



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт новых материалов
и технологий**

**Д. Ю. КРУЧИНИН
Е. П. ФАРАФОНТОВА**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Учебное пособие

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Д. Ю. Кручинин, Е. П. Фарафонтова

Физическая химия стеклообразного состояния

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета для студентов вуза,
обучающихся по направлениям 12.03.02 — Оптотехника,
18.03.01 — Химическая технология

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2021

УДК 544.236(075.8)

ББК 24.5я73

К84

Рецензенты:

О. Б. Яковлев, канд. хим. наук, главный оптик — начальник Департамента по развитию оптического производства Уральского оптико-механического завода им. Э. С. Яламова;

А. А. Валеева, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. Института химии твердого тела УрО РАН

Научный редактор — *С. Г. Власова*, канд. хим. наук, доцент кафедры технологии стекла Уральского федерального университета

Кручинин, Д. Ю.

К84 Физическая химия стеклообразного состояния : учебное пособие / Д. Ю. Кручинин, Е. П. Фарафонтова ; М-во науки и высшего образования РФ. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021. — 108 с.

ISBN 978-5-7996-3200-7

В учебном пособии приведены особенности стеклообразного состояния, структуры и свойства стекол, процессы кристаллизации и ликвации стекловидных материалов. Кратко представлены методы изучения некоторых свойств стекол.

Учебное пособие предназначено для студентов образовательных организаций, обучающихся по направлениям «Опtotехника», «Химическая технология», а также специалистов в области технологии оптического стекла.

Библиогр.: 13 назв. Рис. 38.

УДК 544.236(075.8)

ББК 24.5я73

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| 1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ СТЕКЛОДЕЛИЯ..... | 5 |
| Техника стеклоделия | 6 |
| Стеклоделие в России..... | 7 |
| Вопросы для самоконтроля к главе 1 | 8 |
| 2. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА И ЕГО ОСОБЕННОСТИ | 9 |
| Классификация стекол по составу | 10 |
| Промышленные составы силикатных стекол | 11 |
| Особенности стеклообразного состояния | 12 |
| Температурный интервал стеклования | 14 |
| Условия стеклообразования | 20 |
| Стабилизация свойств стекла | 23 |
| Строение стекла | 25 |
| Вопросы для самоконтроля к главе 2 | 29 |
| 3. СТРУКТУРА СТЕКОЛ И МЕТОДЫ ЕЕ ИЗУЧЕНИЯ | 30 |
| Рентгеновские методы..... | 30 |
| ИК-спектроскопия | 33 |
| Ядерный гамма-резонанс, или эффект Мессбауэра | 34 |
| Ядерный магнитный резонанс | 36 |
| Электронный парамагнитный резонанс..... | 37 |
| Области упорядочения в стеклах. Углы между связями в полиэдрах | 39 |
| Структура стеклообразователей и ее изменение при введении модификаторов..... | 41 |
| Компактность упаковки ионов в структуры | 42 |

| | |
|--|------------|
| Степень связности кремнекислородного каркаса | 43 |
| Валентно-химическое описание строения стекол | 44 |
| Основы классической электронной теории | 45 |
| Вопросы для самоконтроля к главе 3 | 47 |
| 4. КООРДИНАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СТЕКЛАХ. | |
| КООРДИНАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ КАТИОНОВ..... | 48 |
| Алюмный координационный эффект | 49 |
| Правило Соболева | 50 |
| Борный координационный эффект..... | 50 |
| Алюмоборный координационный эффект | 53 |
| Железоборный координационный эффект в щелочных железоборосиликатных стеклах | 54 |
| Координационный эффект титана | 55 |
| Поляризация ионов | 56 |
| Использование поляризации | 57 |
| Вопросы для самоконтроля к главе 4 | 58 |
| 5. МИКРОНЕОДНОРОДНОЕ СТРОЕНИЕ СТЕКОЛ..... | 59 |
| Ликвация | 59 |
| Кристаллизация | 62 |
| Кристаллизация при получении специальных стекол | 65 |
| Методы изучения кристаллизации | 68 |
| Вопросы для самоконтроля к главе 5 | 73 |
| 6. СВОЙСТВА СТЕКОЛ | 74 |
| Методы определения свойств оксидов в стекле | 74 |
| Расчет свойств силикатных стекол | 77 |
| Оптические свойства стекол | 78 |
| Химическая устойчивость стекол..... | 86 |
| Механические свойства стекол | 92 |
| Термические свойства стекол | 95 |
| Электрические свойства стекол | 99 |
| Вязкость стекол и стеклообразующих расплавов..... | 102 |
| Вопросы для самоконтроля к главе 6 | 105 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК..... | 107 |

1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ СТЕКЛОДЕЛИЯ

Скорее всего, стеклоделие возникло на базе гончарного ремесла. Развитие глазурования могло привести к тому, что стекловидный слой на поверхности керамики стал самостоятельным материалом. Также существует легенда о финикийских купцах, которые развели костер на песке и обложили его селитрой. Утром они обнаружили необычайно блестящее вещество.

Стеклоделие возникло в Египте. Центрами стеклоделия были его столицы — Фивы и затем Александрия. Из Египта стеклоделие проникло в Италию (I в. до н. э.). Крупным центром стеклоделия в I в. н. э. стал Рим, а затем в IX в. — Венеция. Падение Восточной Римской империи и переселение константинопольских стеклодувов в Венецию дало сильный толчок производству местного стекла. В 1291 г. стеклоделы были переселены на о. Мурано в целях сохранения секретов производства.

В древности в основном использовались смеси на основе кварцевого песка и золы. Последняя могла быть получена из любых растений: ржи, овса, ячменя, березы, липы, дуба, сосны, папоротника. Химический состав золы каждого растения имеет свои отличия, что сказывается на свойствах стекол. Стекло получали при сравнительно низких температурах, поэтому использовались легкоплавкие составы с повышенным содержанием щелочей (до 30 %).

По мере накопления опыта составы стекол приближались к самому легкоплавкому, а именно к составу тройной эвтектики в системе

$\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—CaO}$ с температурой плавления 725°C . Состав эвтектики, мас. %: $\text{SiO}_2\text{—}73,5$, $\text{Na}_2\text{O—}21,3$, $\text{CaO—}5,2$. Также были и другие компоненты: примеси или же вещества, вводимые преднамеренно.

До второй половины XVIII в. в составах стекол были следующие элементы: Si, B, Na, K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Au, Ag, Sn, Pb, S. В настоящее время используются почти все элементы таблицы Менделеева.

Техника стеклоделия

Древние стеклоделы варили стекло, по-видимому, в два приема. Шихту загружали в предварительно прокаленный глиняный тигель и ставили на костер. После прогрева при максимально возможной температуре содержимое тигля высыпали и отбирали оплавленные куски, которые подвергали повторному нагреванию с получением расплава стекла, пригодного для формования.

Стекло сначала варили на кострах, затем появились более сложные очаги и способ повышения температуры с помощью дутья.

Стеклодувная трубка была изобретена около I в. н. э. — именно в это время начался расцвет искусства стеклоделия. Трубка на многие столетия утвердилась в качестве основного инструмента формования стекла, и даже сегодня она не выходит из употребления.

Техника стеклоделия начала уверенно развиваться в XIX в. В 1870 г. Ф. Сименс изобрел регенеративную стекловаренную печь, что позволило поднять температуру в печи до 1500°C и выше. До этого температура варки не превышала $1200\text{—}1300^\circ\text{C}$. Появились ваннные печи, стал использоваться сжатый воздух для выдувания, в практику вошли прессовывание, вытягивание трубок, листов, профилей. В 1902 г. Э. Фурко изобрел машину для вытягивания листового стекла.

В настоящее время при производстве листового стекла используется флоат-процесс (на расплавленном олове). Таким способом получается стекло Пилкингтона, или термически полированное стекло.

Условно история развития стеклоделия разделяется на 4 периода.

Период 1: IV—II тысячелетие до н. э. Стекло применяется в роли имитатора природных камней (яшма, агат, аметист и др.), из него делают украшения и предметы религиозного культа (бусы, браслеты и др.). Прозрачное стекло не производят из-за отсутствия навыков.

Период 2: II—I тысячелетие до н. э. Из стекла делают различные небольшие сосуды, они очень грубы, полости образуют с помощью песчаных стержней. В конце периода появляется навык создания прозрачного стекла.

Период 3: конец I тысячелетия до н. э. — начало XIX в. н. э. Период начинается с изобретения стеклодувной трубки. В течение этого периода искусство стеклоделия достигает большой высоты, из стекла создаются высокохудожественные изделия. Стекло превращается в материал широкого применения.

Период 4: с начала XIX в. по настоящее время. Период характеризуется широким распространением машинной техники в производстве стекла, созданием многочисленных составов стекол и проникновением его во все области быта, науки и техники.

Стеклоделие в России

Началом стеклоделия в России следует считать X—XI вв., когда в Киеве были организованы мастерские по производству стеклянных и эмалевых украшений.

Первый стекольный завод в России построен в 1635 г. в селе Духанино вблизи г. Воскресенска. К началу XIX в. в России насчитывалось 156 заводов, а в 1913 г. — уже 275.

Основоположителем научного стеклоделия в России является М. В. Ломоносов. Он провел более 4 тыс. опытов; изучал цветные стекла, влияние восстановительной и окислительной сред, вводил новые элементы. В 1754 г. Ломоносов построил в деревне Усть-Рудице около Петербурга фабрику для «делания разноцветных стекол». Там же изготавливалась смальта для мозаик.

В 1764 г. ученик М. В. Ломоносова, академик Петербургской академии наук Э. Г. Лаксман впервые при производстве стекла использовал сульфат натрия вместо соды и поташа, получавшихся из золы. Это имело большое значение в отношении удешевления стеклянных изделий. Запасы глауберовой соли (серно-натровой соли) имелись в Сибири, Астраханской и Кубанской губерниях, на Кавказе.

Д. И. Менделеев проявлял постоянный интерес к проблемам стеклоделия. В 1864 г. под его редакцией вышла книга «Стеклоделие».

водство». По утверждению Менделеева, стекло есть не определенное химическое соединение, а сплав оксидов, подобный металлическим сплавам переменного состава.

В 1898 г. С. П. Петухов издал книгу «Стеклоделие», которая в течение ряда десятилетий являлась руководством для технологов. Д. И. Менделеев написал предисловие к этой книге.

В 1939 г. под редакцией И. И. Китайгородского вышла книга «Технология стекла». Китайгородский занимался разработкой новых составов стекол, проблемами использования новых месторождений сырьевых материалов, проблемами стекловарения.

Список известных ученых можно продолжить: Д. С. Рождественский, И. В. Гребенщиков, Н. Н. Качалов, Н. А. Торопов, К. С. Евстропьев, А. А. Аппен, Г. Т. Петровский, В. Д. Халилев и др.

Вопросы для самоконтроля к главе 1

1. Перечислите основные периоды развития стеклоделия.
2. Как развивалось стеклоделие в России?
3. Кто был основоположником научного стеклоделия в России?

2. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА И ЕГО ОСОБЕННОСТИ

Стеклом называются все аморфные тела независимо от их химического состава и температурной области застывания, получаемые путем переохладения расплава и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости свойствами механически твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым.

