снижается, пока не будет достигнут предел стеклообразования. Такое поведение электропроводности обязано существова-

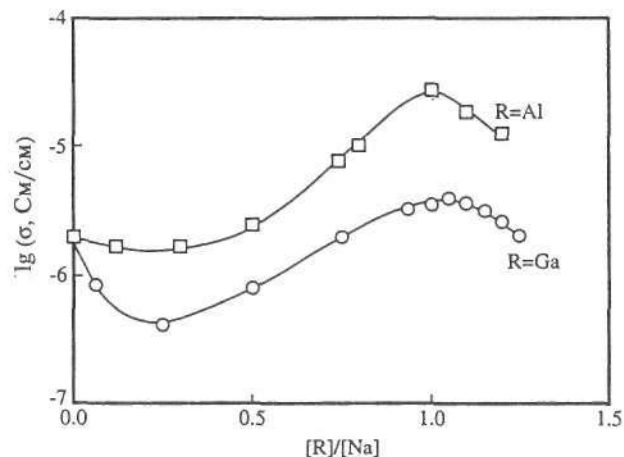


Рис. 8.4. Электропроводность натриевогалломо- и натриево-алюмосиликатных стекол при 200 °С. (Данные предоставлены J. C. Lapp.)

нию щелочных ионов в двух разных позициях: щелочной ион — немостиковый атом кислорода, когда стекла не содержат промежуточные оксиды, и $R^+(\text{MO}_{4/2})^-$, где R — щелочной ион, M — алюминий или галлий, для стекол с промежуточными оксидами. Форму кривой состав—проводимость можно объяснить, допустив, что миграция щелочных ионов между указанными положениями затруднена. Сначала добавление промежуточного оксида уменьшает количество позиций первого типа и, следовательно, подвижность ассоциированных щелочных ионов. Поскольку концентрация позиций второго типа мала, эти щелочные ионы будут достаточно прочно закрепляться в структурной сетке. Дальнейшее увеличение количества позиций второго типа позволит щелочному иону перемещаться между ними, тем самым компенсируется уменьшение электропроводности за счет уменьшения числа позиций щелочной ион — немостиковый атом кислорода. Если бы щелочные ионы, расположенные вокруг тетраэдра, образованного промежуточным оксидом, действительно были более подвижны, чем те, которые сосредоточены около немостиковых атомов кислорода, то при увеличении концентрации промежуточного оксида сверх некоторого минимального значения проводимость должна была увеличиться. Максимум при соотношении концентраций промежуточного и

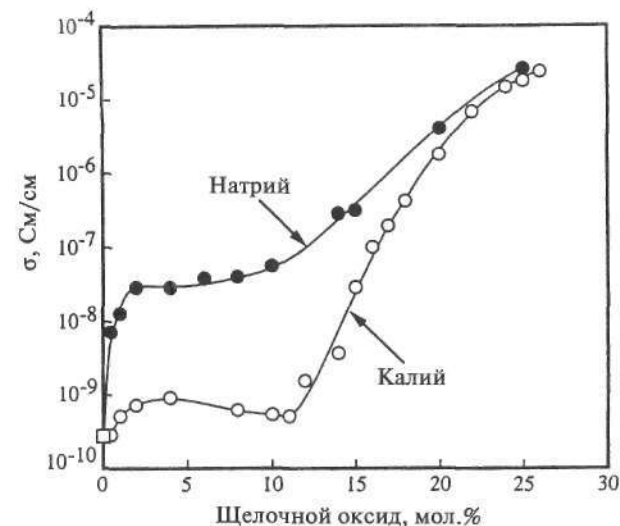


Рис. 8.5. Электропроводность натриево- и калиевогерманатных стекол при 300 °С.

щелочного оксидов от 1,0 до 1,1 возникает из-за еще не ясных структурных изменений, происходящих в этой области составов.

По электропроводности щелочногерманатные стекла сильно отличаются от щелчносиликатных и щелчноборатных стекол (рис. 8.5). Проводимость литиево- и натриевогерманатных стекол растет очень быстро, даже если к оксиду германия добавлено небольшое количество любого из щелочных оксидов. В случае калиево-, рубидиево- или цезиевогерманатных стекол аналогичный резкий рост проводимости не происходит. Сначала их электропроводность немного растет, затем уменьшается и при 12 мол.% щелочного оксида проходит через неглубокий минимум. После этого она увеличивается и при концентрации щелочного оксида более 25 мол.% почти достигает такой же величины, как и электропроводность литий- или натрийсодержащих стекол. Такое изменение становится понятным, если учесть, что необычное изменение плотности этих стекол нелинейно влияет на концентрацию щелочного иона (в отличие от щелчносиликатных стекол) и что в германатных стеклах коэффициенты диффузии щелочных ионов при увеличении концентрации щелочного оксида проходят через минимум.

Электропроводность большинства оксидных стекол обусловлена миграцией катионов. Электропроводность стекол при частичном или полном замещении кислорода галогенами возникает в результате анионной миграции. Впервые анионная проводимость была установлена в свинцовогогалогеносиликатных стеклах, содержащих менее 50 мол.% оксида кремния. Если PbO заменить галогенидом PbX_2 , где X — любой галоген, то их проводимость возрастает на несколько порядков. В ионной форме фтор более подвижен, чем другие галогениды. Для стекол, содержащих одинаковое количество галогенида свинца, проводимость увеличивается в ряду $I < Br < Cl < F$. Кроме того, если в стекле одновременно присутствуют два разных галогена, проявляется *полигалогенидный*, или *полианионный, эффект*, аналогичный полищелочному эффекту.

Позднее были обнаружены многие другие системы с анионной проводимостью. Электропроводность свинцовофтороборатных и -фторогерманатных стекол аналогична проводимости свинцово-фторосиликатных стекол. Кальциевофтороалюминатные и -фторофосфатные стекла являются проводниками также за счет миграции анионов фтора. Все указанные системы не содержат щелочных ионов.

Электропроводность стекол, содержащих как щелочные ионы, так и галогены, слабо зависит от замещения кислорода фтором. Для натриевофтороборатных стекол, в которых часть NaF замещает Na_2O , обнаружено очень небольшое отклонение от аддитивности по сравнению с полищелочным эффектом, которое можно было ожидать для стекол, содержащих щелочной оксид в большом количестве.

Нет ничего удивительного в том, что стекла, содержащие фторид тяжелого металла, являются анионными проводниками и обладают умеренной электропроводностью. Удивительно то, что проводимость этих стекол обычно значительно ниже проводимости свинцовофторосиликатных, -фтороборатных и -фторогерманатных стекол, которые содержат значительно меньше фтора. Интересно отметить следующее: добавка натрия или лития к стеклам, в состав которых входят фториды тяжелых металлов, понижает, а не повышает электропроводность. В настоящее время оба эффекта еще не достаточно понятны.

Энергия активации электропроводности

Энергия активации диффузии представляет собой сумму двух независимых членов. Для диффузии необходимо, чтобы до перемещения иона в новое положение была разрушена связь между ним и его непосредственным окружением. Для перемещения иона из одной позиции в другую он должен преодолеть узкое пространство между соседними пустотами. Для описания процесса в целом часто применяется концепция *Андерсона и Стюарта*, предложенная ими в 1954 г. [1]. Если энергию, необходимую для разрыва локальной связи, назвать *энергией электростатической связи* E_b , а энергию, необходимую для продвижения иона через узкое деформируемое отверстие, — энергией деформации E_s , то можно записать выражение

$$E_a = E_b + E_s \quad (8.14)$$

где E_a — энергия активации электропроводности. Андерсон и Стюарт предложили выражать E_b в следующем виде:

$$E_b = \frac{\beta z z_0 e^2}{\gamma(r + r_0)} \quad (8.15)$$

где β — фактор, учитывающий расстояние между соседними позициями, z и r — заряд и радиус катиона, z_0 и r_0 — заряд и радиус аниона, e — заряд электрона, γ — степень ковалентности. Степень ковалентности учитывает способность аниона деформироваться. Экспериментально установлено, что она равна диэлектрической постоянной стекла. Энергия деформации может быть описана уравнением

$$E_s = 4\pi G r_d (r - r_d)^2 \quad (8.16)$$

где G — модуль сдвига стекла, r_d — диаметр отверстия между соседними пустотами.

С тех пор как появилась модель Андерсона и Стюарта, было предложено несколько вариантов расчета E_s . Новые модели лучше описывают экспериментальные результаты и исправляют некоторые недостатки уравнения (8.16), но в основе своей концепция энергии активации электропроводности, включающая в себя электростатическую составляющую и энергию деформации, остается неизменной.

Влияние фазового разделения на электропроводность

Морфология стекла может оказывать большое влияние на электропроводность. Если щелочные ионы заключены внутри сфер, распределенных в матрице с более низкой проводимостью, то электропроводность для постоянного тока оказывается намного меньше, чем можно ожидать для данного состава стекла. При объединении изолированных сфер, т.е. когда микроструктура содержит связную высокопроводящую фазу, происходит значительное резкое увеличение электропроводности. В качестве примера на рис. 8.6 приведены соответствующие кривые для литиевосиликатных стекол. Стекла, содержащие менее 8 мол.% Li_2O , состоят из фазы, обогащенной литием, которая в виде капель распределена в матрице, обедненной литием. В интервале 8–10 мол.% Li_2O происходит изменение микроструктуры, она становится взаимосвязанной, при этом резко возрастает электропроводность. Энергия активации электропроводности стекла, точнее, величина, относящаяся к фазе, которая ответственна за проводимость стекла в целом, резко уменьшается при том же содержании оксида лития. Электропроводность стекол с непрерывной высокощелочной

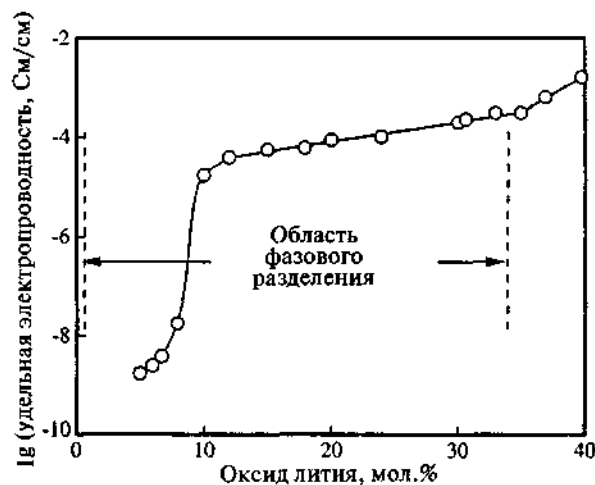


Рис. 8.6. Влияние фазового разделения на электропроводность литиевосиликатных стекол при 300 °С. (Данные предоставлены В. М. Wright.)

фазой немного увеличивается с увеличением ее объемной доли, как в интервале от 10 до 33 мол.% оксида лития на рис. 8.6.

Влияние теплового прошлого на электропроводность

Используя модель Андерсона и Стюарта для изучения влияния теплового прошлого на электропроводность, можно убедиться в том, что щелочным ионам нужно меньше энергии для перемещения в крупных проходах между полостями, чем в более мелких. Учитывая взаимосвязь диаметра проходов и плотности стекла, нетрудно доказать, что с ростом плотности энергия, необходимая для перемещения иона внутри стекла, также возрастает. Поскольку увеличение энергии активации сильно затруднит движение ионов, проводимость стекла снижается, если его плотность увеличивается. Другими словами, проводимость быстро охлажденного стекла выше, чем проводимость стекла после отжига или после медленного охлаждения расплава. Такие закономерности характерны для всех обычных стекол.

Влияние кристаллизации на электропроводность

Влияние кристаллизации на электропроводность в большой степени зависит от состава кристаллизующейся фазы. Если количество щелочных ионов в остаточном стекле уменьшается, то и проводимость композита обычно уменьшается. В то же время образование кристаллической фазы, свободной от щелочных ионов, может привести к увеличению проводимости. Проводимость обычных ситаллов, содержащих литиевосиликатную или алюмосиликатную кристаллическую фазу, на несколько порядков ниже проводимости исходного стекла перед кристаллизацией. Образование кварца или других кристаллических фаз оксида кремния может усилить электропроводность остаточного стекла, даже если доля стеклофазы в составе композита невелика.

Химическая стойкость

Промышленные силикатные стекла широко применяются для изготовления тары для жидкостей, это, однако, не означает, что стекла вообще не растворяются в водных растворах. Многие (если

не большинство) несиликатные стекла растворимы в воде, и это сильно ограничивает их применимость в тех случаях, когда происходит контакт с жидкой водой или паром. Стекла, имеющие прекрасную химическую стойкость в воде, могут легко растворяться в жидкостях как с очень высоким, так и с очень низким значением pH, например во фтороводородной кислоте (HF), которая разрушает структурную сетку.

При растворении стекол в водных растворах происходит целый ряд процессов. Если стекло содержит любые щелочные или другие высокоподвижные ионы, то в жидкой фазе может происходить ионный обмен с участием щелочных ионов и частиц, содержащих протон (возможно, ионов гидроксония H_3O^+). Жидкость может непосредственно воздействовать на связи, образующие сетку, при этом концентрация компонентов в растворе становится такой же, что и в стекле. Этот процесс называется *конгруэнтным растворением*, он возможен для любого стекла. Ионный обмен вероятен как в жидкости, так и в водяном паре, но конгруэнтное растворение протекает только в жидкости. В этом случае на поверхности стекла может произойти отложение продуктов реакции, которые повлияют на скорость дальнейшего растворения стекла.

Большинство промышленных силикатных стекол содержит щелочные ионы. Начальная стадия их растворения заключается в ионном обмене между этими ионами и протонсодержащими компонентами жидкости. Коэффициент межфазной диффузии щелочного иона и протона выражается уравнением (8.13), которое можно переписать в виде

$$\bar{D} = \frac{D_a}{1 + bN_a} \quad (8.17)$$

где D_a — коэффициент диффузии щелочного иона, N_a — доля щелочных ионов в общей концентрации подвижных частиц, b — постоянная, определяемая следующим образом.

$$b = \left(\frac{D_a}{D_H} \right) - 1 \quad (8.18)$$

где D_H — коэффициент диффузии протонсодержащих частиц. Установлено, что это модельное уравнение применимо для многих стекол, содержащих ионы лития или натрия, коэффициенты диф-

фузии которых достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами.

Поскольку ионный обмен определяется диффузией, не удивительно, что глубина проникновения протонов в стекло увеличивается пропорционально корню квадратному из времени выдержки стекла в протонсодержащей среде. Концентрация щелочи в растворе, в котором находится исследуемый образец, также увеличивается пропорционально корню квадратному из времени.

Конгруэнтное растворение стекла происходит одновременно с ионным обменом. Конгруэнтное растворение протекает с постоянной скоростью, тогда как ионный обмен пропорционален корню квадратному из времени, поэтому в процессе растворения при больших временах доминирует именно конгруэнтное растворение, а толщина слоя, в котором происходит обмен, становится не зависимой от времени. Если химическую стойкость характеризовать величиной потери массы, можно убедиться, что первоначальная скорость потери массы изменяется пропорционально корню квадратному из времени, а затем постепенно зависимость становится линейной.

Скорость растворения стекла сильно зависит от условий протекания процесса. Если отношение объема раствора, действующего на образец, к площади его поверхности велико или если раствор постоянно обновляется, он остается разбавленным, а его pH не меняется. В то же время при невысоком отношении объема раствора к площади поверхности исследуемого образца выделение щелочных компонентов из стекла в ходе ионного обмена вызывает быстрое увеличение pH. Это усиливает растворимость оксида кремния, а следовательно, и растворимость стекла. Если стекло не содержит щелочных или щелочноземельных ионов, то pH не растет, и раствор становится насыщенным по оксиду кремния при более низкой его общей концентрации, поэтому растворение пойдет с меньшей скоростью или даже может остановиться.

Экстремальные значения pH обычно ускоряют растворение стекол. Обычно силикатные стекла быстро растворяются при pH выше 9 или ниже 1. Скорость конгруэнтного растворения становится настолько большой, что ионный обмен утрачивает свое значение, а толщина выщелачиваемого слоя становится незначительной. В основном атаке подвергаются связи Si—O, поэтому при экстремальных значениях pH различия в химической стойкости

стекол становятся незначительными, если только стекло не содержит другие элементы, изменяющие механизм растворения. Например, добавка оксида алюминия усиливает химическую стойкость в нейтральных растворах, но в сильноокислых растворах, действующих на связи Al—O, растворение стекол ускоряется. В случае высоких pH среды для повышения химической стойкости стеклов часто используют оксид циркония.

Морфологические изменения неоднородных стекол могут на несколько порядков изменить их химическую стойкость. Обычные щелочноборосиликатные стекла состоят из двух сильно отличающихся по составу фаз: щелочноборатной и фазы, обогащенной оксидом кремния. Щелочноборатная фаза обладает низкой стойкостью даже в разбавленных кислотах, а фаза, обогащенная оксидом кремния, в тех же средах характеризуется относительно высокой химической стойкостью. Если щелочноборатная фаза существует в виде изолированных капель, распределенных в обогащенной оксидом кремния матрице, то в целом химическая стойкость стекла определяется высококремнеземистой фазой матрицы, так как раствор не сможет воздействовать на химически нестойкую фазу. Однако если стекло подвергнуть термообработке, в результате которой образуется связанная структура, то в стекле появится непрерывная нитевидная химически нестойкая щелочноборатная фаза. При выдерживании стекла в разбавленной кислоте химически нестойкая фаза может выщелачиваться, что приводит к образованию обогащенного оксидом кремния пористого стекла.

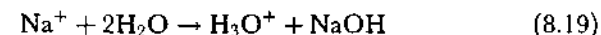
Выщелачивание неоднородных боросиликатных стекол лежит в основе производства стекла викор фирмы «Кёрнинг». Для продажи такое стекло поставляется как в выщелоченном состоянии, содержащем по объему ~35% пор со средним диаметром порядка нескольких нанометров, так и в уплотненном варианте после термообработки выщелоченного стекла при температуре не ниже 1000 °C. Особенности морфологии, влияющие на химическую стойкость рассматриваемого стекла, используются при производстве его промышленных сортов, однако возможна ситуация, когда случайные изменения теплового прошлого химически стойких стекол могут серьезно ухудшить их эксплуатационные свойства. Необходимо помнить, что результаты для крупных образцов неоднородных стекол могут значительно отличаться от тех, которые получены для тонко измельченных образцов, потому что при

измельчении значительно увеличивается доступность сфер менее устойчивой фазы.

Кристаллизация также влияет на химическую стойкость стекла, поскольку меняется состав присутствующих фаз. При кристаллизации подвижные ионы, такие как ионы лития, нередко концентрируются в химически стойких кристаллах, поэтому химическая стойкость закристаллизованного вещества может значительно превышать аналогичный показатель исходного стекла. Если кристаллы менее стойки, чем исходное стекло, то для растворения кристаллической фазы может быть использовано выщелачивание.

Атмосферостойкость

Устойчивость стекла к действию атмосферного водяного пара называется *атмосферостойкостью*, в отличие от химической стойкости, которая относится к действию жидкостей. Количество воды, образующейся на поверхности стекла в результате выдержки в водяном паре, недостаточно для заметного конгруэнтного растворения структурной сетки. Однако ионный обмен между подвижными ионами стекла и молекулами адсорбированной воды возможен. Поскольку жидкость как таковая отсутствует, ионы, диффундирующие из стекла, остаются на его поверхности, где могут взаимодействовать с окружающей атмосферой. Сначала на поверхности образуются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов по реакции



Затем гидроксиды реагируют с диоксидом углерода атмосферы, образуя карбонаты:



Карбонаты, находящиеся на поверхности стекла в виде дисперсных частиц, рассеивают свет и напоминают иней. Они прочно связаны со стеклом, и попытки удалить их приводят к повреждению его поверхности.

Есть и другой механизм повреждения стекла в атмосферных условиях. Если влажность атмосферы над поверхностью стекла

изменяется в широких пределах, то в гидратированном выщелачиваемом слое содержание воды будет меняться. Уменьшение влажности вызовет обезвоживание этого слоя и уменьшение его объема (усадку). Поскольку выщелоченный слой связан с остальной массой стекла, которая не подвергалась выщелачиванию и усадке, на их границе возникают напряжения. В результате этого выщелоченный слой отшелушивается и на поверхности стекла образуются кратеры. Они значительно рассеивают свет и серьезно ухудшают оптическую прозрачность стекла.

Атмосфера воздействует в основном на поверхность стекла, поэтому ее обработка может существенно влиять на скорость этого процесса. Обработка стекла газообразным SO_2 снижает количество щелочных компонентов в верхнем слое и замедляет дальнейшую коррозию. Наиболее характерным примером может быть атмосферная коррозия листового содоизвестковосиликатного стекла, изготавливаемого флоат-способом. Поверхность таких стекол обогащена оловом, поскольку в процессе производства расплавленная стекломасса «плавает» на расплавленном металле. При этом часть олова диффундирует в поверхностный слой стекла. Поскольку другая сторона стекла не соприкасалась с расплавом, то в ней содержание олова намного меньше (некоторое количество олова внедряется из паров над расплавом). Выдержка флоат-стекла в парах воды показывает существенное замедление коррозии поверхности, обогащенной оловом, по сравнению с необработанной поверхностью.

Проницаемость и диффузия газов

Некоторые газы способны проникать через стекло, что может иметь самые серьезные последствия в ходе его эксплуатации. Многие стекла, которые применяются для изготовления вакуумных трубок, проницаемы для гелия. Диффундирующий водород может вызвать окрашивание стекол, действуя как восстановитель, который снижает заряд ионов или восстанавливает атомы до металлического состояния; возможно также взаимодействие с оптическими дефектами. Кислород, проходящий сквозь тонкую стенку электрической лампы, воздействует на нить накаливания и вызывает повреждение лампы.

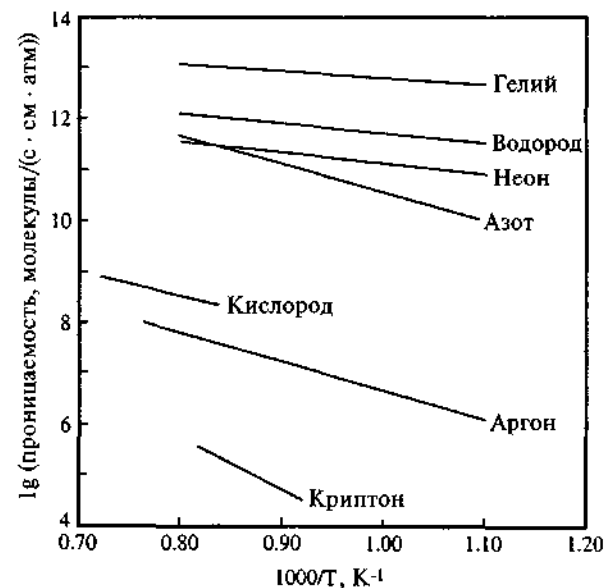


Рис. 8.7. Зависимость проницаемости некоторых газов через стеклообразный оксид кремния от температуры.

Результаты экспериментов показывают, что проницаемость стекла по отношению к различным газам уменьшается по мере увеличения атомного или молекулярного диаметра диффундирующих частиц газа. Например, для стеклообразного оксида кремния проницаемость газов уменьшается в ряду $\text{He} > \text{H}_2 > \text{Ne} > \text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{Ar} > \text{Kr}$ (рис. 8.7). Для других стекол проницаемость газов, исключая He, Ne и изотопы водорода, не измерялась, поэтому для них указанную закономерность подтвердить нельзя, но для этих трех газов порядок всегда сохраняется: $\text{He} > \text{H}_2 > \text{Ne}$.