Все вещества, находящиеся в стеклообразном виде, обладают несколькими общими физико-химическими характеристиками:

- их свойства одинаковы во всех направлениях (изотропность);
- при нагревании не плавятся, как кристаллы, а постепенно размягчаются, переходя из хрупкого состояния в тягучее, высоковязкое и, наконец, в капельножидкое состояние; причем не только вязкость, но и другие их свойства изменяются непрерывно;
- расплавляются и отвердевают обратимо, т. е. выдерживают неоднократный разогрев до расплавленного состояния, а после охлаждения по одинаковым режимам вновь приобретают первоначальные свойства.

Вязкость расплавов — главный фактор, характеризующий их способность переходить в стеклообразное состояние. Именно высокая вязкость в интервале температур кристаллизации является основной причиной, определяющей склонность расплавов застывать в виде стекла.

Например, вязкость SiO_2 при температуре плавления (1710°C) составляет $10^{7,7}$ П, а воды — 0,02 П.

Стеклообразное состояние является метастабильным, т. е. характеризуется избытком внутренней энергии.

Классификация стекол по составу

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

Элементарные стекла способны образовывать лишь небольшое число элементов: серу, селен, мышьяк, фосфор, углерод. Сера и селен в стеклообразном состоянии удастся получить при быстром переохлаждении расплава. Фосфор в стеклообразном состоянии можно получить при охлаждении жидкого фосфора с температуры 250°C при давлении более 100 МПа. Мышьяк получают методом сублимации в вакууме, углерод — в результате пиролиза органических смол.

Следует отметить, что, хотя получаемые таким образом мышьяк и углерод имеют аморфное состояние, они не соответствуют определению стекла. Под определение стекла подходят только сера, селен и фосфор.

Стеклоуглерод обладает уникальными свойствами: способен оставаться в твердом состоянии до 3700°C , имеет низкую плотность (1500 кг/м^3), обладает высокой механической прочностью, электропроводностью, химически устойчив.

Галогенидные стекла получают на основе стеклообразующего компонента BeF_2 . Многокомпонентные составы фторбериллатных стекол содержат также фториды алюминия, кальция, магния, стронция, бария. Фторбериллатные стекла находят практическое применение благодаря высокой устойчивости к действию жестких излучений, включая рентгеновские и гамма-лучи, и таких агрессивных сред, как фтор и фтористый водород.

Халькогенидные стекла получают в бескислородных системах $\text{As}-X$, $\text{Ge}-\text{As}-X$, $\text{Ge}-\text{Sb}-X$, $\text{Ge}-\text{P}-X$ и др., где X — S, Se, Te. Такие стекла имеют высокую прозрачность в ИК-области спектра, обладают электронной проводимостью, обнаруживают внутренний фотоэффект, поэтому они применяются в оптических приборах, работающих в ИК-области

спектра, используются в телевизионной аппаратуре, интегральных схемах в качестве переключателей и элементов запоминающих устройств.

Оксидные стекла представляют собой обширный класс соединений. Наиболее легко образуют стекла SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 .

Большая группа оксидов образует стекла при сплавлении с другими оксидами или смесями оксидов: TeO_2 , TiO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , V_2O_5 . Например, легко образуются стекла в системах $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Me}_m\text{O}_n-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$, где Me_mO_n — различные модифицирующие оксиды.

Стекла получают названия по виду стеклообразующего оксида: силикатные, боратные, германатные и т. д.

Промышленные составы стекол содержат, как правило, не менее 5 компонентов. Специальные и оптические стекла могут содержать более 10 компонентов.

Промышленные составы силикатных стекол

Наиболее простым по составу является однокомпонентное кварцевое стекло, которое применяется в оптической промышленности.

Промышленное значение имеют также бинарные щелочно-силикатные стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ — так называемые растворимые (жидкие) стекла.

Основу промышленных стекол — оконного, архитектурно-строительного, сортового, тарного и других — составляют композиции тройной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, которая содержит SiO_2 — 60–70 мас. %, CaO — 0–20 %, Na_2O — 10–25 %.

Наиболее низкая температура ликвидуса (725°C) характерна для тройной эвтектики (мас. %: SiO_2 — 73,5, CaO — 5,2, Na_2O — 21,3), образованной кварцем, дисиликатом натрия и девитритом ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$).

Состав оконного стекла, мас. %: SiO_2 — 71,8, ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) — 15, ($\text{CaO} + \text{MgO}$) — 10,5, Al_2O_3 — 2,0.

Состав оптического стекла К8, мас. %: SiO_2 — 69,13, B_2O_3 — 10,75, Al_2O_3 — 0,60, BaO — 3,07, K_2O — 6,29, Na_2O — 10,40.

Состав оптического стекла БК10, мас. %: SiO_2 — 49,95, B_2O_3 — 4,93, Sb_2O_3 — 0,20, Al_2O_3 — 0,50, PbO — 2,19, BaO — 21,30, ZnO — 12,56, K_2O — 7,11, Na_2O — 1,26.

Особенности стеклообразного состояния

К особенностям стеклообразного состояния относят рентгеноаморфность и изотропность.

Стекла рентгеноаморфны вследствие неупорядоченного атомного строения¹. В структуре стекла отсутствует дальний порядок, т. е. систематическая повторяемость элементарных объемов структуры, характерная для кристаллических веществ.

На рентгенограммах кварца и кристобалита (рис. 1, *а*, *б*) видны острые пики, соответствующие межплоскостным расстояниям, а для кварцевого стекла (рис. 1, *в*) наблюдается широкая диффузная полоса, характерная для аморфных структур (аморфное гало).

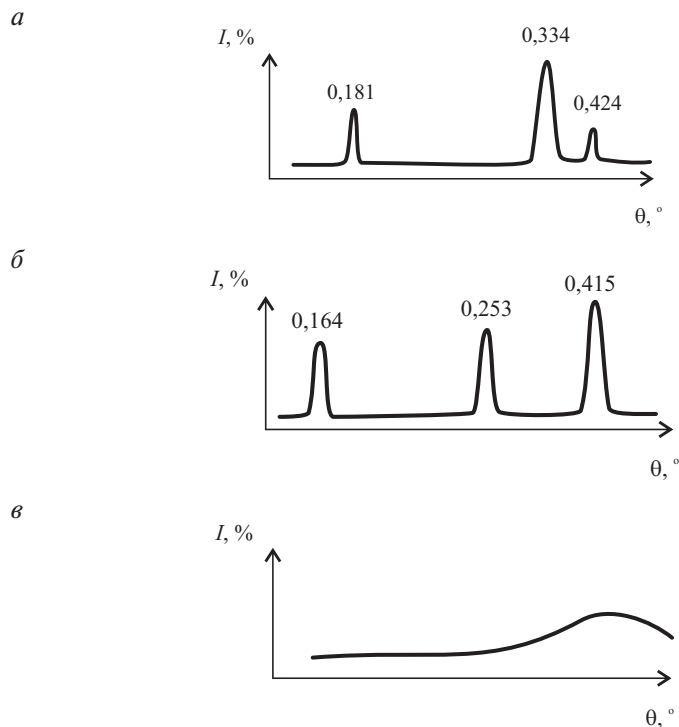


Рис. 1. Рентгенограммы кристаллического кварца (*а*), кристобалита (*б*) и кварцевого стекла (*в*)

¹ Казьмина О. В., Беломестнова Э. Н., Дитц А. А. Химическая технология стекла и ситаллов. Томск : ТПУ, 2012. С. 9 ; Химическая технология стекла и ситаллов / М. В. Артамонова [и др.] ; под ред. Н. М. Павлушкина. М. : Стройиздат, 1983. С. 12.

Периодическое расположение частиц в структуре кристаллов на расстояниях d , сопоставимых с длиной волны рентгеновского излучения λ , обуславливает появление дифракционных максимумов под углами скольжения θ , определяемыми из уравнения Вульфа — Брегга ($n\lambda = 2d\sin\theta$, где n — порядок отражения).

Максимум аморфного гало в кварцевом стекле соответствует основному межплоскостному расстоянию в кристобалите, однако в стекле частицы находятся не на строго определенных расстояниях, а на расстояниях больше или меньше некоторого среднестатистического.

Анализ кривых радиального распределения электронной плотности позволяет определить среднее число соседних атомов у атомов кремния:

$$f(r) = 4\pi r^2 \rho,$$

где $f(r)$ — относительная радиальная функция распределения электронной плотности, r — радиус поверхности, центром которого является атом кремния, ρ — радиальная электронная плотность.

Первый пик на рис. 2 отмечается при расстоянии 0,162 нм, близком к расстоянию Si—O в кристаллах силикатов. Анализ площади этого пика указывает на то, что вокруг каждого атома кремния находится в среднем около четырех атомов кислорода. Следующие пики также соответствуют расстояниям O—O, Si—Si и т. д. в решетках кристаллических силикатов, построенных из тетраэдров SiO_4 . Максимумы на кривой указывают на наличие ближнего порядка в стекле.

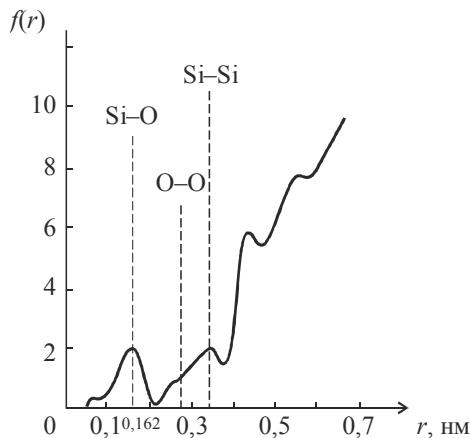


Рис. 2. Функция радиального распределения электронной плотности в стекле

На больших расстояниях кривая электронной плотности сглаживается, максимумы исчезают, т. к. взаимная ориентация кремнекислородных тетраэдров в стекле меняется.

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

Температурный интервал стеклования

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

Температурный интервал, в котором происходит процесс стеклования или обратный ему процесс размягчения, называется интервалом стеклования. Он ограничен двумя температурами: со стороны высоких температур температурой текучести (T_f), со стороны низких — температурой стеклования (T_g). При температуре ниже T_g стекло обладает свойствами твердого упругого тела с хрупким разрушением. При нагревании выше T_f стекло теряет последние свойства твердого состояния и из стекломассы можно вытягивать нити стекла.

Процессы стеклования и размягчения у стекла являются однофазными в отличие от кристаллических веществ (двухфазный процесс кристаллизации или плавления).

Так как в стеклах расстояние между атомами и энергия их взаимодействия для различных пар атомов различаются, то в структуре стекла всегда имеется определенная доля атомов с энергией взаимодействия, меньшей, чем в соответствующем кристалле. Эти атомы во многом и определяют пластические свойства стекла. По этой причине температуры T_g и T_f (рис. 3) всегда лежат ниже температуры плавления соответствующего кристалла. Температуры T_g и T_f являются характеристическими температурами на температурной зависимости вязкости стекол. У листового стекла $T_g = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_f = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура сте-

клования T_g соответствует вязкости $\eta = 10^{12,3}$ Па · с, температура текучести T_f соответствует вязкости $\eta = 10^8$ Па · с.

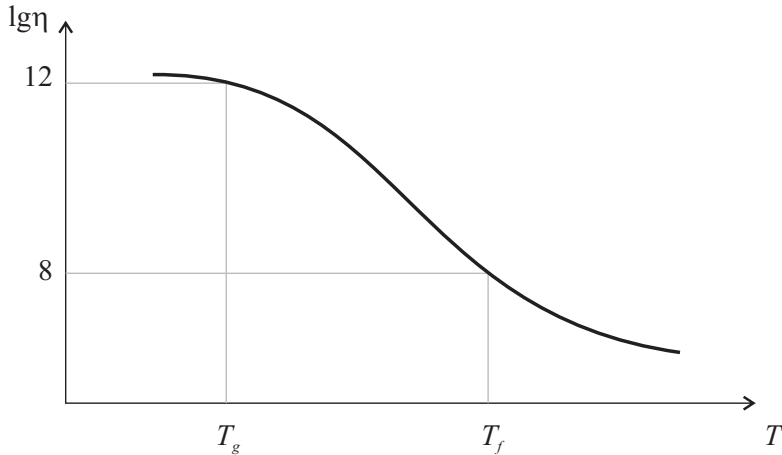


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости стекла

Чем выше скорость нагревания, тем больше температура стеклования. Для однозначности представлений о свойствах различных стекол определение характеристических температур (рис. 4) ведут при стандартной скорости нагрева образца, равной 3 °С/мин. Для определения температур стеклования T_g и размягчения T_w , как правило, используют дилатометр. С его помощью определяется зависимость относительного удлинения $\Delta l/l$ от температуры.

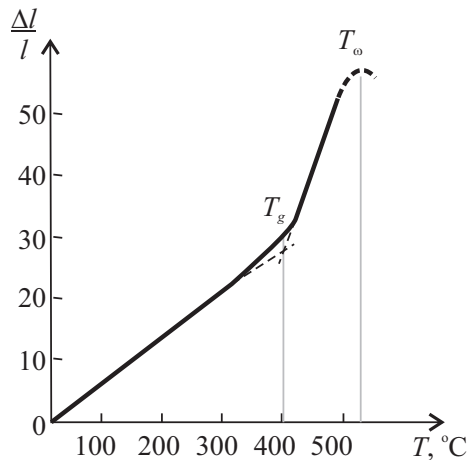


Рис. 4. Влияние температуры на линейные размеры образца стекла

Температура стеклования графически находится на пересечении касательных на dilatометрической кривой и является удобным критерием для анализа свойств стекла.

Изменение свойств стекол в интервале стеклования

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

К первой группе относятся свойства P , характеризующие функцию состояния веществ (молярный объем V , энтальпия H , энтропия S , вязкость η , удельное сопротивление ρ). Свойства первой группы с повышением температуры изменяются постепенно (рис. 5). В интервале стеклования кривая имеет закругленный перегиб (кривая 1), соответствующий наиболее резкому изменению свойств первой группы.

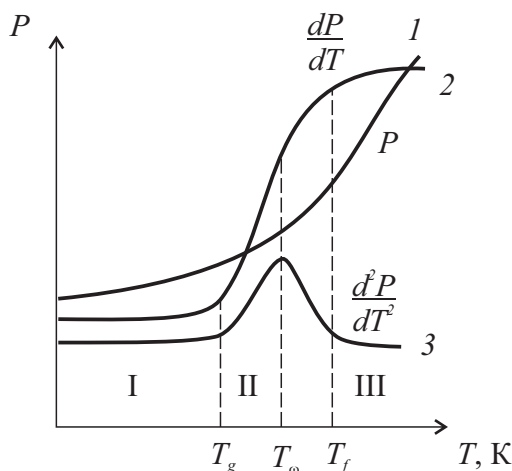


Рис. 5. Изменение свойств стекол в интервале стеклования

Свойства второй группы представляют собой первую производную по температуре dP/dT от свойств первой группы (линейный и объемный коэффициенты термического расширения, теплоемкость). Кривая 2 характеризует температурный ход зависимости свойств второй группы.

Температурный коэффициент линейного расширения, $^{\circ}\text{C}^{-1}$ (K^{-1}):

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT}.$$

Температурный коэффициент объемного расширения, $^{\circ}\text{C}^{-1}$ (K^{-1}):

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}.$$

Теплоемкость стекла, Дж/(моль \cdot К):

$$c_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \text{ и } c_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v,$$

где c_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении; c_v — молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Третья группа включает свойства, содержащие вторую производную по температуре от свойств первой группы: теплопроводность и диэлектрические потери. Температурная зависимость $\frac{d^2 P}{dT^2}$ имеет максимум или минимум в точке T_w (кривая 3).

Зависимость температуры стеклования от технологических параметров

Значения T_g для одного и того же стекла зависят от скорости охлаждения или нагревания, размера образца и способа определения.

Значения вязкости, соответствующей точке T_g , могут лежать в пределах $10^{11,5} - 10^{12,4}$ Па \cdot с, в среднем вязкость составляет 10^{12} Па \cdot с. Температура стеклования может зависеть от условий отжига и других термообработок. Для сильно ликвирующих стекол могут быть две температуры стеклования.

Особенности деформации стекла в области размягчения

Сложные явления обнаруживаются при исследовании механических свойств размягченного стекла в интервале стеклования.

На рис. 6 показана деформация (l , м) стеклянной нити при постоянной температуре $T_g < T < T_f$. Часть кривой $0abc$ — удлинение нити под нагрузкой, $0a$ — мгновенно-упругое удлинение, ab — замедленно-упругое удлинение, bc — вязкое течение стекла. Точка c характеризует снятие нагрузки, отрезок кривой cde — сокращение длины нити после снятия нагрузки, cd — мгновенно-упругое сокращение, de — замедленно-упругое сокращение, ef — остаточное удлинение.

Если температура T меньше температуры стеклования T_g , наблюдаются только мгновенно-упругая и замедленно-упругая деформации. Если температура T больше температуры текучести T_f , то стекло течет, как ньютоновская жидкость.

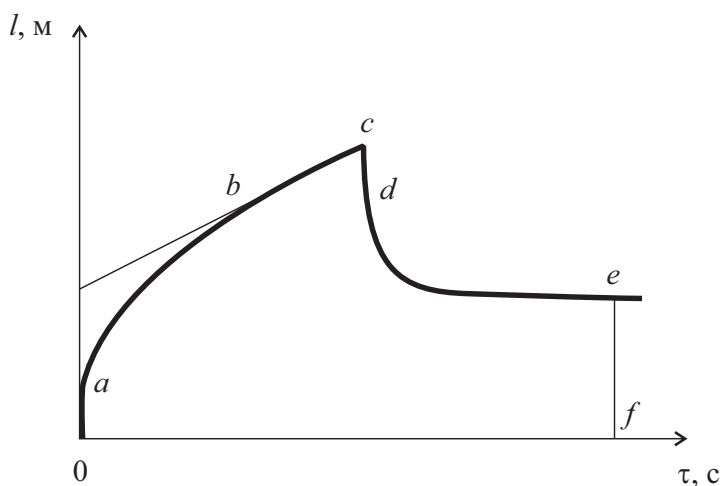


Рис. 6. Деформация стеклянной нити в интервале стеклования под нагрузкой

В общем случае деформация стекла в интервале стеклования складывается из трех составляющих:

- полностью обратимой мгновенно-упругой деформации;
- частично обратимой замедленно-упругой деформации;
- полностью необратимой деформации вязкого течения.

Эластичность, т. е. обратимость деформации, проявляется под действием малых нагрузок.

Зависимость свойств стекол от скорости переохлаждения

Зависимость обусловлена тем, что по мере понижения температуры уменьшается подвижность частиц и замедляются скорости структурных перестроек, направленных на достижение равновесного при данной температуре состояния.

На рис. 7 дано схематическое изображение зависимости мольного объема от температуры.

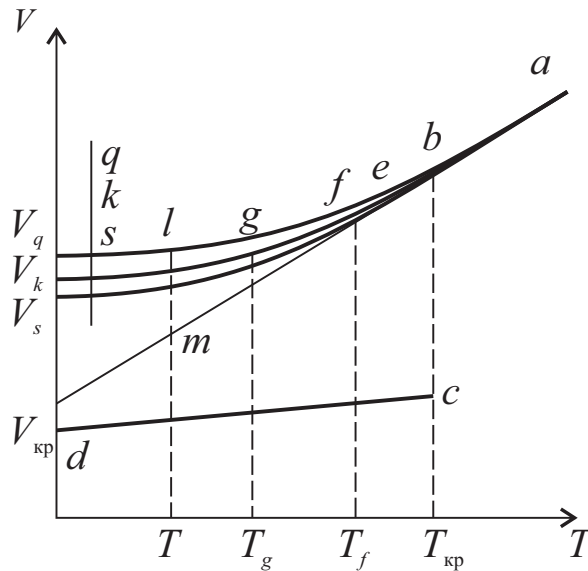


Рис. 7. Температурная зависимость мольного объема стекла

При изобарическом охлаждении расплава из состояния a , его объем уменьшается по прямой ab . На этом участке структура расплава изменяется с температурой равновесно. Изменение структуры направлено на достижение более компактного расположения частиц. Скорость достижения равновесного состояния в этих условиях высока ($\sim 10^{-10}$ с).

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

После T_g кривая gk идет почти параллельно линии, характеризующей уменьшение объема кристаллического вещества. Точка k соответствует мольному объему вещества, перешедшему из расплавленного в стеклообразное состояние при охлаждении расплава со скоростью w_k . Если расплав, состояние которого соответствует точке a , переохлаждать со скоростью $w_q > w_k$, то в результате также удастся получить стекло, но его мольный объем будет больше объема $V_k(V_q)$. Если расплав, состояние которого соответствует точке, переохлаждать со скоростью $w_s < w_k$, получится стекло, мольный объем которого будет меньше объема $V_k(V_s)$. Непрерывное изменение скорости переохлаждения в некотором интервале значений проявится в непрерывном изменении мольного объема стекла.

Объем стекла $V_{ст}$ в отличие от объема кристаллического вещества не является константой.

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

Изотермическая выдержка закаленного стекла при температуре $T < T_g$ будет сопровождаться уменьшением объема по прямой lm в связи со стремлением структуры достичь равновесного состояния при температуре T . Время структурных перестроек в области низких температур велико. В реальных условиях в стекле в области низких температур достижение равновесного состояния неосуществимо.

Неравновесное состояние структуры стекла находит свое выражение в явлениях термического последствия (так называемые вековое повышение точки нуля и депрессия точки нуля), широко известных при эксплуатации точных стеклянных шкал и термометров.

Условия стеклообразования

Факторы, определяющие процесс стеклообразования, делят на две группы: внутренние, зависящие от природы вещества, и внешние.

Внутренние факторы определяются, прежде всего, строением электронных оболочек ионов или атомов и характером взаимодействия между ними. Если атомы вещества имеют внешние электронные обо-

лочки сферической формы (s -электроны), то при охлаждении расплава атомы свободно перемещаются в узлы будущей кристаллической решетки.

Если нарушается сферическая симметрия силового поля атомов, т.е. появляются p -электроны с их вытянутыми орбитами, передвижение атомов при перестройке структуры затруднено.

Внешние факторы — это, прежде всего, скорость охлаждения и внешнее давление. Общее условие стеклования — переохлаждение расплава до температур, при которых вязкость становится достаточно большой (10^{13} Па · с).

Условия стеклообразования, определяемые природой исходных веществ

Наиболее обширные сведения получены для оксидных систем. Первые обобщения были сделаны В. М. Гольдшмидтом в 1926 г. Он обнаружил, что хорошо стеклующиеся оксиды SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 содержат в кристаллическом состоянии тетраэдры. Следовательно, присутствие элементарных структурных единиц в виде тетраэдров — это и есть критерий способности стеклообразования.