Температурная зависимость газопроницаемости K была предметом многих обсуждений. Она может быть описана уравнением, напоминающим уравнение (8.9):

$$K = K_0 T^n \exp\left(\frac{-E_k}{RT}\right) \quad (8.22)$$

где K_0 — постоянная, T — температура в кельвинах, n — постоянная, которая в разных источниках равна 0, 0,5 или 1,0, E_k — энер-

гия активации проницаемости¹. В действительности значения K_0 и E_k зависят от величины параметра n . Установлено, что для проницаемости гелия через стеклообразный оксид кремния $n = 1,0$. Для других комбинаций газ–стекло для широкой области температур данные, позволяющие оценить n , отсутствуют. В разных работах сообщалось, что K_0 и E_k определялись по уравнению (8.22) при $n = 0$ и $n = 1,0$. Прежде чем использовать полученные результаты в дальнейших вычислениях, необходимо точно знать, какая форма уравнения (8.22) была использована для расчета указанных констант.

Для всех газов проницаемость изменяется линейно в зависимости от парциального давления. При умеренном давлении коэффициент диффузии газа не зависит от давления. При высоких давлениях возникают нелинейные эффекты: вместо давления газа следует рассматривать его летучесть, кроме того, надо учитывать эффект насыщения из-за заполнения структурных пустот атомами или молекулами газа.

На примере различных оксидных стекол, в том числе силикатных, боратных, германатных и фосфатных, изучалось влияние их состава на проницаемость гелия. В общем случае для силикатных стекол проницаемость гелия уменьшается при увеличении концентрации ионов-модификаторов. Вероятно, ионы-модификаторы занимают пустоты в сетке и этим препятствуют диффузии мелких атомов гелия. Принято считать, что ионы лития сжимают структурные полости, поэтому Li_2O эффективно уменьшает проницаемость гелия. Ионы натрия, занимая аналогичные позиции, не уплотняют структуру, поэтому по сравнению с ионами лития они менее эффективно уменьшают проницаемость газов. Ионы калия, рубидия и цезия увеличивают объем структурной сетки. Они также заполняют пустоты и снижают проницаемость гелия, но в меньшей степени, чем ионы натрия. Таким образом, проницаемость гелия для щелочносиликатных стекол, содержащих равные количества щелочных оксидов, уменьшается в ряду $\text{Cs} = \text{Rb} = \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. Зависимость логарифма проницаемости от концентрации оксида-модификатора, выраженной в мол.%, для многих

¹ Похожие математические выражения связи проницаемости водорода и гелия с температурой и количеством некоторых оксидов-сеткообразователей в стекле приведены в работе [Tsugawa P. T., Moem J., Roberts P. E., Souers P. G. Permeation of helium and hydrogen from glass microsphere laser targets. — J. Appl. Phys., 1976, 47, p. 1987]. — Прим. перев.

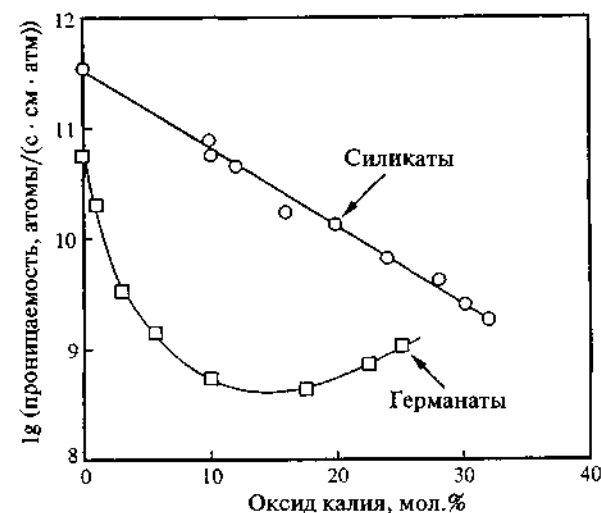


Рис. 8.8. Проницаемость гелия для калиевосиликатных и калиевогерманатных стекол при 200 °C.

систем носит линейный характер (рис. 8.8). Этим доказывается, что K_0 слабо зависит от состава стекла, тогда как E_k с ростом содержания оксида-модификатора (в мол.%) увеличивается линейно.

Щелочноземельные ионы также эффективно уменьшают диффузию атомов гелия. В идентичных по составу стеклах его проницаемость уменьшается в ряду $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$. Среди обычных промышленных стекол наименее проницаемы стекла на основе щелочноземельноалюмосиликатной системы.

Для несиликатных стекол связь между составом и проницаемостью гелия намного сложнее. При добавлении оксидов-модификаторов к чистому стеклообразующему оксиду проницаемость гелия уменьшается, но эта зависимость более сложная. В действительности проницаемость гелия для щелочногерманатных стекол проходит через минимум, а затем возрастает с увеличением содержания щелочного компонента (рис. 8.8). В общем случае, в этих системах проявляется такая же закономерность, как и в случае щелочносиликатных стекол, — проницаемость уменьшается в ряду $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$.

Фазовое разделение в оксидных стеклах оказывает значительное влияние на проницаемость гелия. Очень часто проницаемость

двух фаз отличается на несколько порядков. Известно, что атомы газа диффундируют намного быстрее через стекло, не содержащее модификатор, поэтому, если возможно, диффузия происходит через фазу, в которой отсутствует модификатор. Присутствие капель, обогащенных модификатором, слабо влияет на газовую проницаемость. Однако любые изменения в составе стекла или его тепловом прошлом, разрушающие связность фазы без модификатора, резко снижают газовую проницаемость в 100 и более раз. Изменение связности обогащенной щелочным компонентом фазы существенно меняет многие свойства, зависящие от диффузии, например электропроводность и химическую стойкость, но фактически не влияет на газовую проницаемость.

На первый взгляд удивительно, что кристаллизация повышает газовую проницаемость в стеклах. Логично предположить, что замена проницаемого стекла газонепроницаемыми кристаллами должна понизить проницаемость композита. Однако во многих случаях образование кристаллов способствует вытеснению ионов-модификаторов из стеклофазы, что на несколько порядков увеличивает проницаемость остаточного стекла. Экспоненциальный рост его проницаемости перекрывает уменьшение в геометрической прогрессии проницаемости композита из-за образующихся кристаллов, поэтому газопроницаемость стекла, содержащего кристаллы, в целом увеличивается.

Органические стекла также проницаемы для газов. Очень открытая структура многих из них приводит к высокой газопроницаемости с весьма незначительными различиями, обусловленными природой газа. Другие органические стекла имеют низкую проницаемость, значительно различающуюся для разных газов. Газопроницаемость увеличивается, когда температура соответствует области перехода в стеклообразное состояние, поскольку релаксация напряжений может ускорить атомную или молекулярную диффузию. Температура перехода в стеклообразное состояние многих органических стекол ниже комнатной, поэтому изучаемые образцы по сути резиноподобны и имеют более высокую проницаемость, чем соответствующие стекла при низких температурах. В результате проницаемость многих органических материалов при комнатной температуре увеличивается, когда величина T_g уменьшается.

В отличие от оксидных и органических стекол, металлы в аморфном состоянии не имеют свободного объема. Их структуры

настолько плотные, что инертные газы не могут проникнуть через внутренние поры между полостями. При поглощении газа металлами происходит диссоциация молекул водорода, поэтому он может диффундировать в виде протонов. Проницаемость металлов, находящихся как в аморфном, так и в закристаллизованном состоянии, по-видимому, в основном зависит от природы оксидных пленок на их поверхности.

Взаимодействия, определяемые диффузией

Многие процессы, протекающие в стеклах, зависят от диффузии атомов, молекул или ионов из окружающей среды внутрь стекла. Поскольку их подробное обсуждение выходит за рамки настоящей книги, здесь рассматривается только один типичный пример процесса, *зависящего от диффузии*.

Между газообразным водородом и различными реакционными центрами стекол происходит много разных взаимодействий. Сюда относится восстановление железа Fe(III) до Fe(II), аналогичные реакции для ионов олова, хрома, марганца и других переходных и редкоземельных металлов, восстановление многих ионов, включая ионы серебра, меди, золота, мышьяка, свинца, сурьмы и висмута, до атомарного состояния с последующим агломерированием атомов до коллоидных частиц; реакции с участием дефектов под влиянием излучения высокой энергии или других видов экстремального воздействия на стекло.

Все перечисленные процессы могут быть описаны одной моделью, в основе которой лежит явление диффузии. Первоначально она была предложена для объяснения причин потускнения металлов, поэтому ее часто называют *моделью потускнения*. Эта модель основывается на следующих положениях: а) реакционный центр неподвижен, б) в отсутствие потускнения концентрация реакционных центров не зависит от времени и температуры, в) скорость реакции очень высока по сравнению со временем диффузии¹. При выполнении указанных условий между прореагировавшей и непрореагировавшей частями образца образуется резкая граница. Общую скорость процесса можно определить по росту

¹ Для дополнительного изучения теории реакционных центров рекомендуется книга [Брук М. А., Павлов С. А. Полимеризация на поверхности твердых тел. — М.: Химия, 1990]. — *Прим. перев.*

прореагировавшего слоя, который легко идентифицировать в случае образования коллоидов, когда реакционная зона окрашена, или путем измерения концентрации реакционных центров спектроскопическими методами. В первом случае толщина прореагировавшего слоя выражается уравнением

$$X = \sqrt{\frac{2C_g D_g t}{C_x}} \quad (8.23)$$

где C_g — концентрация растворенного газа в приповерхностном слое образца, D_g — коэффициент диффузии газа в образце, t — время выдержки в газовой среде, C_x — концентрация реакционных центров. Если растворимость газа подчиняется закону Генри, то $C_g = SP$, где S — растворимость газа в образце, а P — давление газа. Более того, поскольку проницаемость равна произведению коэффициента диффузии на растворимость, то $K = SD_g$. Подстановка этих выражений в уравнение (8.23) приводит к уравнению

$$X = \sqrt{\frac{2KPt}{C_x}} \quad (8.24)$$

Если условия эксперимента не позволяют провести непосредственное измерение толщины слоя, то уравнение (8.24) необходимо преобразовать в форму, подходящую для определения средней концентрации реакционных центров в образце. В случае воздействия газа на стекло с двух сторон концентрация реакционных центров C определяется следующим уравнением:

$$\frac{(C - C_i)}{(C_f - C_i)} = \sqrt{\frac{8KPt}{C_x L^2}} \quad (8.25)$$

где C_i и C_f — исходная и конечная концентрации реакционноспособных центров соответственно, L — толщина образца. Для других условий могут быть получены иные формы этого выражения. Однако смысл любого из них состоит в том, что толщина реакционной зоны увеличивается пропорционально корню квадратному из времени, а общая скорость определяется проницаемостью газа через вещество. Следовательно, выражение «зависящие от диффузии» («определяемые диффузией») в действительности употребляется неверно, на самом деле взаимодействие газов и твердых тел определяется проницаемостью.

Резюме

Диффузия атомов, молекул и ионов обуславливает многие процессы, происходящие в стеклах, в том числе ионный обмен, электропроводность, химическую стойкость, газовую проницаемость, а также зависящие от нее реакции. В целом механизмы этих процессов основываются на одних и тех же принципах, поэтому понимание сущности явления диффузии служит базой для интерпретации свойств стекол, которые зависят от диффузии.

Механические свойства

Введение

Стекла относятся к хрупким материалам. Их растрескивание обычно определяется внешними условиями, а не прочностью связей, образующих структурную сетку. Напряжение растрескивания стекол зависит от предыдущей обработки поверхности, внешних химических факторов и метода измерения напряжения. Кроме того, являясь хрупкими материалами, стекла подвержены разрушению в результате термического удара.

Другие механические свойства стекол зависят только от их собственной природы. Модуль упругости E определяется типом связей и структурой сетки, а твердость является функцией прочности связей и плотности упаковки атомов в структуре.

Модуль упругости

Стекла относятся к классическим хрупким материалам, и их поведение под нагрузкой почти строго подчиняется закону Гука. Отношение деформации ϵ к приложенному напряжению σ является постоянной величиной. Она называется *модулем Юнга* E и определяется выражением

$$\sigma = E\epsilon \quad (9.1)$$

Если напряжение растяжения приложено к образцу вдоль оси x , то он будет растягиваться в этом направлении и сжиматься вдоль осей y и z . Отношение поперечной и продольной деформаций называется *коэффициентом Пуассона* (ν), для оксидных стекол он изменяется от 0,2 до 0,3, а для стеклообразного оксида кремния

составляет только 0,17. Модуль сдвига G связывает деформацию сдвига γ с величиной напряжения сдвига τ

$$\tau = G\gamma \quad (9.2)$$

Модуль Юнга, модуль сдвига и коэффициент Пуассона объединены выражением

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (9.3)$$

Модуль упругости характеризует изменения межатомных расстояний, происходящие в структуре под действием приложенной силы. Сила F как функция межатомных расстояний описывается кривой Кондона—Морзе, поэтому можно записать

$$F = -\frac{a}{r^n} + \frac{b}{r^m} \quad (9.4)$$

где a , b , n , m — постоянные. Кривая, отражающая изменение силы в зависимости от расстояния (рис. 9.1), проходит через нуль при $r = r_0$, где r_0 — равновесное межатомное расстояние. Приложенное внешнее усилие увеличивает среднее межатомное расстояние на величину

$$\epsilon = \frac{(r - r_0)}{r_0} \quad (9.5)$$

где r — межатомное расстояние под нагрузкой. Таким образом, величина модуля упругости определяется наклоном кривой «сила—расстояние» при $r = r_0$.



Рис. 9.1. Кривая зависимости сила—расстояние, иллюстрирующая природу модуля упругости.

Описанная простая модель на основе кривой Кондона—Морзе хорошо применима для ионных структур с плотнейшими упаковками. Модуль стекол также зависит от размерности и связности сетки, он возрастает при переходе от цепочечных структур к слоистым и далее к полностью связанным трехмерным сеткам. Слабые связи между цепочками или слоями нивелируют влияние прочных связей между атомами внутри структурных блоков и без особых затруднений допускают искажение структуры. Обрывы в структурной сетке, например образование немостиковых атомов кислорода, облегчают перемещение атомов и уменьшают модуль упругости. Замена ионов-модификаторов ионами алюминия, которые уменьшают количество немостиковых атомов кислорода и увеличивают связность сетки, способствует росту модуля упругости силикатных стекол. Среди оксидных стекол наибольший модуль упругости имеют алюмосиликатные стекла, содержащие редкоземельные металлы или иттрий, поскольку для них характерны прочные связи и высокая плотность упаковки. При азотировании таких стекол между тетраэдрами, которые связываются через азот, возникают трехкоординированные связи. Это повышает модуль упругости. Очень высокие модули характерны для стекол, полученных в системе SIALON (кремнийалюминийоксинитрид). Модули упругости неорганических стекол в основном находятся в пределах от 10 до 200 ГПа.

Поскольку модуль упругости определяется прочностью связей, не удивительно, что для стекол с высокой температурой перехода в стеклообразное состояние характерны и высокие модули. Более того, возвращаясь к обсуждению коэффициентов термического расширения в гл. 7, где КТР трактовался с помощью кривой Кондона—Морзе, следует отметить, что стекла с низким КТР имеют высокие модули упругости.

Твердость

Чаще всего твердость стекол определяют царапаньем с использованием шкалы Мооса (склерометрия) или как *твердость при вдавливании* с применением индентора Виккерса. Твердость оксидных стекол по шкале Мооса составляет 5–7 единиц, т.е. они оставляют царапину на апатите (его твердость равна 5 единицам), но не царапают кристаллический кварц (твердость 7 единиц). Твердость

оксидных стекол по Виккерсу находится в области 2–8 ГПа, нитридных стекол — более 11 ГПа. Эти величины намного меньше твердости алмаза по Виккерсу, равной ~100 ГПа. Боратные, германатные и фосфатные стекла обычно мягче силикатных. Халькогенидные стекла еще мягче: твердость стеклообразного селена по Виккерсу равна 0,3 ГПа, а твердость стекол системы Ge—As—S с трехмерной структурой составляет около 2,0 ГПа. Как правило, влияние состава стекла на твердость аналогично его влиянию на модуль упругости.

Сопротивление разрыву

Сопротивление стекол разрыву обычно намного меньше их теоретической прочности. Оно может быть описано функцией распределения, а не единственной величиной, характерной для данного состава. Уменьшение прочности объясняют поверхностными трещинами, которые значительно ослабляют стекло.

Теоретическая прочность стекла

Теоретическая прочность вещества равна силе, которую необходимо приложить для преодоления максимальной силы притяжения, выражаемой уравнением (9.4). Если межатомные расстояния становятся больше, чем те, которые соответствуют максимуму силы притяжения, дальнейшее приложение нагрузки растягивает связи до тех пор, пока они не разорвутся, при этом разрушение может распространиться на все вещество. Орован [75] предположил, что нагрузка, необходимая для разрушения связи, определяется энергией, необходимой для создания двух новых поверхностей. Напряжение Ороvana σ_m выражается следующим уравнением:

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{E\gamma}{r_0}} \quad (9.6)$$

где γ — удельная поверхностная энергия, которая составляет 2–4 Дж/м². Если подставить $E = 70$ ГПа, $\gamma = 3$ Дж/м² и $r_0 = 0,2$ нм, то получится теоретическая прочность типичного силикатного стекла, равная 32 ГПа. Все члены данного уравнения практически не зависят от состава, поэтому можно предположить, что независимо от состава стекла имеют прочность 1–100 ГПа.

Реальная прочность стекла

Прочность стекол, рассчитываемая по уравнению (9.6), на несколько порядков превышает практически определяемые величины. Это обусловлено наличием на поверхности стекол трещин, около которых происходит концентрация напряжений. На некоторых участках может происходить локальное увеличение напряжения сверх величины теоретической прочности, что является причиной разрушения стекла. Эту проблему подробно изучал Гриффитс, предложивший следующее уравнение:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c^*}} \quad (9.7)$$

где σ_f — напряжение, при котором происходит разрушение, а c^* — критическая длина трещины, необходимая для ее роста. Достижение критического размера является лишь необходимым условием роста трещины. Кроме того, чтобы началось самопроизвольное разрушение материала, напряжения на концах трещины должны превысить теоретическую прочность вещества. Кривизна трещин Гриффитса около их вершин соизмерима с размерами атомов. Орован доказал, что любое напряжение, достаточное для преодоления критерия Гриффитса, превышает теоретическую прочность вещества, и что сам критерий обычно достаточен для объяснения причины разрушения.

Выше уже говорилось, что модуль упругости и поверхностная энергия незначительно зависят от состава стекла. Трещины, обусловленные внешними факторами, не являются характеристиками самого вещества. Их размер зависит от предварительной обработки поверхности и может колебаться в пределах нескольких порядков. Следовательно, при определении реальной прочности стекла его внутренняя прочность не очень важна. Реальная прочность зависит от твердости стекла, которая определяет сопротивление образованию трещины, т.е. сопротивление царапанию.

Причины растрескивания и их устранение

Каким образом в стекле появляются критические трещины или трещины Гриффитса? Очевидно, что причиной этого может быть контакт стекла с любым более твердым веществом. Таким образом, истирание под действием твердых веществ уменьшает проч-

ность стекла. Воздействие на образец осколка такого же стекла или металлического предмета, использующегося при ручной обработке стекла, достаточно для возникновения трещин. Химическая обработка также может быть причиной растрескивания. Прикосновение к стеклу способствует образованию трещин за счет действия NaCl, попадающего на стекло с кожи. Растрескивание вызывают термические напряжения, возникающие в результате быстрого охлаждения стекла. Длительное нагревание стекол также снижает их прочность из-за образования на поверхности некоторого количества кристаллов или внедрения мельчайших частичек пыли в поверхность стекла. В любом случае различия в термическом расширении вызывает локальное разрушение при охлаждении.

Защита поверхности стекла от растрескивания — задача очень трудная. Свежая поверхность только что полученного стекла обладает очень большим коэффициентом трения при соприкосновении с другими материалами. Вероятность образования трещин может быть уменьшена, если на свежую поверхность стекла нанести смазку. На поверхность стеклянной тары ее наносят сразу после печи для отжига. Такое покрытие должно быть устойчиво к износу, так как любой внешний контакт, связанный с проникновением в покрытие, приведет к образованию трещины в стекле.

Трещины могут быть устранены путем удаления внешнего поверхностного слоя при химическом травлении или механическом полировании. Травление затушивает вершину трещины и уменьшает ее длину, тогда как полирование только сокращает ее размеры до величины ниже той, что определяется критерием Гриффитса. Огненное полирование устраняет трещины за счет вязкого течения в поверхностном слое.

Упрочнение стекла

Прочность стекол может быть повышена двумя способами. Прежде всего, путем предотвращения образования трещин и устранения тех, которые уже образовались. Устранение трещин эффективно только в течение короткого времени, так как быстро образуются новые трещины; кроме того, использование покрытий для предотвращения образования трещин имеет ограниченное применение. Таким образом, согласившись с присутствием

трещин, следует приложить усилия для предотвращения их роста. Поскольку разрушение стекла происходит под действием растягивающего напряжения, то на концах трещины ему будет препятствовать напряжение сжатия поверхностного слоя. Разрушение не произойдет, пока приложенная нагрузка не станет столь большой, чтобы преодолеть напряжение сжатия и создать достаточное напряжение на концах трещины.

Сжатие поверхностного слоя может быть получено в результате ионного обмена (обсуждалось в гл. 8), *термической закалки* или применения сжимающего покрытия. Термическая закалка заключается в создании сжатого слоя вследствие быстрого охлаждения стекла, начиная с верхней границы области перехода в стеклообразное состояние или несколько выше. Внутренние слои стекла охлаждаются медленнее, чем поверхность, поэтому фиктивная температура внутри ниже, чем на поверхности, а равновесная плотность выше. Поскольку внутренние слои и поверхность связаны между собой, для компенсации различий в их равновесной плотности должно возникнуть упругое напряжение. Если поверхность находится в состоянии сжатия, то внутренние слои — в состоянии растяжения. Разница в фиктивной температуре представляет собой функцию разности скоростей охлаждения между внутренней частью стекла и его поверхностью, поэтому с увеличением скорости охлаждения и толщины стекла напряжение сжатия возрастает. Из диаграммы температура—объем для стекол следует, что напряжение сжатия также возрастает с ростом коэффициента термического расширения стекла и разницы между КТР стекла и переохлажденной жидкости. Следовательно, термическая закалка для тонкостенных сосудов или стекловолокон нецелесообразна, так как существует лишь небольшое отличие в скоростях охлаждения. То же относится и к стеклам с низким коэффициентом термического расширения — кварцевому стеклу и многим промышленным боросиликатным стеклам, для которых изменение объема в зависимости от изменения фиктивной температуры мало.

Сжатие поверхностного слоя возникает, когда удастся создать тонкий слой вещества, где коэффициент термического расширения меньше по сравнению с коэффициентом термического расширения стекла в целом. Охлаждение композита вызывает сжатие поверхности, что уравнивает область растяжения в

толще стекла. Кроме того, может быть применено глазурование поверхности массивного стекла путем плавления тонкого слоя с более низкой температурой перехода в стеклообразное состояние или методом традиционного нанесения глазури с использованием легкоплавкой стеклофритты.