Также известно, что если соотношение размеров катиона и аниона меняется в пределах $\frac{r_{\text{Me}^+}}{r_{\text{O}^{2-}}} = 0,225\text{--}0,414$, то координационное число

равно 4. Становится возможным подбирать состав, исходя из соотношения радиусов. Однако оказалось, что этот подход не является универсальным. Оксид бериллия BeO соответствует этому критерию, но его не удается получить в стеклообразном виде.

В. Х. Захариасен утверждал, что для образования трехмерной сетки, характерной для структуры стекла, должны выполняться пять условий:

- внутренняя энергия вещества в стеклообразном состоянии должна быть немного больше внутренней энергии кристаллического состояния, т.е. тепловой эффект расстекловывания должен быть небольшим;
- атом кислорода должен быть связан не более чем с двумя атомами Me (в оксидах типа Me_mO_n);
- число атомов кислорода, окружающих атомы Me , должно быть мало;

- кислородные полиэдры соединяются друг с другом вершинами, но не ребрами или гранями;
- если сетка является трехмерной, то по крайней мере три вершины каждого полиэдра должны принимать участие в ее образовании.

Второму требованию отвечают только оксиды, имеющие тетраэдрическое или треугольное расположение атомов кислорода.

На основании выдвинутых положений делается заключение о том, что оксиды B_2O_3 , SiO_2 , As_2O_5 , P_2O_5 , As_2O_3 , P_2O_3 , GeO_2 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5 могут находиться в стеклообразном состоянии.

Эти правила позволяют разделить все простые оксиды на две группы: стеклообразующие и нестеклообразующие.

Условия стеклообразования, сформулированные Захариасеном, очень скоро вступили в противоречие с новыми экспериментальными данными.

Обобщение Винтер-Кляйн

А. Винтер-Кляйн связывает способность элементов образовывать стекло со структурой их электронных оболочек и подчеркивает, что стеклообразующие свойства возникают в тех случаях, когда взаимодействующие атомы имеют во внешней электронной оболочке p -электроны. Наиболее благоприятным является наличие четырех p -электронов (s^2p^4), что свойственно элементам VI группы периодической системы: O, S, Se, Te. Они соединяются ковалентными связями лишь с двумя другими соседними атомами, образуя таким образом цепочки. Элементы VI группы образуют стекла с элементами III (B, Al, Ga, In, Tl — оболочка s^2p), IV (C, Si, Ge, Sn, Pb — оболочка s^2p^2) и V (N, P, As, Sb, Bi — оболочка s^2p^3) групп периодической системы.

Деление оксидов на модификаторы, промежуточные оксиды и стеклообразователи

Компоненты стекла, способные самостоятельно образовывать непрерывную структурную сетку, такие как SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 и др., принадлежат к группе стеклообразователей. Остальные же компоненты стекла называют модификаторами. К группе модификаторов, как правило, принадлежат оксиды элементов первой и второй групп периодической системы, а также некоторых элементов других групп.

Катионы модификаторов располагаются в свободных полостях структурной сетки, компенсируя избыточный отрицательный заряд сложного аниона.

Понятия стеклообразователь, модификатор и промежуточный оксид могут определяться по разным критериям. Одним из них является деление оксидов на основе сопоставления энергетических характеристик атомов.

Для стеклообразователей единичная энергия связи катионов с анионами кислорода больше 335 кДж/моль, для модификаторов эта энергия меньше 250 кДж/моль. Промежуточные оксиды характеризуются энергией связи от 250 до 335 кДж/моль. Промежуточные оксиды: Be^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и др.

Координационное число катионов модификатора в стекле представляет собой некоторое среднестатистическое число атомов кислорода, приходящихся на один атом модификатора.

В отличие от группировок координационных полиэдров стеклообразователей группировки модификаторов могут не иметь геометрически правильной формы.

В структуре стекла различают два возможных состояния атомов кислорода: атомы, соединяющие соседние полиэдры, называют мостиковыми, а соединяющие катионы модификаторы со сложными анионами, называют немостиковыми.

Скорость охлаждения расплава как фактор, определяющий стеклообразование

Основным внешним фактором, определяющим стеклообразование, является скорость охлаждения расплава. Область стеклообразования можно существенно расширить, увеличивая скорость охлаждения. Также скорость охлаждения надо учитывать при выработке стекол, склонных к кристаллизации, например алюмокальциевого стекла АКС 5.

Стабилизация свойств стекол

В XIX в. на стеклянных термометрах было замечено явление так называемого векового повышения точки нуля. Это явление вызвано сжатием стекла. Со временем из-за повышения плотности стекла

объем резервуара для жидкости уменьшался. При комнатной температуре этот процесс протекает десятилетиями, но может быть ускорен, если стекло подвергнуть специальной термической обработке (рис. 8).

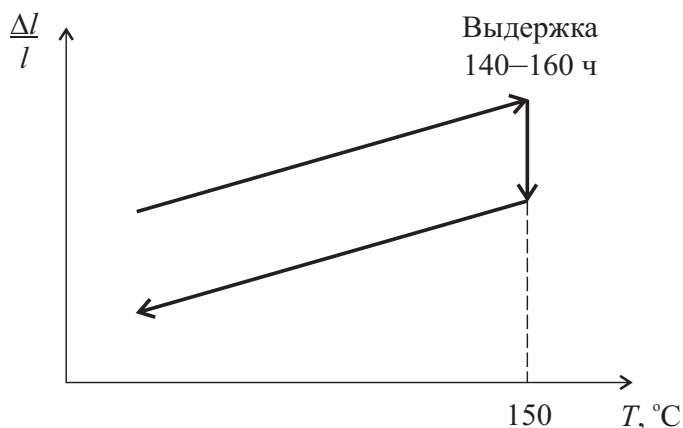


Рис. 8. Изменение линейного размера образца стекла при изменении температуры

При выдержке с заданной температурой показатель преломления стремится к определенной для этой температуры величине. Время достижения равновесного значения показателя преломления резко возрастает с понижением температуры.

При ударе закаленное стекло под действием внутренних напряжений разрушается с образованием мелких осколков. При этом плотность закаленного стекла меняется от 2,4439 до 2,4446 г/см³, т. е. плотность стекла несколько увеличивается. После отжига измельченного закаленного стекла его плотность возрастает до 2,4620 г/см³. Изменение плотности стекла, вызванное исчезновением механических напряжений, составляет всего 3,8 % от общего изменения плотности стекла, вызванного термической обработкой.

Такое изменение плотности при термической обработке в стекле происходит в результате структурно-химических изменений.

Каждой температуре соответствует состояние равновесия в стекле. Переход системы из неравновесного состояния в равновесное называют процессом релаксации. Это активационный процесс: энергия активации тем больше, чем выше вязкость. Расплавленное стек-

ло достигает состояния равновесия за малый промежуток времени. Вязкому отвердевшему стеклу для релаксации требуются часы, годы и сотни лет.

При быстром охлаждении стекла происходит замораживание высокотемпературной структуры. Охлажденное до комнатной температуры стекло находится в неравновесном состоянии.

Закаленное стекло отстоит от равновесного состояния значительно дальше, чем отожженное стекло. При отжиге закаленного стекла протекают два процесса:

- изменение структуры, переход ее в направлении к равновесному состоянию;
- уменьшение механических напряжений.

Строение стекла

Свойства веществ зависят от их состава и строения. Строение стекла определяется двумя факторами:

- геометрией расположения атомов относительно друг друга;
- природой химических связей между атомами.

Гипотезы строения стекла отражают этапы развития структурных представлений о строении стеклообразных веществ и условиях стеклообразования. В основе каждой отдельной гипотезы лежат эмпирические зависимости свойств стекол от состава и условий термической обработки, результаты структурных исследований или аналогия со строением кристаллов, жидкостей, полимеров.

Теория должна объяснять:

- чрезвычайную склонность одних веществ и практически полную неспособность других к переходу в стеклообразное состояние;
- общность ряда свойств стекол при больших различиях в химическом составе;
- сущность температурных изменений в стекле и так называемого внутреннего равновесия.

Первой научной гипотезой строения стекла была модель, предложенная в 1835 г. М.Л. Франкенгеймом. Он считал, что стекло состоит из очень маленьких кристалликов различного размера

и, возможно, состава. Кристаллики расположены хаотично и имеют субмикроскопические размеры, намного большие, чем размеры атомов и молекул.

Гипотеза Д. И. Менделеева

Д. И. Менделеев изложил и научно обосновал представление о стекле как о весьма сложном расплаве высокой вязкости. В структуре стекла следует различать две составные части: неизменную и изменяемую. Под неизменной частью структуры подразумевается каркас кремнеземистого сплава, изменение соединения в целом.

В изменяемой части можно легко проводить замещения, не вызывая существенного изменения соединения в целом. Оксиды в стекле могут соединяться с образованием неопределенных по составу химических соединений. В этом сплав оксидов (стекло) подобен сплавам металлов переменного состава. Как мы отмечали ранее, Менделеев считал, что стекло является сплавом оксидов, подобным металлическим сплавам переменного состава. Он высказал предположение о возможном полимерном строении неорганических стекол.

Кристаллитная гипотеза А. А. Лебедева

Структуру стекол следует рассматривать как скопление микроструктурных образований, аналогичных по своим кристаллохимическим характеристикам силикатам и кремнезему. Их количественное соотношение определяется диаграммой состояния системы. В стекле состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ в качестве первичной фазы выделяется β -кварц, а затем дисиликат натрия.

Микрокристаллические образования в стекле стали называться кристаллитами.

Кристаллиты — это не просто обломки соответствующих кристаллов, а крайне малые и сильно деформированные структурные образования. В центральной части кристаллит имеет наиболее упорядоченное кристаллическое строение, соответствующее обычному кристаллу, но по мере перехода от центральной части к периферии в структуре кристаллита накапливается все большее число дефектов, отклонений от первичного расположения частиц, поэтому в периферийной области кристаллита его структура оказывается аморфной.

Кристаллиты не имеют поверхностей раздела фаз с аморфной составляющей стекла, которая в качестве прослойки находится между кристаллитами.

Упорядоченная часть структуры стекла оценивалась автором ориентировочно в 10–15 % от общего объема стекла. Размер кристаллитов не превышает 1,5–2 нм.

Гипотеза В.Х. Захариасена

Гипотеза о непрерывной неправильной сетке основана на анализе зависимостей свойств веществ от их состава и на данных рентгеноструктурного анализа.

Структурная сетка стекла выполнена из тех же координационных полиэдров, что и кристаллическая решетка. Полиэдры соединяются друг с другом вершинами, однако если в кристаллических модификациях кремнезема относительная ориентация двух соседних тетраэдров с общим атомом кислорода будет одинаковой для всей структуры, то в стекле ориентация соседних тетраэдров может изменяться в широких пределах.

Катионы, не участвующие в построении сетки, располагаются в ее полостях, ограниченных гранями или плоскостями координационных полиэдров. Радиус таких катионов должен быть большим, а заряд — малым. Ионы с малым радиусом и высоким зарядом, например Ti^{4+} и Mg^{2+} , будут способствовать расстекловыванию. Ионы алюминия способны изоморфно замещать ионы кремния в структурной сетке.

Гипотеза Захариасена полностью отрицала возможность какого-либо упорядочения структуры.

Гипотеза Г. Таммана

Гипотеза развивала представления о стекле как о переохлажденной жидкости. Возможность перехода жидкости в стеклообразное состояние определяется температурной зависимостью скорости образования центров кристаллизации в единице объема и скорости роста кристаллов на образовавшихся центрах: чем выше скорость охлаждения расплава, тем больше вероятность получения вещества в стеклообразном состоянии.

Тамман ввел понятие о размягчении стекла и о температурах, ограничивающих этот интервал: T_g и T_f . Он считал, что размягчение стекол и изменение физических свойств в интервале размягчения обусловлены тем, что молекулы стекла начинают вращаться, приобретая таким образом характер движения, свойственный жидким и газообразным состояниям.

Процесс размягчения стекла отличается от плавления кристаллов тем, что является однофазным. При повышении температуры стекло постепенно размягчается и переходит в жидкое состояние, в связи с чем свойства меняются непрерывно. Объектами исследования Таммана были легкоплавкие органические вещества, температура стеклования которых лежала в интервале от 0 до 100 °С.

Представления Таммана выдержали испытания временем, и большая часть их получила признание. Следует отметить, что понятие о молекулах, развиваемое для органических соединений, не может быть непосредственно перенесено на неорганические, в т.ч. на силикатные стекла.

Гипотеза А. А. Аппена

Последовательно были развиты представления о степени связности кремнекислородного каркаса (скелета), о координационном состоянии ионов металлов, о влиянии состава и, в частности, основности состава на координационное состояние ионов и, в конечном счете, на свойства стекла. С повышением основности и особенно щелочности состава при неизменном содержании диоксида кремния координационные числа таких катионов, как алюминий, цинк, титан, свинец, понижаются, а координационное число катионов бора возрастает.

Катионы фосфора, кремния, ванадия, бора, алюминия и других элементов, несущие высокий заряд, образуют прочные координационные полиэдры с кислородом, которые сохраняют свою определенность в стекле. Это обстоятельство позволило А. А. Аппену создать систему расчетных формул для оценки многочисленных свойств стекол, исходя из представлений о парциальных свойствах компонентов, входящих в состав стекла.

Вопросы для самоконтроля к главе 2

1. Что называют стеклом?
2. Перечислите основные классы стекол.
3. Какие оксиды входят в состав силикатных стекол?
4. Какие оксиды входят в состав оптического стекла К8?
5. Имеет ли стекло определенную температуру плавления?
6. Что называется интервалом стеклования?
7. Назовите характеристические температуры. Как их определяют?
8. Для чего используется дилатометр?
9. На какие три группы делятся свойства стекол в интервале стеклования?
10. Из чего складывается деформация стекла в интервале стеклования?
11. Как свойства стекла зависят от скорости переохлаждения?
12. Какие факторы определяют процесс стеклообразования?
13. Перечислите гипотезы строения стекла. Дайте им краткую характеристику.

3. СТРУКТУРА СТЕКОЛ И МЕТОДЫ ЕЕ ИЗУЧЕНИЯ

Структура стекла определяется видами стеклообразователей, количеством и соотношением всех компонентов стекла, температурой варки, скоростью охлаждения, видами термообработки и др. С помощью изменения состава и структуры стекла можно влиять на его свойства.

Рассмотрим методы изучения структуры стекол.

Рентгеновские методы

Для исследования стекол и кристаллов применяются рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы. Для кристаллов интенсивность рассеяния лучей как функция от направленности луча характеризуется зависимостью с резко выраженными максимумами (рис. 9).

По положению пиков, характеризующих межплоскостные расстояния, определяют параметры кристаллической решетки. С использованием специальных таблиц угол переводят в межатомные расстояния.

Каждому кристаллическому веществу соответствует определенный набор пиков с определенным соотношением интенсивностей. Это позволяет определять состав кристаллических фаз, образующихся при термообработке (кристаллизации стекла).

Рентгенограммы стеклообразных веществ характеризуются аморфным гало (рис. 10).

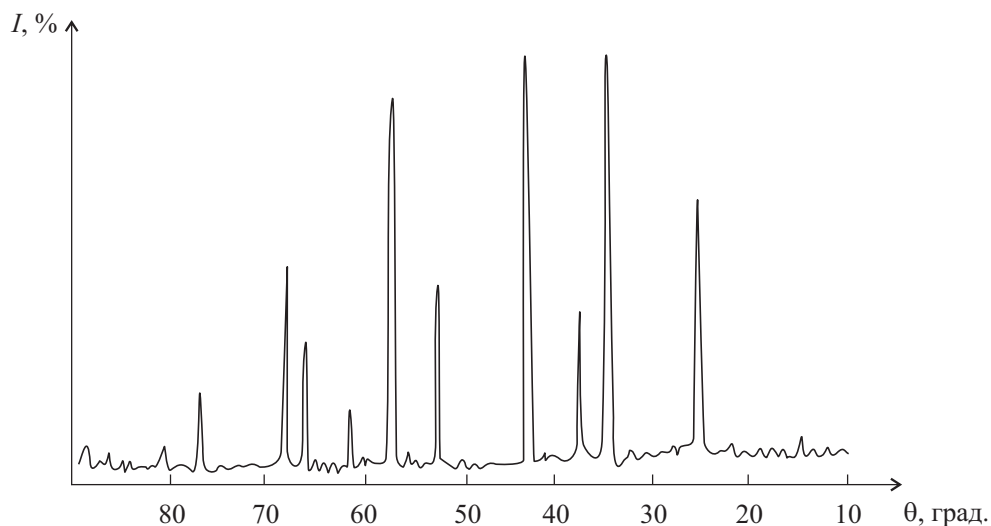


Рис. 9. Рентгенограмма кристалла

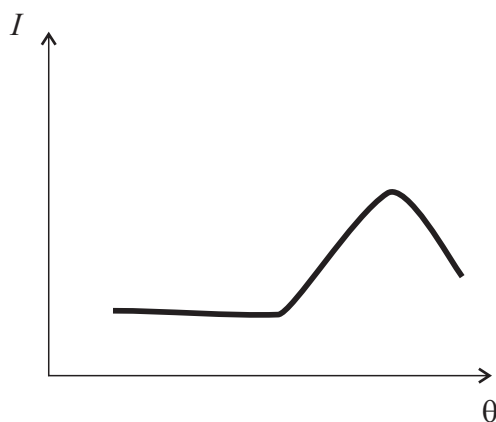


Рис. 10. Рентгенограмма стеклообразного вещества

Фазовый рентгеновский анализ

При таком анализе используют запаянные электронные рентгеновские трубки, которые состоят из источников электронов (катода) и мишени (антикатода или анода). Под действием электрического поля, приложенного к электродам трубки, свободные электроны, образовавшиеся на катоде в результате его нагревания, с большой скоростью

будут перемещаться к аноду. При ударе об анод электроны резко тормозятся, в результате чего и возникают рентгеновские лучи. Для монохроматизации излучения применяют селективно-поглощательные фильтры. Трубки для анализа могут быть с анодами из W, Ag, Mo, Cu, Co, Ni, Fe, Cr, V.

При прохождении рентгеновских лучей через кристаллическое вещество электроны атомов начинают колебаться. Такой колеблющийся атом становится источником электромагнитных волн, распространяющихся от него во все стороны с частотой, равной частоте первичного пучка. Лучи, рассеянные электронами различных атомов кристалла, интерферируют между собой. Так как межатомные расстояния в кристалле — это величины того же порядка, что и длины волн рентгеновских лучей, кристалл является для этих лучей трехмерной дифракционной решеткой.

Явление интерференции рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом, приводит к таким же результатам, какие должно было бы дать зеркальное отражение лучей от атомных плоскостей кристалла. Это отражение возможно при соблюдении условия, описываемого формулой Вульфа — Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где n — порядок отражения (целое число); λ — длина волны (известная величина для каждого анода); d — расстояние между парой соседних параллельных атомных плоскостей кристалла; θ — угол скольжения лучей по отношению к отражающей плоскости.

Качественный рентгенофазовый анализ

Цель такого анализа — идентифицировать на основе рентгенограмм различные кристаллические фазы, присутствующие в изучаемом твердом теле. Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определенными химическим составом и распределением атомов по элементарной ячейке решетки.

Геометрия решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний и, следовательно, брегговских углов θ , а вид и распределение атомов — интенсивность интерферированных лучей.

Каждое кристаллическое вещество однозначно характеризуется своей рентгенограммой или списком межплоскостных расстояний и зна-

чений интенсивности соответствующих линий. В смеси нескольких веществ каждое из них дает свою картину, т. е. рентгенограмма смеси представляет собой сумму отдельных рентгенограмм. Качественный анализ проводят путем сравнения экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий с эталонными рентгенограммами.

Количественный рентгенофазовый анализ

Определить содержание кристаллических фаз в ситалле рентгенофазовым анализом можно благодаря взаимосвязи, существующей между количеством каждой фазы в исследуемом материале и интенсивностью пиков на рентгенограммах.

Наиболее распространен метод определения содержания отдельных кристаллических фаз по величине интенсивности пиков. Для этого метода необходимо иметь в чистом виде искомые кристаллические фазы. Точность измерения содержания кристаллических фаз составляет 1,5–5 %. Чаще используется экспериментальный метод построения градуировочных графиков, получаемых на основании съемки нескольких эталонных смесей с известным количеством кристаллической фазы и выражающих зависимость интенсивности определенного пика этой фазы от ее концентрации. При количественном анализе можно измерять как интегральную интенсивность (площадь пика), так и максимальное ее значение (высоту пика над установившимся фоном).

ИК-спектроскопия

Для изучения структуры стекол широко используются ИК-спектры поглощения и отражения. Тетраэдрам SiO_4 соответствует полоса поглощения $1100\text{--}770\text{ см}^{-1}$. При этом валентным колебаниям связей $\equiv\text{Si}\text{--O--Si}\equiv$ соответствует полоса поглощения с максимумом при 1100 см^{-1} , а немостиковым связям, например $\equiv\text{Si}\text{--O--Na}^+$, соответствует полоса поглощения с максимумом при 950 см^{-1} . При увеличении количества немостиковых связей максимум полосы поглощения сдвигается в низкочастотную область.

Валентным колебаниям связей в тетраэдрах VO_4 соответствует полоса поглощения $1270\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Валентным колебаниям связей в треугольниках VO_3 соответствуют полосы поглощения с максимумами около 1270 см^{-1} для связей V--O--V , около 1410 см^{-1} для групп, имеющих немостиковые связи V--O--Na , и около 1230 см^{-1} — для связей V--O--Me^{2+} .

Деформационным колебаниям связей Si--O соответствует полоса при $450\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

Деформационным колебаниям связей в треугольниках VO_3 соответствует полоса поглощения с максимумом около 720 см^{-1} .

Для исследования структуры стекол и влияния различных оксидов на нее последовательно изменяют их состав: постепенно заменяют какой-либо компонент стекла на одинаковое мольное количество другого или вводят его в состав сверх 100 %. ИК-спектры поглощения позволяют определить изменения структуры стекла при изменении его состава.

ИК-спектры отражения также можно использовать для исследования структуры стекла. Полосам поглощения в ИК-спектрах поглощения будут соответствовать полосы отражения в ИК-спектрах отражения. Последние позволяют изучать изменения структуры поверхности стекла и процесс коррозии стекла.

Ядерный гамма-резонанс, или эффект Мессбауэра

Эффект Мессбауэра — испускание или поглощение γ -квантов атомными ядрами в твердом теле, обусловленное ядерными переходами, не сопровождающееся изменением колебательной энергии тела, т. е. испусканием или поглощением γ -квантов (без отдачи). Эффект открыт Р. Л. Мессбауэром в 1958 г. (Нобелевская премия 1961 г.). Таким переходам соответствуют линии испускания и поглощения γ -лучей, обладающих естественной шириной $\Gamma = \hbar/\tau$ (где τ — среднее время жизни возбужденного состояния ядра, участвующего в g -переходе) и энергией E_0 , равной энергии перехода.