В одном из вариантов метода ионного обмена используют ионы, меньшие по размеру, чем ионы в стекле. Этот метод также пригоден для создания поверхностного слоя с низким КТР. Например, если в стекле происходит замещение натрия на литий из окружающего расплава при температуре выше T_g , то в результате релаксации напряжение исчезнет. В этом случае в поверхностном слое стекла преимущественно находится литий, а не натрий, поэтому КТР снижается. Охлаждение стекла приводит к сжатию слоя с меньшим КТР, при этом внутренний объем стекла по-прежнему испытывает растяжение.

Кристаллизация поверхностного слоя путем замены натрия на литий — еще один способ упрочнения стекла. Если стекло относится к щелочноалюмосиликатной системе, то возможно закристаллизовать только ту его часть, которая подверглась ионному обмену, при этом образуются фазы с очень низким КТР, например виргилит или сподумен. При охлаждении произойдет сжатие закристаллизованной области и растяжение остальной массы стекла. Образование области вероятной кристаллизации может произойти в результате имплантации ионов магния или при замене натрия серебром. При этом формируется область с высокой плотностью зародышей, где кристаллизация пойдет легче, чем в объеме стекла.

Слой с низким КТР может быть получен, если удалить щелочные ионы с поверхности щелочнощелочноземельносиликатного стекла. Обработка газообразным SO_2 часто используется для повышения химической стойкости. В результате с поверхности удаляются щелочные ионы и происходит образование слоя, обогащенного кремнеземом. Уменьшение содержания щелочного компонента снижает КТР поверхностного слоя и приводит к его сжатию после охлаждения стекла.

Многие другие методы упрочнения основываются на создании композитов с использованием волокон, штапель или путем кристаллизации при получении ситаллов. На упрочнение может влиять фазовое разделение, изменяющее механизм распростра-

нения разрушения. Кроме того, необходимая прочность может быть достигнута, если в стекле образуется небольшое количество кристаллов оксида циркония.

Статистическая теория растрескивания стекла

Напряжения, вызывающие растрескивание стекла, определяются природой и концентрацией трещин на поверхности, поэтому не удивительно, что существуют большие различия в результатах при измерении прочности примерно одинаковых образцов. Более того, поскольку распространение разрушения зависит от наличия трещин подходящей длины и нагрузки достаточной величины, конечный результат измерения зависит от самого метода измерения. Установлено, что применение метода трехточечного изгиба приводит к большему разбросу данных по сопротивляемости к трещинообразованию, чем в случае четырехточечного изгиба. Изучение распределения напряжений в стержне показало, что по первому методу наибольшее напряжение возникает в точке, противоположной точке приложения нагрузки. В методе четырехточечного изгиба наибольшие напряжения возникают в области, расположенной между двумя точками нагрузки. В последнем случае площадь максимального нагружения намного больше, и вероятность появления трещин критического размера намного выше.

Результаты экспериментального изучения разрушающих нагрузок описываются *распределением Гаусса*. Согласно Доремусу [22], вероятность P обнаружения образца под вызывающей разрушение нагрузкой S выражается уравнением

$$P = \left(\frac{1}{d\sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[-\frac{(S - S_m)^2}{2d^2} \right] \quad (9.8)$$

где S_m — наиболее вероятное напряжение, d — характеристика ширины распределения (стандартное отклонение).

Для описания сопротивления растрескиванию применяется еще одна функция распределения — *распределение Вейбулла*. В этом случае доля образцов F , разрушенных нагрузками ниже S , рассчитывается по следующему уравнению:

$$F = 1 - \exp \left[-\left(\frac{S}{S_0} \right)^m \right] \quad (9.9)$$

где S_0 — нормировочный множитель, m — характеристика ширины распределения, часто называемая *модулем Вейбулла*. Низкая величина m означает широкое распределение. Доремус доказал, что при m больше ~ 3 распределение Вейбулла очень похоже на распределение Гаусса.

Для удобства представления данных в графическом виде уравнение распределения Вейбулла (9.9) записывают как

$$\lg[-\ln(1-F)] = m(\lg S - \lg S_0) \quad (9.10)$$

Построения осуществляют в координатах $\lg[-\ln(1-F)]$ в зависимости от нагрузки, необходимой для разрушения. Величины m и S_0 определяют по методу наименьших квадратов. В такой форме графическая зависимость называется кривой Вейбулла. Необходимо иметь в виду, что она может быть выражена следующим образом:

$$\ln[-\ln(1-F)] = m(\ln S - \ln S_0) \quad (9.11)$$

Усталость стекла

Со временем под действием окружающей среды прочность стекла снижается. Это явление, известное как *статическая усталость*, возникает при постоянной нагрузке. Более значительные разрушения возникают, когда нагрузка растет со временем, причем чем быстрее она растет, тем сильнее разрушения. Поскольку это явление наблюдается под действием меняющейся нагрузки, оно называется *динамической усталостью*.

Как статическая, так и динамическая усталость устраняются при температуре жидкого азота. Поскольку усталость эффективно устраняется при температуре ниже -100°C , жидкий азот обеспечивает подходящие условия для достижения низких температур и не является специально используемым веществом. В условиях растущей высокой температуры время разрушения сокращается. Увеличение влажности также способствует нарастанию усталости, когда испытания проводятся при нормальной комнатной температуре.

Усталость силикатных стекол обычно связывают с протеканием реакций, *повышающих напряжение*, а именно взаимодействием воды с силикатной сеткой на концах трещин:



При взаимодействии силикатной сетки с молекулами воды трещины заостряются, но не удлиняются. В условиях низких температур скорость реакции практически равна нулю, поэтому при температуре жидкого азота (-196°C) усталость не возникает. При более высоких температурах рост усталости соответствует увеличению скорости реакции. Увеличение влажности увеличивает усталость стекла за счет повышения концентрации реагента (воды). Динамическая усталость характеризуется временем проведения химического взаимодействия. Если скорость роста нагрузки быстро увеличивается, то высокое напряжение будет достигнуто еще до начала химического взаимодействия.

Описанная модель объясняет рост усталости стекол, но она не объясняет некоторые детали этого процесса. Для их объяснения были предложены другие, более сложные модели. Так, модель Михальске¹ и Фреймана рассматривает реальный механизм химической реакции, она хорошо описывает статическую усталость в присутствии других молекул, например аммиака. Вместе с тем она объясняет, почему в атмосфере N_2 или CO усталость не возникает. Согласно другой модели, называемой моделью *химического расклинивания*, реагирующие молекулы на самом деле не достигают вершин трещин. Движение молекул, проникающих в трещину, происходит за счет капиллярных сил. Расклинивающее действие этих молекул увеличивает напряжение в вершинах трещины до такого уровня, когда происходит разрыв связей Si-O-Si .

Термический удар

Термический удар представляет серьезную проблему при быстром охлаждении стекол, находившихся при высоких температурах. Градиент скорости охлаждения может привести к термической закалке за счет различия фиктивных температур на поверхности и внутри стекла. К сожалению, охлаждение стекла в условиях температурного градиента также вызывает временные напряжения, которые

¹ Для дополнительного изучения рекомендуется работа указанного автора [Michalske T. A. Fundamental studies of glass fracture. Lecture by the Weyl Prezwinner. XV International Congress on Glass. Leningrad: Nauka, Leningrad branch, 1989]. — Прим. перев.

направлены противоположно постоянно действующим напряжениям вследствие разности фиктивных температур. Если стеклянная пластина находится при температуре перехода в стеклообразное состояние, то через некоторое время в результате релаксации напряжения исчезнут, а фиктивная температура станет равной T_g . При мгновенном охлаждении поверхности пластины до комнатной температуры объем поверхностного слоя сократится (процесс, обратный термическому расширению) до объема при комнатной температуре, соответствующего фиктивной температуре T_g . Если центр пластины еще находится при температуре перехода в стеклообразное состояние, локальный объем будет значительно больше, чем объем поверхностного слоя. После достижения равновесия при комнатной температуре объемы поверхностного слоя и внутренней части должны быть примерно равны, так как примерно равны их фиктивные температуры, поскольку при умеренно медленном охлаждении от T_g они меняются очень незначительно. (Необходимо помнить, что при закалке охлаждение происходит от температур, значительно превышающих T_g , поэтому могут появляться участки с разными фиктивными температурами.) В этом случае образец стекла должен быть относительно свободен от напряжений, т.е. любые напряжения, возникающие при охлаждении, имеют временный характер.

Несмотря на последний вывод, разрушение может произойти вследствие высокого напряжения из-за разности температур поверхности и внутренней части стекла. Максимальные напряжения возникают при мгновенном охлаждении поверхности, когда температура глубинных слоев стекла остается неизменной. Тогда напряжения рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{E\alpha\Delta T}{(1-\nu)} \quad (9.13)$$

где ΔT — разность температур поверхности и массы стекла, α — КТР стекла.

Для практических целей обычно представляет интерес величина максимально возможной ΔT , при которой стекло не разрушается. Уравнение (9.13) можно переписать следующим образом:

$$\Delta T = \frac{\sigma_f(1-\nu)}{E\alpha} \quad (9.14)$$

где σ_f — напряжение, необходимое для разрушения, ΔT — наибольшая разность температур поверхности и массы стекла, при которой образец не разрушается.

Уравнение (9.13) показывает, что для данной разности температур временное напряжение, возникающее при быстром охлаждении, растет с увеличением КТР и модуля упругости. Таким образом, наиболее устойчивы к термическому удару стекла с низким модулем упругости и малым термическим расширением. Максимальная разность температур, при которой образец не разрушается, очень велика для стекол с таким низким КТР, как у стеклообразного оксида кремния. В то же время, даже стекла с большим термическим расширением, например стеклообразный оксид бора, могут быть устойчивы к термическому удару, если их температура перехода в стеклообразное состояние очень низка. (В первом приближении, можно считать, что выше T_g напряжения не возникают, так как при высоких температурах время релаксации сокращается. Однако при высокой скорости охлаждения это предположение некорректно.)

В действительности мгновенное охлаждение не может быть достигнуто, когда образец стекла имеет конечные размеры. Рассмотрим пример охлаждения пластины с постоянной скоростью ϕ , измеряемой в К/сек. При этом по всей толщине пластины возникает параболический температурный градиент. Если вещество имеет коэффициент температуропроводности $k/\rho C_p$, где k — теплопроводность вещества, ρ — его плотность, а C_p — теплоемкость при постоянном давлении, поверхностное напряжение рассчитывается по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{E\alpha}{(1-\nu)} \left(\frac{\phi L^2 \rho C_p}{3k} \right) \quad (9.15)$$

где L — половина толщины пластины. Решения уравнений (9.13) и (9.15) для других геометрических форм можно найти в соответствующей литературе.

Отжиг термических напряжений

До сих пор обсуждение термических напряжений касалось как *временных напряжений*, возникающих при охлаждении, так и *постоянных напряжений*, которые специально создаются в результа-

те термической закалки. Хотя постоянные напряжения желательны и контролируемы, однако при выработке стеклоизделий по тому же механизму могут возникать неконтролируемые напряжения. Они не только приводят к запаздывающим разрушениям из-за статической усталости, но вследствие последующей релаксации вызывают еще и объемные изменения, двулучепреломление и градиент показателя преломления, крайне нежелательные для оптических стекол. Такие напряжения сопровождаются изменениями фиктивной температуры, поэтому и другие свойства стекол также изменяются в пределах объема образца, испытывающего постоянные напряжения. Устранение таких напряжений называется отжигом, он имеет существенное значение для успешного применения стекол в самых разных областях.

При любом режиме отжига нужно решать три задачи. Во-первых, должны быть устранены существующие постоянные напряжения. Во-вторых, остаточные напряжения, возникающие во время охлаждения в процессе отжига, должны быть минимальными. И, в-третьих, любой ценой должны быть устранены временные напряжения, которые могут вызвать растрескивание во время отжига. Эти задачи обычно возникают при нагревании образца стекла до одинаковой температуры в области перехода в стеклообразное состояние, его последующей выдержке при постоянной температуре до тех пор, пока не будет достигнут заданный уровень напряжений, а затем при охлаждении с достаточно низкой скоростью, чтобы предотвратить появление новых постоянных напряжений или растрескивание из-за временных напряжений. Точные значения температуры, скорости нагревания и охлаждения, используемые при разработке такого режима отжига, определяются свойствами стекла, его тепловым прошлым, размерами и формой образца или изделия.

Как правило, скорость нагрева в начале отжига не очень важна. Временные напряжения, возникающие из-за температурного градиента, когда температура поверхности превышает температуру внутренней части стекла, являются напряжениями сжатия, поэтому при нагревании стекло разрушается редко. Обычно стекло выдерживают в течение 30–60 мин при температуре на 5 К выше температуры отжига, получаемой из измерений вязкости (более подробное обсуждение температуры отжига и температуры начала деформации см. в гл. 6). При отсутствии данных по вязкости

температуру отжига обычно выбирают на 5 К выше T_g , которую определяют методами ДСК и ДТА. После изотермической обработки стекло охлаждают очень медленно со скоростью 1 К/мин от температуры перехода в стеклообразное состояние до температуры ниже температуры начала деформации. Скорость охлаждения определяется допустимыми конечными постоянными напряжениями и изменениями свойств в объеме изделия. *Качественный отжиг* оптического стекла требует более медленного охлаждения, чем грубый отжиг тарного стекла. Если температура намного ниже температуры начала деформации, то изменение фиктивной температуры происходит чрезвычайно медленно, поэтому дополнительные постоянные напряжения не возникают и при более быстром охлаждении. Последующее охлаждение до комнатной температуры может происходить с любой скоростью (обычно ~10 К/мин), но ниже той, при которой временные напряжения могут привести к разрушению.

Резюме

Стекла относятся к хрупким твердым материалам. Их твердость определяется прочностью связей, образующих структурную сетку, и самой структурой стекла. Разрушение стекол зависит от наличия трещин и не связано напрямую с прочностью связей между атомами. Со стеклами необходимо обращаться осторожно, так как их прочность может снижаться в результате взаимодействия с атмосферными газами. Термические напряжения, разрушающие стекло, могут быть постоянными или временными. Отжиг играет существенную роль при изготовлении стеклоизделий с воспроизводимыми свойствами.

Оптические свойства

Введение

Стекла относятся к немногим твердым материалам, которые пропускают свет в видимой области спектра. Благодаря стеклу свет проникает в наши дома через стеклянные окна и от электрических ламп. Из стекла изготавливают основные детали всех оптических инструментов. Мировые телекоммуникационные системы основаны на явлении пропускания света через оптические волноводы. Эстетическая привлекательность тонкой стеклянной посуды и хрустальных люстр обязана высокому показателю преломления и двойному лучепреломлению за счет оксида свинца, тогда как великолепие окон многих соборов обязано ярким цветам, в которые могут быть окрашены стекла.

Оптические свойства стекол можно разделить на три группы. Во-первых, во многих случаях использование стекла связано с такими объемными свойствами, как показатель преломления и оптическая дисперсия. Другие свойства, включая цвет, обусловлены эффектами, которые зависят от длины волны. И в-третьих, современная технология стекла все чаще использует нетрадиционные оптические эффекты, например фоточувствительность, фотохромизм, световое рассеяние, вращение (эффект Фарадея) и т.д.

Объемные оптические свойства

История оптики как науки развивалась параллельно с историей разработки оптических стекол. Изобретение телескопов и микроскопов ускорило поиск новых оптических стекол с соответствующими *показателями преломления и оптической дисперсией*. Можно сказать, что развитие современной астрономии, биоло-

гии и медицины как отраслей науки во многом зависело от способности стеклоделов изготавливать стекла с соответствующими оптическими свойствами.

Показатель преломления

Показатель преломления — это основное оптическое свойство, которое определяет область применения соответствующего стекла, и, кроме того, оно изучается чаще всего. Показатель преломления любого вещества определяется как отношение скорости света в вакууме к скорости света в рассматриваемой среде. Его можно рассчитать на основании закона Снелля, согласно которому показатель преломления n определяется следующим выражением

$$n = \frac{\sin \Theta_i}{\sin \Theta_r} \quad (10.1)$$

где Θ_i — угол падения, Θ_r — угол преломления светового луча, падающего на поверхность материала. Показатель преломления может быть измерен с использованием методов, основанных на отражательной способности поверхности, путем измерения критического угла при полном отражении, т.е. угла Брюстера, или линейного метода Бекке. Описание методов приведено в многочисленных учебниках по оптическим свойствам веществ.

Показатель преломления в действительности не является постоянной величиной, он изменяется в зависимости от длины волны падающего света. В литературе чаще всего приводится показатель, обозначаемый n_D , который относится к желтой линии в спектре испускания натрия (589,3 нм), также нередко используют коэффициент n_d , соответствующий желтой линии в спектре испускания гелия (587,6 нм). Указанные длины волн очень близки, поэтому различие между соответствующими показателями преломления невелико.

Показатель преломления определяется взаимодействием света с электронами атомов в составе стекла. Увеличение *электронной плотности* или *поляризуемости ионов* вызывает увеличение показателя преломления. Поэтому низкие показатели характерны для стекол, содержащих ионы с невысокими атомными номерами, которые обладают низкими электронной плотностью и поляризуе-

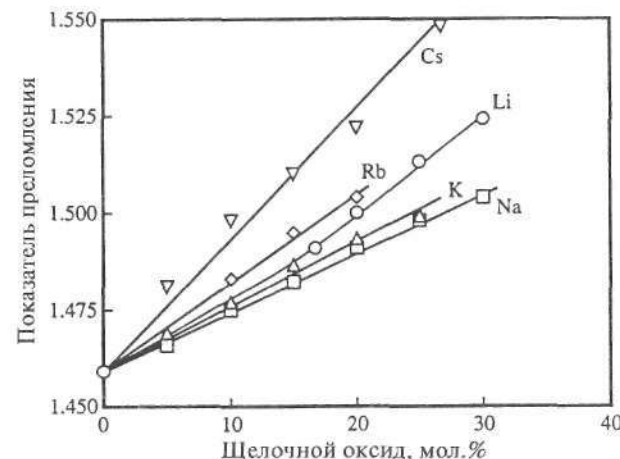


Рис. 10.1. Влияние состава на показатель преломления щелочносиликатных стекол.

мостью. Стекла на основе BeF_2 имеют показатели преломления около 1,27, тогда как стеклообразные оксиды кремния и бора — около 1,458. Показатели преломления стекол с высоким содержанием свинца, висмута или таллия лежат в интервале от 2,0 до 2,5.

Значительную часть структуры стекла составляют анионы, поэтому их вклад в величину показателя преломления очень важен. Замена ионов фтора на более поляризуемые ионы кислорода или ионы других галогенов увеличивает показатель преломления. Напротив, частичная замена в оксидных стеклах кислорода фтором (например, при образовании фтороборатных стекол) уменьшает показатель преломления. Поскольку немостиковые атомы кислорода более поляризуемы, чем мостиковые, то изменение состава стекла, в результате которого образуются немостиковые атомы кислорода, повышает его показатель преломления, а любые изменения состава, влекущие за собой уменьшение количества немостиковых атомов кислорода, снижают показатель преломления. Таким образом, показатели преломления щелочносиликатных стекол (рис. 10.1) увеличиваются с ростом содержания щелочного оксида, тогда как замена щелочных оксидов на оксид алюминия снижает концентрацию немостиковых атомов кислорода и может стать причиной уменьшения показателя преломления.

Поляризуемость катиона увеличивается с уменьшением силы поля ионов, поэтому цезийсодержащие стекла имеют более высокий показатель преломления, чем натрийсодержащие стекла. Наиболее поляризуемые ионы имеют большие электронные облака и невысокие заряды, например Tl^+ и Pb^{2+} , которые применяются для изготовления стекол с высокими показателями преломления. Показатель преломления стекол с большим содержанием PbO , относящихся к таким необычным системам, как двойная $PbO-Ga_2O_3$ и тройная $PbO-Ga_2O_3-Bi_2O_3$, превышает 2,5.

Плотность также оказывает влияние на показатель преломления. Снижение фиктивной температуры увеличивает плотность большинства стекол и повышает показатель преломления. Поскольку фиктивная температура определяется скоростью охлаждения в области перехода в стеклообразное состояние, то, как установлено, показатель преломления повышается с уменьшением скорости охлаждения. Этот эффект особенно важен при изготовлении оптического стекла, где тонкий отжиг минимизирует локальные колебания показателя преломления. Кроме того, показатель преломления увеличивается, если стекла обратимо или необратимо уплотняются под действием давления или излучения высокой энергии.

Термическое расширение может как увеличивать, так и уменьшать показатель преломления. При нагревании происходит расширение стекол, т.е. уменьшение их плотности, следовательно, и показателя преломления. Однако при нагревании увеличивается поляризуемость ионов, что может скомпенсировать действие уменьшения плотности и повысить показатель преломления. Стекла с большими КТР, содержащие ионы, поляризуемость которых слабо зависит от температуры, обычно встречаются во фторсодержащих системах, например фторидных, фторофосфатных или фторосиликатных. Эти стекла имеют отрицательные значения величины dn/dT . Стекла с низкими КТР и поляризуемостью, сильно зависящей от температуры, например большинство силикатных и боратных стекол, имеют положительную температурную зависимость показателя преломления. Подобные изменения показателя преломления являются обратимыми до тех пор, пока в результате колебаний температуры не произойдет релаксация плотности.

Молярная и ионная рефракция

Молярная рефракция R_m прямо пропорциональна поляризуемости ионов, входящих в состав стекла, она выражается следующим равенством

$$R_m = V_m \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (10.2)$$

где V_m — молярный объем стекла, n — показатель преломления для соответствующей длины волны. Молярный объем равен молекулярной массе стекла, деленной на его плотность.

Молярная рефракция многокомпонентного вещества может быть рассчитана как сумма вкладов всех присутствующих ионов. Например, молярная рефракция вещества A_xB_y равна сумме ионных рефракций R_n , входящих в состав ионов, умноженных на их концентрации в многокомпонентном веществе

$$R_m = xR_A + yR_B \quad (10.3)$$

Ионная рефракция зависит от поляризуемости ионов, поэтому для больших ионов с низкой силой поля, например Pt^+ и Pb^{2+} , значения рефракции велики. Изменение ионной рефракции объясняет многие закономерности изменения показателя преломления стекол.

Описанный метод оценки молярной рефракции удобен для многих неорганических соединений, но его трудно применить для оксидных стекол. Ионная рефракция кислорода зависит от его функции в структуре стекла, поэтому величины для мостиковых и немостиковых атомов кислорода различаются. Кроме того, ионная рефракция кислорода зависит от природы ассоциированных катионов. Таким образом, ионную рефракцию можно использовать только при выборе ионов с целью изменения показателя преломления стекол, а не для количественных вычислений.

Типичное стекло содержит от 50 до 80 ат.% анионов, поэтому их ионная рефракция в значительной степени определяет молярную рефракцию. Поляризуемость наиболее распространенных анионов увеличивается в ряду $F^- < OH^- < Cl^- < O^{2-} < S^{2-} < Se^{2-} < Te^{2-}$. Такое изменение ионной рефракции дает ответ на вопрос, почему замена кислорода фтором во фтороборатных, фторосиликатных или фторогерманатных стеклах уменьшает их показатель прелом-

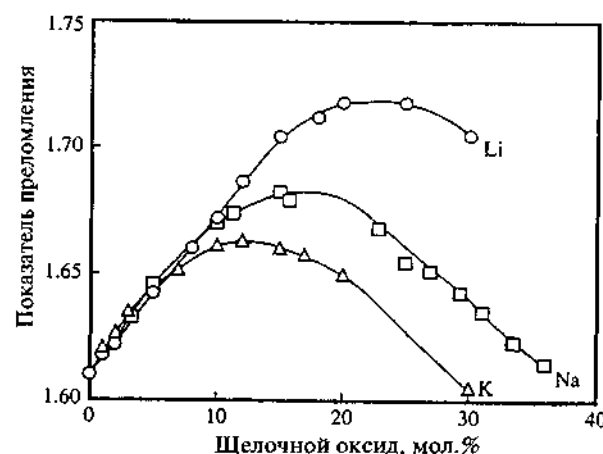


Рис. 10.2. Влияние состава на показатель преломления щелочногерманатных стекол.

ления, хотя один ион кислорода необходимо заменить на два иона фтора. Высокие показатели преломления халькогенидных стекол объясняются высокими ионными рефракциями ионов серы, селена и теллура.

Использование молярной рефракции подчеркивает роль ионной упаковки при регулировании показателя преломления стекла. Поскольку показатель преломления пропорционален молярной рефракции, деленной на молярный объем, то очевидно, что меньший молярный объем приводит к большему показателю преломления для стекол, содержащих ионы одинаковой поляризуемости. В качестве примера можно сопоставить показатели преломления стекол, содержащих литий, натрий и калий (рис. 10.2). Литий вызывает сжатие структурной сетки, поэтому при добавлении ионов лития молярный объем стекла уменьшается. Уменьшение молярного объема компенсирует низкую ионную рефракцию иона лития по сравнению с ионами натрия и калия и обуславливает высокий показатель преломления стекла. Во многих случаях аномальное, на первый взгляд, изменение показателя преломления можно объяснить, если рассматривать молярную рефракцию.

Часто в таблицах данных по оптическим свойствам стекол приводится удельная рефракция, которая рассчитывается следующим образом:

$$R_s = \frac{1}{\rho} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (10.4)$$

где ρ — плотность стекла. Удельная рефракция применяется при проектировании оптических систем, в которых масса используемого стекла может быть существенным фактором.

Дисперсия

Изменение показателя преломления в зависимости от длины волны называется *оптической дисперсией* или просто *дисперсией*. Именно она вызывает хроматическую aberrацию оптических линз. В идеале в выбранной области спектра дисперсия должна быть описана кривой изменения показателя преломления в зависимости от длины волны. Однако, как правило, удобнее измерять показатель преломления для нескольких выбранных длин волн, и полученные результаты использовать для подстановки в выражения, с помощью которых можно сравнивать дисперсию разных стекол. При таком подходе средняя дисперсия определяется как разность между показателями преломления, измеренными на линиях F и C излучения водорода, т.е. 486,1 и 656,3 нм соответственно:

$$\text{Средняя дисперсия} = n_F - n_C \quad (10.5)$$

где n_F и n_C — коэффициенты преломления для указанных линий излучения. Для сравнения дисперсий применяют число Аббе ν , которое определяется следующим образом:

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (10.6)$$

$$\nu = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (10.7)$$

Числа Аббе, рассчитанные по приведенным формулам, практически не отличаются.

Более подробные данные о зависимости дисперсии от длины волны часто представляют в виде уравнения

$$n = C_0 + C_1 \lambda^2 + C_2 \lambda^{-2} + C_3 \lambda^{-4} + C_4 \lambda^{-6} \quad (10.8)$$

где C_0, C_1, C_2, C_3 и C_4 — постоянные коэффициенты. Это уравнение весьма полезно для многих стекол, но его нельзя использовать в областях спектра рядом с полосами поглощения.

Поглощение в ультрафиолетовой области спектра

Даже прозрачное бесцветное стекло не пропускает излучение за пределами ультрафиолетового края поглощения, присущего именно этому стеклу. Считается, что эта частота обусловлена переходом в возбужденное состояние валентного электрона аниона, входящего в состав сетки. Переход аниона сетки из мостикового в немостиковое состояние приводит к уменьшению энергии, необходимой для возбуждения электрона, и сдвигу ультрафиолетового края в область более низких частот. Следовательно, добавление к оксиду кремния оксидов щелочных металлов влечет за собой смещение ультрафиолетового края спектра в сторону видимой области. Аналогичная добавка к оксиду бора сначала вызывает его переход из трех- в четырехкоординированное состояние. При этом происходит упрочнение сеткообразующих связей, а ультрафиолетовый край не смещается к видимой области. Сдвиг к видимой области спектра происходит тогда, когда концентрация щелочного оксида становится достаточной для появления немостиковых атомов кислорода.

Ультрафиолетовый край для стеклообразного оксида германия находится ближе к видимой части спектра в отличие от других традиционно используемых стеклообразующих оксидов. Добавление больших количеств щелочных оксидов смещает этот край очень близко к видимой части спектра. При нагревании такие стекла постепенно желтеют, причем с ростом температуры интенсивность окраски возрастает. Охлаждение вызывает обесцвечивание стекол. Этот эффект, обусловленный смещением ультрафиолетового края поглощения в видимую область спектра при повышенной температуре, называется обратимым *термохромизмом*.

В действительности ультрафиолетовый край поглощения стекла наблюдается редко. Очень низкие концентрации железа и других примесей приводят к появлению очень интенсивных полос поглощения. Поскольку поглощение энергии обусловлено переходом электрона от катиона к соседнему аниону, то говорят, что поглощение происходит вследствие *перехода с переносом заря-*

да, а полоса поглощения называется *полосой с переносом заряда*. Эти линии настолько интенсивны, что обнаружить можно только их «хвосты», поэтому спектр похож на спектр собственного поглощения стекла в ультрафиолетовой области. Содержание примесного железа в большинстве сортов кремнезема, используемых для производства стекла, настолько велико, что ультрафиолетовый край силикатных стекол обычно определить невозможно.

Поглощение в видимой области спектра

Поглощение в видимой части спектра воспринимается как цвет. Существует несколько причин появления окраски стекол. Большинство промышленных окрашенных стекол содержат ионы переходных $3d$ -металлов или ионы редкоземельных $4f$ -элементов (лантанидов), при этом окрашивание возникает в результате эффекта поля лигандов. К другим источникам окраски относятся образование коллоидных частиц атомами металла или полупроводника, оптические дефекты, вызванные солнечным светом или излучением высокой энергии, и полосы поглощения с переносом заряда в видимой части спектра.

Окрашивание стекол из-за эффекта поля лигандов

Окрашивание ионами $3d$ -металлов происходит благодаря переходам d -электронов между обычно вырожденными энергетическими уровнями. Механизм таких переходов достаточно подробно описан (теория *поля лигандов* или теория *кристаллического поля*), поэтому в данной книге приведено только краткое качественное объяснение этого явления.

Энергетические уровни $3d$ -электронов свободных ионов равны. Однако когда катион переходного металла окружен несколькими анионами, называемыми лигандами (что происходит в кристалле или в стекле), то взаимодействие электрических полей приводит к небольшому расщеплению энергетических уровней. Величина расщепления зависит от силы поля и числа соседних анионов, а также от их расположения. Число образующихся разных уровней зависит от электронной конфигурации и координационного числа катиона. Поскольку для ионов переходных

3d-металлов разница в энергии между уровнями, возникшая из-за эффекта поля лигандов, обычно составляет 1–3 эВ, поглощение фотонов при электронном переходе между расщепленными 3d-уровнями приводит к появлению окраски.

Аналогичное объяснение может быть использовано для 4f-электронных уровней редкоземельных ионов. Их расщепление также вызывает появление линий поглощения в видимой области спектра. Различия в природе 3d- и 4f-ионов проявляются в меньшей интенсивности поглощения последних, кроме того, спектры редкоземельных ионов сложнее, поскольку семь 4f-уровней приводят к большему числу возможных конфигураций, чем пять 3d-уровней ионов переходных металлов.

Формально электронные переходы между расщепленными уровнями запрещены правилом Лапорта, согласно которому электронные переходы возможны в тех случаях, когда орбитальный угловой момент меняется на ± 1 , т.е. переход не может происходить с одного d-уровня на другой d-уровень или с одного f-уровня на другой f-уровень, и поглощение не должно происходить. Однако правило Лапорта не выполняется для твердых тел из-за отсутствия строгой сферической симметрии вследствие конечного числа точечных источников, поэтому переходы электронов между 3d- или 4f-уровнями, расщепленными полями соседних лигандов, возможны, хотя вероятность очень мала. Этим обусловлена низкая интенсивность поглощения; в результате переходы поля лигандов намного слабее, чем переходы с переноса заряда в ультрафиолетовой области.

Поскольку именно переходы поля лигандов вызывают окрашивание стекол в присутствии ионов переходных и редкоземельных металлов, можно предсказать несколько общих закономерностей. Во-первых, изменение степени окисления приводит к изменению числа 3d- или 4f-электронов, в результате меняется число возможных электронных переходов (в противном случае оно осталось бы тем же). Каждый вероятный электронный переход соответствует поглощению разной энергии, т.е. разные степени окисления обуславливают разные спектры поглощения.

В оксидных стеклах большинство ионов переходных 3d-металлов существует или в октаэдрическом, или в тетраэдрическом окружении. Изменение координационного числа приводит к изменению расщепления энергетических уровней, в итоге в зависимости от числа 3d-электронов возможно изменение числа потенциальных электронных переходов и их относительных энергий.

Изменение природы анионов меняет силу поля лигандов и смещает полосы поглощения, не изменяя их число и относительное расположение в спектре. Сила поля лигандов для наиболее распространенных анионов уменьшается в ряду $O^{2-} > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Во многих оксидных стеклах ионы переходных металлов предпочитают ассоциироваться с ионами галогенов, а не с ионами кислорода. Например, замена небольшого количества Na_2O на $NaCl$ в натриевооборотных стеклах, содержащих оксид кобальта, приводит к изменению окраски, обусловленной ионами Co^{2+} , от темной сине-фиолетовой до светлой сине-зеленой, что вызвано небольшим смещением полосы поглощения в сторону более длинных волн. Добавка небольшого количества $NaBr$ окрашивает стекло в зеленый цвет, а NaI — в красно-коричневый. Ионы Co^{2+} в основном должны ассоциироваться с небольшим числом галогенид-ионов, так как окрашивание стекла вызывает очень небольшое количество ионов переходных металлов.

Кроме того, цвет стекла зависит от концентрации окрашивающего катиона, природы сеткообразователя, природы и концентрации модификаторов. Влияние концентрации окрашивающего иона очевидно: чем больше хромофоров (т.е. окрашивающих частиц), тем сильнее поглощение. Влияние природы сеткообразователей и ионов-модификаторов связано с изменением длины и прочности связей между окрашивающими ионами и окружающими их лигандами. Замена небольших по размеру ионов-модификаторов на более крупные также может изменить наиболее предпочтительное координационное число окрашивающего иона.

Окрашивание стекол, обусловленное эффектом поля лигандов, сильно осложняется окислительно-восстановительными реакциями, протекающими между ионами двух и более переходных металлов. Другие элементы, например мышьяк и сурьма, которые сами по себе не вызывают окраску, могут изменить степень окисления окрашивающего иона и, следовательно, цвет стекла. Изменение атмосферы печного пространства и связанное с этим изменение содержания O_2 , CO , CO_2 и водяного пара также может повлиять на степень окисления окрашивающих ионов.

Янтарное стекло

Стекланная тара часто имеет коричневый цвет, который в обиходе называется «коричневой пивной бутылкой». Такой специфический цвет обязан одновременному присутствию в стекле желе-

за и серы. В качестве восстановителя, способствующего появлению сульфид-ионов, в шихту обычно добавляют углерод. Согласно одной из моделей, окрашивание обусловлено тетраэдрической координацией железа(III) с тремя ионами O^{2-} и одним ионом S^{2-} . При этом поглощение света обусловлено переходами с переносом заряда.

Контроль янтарно-коричневого цвета промышленных стекол достаточно сложен. Красителями, или хромофорами, являются железо в окисленной и сера в восстановленной форме. Сосуществовать они могут только в расплаве в узком интервале значений парциального давления кислорода. С изменением парциального давления кислорода интенсивность окраски меняется, поэтому ее воспроизведение связано с серьезными трудностями. Обычно парциальное давление кислорода контролируется по расходу углерода, который добавляют в расплав, или окислительно-восстановительными условиями сжигания топлива. Замена серы на селен изменяет коричневый цвет на черный.

Окрашивание металлами в коллоидном состоянии

Красный цвет стекла, известный как *золотой рубин*, обязан присутствию золота в коллоидном состоянии. Окраска стекла вызывается не рассеянием света, а его поглощением частицами металла, интенсивная полоса поглощения располагается около 530 нм. Доремус рассчитал ее форму и положение, учитывая оптические свойства золота и предполагая сферическую форму частиц золота. Он установил, что свободные электроны частиц металла существуют в виде связанной плазмы, поэтому данную полосу можно рассматривать как полосу *плазменного резонанса*. Аналогичный механизм может быть использован для объяснения поглощения света стеклом, содержащим серебро, на длине волны около 410 нм (рис. 10.3). Смещение полосы приводит к интенсивному желтому окрашиванию, которое называют *серебряным желтым* или *серебряным* цветом.

Менее выразительный красный цвет может быть получен в стеклах, содержащих медь. Полоса поглощения таких стекол находится около 565 нм, по своей форме она похожа на полосы для стекла, содержащего золото или серебро. Одни исследователи приписывают красный цвет коллоидной меди, другие же полагают, что окрашивание вызывают коллоидные кристаллы Cu_2O .

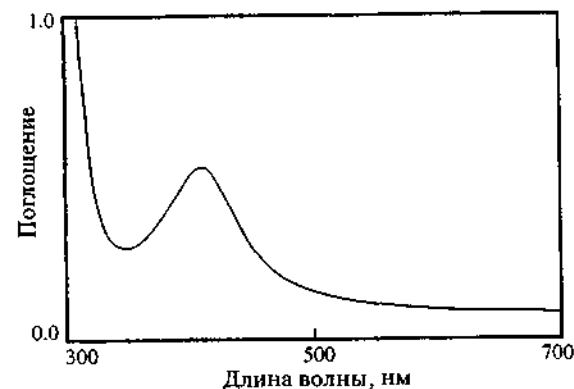


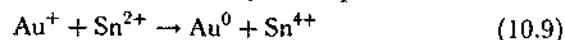
Рис. 10.3. Спектр поглощения стекла, содержащего коллоидное серебро. (Данные предоставлены С. Е. Lord.)

Поскольку в меднорубиновых стеклах обнаруживаются и металлическая медь, и Cu_2O , то вполне вероятно, что за появление цвета ответственны частицы обоих типов. Растворимость золота и серебра в силикатных стеклах ограничивает концентрацию образующихся коллоидных частиц. Высокая растворимость меди обуславливает образование очень большого количества коллоидных частиц. Если концентрация коллоидных частиц достаточно высока, то стекло может стать практически непрозрачным.

В стеклах возможно образование коллоидных частиц и других элементов, например Pb, As, Sb, Bi, Sn, Ge и т.д. Находясь в коллоидном состоянии, они окрашивают стекла в коричневые, черные или серые цвета.

Обычно коллоидные частицы образуются при получении стекла, содержащего металлы в виде ионов, и дальнейшем восстановлении ионов до атомов. Атомы диффундируют через стекло навстречу друг другу. Агломерируясь, они образуют ядра зародышей, вырастающих затем до размеров коллоидных частиц. Восстановление может произойти в результате окислительно-восстановительных реакций с участием других компонентов стекла или взаимодействия с восстановителем из окружающей среды, например H_2 . Многие рубиновые стекла содержат SnO_2 , который играет роль внутреннего восстановителя. При высоких температурах, применяющихся в стекловарении, равновесие сдвинуто в

сторону образования ионов Au^+ и Sn^{2+} . При снижении температуры происходит смещение равновесия в сторону восстановления золота и окисления олова согласно следующей реакции:



Такой процесс называется *наводкой*, он происходит самопроизвольно при повторном нагреве изначально бесцветного стекла до соответствующей температуры. Аналогичные реакции можно использовать для получения стекол, окрашенных серебром или медью. При этом окраска равномерно распространяется по всему стеклу.

Если стекла содержат ионы золота, серебра или меди, то под действием восстановителя H_2 , содержащегося во внешней среде, при температурах, близких к температуре перехода в стеклообразное состояние, может произойти восстановление металлов. Поскольку оно происходит в приповерхностном слое и только постепенно распространяется в глубину стекла, то окрашивается в основном поверхностный слой. Его толщина увеличивается пропорционально корню квадратному из времени, т.е. процесс окрашивания зависит от диффузии водорода. Получение других металлов в коллоидном состоянии при использовании внутреннего восстановителя весьма затруднительно, однако образование в поверхностном слое коллоидов Pb, As, Sb и Bi происходит легко с помощью восстановителя, например газообразного водорода.

Образование в поверхностном слое стекла коллоидных частиц серебра может произойти в результате взаимодиффузии серебра из внешнего источника и ионов натрия или другого щелочного металла из стекла. Источниками серебра могут быть серебряная пленка или расплав его соли. Для ионного обмена необходимо, чтобы серебро находилось в виде ионов, поэтому для образования Ag_2O металлические пленки должны быть нагреты на воздухе или в любой другой среде, содержащей кислород, до температуры выше 150°C . Используя технику нанесения пленок путем распыления через трафарет, на поверхности стекла можно получить любые сложные изображения. По окончании ионного обмена стекло выдерживают в среде водорода для восстановления серебра и образования коллоидных частиц.

Коллоидные частицы серебра образуются самопроизвольно, если его пленку на поверхности флоат-стекла нагреть на воздухе

до температуры выше 300°C . Обмен между ионами серебра и ионами натрия в поверхностном слое стекла сопровождается немедленным восстановлением серебра ионами олова(II). Присутствие ионов олова(II) обусловлено их диффузией в стекло из ванны с расплавом олова, применяющимся при производстве флоат-стекла. Эта специфическая реакция, происходящая при соприкосновении олова со стеклом, протекает в поверхностном слое стекла толщиной несколько микрон.

Окрашивание полупроводниками в коллоидном состоянии

Целый ряд стекол с окраской от желтого до черного (через оранжевый и красный) могут быть получены при введении в их состав CdS , CdSe и CdTe в разных комбинациях, а также при использовании смеси CdS и ZnS . Стеклоизделия, полученные методом литья, бесцветные. Для наводки цвета их необходимо нагреть до $\sim 550\text{--}700^\circ\text{C}$. Оптические спектры этих стекол отличаются от спектров стекол, окрашенных металлами в коллоидном состоянии. При этом вместо поглощения, характерного для стекол, окрашенных коллоидными растворами золота, серебра или меди, наблюдается резкая граница пропускания в узкой видимой или ближней инфракрасной области. Эта граница пропускания связана с образованием очень мелких полупроводниковых кристаллов различных халькогенидов кадмия. Поглощение света с более высокой частотой происходит в результате абсорбции всех фотонов, энергия которых превышает запрещенную зону полупроводника. Поскольку в стекле происходит образование непрерывных твердых растворов, то регулируя ширину запрещенной зоны, можно окрашивать стекло в различные цвета. Установлено, что цвет зависит от размера кристаллов, причем с увеличением их радиуса он смещается в красную область спектра.

Окрашивание, вызванное облучением¹

Под действием излучения высокой энергии в стекле образуется чрезвычайно много оптических дефектов. Они представляют собой захваченные электроны или дырки как в уже существующих

¹ Более подробные сведения по этому и некоторым другим вопросам можно найти в книге [Бреховских С. М., Викторова Ю. Н., Ланда Л. М. Радиационные эффекты в стеклах. — М.: Энергоиздат, 1982] — Прим. перев.

позициях структурной сетки, так и в новых, которые образуются при разрыве связей. Большинство этих дефектов приводит к поглощению в ультрафиолетовой области спектра, т.е. не вызывает окрашивание стекла. Как правило, поглощение в оптической области связано с электронными состояниями в запрещенной зоне между валентной зоной и зоной проводимости. Фотоны стимулируют переходы между валентной зоной и уровнями дефектов или с уровней дефектов в зону проводимости. Поскольку при радиационном облучении одновременно образуется целый ряд дефектов, обычно наблюдается много перекрывающихся полос поглощения, образующих сложный спектр в оптической области.

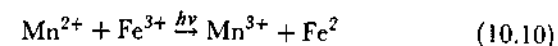
Высокие дозы радиационного облучения обычно не окрашивают стеклообразный оксид кремния, но легированный SiO_2 может окраситься из-за образования дефектов после введения примесей. Например, образцы кварцевого стекла фиолетового цвета содержат небольшое количество алюминия, при этом происходит образование *алюминий-кислородных дырочных центров*. Другие примеси, например германий или титан, также окрашивают стеклообразный оксид кремния из-за образования дефектов.

После радиационного облучения многие силикатные стекла становятся коричневыми. Цвет обусловлен образованием большого количества дефектов, особенно дырок, ассоциированных с неместиковыми атомами кислорода, которые присутствуют в стеклах, содержащих щелочные или щелочноземельные оксиды.

Такое оптическое поглощение, вызванное облучением, может быть устранено в результате отжига при достаточно высоких температурах. Термическая стабильность дефектов изменяется в широких пределах, поэтому устранение одних дефектов может происходить при комнатной температуре, тогда как устранение других требует нагревания почти до температуры перехода в стеклообразное состояние.

Соляризация

Окрашивание стекол под действием солнечного света называется *соляризацией*. Некоторые дефекты, возникающие в условиях излучения высокой энергии, могут также образовываться и при ультрафиолетовом облучении, но классическая соляризация стекол обусловлена изменением валентности марганца в результате реакции, вызываемой ультрафиолетовым излучением:



Много лет назад марганец использовали в качестве «обесцвечивателя» для устранения окраски стекла, вызванной поглощением света железом. В настоящее время этот способ практически не применяется, поэтому современные стекла не окрашиваются в темно-фиолетовый цвет ионами Mn^{3+} при их длительном облучении солнечным светом. Изменение оптического поглощения в результате соляризации могут давать и другие, менее распространенные ионные пары, в том числе $\text{Mn}-\text{As}$, $\text{Fe}-\text{As}$, а также некоторые пары с участием церия. Соляризация современных стекол обычно вызывает окрашивание стекол в разные оттенки коричневого цвета, похожие на те, что возникают под действием излучения высокой энергии.

Поглощение в инфракрасной области спектра

Поглощение света в ультрафиолетовой и видимой областях спектра обусловлено электронными переходами. В инфракрасную область также попадают некоторые электронные переходы с более низкой энергией, однако в основном поглощение в этой области связано с колебательными переходами. Такое поглощение можно разделить на три типа: поглощение, вызванное примесями — газообразными или связанными изотопами водорода, *граница инфракрасного пропускания* (или *многофононный край*), и собственные (основные) колебания структуры.