Малые величины абсолютных значений Γ (от 10^{-5} до 10^{-6} эВ) позволяют проводить изменения сдвигов и расщеплений линий, обуслов-

ленных взаимодействием ядра с внутренними электрическими и магнитными полями, и тем самым получать информацию о структуре, составе, химических связях и магнитных свойствах вещества, содержащего резонансный нуклид.

Наблюдение эффекта Мессбауэра возможно с помощью спектрометра (рис. 11).

Источнику γ -квантов сообщается скорость v относительно поглотителя, при этом энергия γ -кванта за счет эффекта Допплера меняется на величину $\Delta E = (E_0 v)/c$, где ΔE — изменение энергии γ -кванта; E_0 — энергия γ -кванта. Скорости в интервале 0,1–10 см/с приводят к смещению линий. Поглотитель содержит те же ядра, что и источник, но в основном состоянии. Меняя скорость v , можно совместить или раздвинуть линии испускания и поглощения. При совмещении линии количество прошедших через поглотитель γ -квантов, регистрируемых детектором, уменьшается.

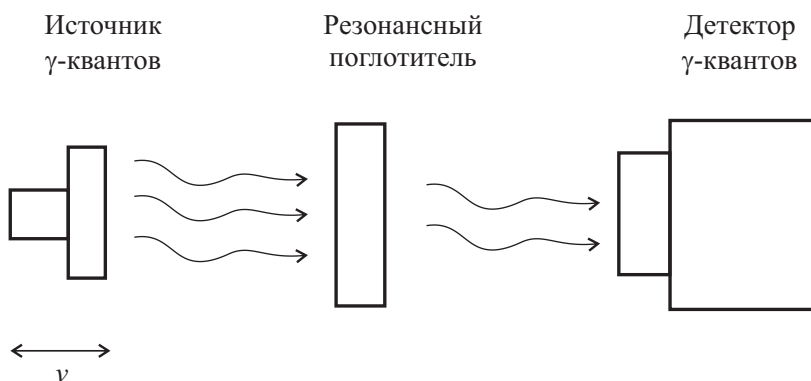


Рис. 11. Принцип работы спектрометра

Ядерный гамма-резонанс (ЯГР) применяется для изучения состояния ограниченного количества катионов. При исследовании железа в качестве источника γ -квантов используется изотоп Co^{57} . Спектры ЯГР позволяют определить координационные состояния катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также образование областей магнитного упорядочения и кристаллизацию соединений железа (магнетит и др.). Определение координационного состояния катионов железа определяется по двум параметрам: изомерному сдвигу и квадрупольному расщеплению.

Для каждого катиона Fe^{2+} и Fe^{3+} и для каждой координации они имеют свои значения. При образовании областей магнитного упорядочения на спектрах ЯГР появляются линии магнитной сверхтонкой структуры.

Как и в случае ИК-спектров, здесь желательно проводить последовательное изменение состава и изучить, как меняются спектры ЯГР.

Ядерный магнитный резонанс

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — это резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, на частоте ν , называемой частотой ЯМР, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер.

Явление ЯМР было открыто в 1938 г. Исидором Раби, который был удостоен Нобелевской премии в 1944 г. В 1946 г. Феликс Блох и Эдвард Миллз Парселл получили ЯМР в жидкостях и твердых телах (Нобелевская премия 1952 г.).

Фундаментальные уравнения ЯМР, связывающие прикладываемую частоту (ν) с величиной напряженности магнитного поля, записывается в виде

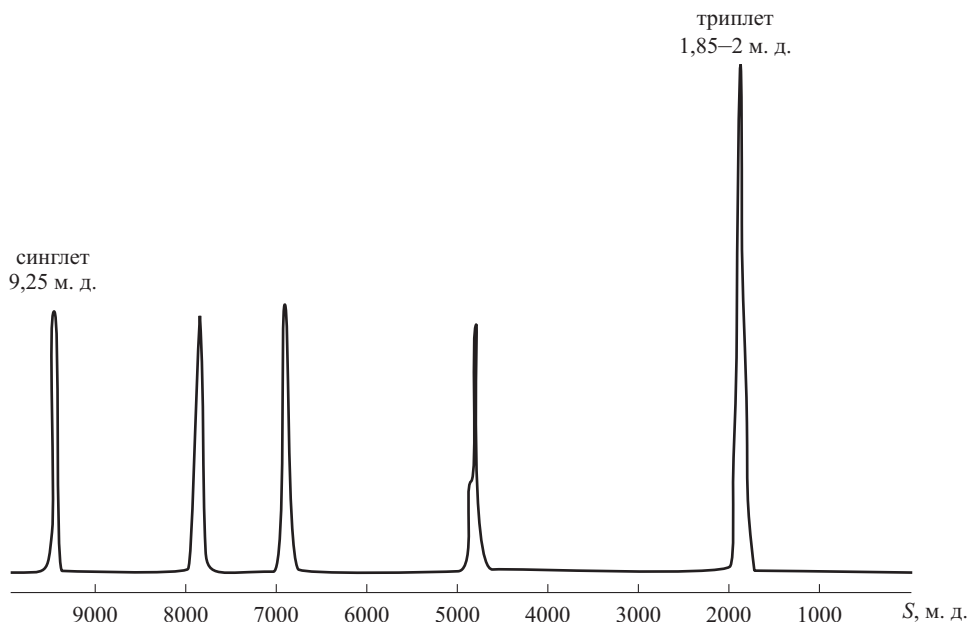
$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0,$$

где B_0 — внешнее магнитное поле, γ — гиромагнитное отношение. Гиромагнитное отношение является фундаментальной ядерной постоянной.

Разность энергий ΔE уровней в результате расщепления в магнитном поле равно $\Delta E = h\nu$, где h — постоянная Планка, ν — частота ЯМР. Следовательно, ΔE пропорционально B_0 . Расщепление уровней находится в диапазоне энергий, соответствующем частотам электромагнитного поля, лежащим в радиодиапазоне.

Пример спектра ЯМР на ядрах ^1H 4-этоксibenзальдегида показан на рис. 12.

С использованием спектров ЯМР изучалось координационное состояние катионов бора в стеклах.

Рис. 12. Спектр ^1H 4-этоксibenзальдегида

Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — физическое явление, открытое Е. К. Завойским в Казанском государственном университете. На основе этого явления был развит метод спектроскопии, который зарегистрирован в государственном реестре научных открытий СССР под № 85 с приоритетом от 12.07.1944 г.

Суть ЭПР заключается в резонансном поглощении электромагнитного излучения неспаренными электронами.

Этот метод дает уникальную информацию о парамагнитных центрах. Он однозначно различает примесные ионы, изоморфно входящие в решетку, от микровключений. При этом эксплицируется полная информация о рассматриваемом ионе в кристалле: валентность, координация, локальная симметрия, гибридизация электронов, ориентирование осей кристаллического поля в месте расположения этого иона, детальные сведения о химической связи. Метод позволяет опре-

делить концентрацию парамагнитных центров в областях кристаллов с разной структурой.

Также спектр ЭПР характеризует особенности распределения электронной плотности кристаллического поля самого кристалла, ионности-валентности в кристалле, а также диагностическую характеристику минерала, т. к. каждый ион в каждом минерале имеет свои уникальные параметры.

При введении парамагнитной частицы в постоянное магнитное поле ее основной энергетический уровень расщепляется. Разница энергии между образующимися подуровнями составляет $\Delta E = g\beta H$, где g — фактор спектроскопического расщепления, определяющий величину эффективного магнитного момента частицы (фактор Ланде), β — единица атомного магнетизма (магнетон Бора), H — напряженность магнитного поля.

Подача на парамагнитный образец, помещенный в магнитное поле H , высокочастотного магнитного поля с перпендикулярной к H ориентацией магнитного вектора приводит к тому, что при определенной частоте переходы между двумя соседними уровнями начинают происходить с равной вероятностью. Это, в свою очередь, приводит к тому, что часть энергии наложенного высокочастотного поля поглощается образцом, превращаясь в нем в тепловую энергию.

Величина высокочастотной энергии, поглощаемой при таких индуцированных переходах, описывается уравнением $\Delta E = h\nu = g\beta H$, выражающим основное условие резонанса. Из него следует, что поглощение высокочастотной энергии веществом возможно только при строго определенных соотношениях частоты этой энергии ν и напряженности постоянного магнитного поля H :

$$\nu = \frac{g\beta H}{h}.$$

Главным параметром, определяемым из спектров ЭПР и характеризующим исследуемое вещество, является g -фактор. Разным катионам с разной координацией соответствует свой g -фактор (рис. 13). Также из спектров ЭПР определяются ширина линии ΔH_{\max} и интенсивность I_{\max} .

Резонансное поглощение высокочастотной энергии может произойти либо при изменении частоты излучения, либо при изменении напряженности магнитного поля.

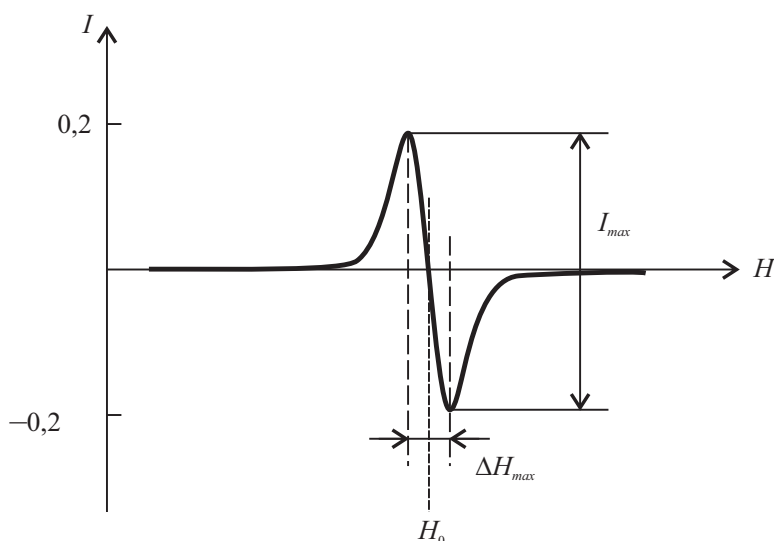


Рис. 13. Спектр ЭПР

Спектры ЭПР обычно регистрируются при постоянной частоте излучения.

Области упорядочения в стеклах. Углы между связями в полиэдрах

Используя зависимости интенсивности рассеяния от угла скольжения θ , можно изучить функцию радиального расположения атомов в стекле.

Ранее было отмечено (см. рис. 2), что длина связей Si—O составляет 0,162 нм, связей O—O — 0,265 нм, Si—Si — 0,320 нм, а каждый атом Si окружают 4 атома кислорода. Через 2–3 параметра решетки упорядоченность в расположении атомов исчезает. Было показано, что стеклам присущ только ближний порядок расположения атомов. Для кристаллов характерен как ближний, так и дальний порядок расположения атомов.

И в кристаллах, и в стеклообразном состоянии основным структурным элементом для диоксида кремния являются кремнекислородные тетраэдры (рис. 14).