Частота ν колебательного поглощения в двухатомной молекуле выражается следующим образом:

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \sqrt{\frac{F}{\mu}} \quad (10.11)$$

где F — силовая постоянная связи, μ — приведенная масса молекулы, которая рассчитывается по формуле

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (10.12)$$

где m_1 и m_2 — массы двух атомов, образующих молекулу. Силовая постоянная пропорциональна прочности связи, тогда как приведенная масса молекулы определяется массами составляющих ее

атомов. Согласно этой модели, колебательное поглощение смещается в инфракрасную область, если связь слабая или велики массы атомов. Следовательно, замена атома с низким порядковым номером, имеющего небольшой размер, но высокий заряд, на атом с большим порядковым номером, большого размера и низкой силой поля вызовет значительное смещение в инфракрасную область спектра. Замена водорода на дейтерий, называемая *изотопным эффектом*, не влечет значительного изменения силовой постоянной, но благодаря изменению массы молекулы смещает поглощение в инфракрасную область.

Инфракрасное поглощение атомами водорода в связанном состоянии

Практически все оксидные стекла содержат *гидроксильные группы*, но в разных формах. В случае стеклообразного оксида кремния основная полоса поглощения связями Si—OH располагается при 2730 мкм (рис. 10.4). Поскольку это колебательное поглощение, существуют обертоны с $\nu/2$, $\nu/3$ и т.д. Другие полосы, относящиеся к гидроксильным группам, появляются в результате комбинирования колебательных частот связи Si—OH с основными частотами связи Si—O. Обертоны и комбинированные (составные) полосы достаточно слабы, поэтому они не имеют большого значения при исследовании тонких образцов. Однако в случае чрезвычайно протяженных образцов оптического волокна (длина которых измеряется километрами), изготовленных из стеклообразного оксида кремния, это поглощение становится значительным, и его необходимо устранять, чтобы снизить оптические потери до приемлемого для телекоммуникационных систем уровня. На исследования, связанные с решением этой проблемы, уже направлены многие миллионы долларов инвестиций.

При замене водорода на дейтерий или тритий происходит смещение всех этих полос в инфракрасную область, что и предсказывает уравнение (10.11). Замена Si^{4+} на B^{3+} , Ge^{4+} , Al^{3+} или другие ионы также вызывает смещение полосы, в случае германия оно наиболее значительно.

Добавление к оксиду кремния оксида щелочного металла, вследствие чего образуются гидроксильные группы, вызывает появление новых полос, а также смещение основных полос в



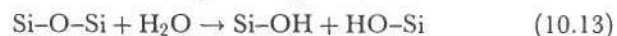
Рис. 10.4. Инфракрасный спектр пропускания, показывающий полосы поглощения гидроксильных групп в составе стеклообразного оксида кремния и содоизвестковосиликатного стекла. (Данные предоставлены S. Chatlani.)

инфракрасную область. В спектрах обычных натриевосиликатных и натриевокальциевосиликатных стекол обнаруживаются полосы гидроксильных групп при 2,75–2,95; 3,35–3,85 и 4,25 мкм (рис. 10.4). Две полосы в длинноволновой части спектра относятся к гидроксильным группам, которые связаны водородными связями с двумя соседними немостиковыми атомами кислорода, расположенными на разных расстояниях. Замена щелочных оксидов на оксид алюминия, который уменьшает количество немостиковых атомов кислорода в структуре, приводит к исчезновению двух линий, характерных для гидроксильных групп, связанных водородными связями. Спектр гидроксильных групп в составе боросиликатных стекол также сильно отличается от спектров стекол, содержащих в больших количествах немостиковые атомы кислорода, поскольку в боросиликатных стеклах часто наблюдается фазовое разделение, и они содержат разные по составу области, одни из которых обогащены оксидом кремния, а другие — щелочным боратом.

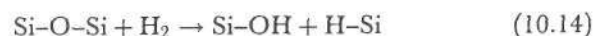
Кроме того, связанный водород в стеклах содержится в составе групп Si—H, B—H и других подобных им групп. Для стеклообразующего оксида кремния основные колебания связи Si—H проявляются при 4,44 мкм. По сравнению с полосами гидроксильных

групп, полоса поглощения связи Si—H более резкая. Обычно эти группы обнаруживаются в стеклах, которые были получены в атмосфере водорода или подвергались облучению в этой среде. В обоих случаях гидридные группы могут быть удалены при термообработке на воздухе или в вакууме при температуре ниже температуры перехода в стеклообразное состояние.

Гидроксильные группы в стеклах образуются несколькими способами. Чаще всего это происходит при плавлении в присутствии паров воды, вот почему гидроксильные группы обнаруживаются в большинстве промышленных и лабораторных стекол. Образование групп OH при взаимодействии стекла с водяным паром может быть описано следующей реакцией:



Для других стеклообразователей протекают аналогичные реакции. Гидроксильные группы, образующиеся при взаимодействии расплава с водяным паром, достаточно устойчивы, они могут быть удалены только в результате длительной тепловой обработки в атмосфере, не содержащей водяного пара, при температуре выше интервала перехода в стеклообразное состояние. Кроме того, гидроксильные группы могут образоваться при взаимодействии стекла с H₂:



При этом образующиеся гидроксильная и гидридная группы менее устойчивы по сравнению с теми группами, которые образуются при взаимодействии стекла с молекулами воды, и обычно могут быть удалены при более низких температурах. Реакция (10.14) может протекать как во время стекловарения при повышенной температуре, так и при комнатной температуре при облучении стекол, содержащих растворенный водород. Образующиеся группы сильно отличаются по термической устойчивости. Для удаления гидроксильных и гидридных групп, образующихся при облучении, требуется значительно более низкая температура.

Выдержка стекол, подвергшихся облучению, в среде газообразного водорода также может привести к образованию гидроксильных и гидридных групп. Это происходит при взаимодействии диффундирующих в стекло молекул H₂ с дефектами, возникаю-

щими при облучении. В результате дефекты исчезают, стекло становится бесцветным, а инфракрасное пропускание снижается. Если во время облучения в стекле имелся растворенный водород, то впоследствии дефекты не обнаруживаются. Это явление известно как *химический отжиг*, его можно применять для устранения в стекле оптических дефектов, фиксируемых в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Замена водорода дейтерием приводит к образованию дейтероксильных групп вместо гидроксильных. Кроме того, уже существующие в стекле гидроксильные группы подвергаются изотопному обмену с участием дейтерия, и образуются дейтероксильные группы.

Инфракрасное поглощение растворенными газами

В свободном состоянии гомоядерные двухатомные молекулы (H₂, O₂, N₂ и т.д.) не поглощают инфракрасное излучение. Однако было обнаружено, что растворенный в стеклах молекулярный водород вызывает появление очень слабой полосы поглощения в области 2,41 мкм. Эта полоса узкая и довольно симметричная, для силикатных стекол ее положение в спектре в зависимости от состава стекла меняется незначительно.

Растворенный диоксид углерода также обуславливает поглощение стекол в инфракрасной области. В случае натриевоалюмосиликатных стекол и стекол на основе фторидов тяжелых металлов это поглощение дает узкую полосу около 4,26 мкм. Были также обнаружены полосы, связанные с поглощением карбонатов, образующихся при взаимодействии CO₂ с расплавленными оксидами.

Граница инфракрасного пропускания или многофононный край

Граница инфракрасного пропускания или многофононный край в спектрах стекол возникает в инфракрасной области в результате комбинирования частот и появления обертонов основных частот колебаний связей, образующих структуру стекла. Эти чрезвычайно интенсивные линии поглощения мешают практическому применению стекол в преобразователях светового длинноволнового излучения. Расположение этого края зависит от прочности связи

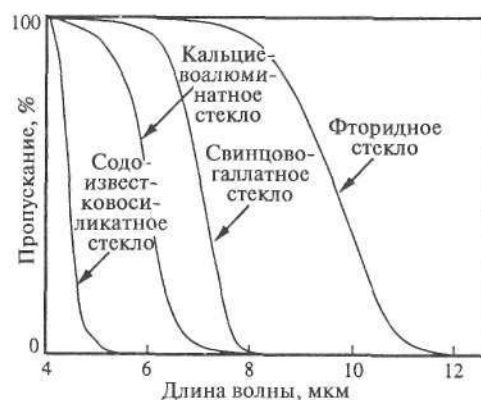


Рис. 10.5. Спектры инфракрасного пропускания, показывающие смещение многофононного края для стекол различных составов.

между атомами в стекле и их масс (рис. 10.5). По смещению волнового края в инфракрасную область простые стеклообразующие оксиды можно расположить в следующий ряд: $B_2O_3 < SiO_2 < GeO_2$. Оксидные стекла, пропускающие в инфракрасной области, традиционно получают на основе германатных или кальциевоалюминатных систем, которые пропускают до ~6 мкм. С использованием свинцовогаллатных и свинцововисмутгаллатных систем в лучших оксидных стеклах происходит смещение многофононного края до ~8 мкм.

Если основу стекла составляют халькогениды или фториды тяжелых металлов, т.е. в стекле отсутствует кислород, то можно получить стекла, пропускающие в более дальней инфракрасной области. Фторидные стекла обычно имеют границу пропускания около 6–8 мкм. Замена фтора на хлор (оба галогена ослабляют связи и увеличивают среднюю массу стекла) смещает границу до 12–14 мкм, тогда как замена на Вг или I может сместить край до ≥ 20 мкм и ≥ 30 мкм соответственно. Однако из-за существенно ослабленных связей стекла на основе Вг или I имеют неудовлетворительные физические и химические свойства, что препятствует их широкому применению.

Халькогенидные стекла часто проявляют полупроводниковые свойства, т.е. по сравнению с оксидными стеклами, они имеют

более узкую запрещенную зону. В большинстве случаев эти стекла непрозрачны в видимой области, заметное пропускание начинается с длин волн более 1 мкм. По сравнению с оксидными стеклами, частоты основных колебаний связей, образующих структурную сетку, намного ниже, поэтому граница инфракрасного пропускания лежит в области более длинных волн, причем длина волны границы увеличивается в ряду $S < Se < Te$. Халькогенидные стекла применяются для изготовления инфракрасных окон с пропусканием около 16 мкм. Следует отметить, что технологические проблемы, связанные с необходимостью полного удаления во время стекловарения кислорода, влияющего на качество стекол, ограничивает их применение. Кроме того, токсичность селена и теллура также препятствует получению этих стекол в промышленных количествах.

Другие оптические свойства стекол

Фоточувствительные и фотохромные стекла

Фоточувствительность и фотохромизм стекол тесно связаны между собой. *Фоточувствительные* стекла содержат Au, Ag или Cu в ионной форме. При ультрафиолетовом облучении эти ионы восстанавливаются до атомов. Восстановление усиливается, если стекло содержит небольшое количество оксида церия. При нагревании до температуры, при которой атомы становятся подвижными (обычно до температуры между T_g и температурой размягчения), происходит агломерация частиц (подобно тому, что происходит при использовании коллоидных красителей стекол). Коллоидные частицы образуются только при ультрафиолетовом облучении, поэтому в стекле может быть получено изображение, если при облучении применить маску¹. Коллоидные частицы в стекле не растворяются, поэтому изображение остается стабильным.

Фотохимические стекла, вырабатываемые машинным способом, могут быть изготовлены из фоточувствительных стекол при условии, что стеклообразующие композиции содержат значительные количества оксидов лития и кремния. После получения изображения за счет образования и роста частиц серебра до

¹ Иногда под маской подразумевается трафарет, что по сути одно и то же. — Прим. перев.

коллоидных размеров дальнейшая термообработка может вызвать рост кристаллов метасиликата лития на этих частицах как на ядрах. Ядра существуют только там, где создано изображение, поэтому кристаллы вызовут образование его позитивной копии. Метасиликат лития легко растворяется в минеральных кислотах, причем скорость растворения значительно превышает скорость растворения незакристаллизованного стекла. В результате выщелачивания кристаллической фазы в стекле образуются пустоты, представляющие собой негативное изображение. Полученное стекло может быть использовано для дальнейшего применения и повторного нагрева до температуры, исключающей образование ядер серебра. При соответствующей обработке будет происходить образование дисиликата лития, который обусловит получение непрозрачных прочных ситаллов. Этот метод используют для получения различных изделий: от сложных масок для электронных пучков, содержащих тысячи отверстий на см^2 , до незатейливых орнаментов на тему рождественской елки.

Фотохромные стекла также содержат серебро и дополнительно — галогенид. После первичной термообработки при температуре выше T_g в стекле образуются небольшие (8–15 мкм) кристаллы галогенида серебра. Обработка ультрафиолетовым излучением вызывает образование на поверхностях кристаллических галогенидов очень мелких анизотропных частиц серебра. Поскольку галогенид не удаляется и остается по соседству с частицей серебра, устранение источника света позволяет реакции идти в обратном направлении, при этом потемнение исчезает. Другие фотохромные стекла получают на основе галогенидов меди и кадмия. В отличие от серых или коричневых оттенков, характерных для стекол, содержащих серебро, при их потемнении происходит окрашивание в зеленые тона. Обратимость затемнения позволяет использовать такие стекла для солнцезащитных очков, которые темнеют на открытом воздухе и светлеют внутри помещения.

Опаловые стекла

Опаловые стекла непрозрачны вследствие рассеяния света, вызываемого фазовым разделением на две жидкости или жидкость и твердое вещество. Стекла литиевоборосиликатной системы

могут самопроизвольно образовывать опаловые стекла из-за формирования крупных частиц при фазовом разделении по первому типу. Другие виды опаловых стекол получают при добавлении в состав композиции нескольких процентов NaF или CaF_2 . При охлаждении или повторном нагреве изначально прозрачного стекла может произойти самопроизвольное образование множества мелких кристаллов. Помутнение стекол контролируется величиной показателей преломления двух фаз, объемом меньшей по количеству фазы и морфологией композита. Опаловые стекла применяются для производства декоративных изделий — ваз, столовой посуды и т.д.

Вращение Фарадея

Терминами *вращение Фарадея* и *магнитооптический эффект* обозначают явление вращения плоскости поляризации линейно поляризованного света, распространяющегося в веществе вдоль постоянного магнитного поля. Вращение Фарадея может применяться для селективного вращения плоскости поляризации света при помощи изменения приложенного магнитного поля. Если сильный фарадеевский ротатор объединить с сильным электромагнитом и подходящим внешним поляризатором, то можно получить оптический переключатель или какое-либо другое устройство.

Угол вращения Θ плоскости поляризации при прохождении света через образец толщиной L при напряженности магнитного поля H определяется следующим выражением:

$$\Theta = VLN \quad (10.15)$$

где V — постоянная Верде. Эта постоянная характеризует степень проявления эффекта Фарадея в конкретном веществе. Чем больше величина постоянной Верде, тем больше вращение при постоянных напряженности магнитного поля и толщине образца. Постоянная Верде может быть как положительной, так и отрицательной, что определяет направление вращения. Принято считать, что постоянная Верде положительна для диамагнитных веществ и отрицательна для парамагнитных.

Наибольшие диамагнитные постоянные Верде характерны для стекол, относящихся к системам $\text{PbO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ и

$PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ и содержащим большие количества свинца и висмута. Наибольшие парамагнитные постоянные Верде характерны для стекол, содержащим высокие концентрации трехвалентных тербия, празеодима или диспрозия. Тербиевоалюмосиликатные стекла имеют постоянные Верде выше $-100 \text{ рад}/(\text{Тл} \cdot \text{м})$. Благодаря большой концентрации редкоземельных элементов, твердости, химической стойкости и прочности такие стекла перспективны для изготовления вращающих стекол очень высокого качества.

Существует линейная зависимость постоянной Верде стекол от концентрации для смесей разных редкоземельных оксидов. Кроме того, для стекол, содержащих Yb, Gd или Sm, постоянные Верде положительны, поэтому при соответствующем выборе состава можно получить стекла с постоянной Верде, точно равной нулю.

Резюме

Во многих случаях применение стекол обусловлено сочетанием оптических свойств в широкой области спектра с легкостью изготовления изделий как простой, так и сложной конфигурации. Оптические свойства стекол определяют их использование от бытовой прозрачной тары для хранения многих продуктов, до переднего края современной технологии в области телекоммуникаций и — в перспективе — оптических компьютеров. Хотя обсуждение оптических свойств стекол ограничено рамками данной главы, следует отметить, что область их применения настолько широка, что их следует рассматривать среди лидеров высокотехнологичных материалов.

Технология стекла

Введение

В предыдущих главах данной книги изложены принципы, на которых основывается промышленное производство изделий из стекла. Однако в зависимости от конкретного вида выпускаемой продукции методы формования могут существенно отличаться друг от друга. Производство труб из стеклообразного оксида кремния требует совершенно иных методов, нежели производство бутылочного или оконного стекла. Технология изготовления традиционной многотоннажной продукции, например стеклотары, значительно отличается от сложной технологии производства оптического волокна и ситаллов. Методы получения стекла, исключая стадию плавления, в том числе осаждение из паровой фазы и золь-гель-процесс, также заслуживают хотя бы краткого упоминания. Подробно технология стекла изложена во многих специальных изданиях.

Классические методы формования

Тарное стекло

В прошлом полые стеклоизделия изготавливали методом выдувания. Один конец *стеклодувной трубки* погружали в расплав для набора *капли* стекломассы. Затем в трубку нагнетали воздух и выдували полую стеклянную оболочку — баночку. При этом заготовку постоянно вращали, и с помощью деревянных лопаток, предварительно обугленных и отмоченных в воде, формовали стеклоизделие. Изготовленная по такому способу посуда имела высокую стоимость, хотя и не всегда отличалась высоким качеством.

Высококачественную посуду, например хрустальные бокалы и декоративные изделия, до сих пор изготавливают вручную. Однако современное крупнотоннажное производство полых стеклоизделий требует полной автоматизации всех технологических процессов. Производственный процесс заключается в следующем. Сначала с помощью механического устройства отбирают каплю стекломассы, которую помещают в черновую разъемную форму и отделяют от наборной трубки. После этого выдувают черновую заготовку стеклоизделия, которую переносят в чистовую форму и повторно нагревают. Затем окончательно формируют изделие. В одном из вариантов описанного способа формования, например при производстве широкогорлой тары, для получения черновой заготовки вместо выдувания применяют прессование. Иногда на внутреннюю поверхность формы наносят специальное покрытие путем погружения в воду или способом орошения; это необходимо, чтобы предотвратить налипание горячей стекломассы. Извлеченное из формы изделие направляют в печь для отжига, где устраняют напряжения, возникающие при формовании.

Полые стеклоизделия изготавливают в основном из натриево-кальциевосиликатного стекла следующего состава (мас. %): SiO_2 73, CaO 11, Na_2O 14 и Al_2O_3 2; в небольших количествах могут содержаться MgO , K_2O и SO_3 (последний применяется в качестве осветлителя). Для химической и фармацевтической посуды больше подходит боросиликатное стекло, обладающее высокой устойчивостью и не выделяющее натрия в содержимое посуды.

Плоское стекло

Первоначально плоское стекло изготавливали вручную: каплю стекломассы, находящуюся на конце трубки, вращали во внутреннем пространстве печи до тех пор, пока под действием центробежных сил не происходило ее уплощение (*метод короны*). Эти диски были тоньше у краев и толще ближе к центру. Из полученного таким образом диска вырезали куски для остекления окон. Именно этим объясняется тот факт, что в старых соборах оконные стекла имеют утолщение внизу. (Существует ложное представление о том, что стекло обладает текучестью; это один из распространенных научных мифов.) Центр диска использовали как грубую линзу или для декоративных окон.

Плоское стекло большего размера изготавливали путем выдувания капли до придания ей цилиндрической формы (*широкое стекло*) или вытягиванием очень большого цилиндра из расплава (*механический метод*). Цилиндры разрезали параллельно оси и при повторном нагреве разравнивали поверхность стекла. Качество получаемого стекла было низким, но таким способом можно было изготавливать плоские изделия большего размера, чем методом короны.

Метод непрерывного формования плоских листов (*листового стекла*) заключается в том, что лента стекла непосредственно вытягивается из расплава. Существуют различные варианты промышленного метода, отличающиеся технологическим оформлением начальной стадии формования ленты и способом ее вытягивания. Согласно одному из них вначале происходит вертикальное вытягивание, а далее лента перегибается через валик и принимает горизонтальное положение (метод ЛОФ — Колберна)¹. Существенный недостаток метода состоял в том, что появлялась волнистость стекла, обусловленная трудностью контроля вязкости расплава, которая определяет толщину вытягиваемой ленты. В настоящее время дефект волнистости устранен, что позволяет вырабатывать стекло отличного качества².

В прошлом толстое *листовое стекло* (зеркальное стекло) изготавливали методом прокатки. Расплавленную стекломассу выливали на металлический стол и прокатывали водоохлаждаемыми вальками. На поверхности плоского листа оставались следы от вальков и формовочного стола, поэтому следующий этап заключался в шлифовке и полировке плоскостей стекла до высокой степени параллельности и достижения высоких оптических свойств. Получаемые таким образом пластины по своим оптическим свойствам превосходили те, что изготавливались по методу непрерывного формования листового стекла.

¹ Метод вертикально-горизонтального вытягивания стекла (ГВС) разработан французским изобретателем Колберном и впервые применен на заводе американской фирмы «Либбей — Оуэнс» (Libbey — Owens Factory), аббревиатура составлена из начальных букв слов в названии фирмы. — *Прим. перев.*

² На протяжении многих лет в России и в других странах применялся метод вертикального вытягивания стекла (ВВС), описание которого можно найти в ранее упоминавшемся учебнике для вузов «Химическая технология стекла и силикатов» под ред. Н. М. Павлушкина — *Прим. перев.*

В настоящее время листовое стекло в основном изготавливается посредством флоат-процесса (*флоат-стекло*), в котором расплав из бассейна печи вытекает на поверхность расплавленного олова и приобретает ровную нижнюю поверхность. Внешняя поверхность стекломассы разравнивается за счет контакта с горячей атмосферой над ванной с оловом. Для предотвращения окисления олова на поверхности стекла атмосфера должна быть восстановительной. Высокое качество флоат-стекла обусловлено тем, что на его поверхности отсутствуют механические дефекты. Перед выходом из ванны стекло охлаждается до необходимой температуры, чтобы при контакте с роликами рольганга не произошло образование царапин. Толщина стекла определяется поверхностным натяжением и в среднем составляет 7,1 мм. Плоское стекло другой толщины изготавливают за счет растяжения или сжатия охлаждаемого расплава. Поверхность стекла со стороны ванны с расплавом олова содержит значительное количество металла (*«оловянная» поверхность*), на поверхности со стороны атмосферы над ванной (*«воздушная» поверхность*) олова намного меньше. Большая часть растворенного металла находится в состоянии Sn(II), что позволяет ему восстанавливать ионы серебра, введенные из внешнего источника. До сих пор флоат-методом изготавливают только натриевокальциевосиликатные стекла.

Методом вытягивания вниз получают стекло такого же качества, что и флоат-стекло. Данный метод заключается в том, что расплавленная стекломасса из бассейна поступает в неглубокий желоб с такой скоростью, что происходит его переполнение. Поток расплава, вытекающий с каждой стороны желоба, соединяется и образует цельный плоский лист стекла. Толщина листа определяется скоростью вытягивания, поэтому можно легко получать достаточно тонкие листы (0,5 мм). В отличие от флоат-процесса, описанный метод более продолжителен по времени, но он позволяет производить различные сорта стекла с быстрой сменой составов.

Узорчатые стекла изготавливают прокаткой расплава между охлаждаемыми вальками, на один из которых нанесен негатив заданного рисунка, а другой имеет ровную поверхность. Стекла, армированные проволоочной сеткой, изготавливают аналогичным образом, при этом сетку вводят в расплавленную стекломассу перед началом ее протягивания между вальками.