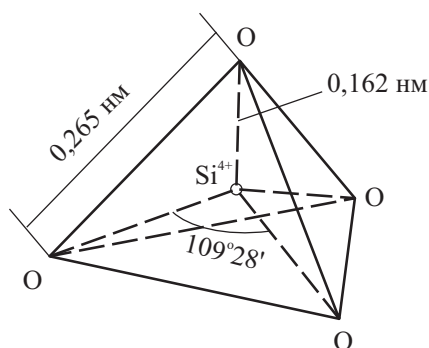


Рис. 14. Кремнекислородный тетраэдр

Тетраэдры SiO_4 , соединяясь через вершины, образуют непрерывную сетку. Структура кремнекислородного комплекса определяется электронным строением атома кремния. Электронная конфигурация атомов кремния — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

При образовании связей для атома кремния характерна sp^3 -гибридизация внешних электронных орбиталей. Образуются четыре равноценные гибридные sp^3 -орбитали, ориентированные в пространстве к четырем вершинам тетраэдра под углом $109^\circ 28'$ друг к другу.

В расплаве диоксида кремния тетраэдры образуют относительно упорядоченные области $[\text{SiO}_4]_n$. Линейный размер групп не менее 1–1,5 нм. Группа представляет собой 4–6 тетраэдров, соединенных вершинами.

Ориентация sp^3 -орбиталей атома кремния в пространстве очень устойчива, поэтому тетраэдр SiO_4 всегда сохраняет свои геометрические параметры. Связь кремнекислородного тетраэдра с другими реализуется за счет двух p -электронов атома кислорода.

Две p -орбитали атома кислорода допускают различное расположение тетраэдров, поэтому углы связи между тетраэдрами легко изменяются и структура легко искажается.

В расплавленном диоксиде кремния эти искажения проявляются уже в третьем тетраэдре относительно произвольно выбранного.

Структура кварцевого стекла — тетраэдры SiO_4 , соединенные друг с другом вершинами через атомы кислорода, которые не образуют в пространстве геометрически правильных соединений.

Структура стеклообразного борного ангидрида состоит из треугольников BO_3 , соединенных вершинами. Основными элементами

структуры стеклообразного борного ангидрида являются боксольные кольца (рис. 15), что обусловлено sp^2 -гибридизацией, характерной для атомов бора.

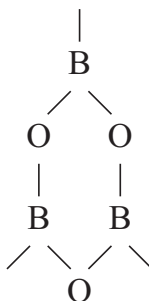


Рис. 15. Боксольное кольцо

Наличие слабых молекулярных связей между боксольными кольцами позволяет объяснить, почему при высокой прочности единичной связи В—О, сравнимой с прочностью связи Si—О, оксид бора имеет гораздо более низкую температуру плавления ($\sim 450^\circ\text{C}$). Угол между связями В—О составляет 120° .

Структура стеклообразователей и ее изменение при введении модификаторов

Введение в силикатные стекла оксидов щелочных металлов приводит к разрыву структурной сетки и встраиванию атомов щелочных металлов по месту разрыва согласно схеме, указанной на рис. 16.

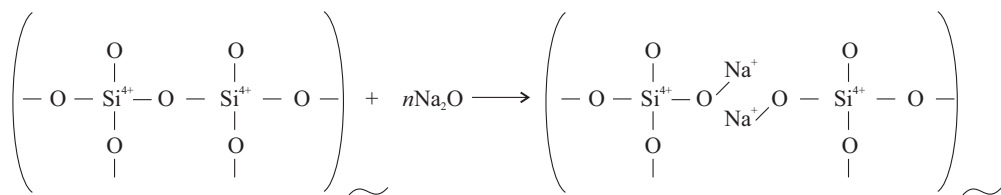


Рис. 16. Химическая реакция силикатообразования

В том месте, где встроились ионы щелочного металла, отсутствует химическая связь между элементами структуры. Ионы щелочных металлов являются модификаторами. По мере увеличения концентрации Me_2O в составе стекла растет число разрывов в структурной сетке и число немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдр SiO_4 .

Кристаллизуются подобные расплавы очень быстро, т. к. облегчаются условия переориентации структурных единиц. Области стеклообразования в бинарных щелочно-силикатных системах непрерывны. Области стеклообразования составляют для Li_2O 100–64 мол. % SiO_2 , для Na_2O 100–48 мол. % SiO_2 , для K_2O 100–46 мол. % SiO_2 .

Катионы щелочноземельных металлов (Mg , Ca , Sr , Ba) в структуре стекла также играют роль модификаторов, т. е. вызывают разрыв структурной сетки, встраиваясь в свободные полости. При замещении щелочных катионов на щелочноземельные степень связности структурной сетки может несколько возрасти, т. к. щелочноземельные ионы, обладая более высоким зарядом, могут связывать отдельные кремнекислородные цепочки.

Компактность упаковки ионов в структуры

Структуры кристаллических и стеклообразных форм диоксида кремния не являются плотно упакованными. Плотность кристобалита ($2,32 \text{ г/см}^3$) и тридимита ($2,26 \text{ г/см}^3$) значительно меньше плотности кварца ($2,65 \text{ г/см}^3$), обладающего более компактной структурой. Плотность стеклообразного кремнезема составляет $2,203 \text{ г/см}^3$. Очевидно, в его структуре и структуре силикатных стекол имеются крупные межатомные полости.

Существует предположение, что силикатные стекла имеют кристобалитную структуру. В каждой элементарной ячейке кристобалита, включающей 16 ионов кислорода, имеются 4 межтетраэдрические полости, т. е. на каждые 4 атома кислорода приходится одна полость.

На основании предпосылки о кристобалитной структуре силикатные стекла подразделяются на два класса:

- нормальные стекла с соотношением $\text{O/Me} > 3,9$;
- ненормальные стекла с соотношением $\text{O/Me} < 3,9$.

В нормальных стеклах не все межатомные полости заняты металлическими ионами, поскольку отношение числа ионов кислорода к числу катионов Me^+ и Me^{2+} больше 3,9. В ненормальных стеклах число металлических ионов превышает число пор между тетраэдрами, поэтому должна возникать другая структура.

Степень связности кремнекислородного каркаса

Диоксид кремния существует в стекле в форме тетраэдров. Каждый атом кислорода соединяет два тетраэдра. При введении в кварцевое стекло оксидов одно- и двухвалентных металлов около некоторых тетраэдров SiO_4 оказываются катионы Me^+ или Me^{2+} . Эти тетраэдры SiO_4 имеют другие свойства, поскольку мостиковый кислород отличается от немостикового. Другими словами, свойства тетраэдров SiO_4 должны зависеть, в первую очередь, от степени связности кремнекислородного каркаса. Мерой степени связности служит коэффициент степени связности кремнекислородного каркаса f_{Si} , равный отношению числа атомов кремния к числу атомов кислорода (Si/O), или обратная ему величина — кислородное число $R = O/Si$. Коэффициент f_{Si} вычисляется по формуле:

$$f_{Si} = \frac{\gamma_{SiO_2}}{\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO} + 3\gamma_{Me_2O_3} + 2\gamma_{MeO_2} + 5\gamma_{Me_2O_5} + 3\gamma_{MeO_3}},$$

где γ — содержание оксидов в стекле в мольных долях.

При введении в кварцевое стекло оксидов Me^+ или Me^{2+} одна вершина у части тетраэдров SiO_4 ослабляется, т. к. по соседству с некоторыми ионами с одной стороны оказываются катионы металлов, обладающие более слабым силовым полем, чем катионы Si^{4+} . Количество таких тетраэдров возрастает по мере увеличения содержания в стекле Me_2O и MeO . Каркас стекла, содержащего около 67 мол. % SiO_2 , строится из тетраэдров с одной ослабленной вершиной. В структурном элементе $Si-O^-\dots Me$ расстояние $Si-O$ должно быть меньше, чем в элементе $Si-O-Si$. В первом случае длина связи — 0,157 нм, во втором — 0,168 нм. Возникает поляризация аниона кислорода под воздействием центрального катиона. Введение в стекло Me_2O и MeO при-

водит к искажению тетраэдров SiO_4 в сторону их уплотнения. При добавлении Me_2O и MeO в количестве, превышающем 33 мол. % SiO_2 , ослабляется вторая вершина, потом третья и четвертая.

Изменение связности кремнекислородного каркаса особенно резко сказывается на вязкости стекла. Например, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ вязкость уменьшается на 8 порядков при уменьшении f_{Si} от 0,5 до 0,4: при температуре 1400 °С вязкость SiO_2 составляет $10^{10,6}$ П, вязкость $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2,8 \cdot 10^2$ П.

Составы всех обычных силикатных стекол укладываются в норму $f_{\text{Si}} > 0,333$. Содержание в них SiO_2 превышает 50 мол. %; так, образуются протяженные вязанные структуры из тетраэдров SiO_4 .

От степени связности кремнекислородного каркаса зависит состояние структурного кислорода в силикатном стекле и его активность.

Инвертные стекла построены из отдельных изолированных друг от друга кремнекислородных тетраэдров и кремнекислородных групп. К ним не применимы общие законы изменения свойств обычных стекол. В инвертных стеклах направление изменения вязкости как функции молярного содержания MeO становится обратным. Катионы Me^{2+} объединяют отдельные тетраэдры или их группы. Свойства инвертных стекол определяются содержанием металлических ионов, тогда как роль кремнезема становится второстепенной. В инвертных стеклах проявляются преимущественно полупроводниковые свойства.

Валентно-химическое описание строения стекол

Типы связей атомов в стеклах

Химические связи в веществах могут быть двух видов: валентные и невалентные. Валентные связи возникают как результат перераспределения электронной плотности в системе атомов. Валентные связи подразделяются на ионные, ковалентные, донорно-акцепторные и металлические.

Основной связью в стеклах является ковалентная связь. Донорно-акцепторные связи могут быть в группах NaAlO_4 и NaBO_4 . Металлическая связь может быть в коллоидных красителях стекол.

Образование невалентных связей не сопровождается передачей электронов и обусловлено индукционным, дисперсионным и ориентационным взаимодействием молекул или молекулярных образований.

Основы классической электронной теории

Достоинство классической электронной теории заключается в наглядности и завершенности физических моделей. Теория допускает возможность существования многозарядных ионов шаровой симметрии: катионов кремния Si^{4+} , анионов двухзарядного кислорода и др. Эти допущения не являются корректными. Однако, несмотря на условный характер основных понятий, таких как многозарядные ионы, ионный радиус, поляризуемость, электроотрицательность, координационные группировки, они позволяют понять особенности химического строения стекол и предсказывать направления изменения их свойств и строения в зависимости от состава.

Согласно классической электронной теории, химическая связь в кварцевом стекле является ковалентной (степень ионности 50 %). В бинарных щелочносиликатных стеклах типа $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ можно выделить два типа ионно-ковалентных связей: преимущественно ковалентные связи в цепочках атомов $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и более ионные немостиковые связи $\text{Me}^+-\text{O}-\text{Si}$. В качестве сравнения отметим, что степень ионности связи $\text{Na}-\text{O}$ равна 82 %.

Стеклообразующие оксиды должны иметь высокие заряды ионов, высокую прочность единичной связи, малые ионные радиусы и координационные числа. Модификаторы имеют низкие заряды ионов, большие ионные радиусы и координационные числа. Степень ионности-ковалентности связей $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Me}-\text{O}$ не является константой для всех видов стекол.

В теории используется понятие поляризации для объяснения оптических и электрических свойств стекол.

Теория валентных связей

Теория позволяет объяснить образование пространственных координационных группировок, исходя из особенностей электронного строения атомов, учитывает энергетические характеристики внешних орбиталей атомов, определяет порядок заполнения орбиталей электронами.