Очень тонкое ($\leq 0,15$ мм), или *микролистовое*, стекло, которое применяется, например, в качестве покровных стекол в микроскопии, изготавливается по методу вытягивания расплава через щель в платиновой пластине. Толщина стекла определяется скоростью вытягивания. Такой способ наиболее подходит для формирования тонкого стекла, но он не годится для производства листового стекла большой толщины.

Стекловолоконное волокно

Стекловолокно широко применяется для производства теплоизоляционных и огнестойких тканых материалов, а также для армирования композитов. Существуют два вида волокна — непрерывное и короткое (штапель). Один из способов изготовления штапеля заключается в том, что вначале тонкая струя жидкого расплава вытекает из дна стеклоплавильного сосуда и затем воздушными потоками, механическим или пламенным способом разбивается на короткие фрагменты. Более широко применяется *центробежно-фильерно-дуговой метод*. Этот метод аналогичен производству «сладкой ваты» из расплавленного сахара: сначала струя стекла попадает внутрь вращающегося цилиндра, поверхность которого имеет множество отверстий; затем под действием центробежной силы расплав продавливается через эти отверстия и попадает в высокоскоростной газовый поток, который разбивает волокна на короткие кусочки.

Непрерывное волокно получают непосредственно из расплава или из переплавленных стеклошариков. В отличие от первого способа, где используется большое количество стекломассы, последний способ основан на том, что стекломассу, которую получают из компактных стеклошариков, вытягивают в виде волокна через единственное фильерное отверстие. Расплав выдавливается через отверстия фильеры из платинового сплава (диаметр 0,8–3 мм) и вытягивается до состояния тонкого волокна. Число отверстий измеряется сотнями, поэтому одновременно изготавливается много стеклянных *нитей*. Перед тем как быть собранными в единый пучок, стеклянные нити обрабатываются специальным раствором — *замасливателем*.

В производстве стекловолокон применяется несколько композиций. Изоляционные волокна изготавливают из модифици-

рованных натриевокальциевосиликатных составов, в которых содержится больше оксидов алюминия и железа, чем в тарных стеклах. Непрерывное стекловолокно в основном изготавливают из так называемого *Е-стекла*, которое включает различные щелочноземельноалюмоборосиликатные составы. Первоначально оно предназначалось для применения там, где предъявляются высокие требования по электросопротивлению. Под действием сильных минеральных кислот *Е-стекло* выщелачивается, пока не остается только каркас из SiO_2 . При высокотемпературной обработке он уплотняется, и в итоге получают кварцевое волокно. Кроме того, для изготовления волокна применяют *Д-стекло* (для механически прочных изделий) и *С-стекло* (для химически стойких изделий). По сравнению с *Е-стеклом*, *Д-стекло* содержит больше оксида алюминия, а в *С-стекле* больше оксида кремния и меньше оксида алюминия.

Стекланные трубы и стержни

В прошлом стекланные стержни изготавливали путем вытягивания вверх металлического прутка, один конец которого предварительно погружали в стекломассу. Полученные изделия не отличались высоким качеством, так как способ изготовления не обеспечивал постоянство диаметра и площади поперечного сечения, которые изменялись по длине, в результате чего стержни приходилось вручную дорабатывать до необходимых размеров. Формование труб происходило с использованием стеклодувной трубки: во время вытягивания стеклнного стержня из расплава через него продувался газовый пузырек.

В настоящее время изготовление стеклотруб происходит следующим образом. Расплав вытекает из отверстия, в его центральную часть вставляется мундштук конической формы, через который продувается воздух. При обтекании мундштука потоком стекломассы образуется полый стержень. Диаметр, толщина стенки и поперечное сечение труб определяются формой отверстия, через которое вытекает стекломасса, формой мундштука и скоростью вытягивания труб. В случае отсутствия продувки воздухом получают стержни. Трубы большого диаметра и толстостенные трубы из-за их большой массы изготавливают методом вытягивания вверх.

Стекланные шарики и полые стекланные сферы

Расплавленная стекломасса представляет собой жидкость, поэтому капли расплава, свободно падающие на определенном расстоянии одна от другой, под действием сил поверхностного натяжения приобретают сферическую форму. Мелкие шарики изготавливают из струи расплава, которая вытекает из днища контейнера. Воздушным потоком или пламенем струя рассекается на мелкие кусочки. Если температура достаточно высока, а расстояние велико, то до затвердевания кусочки становятся сферическими. Аналогичные процессы происходят, если используется предварительно просеянная стекольная фритта. В этом случае частицы фритты нагреваются в верхней части вертикальной печи, или *капельной башни*, размягчаются и, пролетая через горячую зону, приобретают сферическую форму. Кроме того, частицы фритты можно сделать сферическими, пропуская их через пламя горячей газовой струи.

Для изготовления мелких стекланных сфер может применяться видоизмененный способ изготовления стекловолокна. Струя расплава выливается на вращающийся диск. Расплав соприкасается с его острой кромкой и разрезается на мелкие кусочки. Если диск холодный, а температура окружающей среды невысокая, то кусочки сохраняют форму волокна. Однако при высокой температуре диска и окружающей среды кусочки стекла принимают сферическую форму, и при охлаждении получают мелкие стекланные шарики (бисер).

Крупные стекланные сферы (шары) изготавливаются путем отрезания каплеи от струи расплава. Капли проходят через пару вращающихся в противофазе винтов, глубина резьбы которых равна половине заданного диаметра шарика. Капли принимают сферическую форму и охлаждаются, проходя по всей длине нарезки винта.

Для изготовления полых стекланных сфер необходимо выделение газа из исходного вещества. Компоненты шихты смешиваются в жидкости, которая содержит газообразователь, например мочевиу. При сушке раствора методом распыления образуются однородные, но несферические частицы. Через форсунку они попадают непосредственно в пламя или в вертикальную печь. В процессе плавления вещества происходит разложение *газообразова-*

теля с образованием газов, раздувающих расплавленные шарики до состояния полых сфер. При охлаждении расплава он становится непроницаемым для остающегося газа, таким образом предотвращается коллапс сфер¹.

Производство колб для ламп накаливания

Для изготовления колб для электрических ламп применяются *стеклоформирующие машины конвейерного типа*. Весь технологический процесс состоит из нескольких операций. Сначала вытекающая из печи струя расплавленной стекломассы проходит между валками, на поверхности которых имеются углубления цилиндрической формы, и раскатывается в ленту. При этом на ленте стекла на определенном расстоянии друг от друга отпрессовываются утолщенные диски. Затем лента поступает на конвейер, представляющий собой ряд сцепленных пластин с отверстиями, причем отверстия в пластинах совпадают с положением утолщенных дисков на ленте стекла. Под действием собственного веса происходит провисание стеклянных дисков, в результате чего образуются заготовки каплевидной формы (пульки). После этого сверху подводится второй конвейер, оборудованный дутьевыми головками. Выходящие из их сопел воздушные струи выдувают пульки до большего размера. Пульки подводятся к третьей конвейерной линии с продуваемыми формами, в которых происходит окончательное выдувание колб. После удаления форм готовые изделия при помощи молоточка отделяются от ленты².

Специальные методы формования

Оптическое волокно

Первоначально оптическое волокно изготавливали по методу *двойного тигля*, близкого аналога метода, применяющегося при

¹ Аналогичные способы изготовления полых стеклянных микросфер применяются в научных лазерно-физических исследованиях, проводимых в Ливерморской национальной лаборатории (США), Физическом институте им. Лебедева РАН (Москва), РФЯЦ-ВНИИЭФ (Саров) и др. — *Прим. перев.*

² На отечественных стеклозаводах в производстве колб для ламп накаливания используются автоматы карусельного или секционного типа; а описанная технология применяется для производства тонкостенных стаканов; см. [Китайгородский И. И., Качалов Н. Н., Варгин В. В. и др. Технология стекла — М.: Стройиздат, 1961]. — *Прим. перев.*

производстве стеклянных трубок. Внешний слой стекла, рубашка, наносится одновременно с вытягиванием сердцевины. Для нанесения внешнего слоя, отличающегося по составу от стекла сердцевины, было предложено использовать дутьевые трубки, применяемые в производстве стеклянных труб. Таким образом, волокно состоит из внутреннего стекла, или сердцевины, и внешней стеклянной оболочки. При этом дутьевое отверстие должно быть небольшим, а скорость вытягивания волокна, напротив, высокой.

В настоящее время часть оптического волокна по-прежнему изготавливают методом двойного тигля, но в основном применяют метод *предварительного формования*. Сущность большинства вариантов этого метода состоит в том, что вначале изготавливают сердцевину и полую трубку для рубашки. Диаметр сердцевины должен быть немного меньше внутреннего диаметра трубки. После размещения сердцевины внутри рубашки всю сборку нагревают, чтобы расплавить оба стекла и получить из них единое целое.

Твердые заготовки могут быть изготовлены методом литья. Цилиндрический тигель наполняют расплавом стекла рубашки. После частичного отверждения на стенках тигля оставшийся расплав сливают. Затем стеклом сердцевины заполняют трубку, изготовленную из стекла рубашки, а тигель используют вновь. В соответствии с другим способом, близким аналогом описанного, тигель наполняют небольшим количеством расплава стекла рубашки и быстро вращают вокруг продольной оси, чтобы расплав равномерно распределился по его стенкам и сформировалась трубка. После охлаждения трубку заполняют расплавом сердцевины. Тигель может быть повторно использован для изготовления следующих заготовок.

Оптическое волокно для современных телекоммуникационных систем необходимо изготавливать из сверхчистого стеклообразного оксида кремния. Следует отметить, что стекла, получаемые из расплавов, не могут обеспечить высокий уровень качества, предъявляемый к волокну такого типа; поэтому стекло для них изготавливают *in situ*, т.е. методом осаждения из пара. Все исходные вещества используются в виде жидкостей, и очистка дистилляцией может существенно снизить количество примесей. Более того, полностью исключается соприкосновение стекла с тиглем или огнеупорами, это обеспечивает сохранение его чистоты на всех этапах процесса изготовления оптического волокна.

Для получения форм используют несколько вариантов метода осаждения из пара. В соответствии с методом *ВОП (OVD) (внешнее осаждение из пара)* происходит взаимодействие кислорода с парами галогенида металла, поскольку вещества находятся в парообразном состоянии. При пропускании O_2 и $SiCl_4$ через пламя образуются очень тонкие частицы *белой сажи* (диаметр < 200 нм). В качестве добавки применяется галогенид другого металла, например $GeCl_4$. Постепенно, по мере того как частицы сажи осаждаются на внешнюю поверхность вращающегося стержня из стеклообразного оксида кремния, образуется пористая заготовка. При изменении концентрации дополнительного компонента по мере увеличения диаметра пористой заготовки возникает градиент показателя преломления.

Полученную таким образом пористую заготовку спекают, в итоге вещество уплотняется и образуется твердый цилиндрический стержень. Его центральную часть удаляют, а затем при нагревании заготовки через отверстие пропускают газообразный Cl_2 , что необходимо для удаления остаточной воды и гидроксильных групп за счет образования HCl . После спекания твердая заготовка может быть использована для вытягивания оптического волокна.

В процессе производства стекла из паров галогенидов применяется также метод *ММОП (MCVD) (модифицированный метод осаждения из пара)*. По этому методу осаждение происходит внутри трубки из стеклообразного оксида кремния, которая нагревается с внешней стороны и играет роль рубашки для волокна. В этом случае взаимодействие паров происходит без загрязнения газами пламени, так как они никогда не соприкасаются с осаждающимся веществом. Одновременно с осаждением происходит спекание частиц сажи. Процесс продолжается до тех пор, пока не будет получена необходимая толщина покрытия. Формование заготовки завершается стадией сжатия при повышении температуры внешней среды.

Заготовку, полученную любым из описанных способов или одним из многочисленных способов изготовления материалов специального назначения, помещают в верхнюю зону печи (*башня вытягивания*) и нагревают, осуществляя при этом вытягивание волокна. На разогретом конце заготовки образуется нить, которую направляют в механическое вытягивающее устройство, оборудованное средствами автоматического мониторинга и контро-

ля однородности волокна по диаметру. Во время вытягивания волокно обычно покрывают защитной полимерной пленкой, что необходимо для предотвращения его возможных механических повреждений.

Ситаллы

Выбор способа получения ситаллов зависит от их состава и целей применения. Наиболее распространенными являются промышленные ситаллы на основе силиката лития, алюмосиликатов лития, магния или натрия, калиевой фторсодержащей слюды, природных минералов и шлаков. В последнее время исследуется возможность использования технологии ситаллов для изготовления керамических сверхпроводников, ферритов и оптических материалов. Ситаллы, многократно превышающие обычные стекла по прочностным характеристикам и имеющие нулевую пористость, могут быть получены с очень мелкими и однородными по размеру зернами. Сложные по форме изделия производят, применяя традиционные методы формования стекла. Изменение фазового состава позволяет регулировать свойства ситаллов в широком диапазоне.

Полуфабрикат для изготовления ситаллов получают по стекольной технологии. После придания требуемой формы полуфабрикат или охлаждают до комнатной температуры и затем повторно нагревают, или немедленно подвергают термообработке для достижения наиболее подходящей скорости *нуклеации* кристаллов. При добавлении специальных веществ, *инициаторов нуклеации*, в качестве которых могут быть металлы, титанаты, цирконаты, фториды и другие вещества, происходит гетерогенная нуклеация. На гетерогенных ядрах образуется первичная кристаллическая фаза. После нуклеации изделие нагревается до температуры, оптимальной для роста кристаллов, и выдерживается до достижения заданной степени закристаллизованности. Для повышения прочностных свойств или получения декоративного эффекта проводится последующая обработка поверхности, например по методу ионного обмена или глазурования стеклом с низким КТР.

Кроме того, ситаллы могут быть получены из стекла в порошкообразном состоянии. Изделия формируют методами экструзии, прессования, напыления или шликерного литья, затем нагревают

до температуры, при которой нуклеация происходит на поверхности частиц. Во время роста кристаллов такие ситаллы испытывают вязкое спекание. В результате получаются беспористые вещества. Свободные от пор частицы ситалловой фритты могут быть получены из стекол, подвергшихся поверхностной кристаллизации.

Пористые стекла

Пористые изделия получают путем спекания стекол в порошкообразном состоянии, из разделенных на фазы стекол выщелачиванием или по золь-гель-методу. Они могут использоваться непосредственно в пористом состоянии или в качестве исходных веществ для полностью уплотненных (консолидированных) стекол. В настоящее время проводятся интенсивные исследования пористых стекол как потенциальных материалов для изготовления мембран для селективного разделения газов и жидкостей. Для получения стеклоприпоев, проводящих стекол, содержащих длинные углеродные волокна, стекол красного цвета, окрашенных частицами шпинели в коллоидном состоянии, заготовок оптических волокон перед спеканием может использоваться импрегнирование пористых стекол, т.е. пропитка специальным веществом.

Получение пористых стекол выщелачиванием разделенных на фазы стекол часто называют викор-процессом по названию промышленного стекла, производимого фирмой «Кёрнинг» (Corning). Для этого используют боросиликатные стекла с микроструктурой, состоящей из двух непрерывных фаз. Одна из них обогащена оксидом кремния, а другая — оксидами щелочных металлов и бора. Поскольку щелочноборатная фаза легко растворяется в горячих кислотах, таких как HCl , HNO_3 или H_2SO_4 , она может быть удалена из стекла при продолжительном воздействии кислот. В результате образуется пористый каркас, обогащенный оксидом кремния, известный как *выщелоченное стекло*. Диаметр пор выщелоченного стекла, образующих длинные каналы, составляет 2–10 нм. Площадь внутренней поверхности пор может достигать 200 м²/г.

Стекломатериалы в стоматологии¹

Стекла широко используются в зубоврачебной практике. Стеклопорошки в качестве наполнителей применяются в композиционных полимерных материалах. Частицы порошка должны быть очень мелкими. В состав стекла обычно входят стронций или барий, которые помогают получать рентгенограммы. Некоторые зубные цементы также содержат мелкие частицы стеклопорошка, в его состав входят фосфаты и фтор.

Зубные коронки и мосты состоят из металлической части, покрытой несколькими слоями фарфора и стекла. Первый слой фарфора, закрывающий металл, должен быть непрозрачным. Следующие слои обеспечивают цвет, близкий соседним зубам, поэтому они имеют такие блеск и просвечиваемость, чтобы зуб выглядел натурально. Хорошая термическая совместимость между разными слоями покрытия является необходимым требованием для предотвращения термического разрушения и сведения к минимуму величины остаточного напряжения, чтобы избежать разрушения из-за одновременного воздействия остаточного напряжения и жевательной нагрузки.

Стеклопорошки также применяются для изготовления зубных протезов. Их основу составляют литиеводисиликатная или кальциевофосфатная системы. При механическом нанесении зубных покрытий могут применяться ситаллы на основе слюды, содержащей фтор. По своим свойствам указанные материалы должны быть близки к натуральным зубам, чтобы удовлетворять требованиям пациента.

Разрабатываются биоактивные стекла для лечения костной ткани. Такие стекла содержат в больших количествах натрий и кальций и должны характеризоваться большим отношением Ca/P . Эти материалы действительно прикрепляются к окружающей костной ткани. Такие материалы пока еще не применяются широко в зубоврачебной практике, но в будущем обещают целый ряд интересных новых приложений.

¹ Для более углубленного изучения проблемы биоматериалов на основе стекла и керамики рекомендуется книга [Hench L. L., Etridge E. C. Biomaterials: An Interfacial Approach. New York, Academic Press, 1982]. Подробно о кремнеземе в биосфере см. главу с аналогичным названием в книге [Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. — М.: Мир, 1982]. Кроме того, материалы по применению стекла в медицине постоянно публикуются в российском журнале «Стекло и керамика». — Прим. перев.

Стеклоприпой

Конструктивные особенности многих приборов требуют наличия соединений стекло—стекло, стекло—металл, стекло—керамика. При этом наиболее важным критерием, определяющим выбор стекол, является совместимость по КТР. Соединение материалов происходит при высокой температуре, поэтому охлаждение от температуры перехода в стеклообразное состояние до комнатной может вызвать появление больших остаточных напряжений, если не будет достаточного схождения по КТР между соединяемыми материалами. Такие припои называются *согласованными*. Соединение стекло—металл можно получить даже тогда, когда материалы сильно отличаются по КТР, если при охлаждении стекло подвергается сжатию. Такие припои называются *компрессионными*. Они получают путем нанесения металла с высоким КТР на стекло с низким КТР. При охлаждении происходит сжатие металла, а следовательно, и сжатие стекла.

Температура размягчения стекла должна соответствовать характеристикам того материала, с которым происходит соединение. Это требование трудно выполнимо для сплавов алюминия, температуры плавления которых ниже, чем для большинства стекол. Для таких сплавов были разработаны легкоплавкие стекла на основе фосфатных систем.

Разработаны специальные стеклоприпои с высокой текучестью при низких температурах. Они могут применяться в виде собственно стекол (*стеклообразные припои*) или подвергаться кристаллизации для получения ситаллов (*закристаллизованные или ситалловые припои*), после того как произойдет соединение. Обычно припои используются в виде фритт, которые нагревают до температуры, достаточной для достижения подходящей текучести, чтобы на соединяемых поверхностях образовался однородный слой. Преимущество стеклообразных припоев заключается в коротком времени соединения с другими материалами, возможности утилизации при переплавке бракованных припоев и их повторном получении. Закристаллизованные припои намного прочнее стеклообразных, после термообработки они могут эксплуатироваться при температуре близкой к той (или даже выше), при которой происходило их закрепление на поверхности.

Виды стеклообразного оксида кремния¹

Стеклообразный оксид кремния получают плавлением природного кристаллического кварца (*природный оксид кремния или плавленый кварц*) или из газообразной фазы при взаимодействии кислорода с SiCl_4 (*синтетический оксид кремния*). Архаичный термин «плавленый кварц» необходимо использовать с осторожностью, так как тот, кто не знаком с жаргоном технологов, может считать, что стекло действительно является кристаллическим материалом.

По способу промышленного производства различают четыре сорта стеклообразного кремнезема. Оксид кремния I получают плавлением природного кварца в электропечах. Получающийся материал содержит мало гидроксильных групп, но по количеству примесей соответствует исходному веществу. Плавка осуществляется в среде газообразного водорода в металлическом жаростойком тигле. Образующиеся при этом гидроксильные группы нестабильны и удаляются при вакуумировании до реализации материала. Оксид кремния II получают из природного кварца при термообработке в пламени. Выделяющиеся пары воды взаимодействуют с оксидом кремния, при этом образуются более устойчивые гидроксильные группы. По содержанию примесей оксиды кремния I и II мало отличаются друг от друга.

Синтетический оксид кремния подразделяется на насыщенный гидроксилами (оксид кремния III) и обедненный гидроксилами (оксид кремния IV). Оксид кремния III образуется при сгорании SiCl_4 в кислородно-водородном пламени, в котором содержится большое количество водяных паров. Такой оксид содержит намного больше гидроксильных групп, чем оксид любого другого сорта. Концентрация гидроксильных групп может превышать 0,1%. Оксид кремния IV получают аналогичным образом, но применяется сухое пламя, т.е. кислородная плазма, которая снижает содержание гидроксильных групп до $1 \cdot 10^{-4}$ %. Поскольку эти оксиды кремния получают из жидкостей и газов высокой чистоты, концентрация примесей, кроме гидроксильных групп и хлора, очень низкая.

¹ Подробные сведения о кремнеземе и стеклах на его основе изложены в двухтомнике [Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. — М.: Мир, 1982]. — Прим. перев.

Золь—гель-технология¹

На протяжении последних двух десятилетий золь—гель-технология получения стекол, особенно стеклообразного оксида кремния, является предметом тщательных исследований. Хотя по данной теме опубликовано множество статей, практическое применение метода остается достаточно ограниченным из-за высокой стоимости и больших затрат времени, необходимых для изготовления монолитного образца стекла. Существует более десятка методов, обозначаемых единым термином «золь—гель-технология», которые отличаются в деталях, но обязательно включают стадию образования золя, содержащего все необходимые компоненты, обработку золя с целью проведения гелеобразования и высушивание геля для удаления жидкости. В результате образуется высокопористый твердый продукт низкой плотности, который может применяться для фильтрования газов или жидкостей, а также для других целей. Сухой гель спекают при температуре, превышающей температуру перехода в стеклообразное состояние. При этом получают консолидированное стекло, плотность которое все же меньше, чем плотность стекла того же состава, но полученного по традиционной технологии путем плавления.

Золь—гель-технология позволяет получать стекло при более низких температурах, чем температура плавления стекла аналогичного состава, снижать энергозатраты и повышать чистоту конечного материала в результате уменьшения времени контакта с огнеупорными материалами. Чистота исходных веществ, которые являются жидкостями, намного превышает чистоту твердых компонентов традиционной шихты. При перемешивании жидкостей

¹ Более подробную информацию о золь—гель-процессе, сушке гелей и применении изделий, получаемых по данному способу, можно найти в следующих работах: [Sakka S. Sol-Gel Glasses and Their Future Applications. — Transaction of Indian Ceramic Society, 1987, V. 46(1), 1–11; Фрике И. Аэрогели. — В мире науки, 1988, № 7, 50–56; Nomiya Y. Present State and Future Prospects for the Colloid Process for Fine Ceramics. — J. Ceramic Soc. Japan, International Edition, 1989, V. 97, R-21 — R-29; Rice R. W. Ceramic Processing: An overview. — AIChE Journal, 1990, V. 36, No. 4, 481–510; Zarzycki J. Structural Aspects of Sol-Gel Synthesis. — J. Non-Crystalline Solids, 1990, No. 121, 110–118; Scherer G. W. Theory of Drying. — J. Am. Ceramic Soc., 1990, No. 73, 3–14; Hench L.L., Vasconcelos W. Gel-Silica Science. — Annual Review of Materials Science, 1990, V. 20, 269–298; Hench L. L., West J.K. The Sol-Gel Process. — Chemical Review, 1990, No. 90, 33–72]. — Прим. перев.

достигается более высокая степень однородности, чем в случае порошкообразных веществ. Низкая температура гелеобразования позволяет получать изделие почти заданных размеров и формы, это существенно снижает расходы на его механическую обработку. Получение тонких пленок происходит легче, чем по методу фритты, и осуществляется при более низких температурах. В то же время сырьевые материалы зачастую очень дороги. Удаление жидкости из пор происходит в течение длительного времени и нередко заканчивается растрескиванием геля. Значительная усадка в процессе сушки геля создает дополнительные трудности при получении изделий сложной формы без дальнейшей механической обработки. Сухие гели очень непрочны, обращаться с ними следует с большой осторожностью.

В настоящее время золь—гель-технология наиболее применима для получения пленок или волокон, производство же монолитных стеклоизделий слишком дорого. Ее применение оправдано в том случае, если получение материала дорого любыми способами (оксид кремния), если изделие сложной формы и его механическая обработка дорога или очень трудоемка, а также для специальных композиций, которые не могут быть получены традиционными методами плавления.

Резюме

Независимо от сорта стекла, процессы изготовления стеклоизделий во многом похожи друг на друга. В основе производства почти всех промышленных стекол лежат процессы плавления и перехода в стеклообразное состояние. Такие явления, как нуклеация, кристаллизация и фазовое разделение, играют важную роль при изготовлении изделий специального назначения. Понимание связи между составом стекла, его тепловым прошлым, условиями обработки и свойствами необходимо для производства высококачественных изделий с воспроизводимыми свойствами.

Литература

1. *Anderson O.L., Stuart D.A.*, J. Am. Ceram. Soc., 1954, **37**, 573.
2. *Angell C.A.*, J. Non-Cryst. Solids, 1988, **102**, 205.
3. *Arujo R.J.* In: Commercial Glasses, ed. Boyd D.C., MacDowell J.F., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986, ch. 12.
4. *Arujo R.J.*, In: Treatise on Materials Science and Technology, vol. 12: Glass I. Academic Press, New York, 1977, ch. 2.
5. *Aubourg P.F., Wolf W.W.* In: Commercial Glasses, ed. Boyd D.C., MacDowell J.F., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986, p. 51.
6. *Bamford C.R.*, Color Generation and Control in Glass, Elsevier, Amsterdam, 1977, ch. 1–11.
7. *Bartholomew R.F.* In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J., Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 460.
8. *Bauer W.C., Bailey J.E.*, in Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J., Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, pp. 378–385.
9. *Beall G.H.* In: Commercial Glasses, ed. Boyd D.C., MacDowell J.F., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986, p. 157.
10. *Bihuniak P.P.* In: Commercial Glasses, ed. Boyd D.C., MacDowell J.F., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986, p. 105.
11. *Borisova Z.U.*, Glassy Semiconductors, Plenum Press, New York, 1981, ch. 2–5.
12. *Borrelli N.F., Seward T.P.* In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J., Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 439.
13. *Brawer S.A.*, Relaxation in Viscous Liquids and Glasses, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1985.
14. *Bruckner R.*, J. Non-Cryst. Solids, 1970, **5**, 123.
15. *Bruckner R.*, J. Non-Cryst. Solids, 1971, **5**, 281.
16. *Cable M.*, J. Non-Cryst. Solids, 1966, **49**, 436.
17. *Cahn J.W. and Charles R.J.*, Phys. Chem. Glasses, 1965, **6**, 181.
18. *Coon J., Shelby J.E.*, J. Am. Ceram. Soc., 1988, **71**, 354.
19. *Day D.E., Rindone G.E.*, J. Am. Ceram. Soc., 1962, **45**, 489.
20. *Deeg E.W.* In: Commercial Glasses, ed. Boyd D.C., MacDowell J.F., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986, ch. 1.
21. *DeSocio M.R.*, Effect of Potassium Content on the Properties of Lithium Silicate Glass-Ceramics, MS Thesis, Alfred University, NY, 1985.
22. *Doremus R.H.*, Glass Science, Wiley, New York, 2nd edn., 1994, ch. 1–6, 8–10, 12–17.
23. *Doyle P.J.*, Glass-Making Today, Portcullis Press, 1979, ch. 1, 4, 6.
24. *Dumbaugh W.H.* In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J., Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 423.
25. *Dumbaugh W.H., Danielson P.S.* In: Commercial Glasses, ed. Boyd D.C., MacDowell J.F., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986, p. 115.
26. *Edge C.K.* In: Commercial Glasses, ed. Boyd D.C., MacDowell J.F., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986, p. 43.
27. *Elmer T.H.* In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J., Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 427.
28. *Fanderlik I.*, Optical Properties of Glass, Elsevier, Amsterdam, 1983, ch. 1–7.
29. *Flannery J.E., Wexell D.R.* In: Commercial Glasses, ed. Boyd D.C., MacDowell J.F., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986, ch. 11.
30. *Fleming J.W.* In: Experimental Techniques of Glass Science, ed. Simmons C.J., El-Bayoumi O.H., American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993, ch. 1.
31. *Francel J.* In: Commercial Glasses, ed. Boyd D.C., MacDowell J.F., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986, p. 79.
32. *Friebele E.J.* In: Optical Properties of Glass, ed. D.R. Uhlmann, N.J. Kreidl, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991, ch. 7.
33. *Friebele E.J., Griscom D.I.* In: Treatise on Materials Science and Technology, vol. 17: Glass II, Academic Press, New York, 1979, ch. 6.
34. *Frischat G.H.*, Ionic Diffusion in Oxide Glasses, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 1975.
35. *Fulcher G.S.*, J. Am. Ceram. Soc., 1925, **8**, 339 (reprinted in J. Am. Ceram. Soc., 1992, **75**, 1043).
36. *Gressler C.A., Shelby J.E.*, J. Appl. Phys., 1989, **66**, 1127.
37. *Griffith A.A.*, Phil. Trans. Royal Soc., 1921, **A221**, 163.
38. *Haller W.K.* In: Commercial Glasses, ed. Boyd D.C., MacDowell J.F., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986, p. 133.
39. *Haller W., Blackburn D.H., Simmons J.S.*, J. Am. Ceram. Soc., 1974, **57**, 120.
40. *Hayden H.W., Moffatt W.G., Wulff J.*, The Structure, Properties of Materials, vol. III: Mechanical Behavior, Wiley, New York, 1965, ch. 2, 7.
41. *Henderson G.S., Fleet M.E.*, J. Non-Cryst. Solids, 1991, **134**, 259.
42. *Hendricks C.D.* In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J., Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 418.
43. *Higby P.L., Shelby J.E., Suscavage M.*, J. Appl. Phys., 1985, **58**, 4142.
44. *Higby P.L., Shelby J.E., Phillips J.C., LeGrand A.D.*, J. Non-Cryst. Solids, 1988, **105**, 139.
45. *Horton M., Shelby J.E.*, Phys. Chem. Glasses, 1993, **34**, 238.
46. *Ingram M.D.*, Phys. Chem. Glasses, 1987, **28**, 215.
47. *Jain H.* In: Experimental Techniques of Glass Science, ed. Simmons C.J., El-Bayoumi O.H., American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993, ch. 12.
48. *James P.F.* In: Glasses and Glass-Ceramics, ed. Lewis M.H., Chapman and Hall, London, 1989, ch. 3, p. 59.

49. James P.J. In: Nucleation and Crystallization in Glasses, ed. Simmons J.H., Uhlmann D.R., Beall G.H., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1982, p. 1.
50. Jewell J.M., Coon J., Shelby J.E., Mater. Sci. Forum, 1988, **32–33**, 421.
51. Jewell J.M., Shaw C.M., Shelby J.E., J. Non-Cryst. Solids, 1993, **152**, 32.
52. Kingery W.D., Introduction to Ceramics, Wiley, New York, 1960, ch. 15, 18.
53. Klocek P., Sigel G.H., Infrared Fiber Optics, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA, 1989, sect. 2, 3.
54. Kohli J.T. In: Rare Elements in Glasses, ed. Shelby J.E., Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 1994, ch. 5.
55. Kohli J.T., Condrate R.A., Shelby J.E., Phys. Chem. Glasses, 1993, **34**, 81.
56. Kohli J.T., Shelby J.E., Frye J.S., Phys. Chem. Glasses, 1992, **33**, 73.
57. Lapp J.C., Shelby J.E., Adv. Ceram. Mater., 1986, **1**, 174.
58. Lapp J.C., Shelby J.E., J. Non-Cryst. Solids, 1986, **86**, 350.
59. Lapp J.C., Shelby J.E., J. Non-Cryst. Solids, 1987, **95–96**, 889.
60. Lord C.E., Crystallization and Properties of Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics, MS Thesis, Alfred University, NY, 1995.
61. Lucas J., Adam J.L. In: Optical Properties of Glass, ed. Uhlmann D.R., Kreidl N.J., American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991, ch. 2.
62. McMillan P.W., Glass-Ceramics, Academic Press, London, 2nd edn., 1979, ch. 2, p. 7.
63. Margaryan A., Piliavin M.A., Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy, and Properties, Artech House, Boston, 1993, ch. 3–6.
64. Mazurin O.V., Porai-Koshits E.A. In: Phase Separation in Glass, ed. Mazurin O.V., Porai-Koshits E.A., North-Holland, Amsterdam, 1984, ch. 6.
65. Mazurin O.V., Roskova G.P., Porai-Koshits E.A. In: Phase Separation in Glass, ed. Mazurin O.V., Porai-Koshits E.A., North-Holland, Amsterdam, 1984, ch. 4.
66. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.Р. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. — Л.: Наука, 1973, т. 1.
67. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.Р. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. — Л.: Наука, 1973, т. 2.
68. Michalske T.A., Freiman S.W., J. Am. Ceram. Soc., 1983, **66**, 284.
69. Mould R.E., Southwick R.D., J. Am. Ceram. Soc., 1959, **42**, 582.
70. Moynihan C.T., J. Am. Ceram. Soc., 1993, **76**, 1081.
71. Nassau K., The Physical and Chemistry of Color, Wiley, New York, 1983, ch. 5, 7–11.
72. NIST Certificate of Viscosity Values, Standard Sample No. 710, 1962.
73. NIST Certificate of Viscosity Values, Standard Sample No. 711, 1964.
74. NIST Certificate of Viscosity Values, Standard Sample No. 717, 1969.
75. Orowan E., Z. Krist., 1934, **A89**, 327.
76. Paul A., Chemistry of Glasses, Chapman and Hall, London, 1982, ch. 3, 7.
77. Piguet J.L., Shelby J.E., Adv. Ceram. Mater., 1986, **1**, 192.
78. Pinckney L.R. In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics, Glasses, ed. Schneider S.J., Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 433.
79. Prud'homme van Reine P.R., van den Hock J.J., Jack A.G. In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics, Glasses, ed. Schneider S.J., Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 1033.

80. Раусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. Пер. с англ. — М.: Мир, 1970.
81. Rawson H., Properties and Application of Glass, Elsevier, Amsterdam, 1980, ch. 3–7.
82. Rindone G.E., Glass Ind., 1957, 561.
83. Riner J.E. In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J. Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 694.
84. Rose R.M., Shepard L.A., Wulff J., The Structure and Properties of Materials, vol. IV: Electronic Properties, Wiley, New York, 1966, ch. 13.
85. Ryder R.J., Poole J.P. In: Commercial Glasses, ed. Boyd D.C., MacDowell J.F., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1986, p. 35.
86. Scherer G.W., Relaxation in Glass and Composites, Wiley, New York, 1986.
87. Shelby J.E., J. Am. Ceram. Soc., 1974, **57**, 436.
88. Shelby J.E., J. Non-Cryst. Solids, 1979, **34**, 111.
89. Shelby J.E., J. Appl. Phys., 1979, **50**, 3702.
90. Shelby J.E., J. Appl. Phys., 1979, **50**, 8010.
91. Shelby J.E., J. Appl. Phys., 1980, **51**, 2561.
92. Shelby J.E., J. Appl. Phys., 1980, **51**, 2589.
93. Shelby J.E., J. Am. Ceram. Soc., 1983, **66**, 225.
94. Shelby J.E., J. Am. Ceram. Soc., 1985, **68**, 155.
95. Shelby J.E., J. Appl. Phys., 1986, **60**, 4325.
96. Shelby J.E. In: Experimental Techniques of Glass Science, ed. Simmons C.J., El-Bayoumi O.H., American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993, ch. 10.
97. Shelby J.E., J. Non-Cryst. Solids, 1994, **179**, 138.
98. Shelby J.E. In: Rare Elements in Glasses, ed. Shelby J.E., Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 1994, ch. 1, 2, 12, 14.
99. Shelby J.E., Handbook of Glass Diffusion in Solids and Melts, ASM International, Materials Park, OH, 1996, ch. 2, 9.
100. Shelby J.E., Downie L.K., Phys. Chem. Glasses, 1989, **30**, 151.
101. Shelby J.E., Lord C.E., J. Am. Ceram. Soc., 1990, **73**, 750.
102. Shelby J.E., Ortolano R.L., Phys. Chem. Glasses, 1990, **31**, 25.
103. Shelby J.E., Vitko J., J. Non-Cryst. Solids, 1982, **53**, 155.
104. Shelby J.E., LaCourse W.C., Clare A.G. In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J. Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 845.
105. Shelby J.E., Shaw C.M., M.S. Spess, J. Appl. Phys., 1989, **66**, 1149.
106. Shelby J.E., Vitko J., Pantano C.G., Solar Energy Mater., 1980, **3**, 97.
107. Shoup R.D. In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J. Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 445.
108. Sigel G.H. In: Treatise on Materials Science and Technology, vol. 12: Glass I, Academic Press, New York, 1977, ch. 1.
109. Simmons J.H. In: Experimental Techniques of Glass Science, ed. Simmons C.J., El-Bayoumi O.H., American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993, ch. 11.
110. Smekal A., J. Soc. Glass Technol., 1951, **35**, 411T.

111. *Speyer R.F.*, Thermal Analysis of Materials, Marcel Dekker, New York, 1994, ch. 7, 10.
112. *Srceam A.N., Varshneya A.K., Swiler D.R.*, J. Non-Cryst. Solids, 1991, **128**, 294.
113. *Stanworth J.E.*, Physical Properties of Glass, Oxford University Press, London, 1950, ch. 2, 8.
114. *Stenshorn V.R.*, Effect of Hydroxyl Concentration on the Crystallization of a Lithium Silicate Glass-Ceramic, MS Thesis, Alfred University, NY, 1992.
115. *Stevens H.J.* In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J. Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 394.
116. *Stroman J.F.* In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J. Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 409.
117. *Sun K.H.*, J. Am. Ceram. Soc., 1947, **30**, 277.
118. *Takamori T.* In: Treatise on Materials Science and Technology, vol. 17: Glass II, Academic Press, New York, 1979, ch. 5.
119. *Tomozawa M.* In: Treatise on Materials Science and Technology, vol. 17: Glass II, Academic Press, New York, 1979, ch. 3.
120. *Tomsia A.P., Pask J.A., Loehman R.E.* In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J. Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 493.
121. *Tool A.Q.*, J. Am. Ceram. Soc., 1946, **29**, 240.
122. *Tooley F.V.* In: The Handbook of Glass Manufacture, ed. Tooley F.V., Books for Industry, New York, 1974, vol. 1, sect. 2.
123. *Tooley F.V.* In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J. Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 402.
124. *Tooley F.V., Knight M.A., Lyle A.K., Swicker V.C.* In: The Handbook of Glass Manufacture, ed. Tooley F.V., Books for Industry, New York, 1974, vol. 1, sect. 9.
125. *Uhlmann D.R.* In: Nucleation and Crystallization in Glasses, ed. Simmons J.H., Uhlmann D.R., Beall G.H., American Ceramic Society, Columbus, OH, 1982, p. 1.
126. *Uhlmann D.R.*, J. Am. Ceram. Soc., 1983, **66**, 95.
127. *Varshneya A.K.*, Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, San Diego, CA, 1994, ch. 1, 4, 5, 7–10, 18–20.
128. *Vogel W.*, Chemistry of Glass, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1985, ch. 7, 8, 11.
129. *Vogel W.* In: Optical Properties of Glass, ed. Uhlmann D.R., Kreidl N.J., American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991, ch. 1.
130. *Weinberg M.C.*, J. Non-Cryst. Solids, 1994, **167**, 81.
131. *White J.E., Day D.E.* In: Rare Elements in Glasses, ed. Shelby J.E., Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 1994, p. 181.
132. *Wooley F.E.* In: Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses, ed. Schneider S.J. Jr., ASM International, Materials Park, OH, 1991, pp. 386–393.
133. *Wunderlich B.*, Thermal Analysis, Academic Press, San Diego, CA, 1990, ch. 6.
134. *Zachariasen W.H.*, J. Am. Ceram. Soc., 1932, **54**, 3841.

Предметный указатель

- Аббе число 207
 Азот 59, 124–125, 209, 226, 251
 Активационный объем 191
 Аллюминатные стекла 125
 Аллюминий-кислородные дырочные центры 246
 Аллюминия координация в стеклах 91, 107–110, 117–118, 122–123
 Аллюминия оксид (глинозем) 37–40, 47, 74, 85, 117–118, 122–123, 182
 Андерсона и Стюарта модель 201–203
 Анионная проводимость 200
 Аррениуса уравнение 142–143, 190–191
 Атмосферостойкость 207–208
- Бариевосиликатные стекла 74–75, 80–81, 83, 184
 Бериллия фторид 37, 126–127, 153, 233
 Бинодаль 66
 Ближний порядок 90, 116–117
 Бора координация 92
 Бора оксид 17, 28, 37, 46, 49, 72, 81, 92–93, 111–112, 120, 149–152, 169–170, 181, 228, 233, 252
 Боратные стекла 105, 111–118, 149–152, 219
 Борная аномалия 113–114, 117–118, 150, 181
 Борокислотные циклы 112, 114–116, 150
 Бутылочное (тарное) стекло 7, 230, 257–258
- Валентные углы 88–91, 98–99, 112, 120, 177
 Ванадия оксид 37
 Варка в реакционной (защитной) атмосфере 62
 Вейбулла распределение 224–225
 Верде постоянная 125, 255–256
 Верхняя критическая температура растворимости 65
 Взаимосвязанные фазы 69, 71, 77–81, 85, 157–158
 Взаимосвязи область 69
 Видимого света поглощение 239–247
 Вискозиметры 139–142
 ротационный 139–140
- с изгибающимся бруском 141–142
 с падающим шариком 140–141
 с параллельными пластинами 142
 с применением вдавливания 142
 с удлиняющейся нитью 141
 торсионный 142
- Висмута оксид в стеклах 37, 152, 170, 233, 243
 Вода 49–50, 96, 203–208, 225–226, 241, 250, 271
 Волокна оптические 32, 231, 248, 254–267
 Вращение вокруг связей 88–91, 97, 177
 Вспенивание 47
 Вытягивания вниз метод 260
 Вязкость 10–12, 48–49, 52, 55, 59, 71, 94, 99, 122–123, 130, 132–160
 неоднородных расплавов 157–158
 Вязкоупругость 132, 136–139, 176
- Газы
 азот 59, 124, 209, 226, 251
 аргон 209
 водород 175, 209–213, 243, 251, 271
 гелий 189, 209 – 213
 диффузия 95, 182, 188 – 189, 208–215
 кислород 54, 57–59, 209, 241
 криптон 209
 мембраны для разделения 85, 268
 неон 209
 проницаемость 190, 208–215
 растворимость 95, 210
 серы диоксид 58, 223
 серы триоксид 49, 53, 58, 258
 углерода диоксид 47, 53, 59, 241, 251
 углерода монооксида 226, 241
- Галлия оксид 37, 107–110, 125
 Галогенидные стекла 28, 42–43, 61–62, 126–127
 Галогениды 59, 111, 149, 152–154, 170, 200, 233, 235–236, 241, 266
 Генри закон 190, 214
 Германатная аномалия 120–122, 152–153, 182
 низкощелочная 121–122, 152–153, 182
 Германатные стекла 29, 48, 72, 105, 120–123, 152–153, 182, 193, 210–211, 219, 238
 Германия диоксид 37, 72, 120–122, 182, 238, 252

- Гидридные группы 175, 249–251
 Гидроксильные группы 46, 85, 96, 99, 147, 154–155, 175, 192, 248–251, 266, 271
Гольдшмидта модель 14
 Гомогенизация 46–47, 60–61
 Гравиметрические коэффициенты 38–39, 43–45
 Граница ИК-пропускания (многофоновый край) 247, 251–253
Гриффитса (критические) трещины 220–221, 224–226
- Двойное лучепреломление 231
 Девитрификация (расстеклование) 132
 Дефекты 90, 99, 120, 213, 245–246, 250–251
 Деформации энергии 201
 Диаграмма объем – температура 171
 Дилатометрического размягчения температура 77, 135–136
 Дилатометры 165–166
 интерференционные 166
 с двумя стержнями-толкателями 165
 Дисперсия (оптическая) 231, 237–238
 Диффузия 22, 57–58, 60, 95, 188–215
 ионная 191–193
 Длины связей 88, 98–99, 120, 122, 177–178
 Дробленое стекло (бой) 48
- Е-Стекло 262
- Железа оксиды 40, 238–239, 242
 Жидких фаз образование 47–49
- Захарясова* модель 14–16, 29, 87–88
 Зебрового шита метод 60
 Золото 40, 242–244, 253
 Золь – гель-процесс 272–273
- Известняк 46
 Излучения высокой энергии влияние 234, 245–246, 250–251
 Изокомы 147, 142–153
 Изотопный эффект 248–251
 Инфракрасное поглощение 247–253
 Ионная рефракция 235–236
 Ионный обмен 188, 194–195, 204–208, 222, 244
 Испытание стеклянной нити на удлинение 135, 141
 Иттриевоалюмосиликатные стекла 181, 218
- Кадмия соединения 245, 254
 Калиевосиликатные стекла 74, 99
 Калий
 нитрат 41
 оксид 39, 50, 106
 Кальциевоалюминатные стекла 30, 32, 48, 125, 252
 Кальциевоборатные стекла 157
 Кальциевофтороалюминатные стекла 200
 Кальций
 карбонат 46–47, 207
 оксид 41, 46, 107–110
 Капля (стекломасса) 135, 257–258
 Карбонаты 46, 53, 207, 251
 Кинетическая теория стеклообразования 14, 18–30, 132
 Кинетический барьер 22–24
 Колбы для ламп накаливания 264
 Коллоидные системы 40, 213, 239, 242–245, 253–254, 268
 Конгруэнтное растворение 204–207
Кондона – *Морзе* кривая потенциальной энергии 176–177, 217
 Координационное число 90–92
 Красители 37, 40, 239–247
 Кремнезем 37–39, 47
 Кремния диоксид стеклообразный 37, 85, 92–93, 97–99, 100–101, 147, 166, 173, 175, 179, 209–210, 222, 228, 233, 246–252, 265–266, 271
 Кристаллизация 18–35, 132, 158–159, 185–187, 203, 207, 212, 223, 254, 267–268
 Кристаллитная модель 86–87, 130
 Критическая(ий)
 радиус 21, 23
 скорость охлаждения 27, 31, 35
 состав 80, 83
 температура 65, 74, 80, 83, 118
 Кристаллического поля теория 239–241
- Лебедева* модель 86
 Легучесть 50–51, 61
 Листовое стекло 259–260
 Литиевооборатные стекла 150
 Литиевоборосиликатные стекла 118
 Литиевосиликатные стекла 74, 82–84, 99, 184
 Литий
 дисиликат 42, 174, 186, 254
 метасиликат 174, 186, 254
- Магнитооптический эффект 255
Максвелла модель 137

- Мель 242–244, 253–254
 Металлы аморфные 130–131, 182, 213
 Метастабильная зона переохлаждения 23–25, 29
 Метастабильной несмешиваемости область 68, 79, 84–85
 Механические свойства 216–230
 Микролистное стекло 261
 Модификаторы 17, 37, 40, 169
 Молекулярная масса стекла 162
 Молярная рефракция 235–236
 Молярный объем 162, 166–175, 236
Мооса шкала 218
 Морфология 94, 157
 Мостиковые
 анионы 91, 111, 123
 атомы кислорода 91, 97–107, 111
 Мышьяк оксиды 37, 40–41, 44, 57–59, 241
- Наводка 243–244
 Натриевосиликатные стекла 70–71, 74, 77–80, 83, 99, 180, 184, 195–197
 Натрий
 гидроксид 46, 49, 207
 карбонат 50, 207
 оксид 39, 241
 фторид 41, 49
 хлорид 49, 241
 Начала деформации точка 134–136
 Немостиковые
 анионы 91, 111, 123, 127
 атомы кислорода 91–92, 99–122, 177, 180, 198, 233–236
Нернста – *Эйнштейна* уравнение 190–191
 Несмешиваемость 53–85
 граница (предел) 66, 75, 77–85, 184
 диаграммы 77–85
 жидкостей 64, 71
 метастабильная 73–74, 81, 99, 157
 нестабильная 68
 область 66, 80–85, 184
 стабильная 72, 81
 температура 76
 Неупорядоченная ковалентная сетка 129
 Неупорядоченной сетки теория 16, 87, 130
 Ниобия оксид 149
 Нитраты 46, 57–58
 Нитридные стекла 125, 218
 Ноды (коншоды) 66, 80, 83–84, 119, 157, 184
 Номенклатура составов 41–43
 Нуклеация 18–25, 28–30, 267
 гетерогенная 18, 22, 25, 29
 гомогенная 18–23, 29
 и рост 67–69, 79–80
 инициаторы 267
 скорость 19–24
 Ньютоновские жидкости 133, 136
- Обесцвечиватели 40, 246–247
 Обозначения структурных групп 100–122
 Образование «кластеров» 106, 108–109
 Огрубление структуры 80, 158
 Оксидная форма записи состава 41–42, 162
 Оксидногалогенидные стекла 111, 234
 Опалесценция 75, 77, 79, 84, 254–255
 Опаловое стекло 254–255
 Оптические свойства 231–256
 Органические стекла 28, 124, 129–130, 212
Орована модель 219–220
 Осаждение из пара 265–267, 271
 Осветление расплавов 52–62
 повторное 52–59
 Осветления исследование 75
 Осветлители 37, 40, 56–59, 62
 Основной закон структурных моделей 89–90
 Отжиг 134–136, 228–230, 258
 качественный (тонкий) 230, 234
- Перемешивание 56, 60–61
 Перенасыщение 53–55
 Переохлажденная жидкость 10–11
 Переходных металлов оксиды 40, 54, 59, 72, 85, 239–241
 Плавление 36–62
 температура 134–135
 ускорители 49–50
 Плавни 39–40
 Плазменный резонанс 242
 Плоское стекло 258–261
 Плотная неупорядоченная упаковка 130
 Плотность
 влияние
 кристаллизации 174
 разделения на фазы 174
 теплового прошлого 171–174
 и давление 175
 и радиационные эффекты 175
 измерение 164–165
 колонка с градиентом плотности 164
 метод *Архимеда* 164
 погружения – плавления метод 164–165
 истинная 161
 кажущаяся 162
 Стекол 55, 60, 95, 99, 120, 161–187, 234

- Показатель преломления 95, 99, 120, 125, 231–238, 255
градиент 194
Полигалогенидный (полианионный) эффект 200
Полимерные стекла 93
Полищелочной эффект 148, 180, 193, 195–197
Полосы переноса заряда 239
Поля лигандов теория 239–341
Пористые стекла 85, 206, 268, 272
Потускнения модель 213
Правило(а)
Захарясова 87, 97
рычага 67, 75, 79
8 – N 128
Предварительное формирование в производстве оптического волокна 32, 265
Промежуточные оксиды 17, 107
Процессы, контролируемые диффузией 213–214, 244
Прочность стекла 219–226
Псевдопластичное течение 133
Пуаз 133
Пуассона коэффициент 216
Пузыри 46, 52–62, 263–264
повторное образование 54–55
Пустоты 95, 100, 122, 131, 167, 169, 177–180, 193
Рабочая
область 135
точка 134–135
Радиусов соотношение 90
Размерность сетки 92–92, 111–112, 123–124, 130, 181, 218
Размягчения точка 135–136
Рассеяние света 75–77, 79, 208, 254–255
Растрескивание 216, 219–228
Регулярный раствор 65
Редкоземельноалюмосиликатные стекла 110, 149, 181, 218, 256
Редкоземельногаллиевосиликатные стекла 110
Редкоземельных элементов оксиды 40, 72, 240, 256
Релаксации время 138, 155, 171, 185, 227
Рост кристаллов 24–25
Русакова модель 17–18
Рубидиевосиликатные стекла 74, 99
Рубидия оксид 39–40, 50–51
Сана модель 17
Свинца оксид в стеклах 29, 39, 50, 148–149, 170, 231–234, 243, 255–256
Свинцовоборатные стекла 80, 151, 184
Свинцовоалюминатные стекла 125, 170, 234, 252, 255–256
Свинцовоалюмосиликатные стекла 111, 200
Свинцовогерманатные стекла 81
Свинцовосиликатные стекла 81, 110–111, 148
Свинцовофтороборатные стекла 200
Свинцовофторогерманатные стекла 200
Свинцовофторосиликатные стекла 111, 200
Свободная энергия смешения 65
Свободного объема модель для вязкого течения 145–146
Свободный объем 90, 95, 100, 120, 145–146, 166, 169, 182, 210–211, 213
Связности число 92, 103, 109, 116–117, 129
Связность сетки 91–92, 100–110, 113, 121–124, 129, 147–154, 169, 181, 218
Сдвига модуль 217
Сдвиговое разжижение 133
Селен 37, 128–129, 154, 170, 182, 219, 235, 242, 253
Сера 37, 54–55, 58–59, 128–129, 154, 170, 235, 242, 253
Серебро 40, 242–245, 253–254
Сеткообразователи 16, 37
Ситаллы (стеклокерамика) 130, 174, 185–186, 203, 212, 223, 254, 267–268
Смекала модель 16
Снелля закон 232
Содоизвестковосиликатное стекло 41, 44, 46–53, 81, 106–107, 134, 148, 208, 249, 252, 258–260
Соляризация 246–247
Спинодаль 68–69, 77–83, 184
Спинодальный распад 67–71, 79
Средний порядок 89, 93–94, 106, 114–115, 122, 124, 128, 154, 181
Стекла
для лабораторных исследований 51
с градиентом показателя преломления 194
 As_2S_3 42, 182
 As_2Se_3 128, 182
 $B_2O_3 - GeO_2$ 120, 152, 170
 $B_2O_3 - SiO_2$ 81, 152, 169
CLAP 43
 $Ga_2O_3 - SiO_2$ 81
 $GeO_2 - SiO_2$ 120
 $PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3$ 170, 234, 252, 256
 $Sb_2O_3 - B_2O_3$ 152

- плавания 133–135
практическая плавания 133–135
размягчения 135
размягчения Литтона 135
фиктивная 12, 155–157, 171–174, 185, 191, 222, 227, 234
Термическая закалка 222, 228–230
Термический удар 221, 226–228, 269–270
Термическое (тепловое расширение) аморфных металлов 182
влияние теплового прошлого 185
закристаллизованных стекол 176, 185–186
и температура дилатометрического размягчения 176–178, 182–186
и температура перехода в стеклообразное состояние 176, 178, 182–186
и температурный интервал 163
измерения 165–166
дилатометры 165–166
коэффициент 95, 99, 113–116, 161–187, 218, 234
истинный (мгновенный) 162
линейное 163
неоднородных стекол 176, 183–185
среднее 163
температурная зависимость 179
Термограммы 32–34
Термодинамический барьер 20, 24
Термохромизм 238
Тройные кластеры 108
Труб стеклянных производство 262–264
ТТТ-кривые (зависимости) 26–28, 34–35
Тяжелые металлы в стеклах
оксидных 170, 252
фторидных 170, 200, 252
SIALON 218
ZBLAN 43
 $ZnCl_2$ 127
Стекловолокно 261–262
Стеклообразное состояние
область перехода 9–10, 136
определение 9–10
температура перехода 12, 72, 84, 93–94, 99, 113–115, 121–125, 130, 136, 138, 183–186, 212, 218, 228
Стеклообразователи 37, 81
Стеклообразующая способность 30–31
Стеклообразующие оксиды 37
Стеклоприпой 270
Стеклоформирующие машины конвейерного типа 264
Стекланных шаров и сфер производство 263–264
Стекол дефекты
камни 60
‘мошка’ 52, 56, 60
полосы 60
свилы 60–61
Стенворна модель 16–17
Стокса закон 55
Стокса – Эйнштейна уравнение 22
Стоматологические стекломатериалы 269
Структура капля/матрица 68–70, 78–80, 85, 157–158
Структурные блоки 90–91, 93–94, 97, 100–114, 170
Структурные теории 13–18
Сульфаты 41, 46, 49, 53–55, 58–59
Сульфиды 53–55
Сурьмы оксид в стеклах 37, 56–57, 241
Сшивание цепочек 128–130
Сырье в стекловарении 36–41
Таллий 51, 233–235
Тантала оксид 149
Тарное стекло 257–258
Твердость 218–219
Текучесть 133–134, 156
Теллур 37, 128, 170, 235–236, 253
оксид 37, 125–126
Температура
дилатометрического размягчения 77, 133, 136, 176–178, 183–186
критическая 65, 72–74, 80, 83, 118
перехода в стеклообразное состояние 12, 72, 84, 93–94, 99, 113–115, 121–125, 130, 136, 138, 175, 177–178, 183–186, 212, 2318, 228
Углерод 59, 242
диоксид 46–47, 53, 59, 241, 251
монооксид 53, 226, 241
Удельная рефракция 236–237
Удешивание компонентов расплава 50–51
Ультрафиолетовое поглощение 238–239, 246
Ультрафиолетовый край поглощения 238
Упрочнение стекол 194–195, 221–224
Урана оксиды 40
Усталость стекла 225–228
динамическая 225–226
статическая 225–226, 229
Фазовая граница 66
Фазовое разделение 63–85, 94, 110–119,

157–158, 202, 206, 211–212
Фарадея эффект (вращение) 231, 255
Фика законы 188–189
 Фиктивная температура 12, 155–157, 171–173, 185, 191, 222, 226–227, 234
 Флоат-стекло 208, 244–245, 260
 Флотация 55–56
Фогеля – Фулчера – Таммана уравнение 142–143, 145
 Фосфатные стекла 37, 48, 50, 123–125, 219
 Фотохромные стекла 253–254
 Фоточувствительные стекла 253
 Фторидные стекла 28, 234, 252
 Фтороалюминатные стекла 153
 Фтороборатные стекла 152, 200, 233, 235
 Фторогафнатные стекла 127
 Фторогерманатные стекла 123, 235
 Фторофосфатные стекла 200, 234
 Фтороцирконатные стекла 37, 42–43, 127, 153, 170
Фулчера уравнение 143
 Халькогалогенидные стекла 128
 Халькогенидные стекла 37, 41–42, 61, 128–129, 154, 170, 182, 219, 235, 252–253
Хейвена отношение 190
Хендерсона – Флита модель германатных стекол 122
 Химическая стойкость 40, 94, 107, 125, 188, 203–208
 Химически упорядоченная ковалентная сетка 129
 Химический отжиг 251
 Химического осаждения из пара метод 265–266
 Химического расклинивания модель 226
 Химическое модифицирование 194
 Хрупкость расплавов 144–155
 диаграмма 145
 индекс 145
 Цвет 231, 239–347
 Цезий
 в силикатных стеклах 74, 99
 оксид 39–40, 50–51
 Церия оксид 59, 247, 253
 Циркония оксид в стеклах 206
Шелби модель германатной аномалии 121–122

Шихта
 время провара 47–49
 плавление 46–52, 62
 расчет состава 43–45
 Щелочноалюмооборатные стекла 117–118, 151–152
 Щелочноалюмогерманатные стекла 122–123, 152–153, 182
 Щелочноалюмосиликатные стекла 107–110, 148, 180–181, 199–199, 223, 233, 249
 Щелочнооборатные стекла 81, 92, 112–117, 150–151, 181, 238
 Щелочноборосиликатные стекла 37, 39, 64, 74, 81, 84–85, 118–119, 175, 206, 249, 258, 268
 Щелочногалиевооборатные стекла 117–118, 151
 Щелочногалиевогерманатные стекла 152–153
 Щелочногалиевосиликатные стекла 107–110, 148–149, 180–181, 197–198
 Щелочногерманатные стекла 120–122, 152–153, 167–168, 182, 193–194, 197Ю
 199–200, 211–212, 236, 238
 Щелочноземельных металлов оксиды 40, 57, 72, 74, 100, 106–110, 124, 148, 211
 Щелочносиликатные стекла 86, 99–107, 147, 167–168, 179–180, 195–197, 210, 233, 238, 248–249
 Щелочнофосфатные стекла 124
 Щелочнофтороборатные стекла 152
 Щелочнофторогерманатные стекла 123
 Электропроводность 94, 99, 107, 111, 188, 190–191, 195–203
Энжеля модель для расплавов 144–145
 Энтальпия смешения 65
 Энтропийная модель вязкого течения 146
 Энтропия смешения 65
 Эффект температуры ликвидуса 18
 Ядерного магнитного резонанса спектроскопия 114, 117–118
 твердотельная с вращением образца под магическим углом 91
 Янтарное стекло 241–242

Оглавление

Предисловие	5
Глава 1. ВВЕДЕНИЕ	7
Определение стекла	9
Зависимость энтальпии от температуры	13
Глава 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ	13
Введение	13
Структурные теории стеклообразования	14
Кинетические теории стеклообразования	18
Нуклеация	18
Рост кристаллов	24
Кинетика стеклообразования	25
Определение способности к стеклообразованию и устойчивости стекла	30
Резюме	34
Глава 3. СТЕКЛОВАРЕНИЕ	36
Введение	36
Сырье	36
Номенклатура составов	41
Расчет состава шихты	43
Механизмы плавления шихты	46
Выделение газов	46
Образование жидких фаз	47
Ускорители варки	49
Улетучивание компонентов расплава	50
Осветление расплавов	52
Причины образования пузырей	52
Удаление пузырьков по методу флотации	55
Осветлители	56
Гомогенизация расплавов	60
Специальные методы варки	61
Резюме	62
Глава 4. ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ	63
Введение	63
Термодинамические основы фазового разделения	64
Механизмы фазового разделения	67
Несмешиваемость в стеклообразующих системах	71
Построение диаграмм несмешиваемости	75
Применение диаграмм несмешиваемости	77
Диаграммы несмешиваемости двойных систем	77
Диаграммы несмешиваемости тройных систем	81
Резюме	85
Глава 5. СТРУКТУРА СТЕКОЛ	86
Введение	86
Основной закон структурных моделей	88
Составные части структурных моделей стекол	89
Координационные числа сеткообразующих катионов	90
Распределение валентных углов	91
Связность сетки	91
Размерность	92
Средний порядок	93
Морфология	94
Свойства конкретных ионов	94

Свободный объем	95
Второстепенные компоненты	95
Комментарии к структурным моделям стекла	96
Структурные модели силикатных стекол	97
Стеклообразный оксид кремния	97
Щелочносиликатные стекла	99
Щелочнощелочноземельносиликатные сетки	106
Щелочно- и щелочноземельноалюмосиликатные стекла	107
Редкоземельноалюмо/галлиевосиликатные стекла	110
Свинцовосиликатные стекла	110
Свинцовосиликатные галогенсодержащие стекла	111
Структурные модели боратных стекол	111
Стеклообразный оксид бора	111
Щелочоборатные стекла	112
Щелочноалюмоборатные стекла	117
Щелочноборосиликатные стекла	118
Структурные модели германатных стекол	120
Стеклообразный оксид германия	120
Двойные борогерманатные и кремниевogerманатные стекла	120
Щелочногерманатные стекла	120
Щелочноалюмогерманатные стекла	122
Фторогерманатные стекла	123
Структурные модели фосфатных стекол	123
Структуры некоторых других неорганических оксидных стекол	125
Галогенидные стекла	126
Фторобериллатные стекла	126
Стекла на основе $ZnCl_2$	127
Фтороцирконатные и фторогафнатные стекла	127
Халькогенидные стекла	128
Органические стекла	129
Металлы в аморфном состоянии	130
Глава 6. ВЯЗКОСТЬ СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ	132
Введение	132
Определение вязкости и терминология	132
Вязкоупругость	136
Методы измерения вязкости	139
Ротационные вискозиметры	139
Измерение вязкости по методу падающего шарика	140
Вискозиметры, использующие принцип удлиняющейся нити	141
Вискозиметры, использующие принцип изгибающегося бруска	141
Другие типы вискозиметров	142
Зависимость вязкости от температуры	142
Хрупкость расплавов	144
Модель свободного объема для вязкого течения	145
Энтропийная модель вязкого течения	146
Зависимость вязкости от состава	146
Силикатные расплавы	147
Боратные расплавы	149
Германатные расплавы	152
Галогенидные расплавы	153
Халькогенидные расплавы	154
Влияние гидроксильных групп на вязкость расплавов	154
Влияние теплового прошлого на вязкость	155
Влияние фазового разделения на вязкость	157
Влияние кристаллизации на вязкость	158
Резюме	159

Глава 7. ПЛОТНОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ	161
Введение	161
Терминология	161
Методы измерения	164
Плотность	164
Коэффициент термического расширения	165
Плотность и молярный объем	166
Влияние состава	166
Влияние теплового прошлого	171
Влияние фазового разделения и кристаллизации	174
Радиационные эффекты	175
Влияние давления на плотность	175
Термическое расширение	176
Теоретические основы явления термического расширения	176
Влияние состава на коэффициент термического расширения гомогенных стекол	179
Стекла с фазовым разделением	183
Влияние теплового прошлого	185
Влияние кристаллизации	185
Резюме	187
Глава 8. СВОЙСТВА, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЯВЛЕНИЯМИ ПЕРЕНОСА	188
Введение	188
Теоретические основы явления диффузии	188
Ионная диффузия	191
Ионный обмен	194
Ионная проводимость	195
Влияние состава	195
Энергия активации электропроводности	201
Влияние фазового разделения на электропроводность	202
Влияние теплового прошлого на электропроводность	203
Влияние кристаллизации на электропроводность	203
Химическая стойкость	203
Атмосферостойкость	207
Проницаемость и диффузия газов	208
Взаимодействия, определяемые диффузией	213
Резюме	215
Глава 9. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	216
Введение	216
Модуль упругости	216
Твердость	218
Сопротивление разрыву	219
Теоретическая прочность стекла	219
Реальная прочность стекла	220
Причины растрескивания и их устранение	220
Упрочнение стекла	221
Статистическая теория растрескивания стекла	224
Усталость стекла	225
Термический удар	226
Отжиг термических напряжений	228
Резюме	230
Глава 10. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	231
Введение	231
Объемные оптические свойства	231
Показатель преломления	232
Молярная и ионная рефракция	235
Дисперсия	237

Поглощение в ультрафиолетовой области спектра	238
Поглощение в видимой области спектра	239
Окрашивание стекол из-за эффекта поля лигандов	239
Янтарное стекло	241
Окрашивание металлами в коллоидном состоянии	242
Окрашивание полупроводниками в коллоидном состоянии	245
Окрашивание, вызванное облучением	245
Соляризация	246
Поглощение в инфракрасной области спектра	247
Инфракрасное поглощение атомами водорода в связанном состоянии	248
Инфракрасное поглощение растворенными газами	251
Граница инфракрасного пропускания или многофононный край	251
Другие оптические свойства стекол	253
Фотоувствительные и фотохромные стекла	253
Опаловые стекла	254
Вращение Фарадея	255
Резюме	256
Глава 11. ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА	257
Введение	257
Классические методы формования	257
Тарное стекло	257
Плоское стекло	258
Стекловолоконное	261
Стеклопластиковые трубы и стержни	262
Стеклопластиковые шарики и полые стеклопластиковые сферы	263
Производство колб для ламп накаливания	264
Специальные методы формования	264
Оптическое волокно	264
Ситаллы	267
Пористые стекла	268
Стеклопластики в стоматологии	269
Стеклопластик	270
Виды стеклообразного оксида кремния	271
Золь-гель-технология	272
Резюме	273
Литература	274
Предметный указатель	279

Учебное издание

Шелби Джеймс

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА

Зав. редакцией *Т. И. Почкаева*. Ведущий редактор *Е. Э. Григорьева*. Художник *М. М. Иванов*.
Компьютерная верстка и техническое редактирование *Е. В. Денюковой*.

Подписано к печати 16.06.05. Формат 60 × 84¹/₁₆. Печать офсетная. Бум. л. 9,00.

Печ. л. 18,00. Изд. № 3/9942. Тираж 1500 экз. Зак. 12011

Издательство «МИР»

Министерства культуры и массовых коммуникаций РФ.

107996, ГСП-6, Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Диапозитивы изготовлены в издательстве «Мир».

Отпечатано с готовых оригинал-макетов в ОАО «ИПК «Южный Урал»

460000, г. Оренбург, пер. Свободина, 4

ДЖ. ШЕЛБИ

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА

Стекло – один из древнейших материалов, созданных человеком. Стекла чрезвычайно разнообразны по составу и свойствам, благодаря чему находят широкое применение и в быту, и в научных исследованиях, и в промышленности, включая самые современные высокие технологии.

В книге известного американского ученого, специалиста в области стеклообразного состояния, удачно сочетается изложение теоретических основ процесса стеклообразования и фундаментальных представлений о структуре и свойстве стекол разных составов с обсуждением практических аспектов стекловарения и производства ряда изделий из стекла.

Особое внимание уделяется процессам фазового разделения и кристаллизации, анализируется их влияние на свойства стекол.

Книга послужит хорошим учебником для студентов химико-технологических и инженерных специальностей и полезным справочным пособием для инженеров и научных работников.

ISBN 5-03-003585-0



9 785030 035857