Образование тетраэдров SiO_4 является следствием sp^3 -гибридизации внешних орбиталей атомов кремния, образование треугольников BO_3 и тетраэдров BO_4 — следствием sp^2 - и sp^3 -гибридизации внешних орбиталей атомов бора и т. д. Тип гибридизации орбиталей определяет пространственную конфигурацию полиэдров, позволяет с высокой точностью предсказать значения углов связи в координационных полиэдрах. Например, углы O—Si—O внутри тетраэдров SiO_4 постоянны и равны 109° . Широкий набор значений углов связи Si—O—Si между тетраэдрами объясняется различными типами гибридизации внешних орбиталей атомов кислорода: sp -гибридизация (180°), sp^2 -гибридизация (120°), sp^3 -гибридизация (109°). Возможны также промежуточные типы гибридизации.

Теория кристаллического поля

Теория основывается на представлении об ионном характере связи в комплексе типа AB_k , где A — красящий ион из числа d -элементов, B — лиганд, в частности ион кислорода. Сущность модели кристаллического поля заключается в изменении энергетического состояния d -уровней центрального иона A в электростатическом поле лигандов. Расщепление d -уровней кристаллическими полями разной симметрии позволяет объяснить спектральное положение полос поглощения в стеклах, окрашенных ионными красителями из группы d -элементов, а также магнитные свойства стекол с добавками оксидов титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди.

Теория молекулярных орбиталей

Теория рассматривает химическую связь как результат движения электронов в суммарном поле, создаваемом всеми ядрами и электронами атомов с учетом геометрии их пространственного расположения. Полная энергия системы химически связанных атомов меньше энергии исходной системы изолированных атомов.

В рамках теории удастся рассчитать энергетическое распределение орбиталей, предсказать последовательность их заполнения электронами, оценить эффективный заряд атомов, степень ионности связи, кратность связи и др.

Ввиду сложности метода расчеты сделаны для отдельных фрагментов структуры (полиэдров SiO_4 , MgO_6 , AlO_6 , VO_3 и др.) и представлены в научной и технической литературе.

Зонная теория

В отличие от других теорий химической связи, имеющих дело с микрообъемами веществ и рассматривающих перераспределение электронной плотности между двумя или несколькими атомами, зонная теория позволяет перейти от отдельных орбиталей к зонному строению твердых тел. Наибольший практический интерес представляет строение внешних энергетических зон: валентной зоны, запрещенной зоны и зоны проводимости.

Особенности строения внешних зон и характер их заполнения электронами позволяет не только классифицировать вещества на группы изоляторов, полупроводников и проводников, но и уверенно предсказывать оптические, электрические, теплофизические и магнитные свойства веществ.

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

Вопросы для самоконтроля к главе 3

1. Назовите методы изучения структуры стекла.
2. Как введение модификатора влияет на структурную сетку стекла?
3. Что является мерой степени связности кремнекислородного каркаса?
4. Чем определяется компактность упаковки ионов в структуре?
5. Какие стекла называют инвертными?

4. КООРДИНАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СТЕКЛАХ. КООРДИНАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ КАТИОНОВ

Свойства стекол во многом определяются координационным состоянием катионов, входящих в состав стекла. Наиболее сильно на свойства стекол влияет координационное состояние катионов-стеклообразователей и промежуточных катионов. Изменение координации приводит к изменению плотности стекла, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), химической устойчивости и других свойств, а также к изменению возможности стеклообразования.

Координационные полиэдры, образованные катионами с интенсивным электрическим полем (малый радиус, высокий заряд), являются прочными в стеклах. Это катионы W^{6+} , Mo^{6+} , P^{5+} , V^{5+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Ge^{4+} , B^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Be^{2+} и др.

Малый радиус, высокий заряд катионов — гарантия их прочного кислородного окружения в комплексах MeO_k .

Катионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} отличаются высокой поляризуемостью и образуют с кислородом сравнительно прочные направленные связи.

Условием образования прочного стеклообразного каркаса является наличие сильных направленных связей. Величина единичной

энергии связи должна быть больше, чем 335 кДж/моль. Следовательно, для стеклообразования координационное число катионов должно быть возможно малым.

Алюминный координационный эффект

Катионы Al^{3+} могут формировать два типа кислородных групп: AlO_4 (тетраэдры) и AlO_6 (октаэдры).

Координационное число алюминия в стеклах зависит от соотношения концентрации оксидов щелочных и щелочноземельных металлов и концентрации оксида алюминия.

Если соотношение $(\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO})/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$, то все катионы Al^{3+} имеют тетраэдрическую координацию. Атомы кислорода в этом случае являются мостиковыми и могут встраиваться в кремнекислородный каркас (рис. 17).

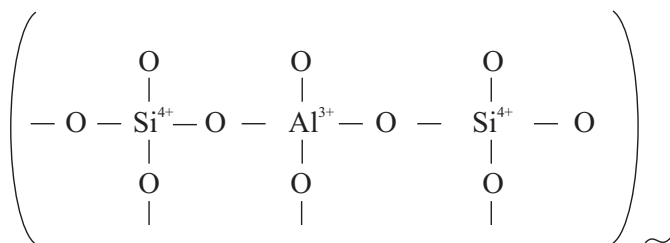


Рис. 17. Структура щелочного алюмосиликатного стекла

К активным оксидам относятся Na_2O , K_2O , BaO . Менее активны Li_2O , SrO , CaO . Переход катионов Al^{3+} в четверную координацию в литиевых, стронциевых и кальциевых силикатных стеклах затруднен. Небольшая часть катионов Al^{3+} остается в шестерной координации. Оксиды BeO , MgO , FeO не способны переводить алюминий в четверную координацию. В бесщелочных и малощелочных стеклах алюминий частично существует в шестерной координации. В этом случае оксид алюминия играет роль модификатора. В бинарных стеклах типа $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ несмотря на отсутствие щелочных оксидов часть катионов Al^{3+} имеет тетраэдрическую координацию.

Составы практических стекол обычно содержат щелочи и, как правило, характеризуются соотношением оксидов металлов и алюминия, превышающим единицу.

В присутствии щелочей оксид алюминия сам становится стеклообразователем. Катионы Al^{3+} имеют тетраэдрическую координацию. Однако тетраэдры AlO_4 являются искаженными по сравнению с тетраэдрами SiO_4 , поэтому алюминатные стекла имеют большую склонность к кристаллизации.

У алюмокальциевых стекол есть одно преимущество перед силикатными стеклами — большее пропускание в ИК-области спектра. Это обусловило применение стекол такого типа.

Аналогично оксиду алюминия проявляется оксид галлия Ga_2O_3 . Подобным образом действует оксид железа Fe_2O_3 . Следует иметь в виду, что Fe_2O_3 и FeO всегда в стеклах сосуществуют. Это обуславливает высокую кристаллизационную способность силикатных стекол, содержащих оксиды железа.

Правило Соболева

Согласно правилу Соболева, переход к более высокому координационному числу приводит к уплотнению упаковки ионов и уменьшению удельного объема. В связи с этим растут плотность, показатель преломления, твердость, прочность кристаллизационной решетки, химическая устойчивость.

Учение о координации и взаимозамещаемости ионов в кристаллических силикатах может быть перенесено на стеклообразное состояние силикатов в общей форме, но с некоторыми особенностями.

Борный координационный эффект

Координационные числа катионов бора по отношению к кислороду могут быть равными 3 или 4. В обоих случаях катион B^{3+} является стеклообразователем.

В чистом стеклообразном борном ангидриде бор находится в тройной координации, так что образуется непрерывная борокислородная сетка, структурным элементом которой является треугольник BO_3

(бороксольное кольцо). В такой же координации бор находится в двух-компонентных стеклах типа $B_2O_3-SiO_2$.

В бинарных щелочно-боратных стеклах бор может находиться как в тройной, так и в четверной координации. Присутствие щелочных металлов способствует переходу бора из тройной в четверную координацию, при этом атом щелочного металла локализован на тетраэдре BO_4 (рис. 18).

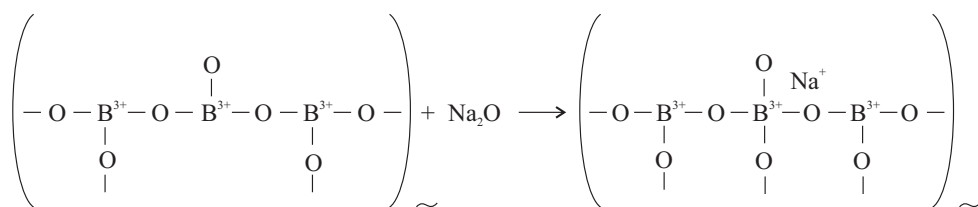


Рис. 18. Образование борокислородных тетраэдров в боратных стеклах при введении в них щелочного оксида

Увеличение концентрации Na_2O свыше 16,7 мол. % приводит к разрывам структурной сетки с образованием немостиковых атомов кислорода на группировках BO_3 . При содержании Na_2O 16,7 мол. % на одну группу BO_4 приходится 4 группы BO_3 (рис. 19).

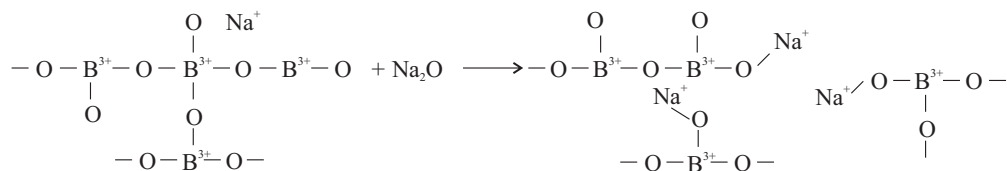


Рис. 19. Изменение координации катионов бора в боратных стеклах с увеличением содержания щелочного оксида

Изменение структуры при введении щелочноземельных оксидов может отличаться, т. к. группы BO_4 не могут быть соединены между собой. Вероятно, катионы Me^{2+} сразу играют роль модификатора.

Свойства натриевоборосиликатных стекол зависят от координационного состояния катионов бора (рис. 20). В стеклах системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ координация катионов бора зависит не только от соотношения $R = Na_2O/B_2O_3$, но и от соотношения $K = SiO_2/B_2O_3$.

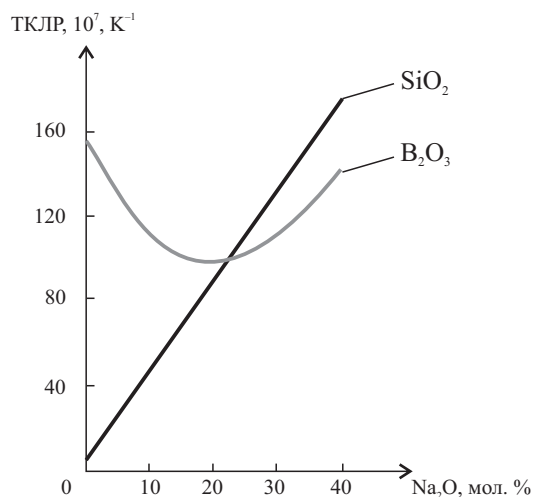


Рис. 20. Зависимость ТКЛР от содержания оксида натрия для силикатного и боратного стекла

Натриевоборосиликатные стекла состоят из двух взаимопроникающих каркасов — натриевоборатного и силикатного. В интервале значений отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ от 0,8 и выше появляются немостиковые связи SiO^- . При меньших значениях $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ весь Na_2O связан с катионами бора (рис. 21).

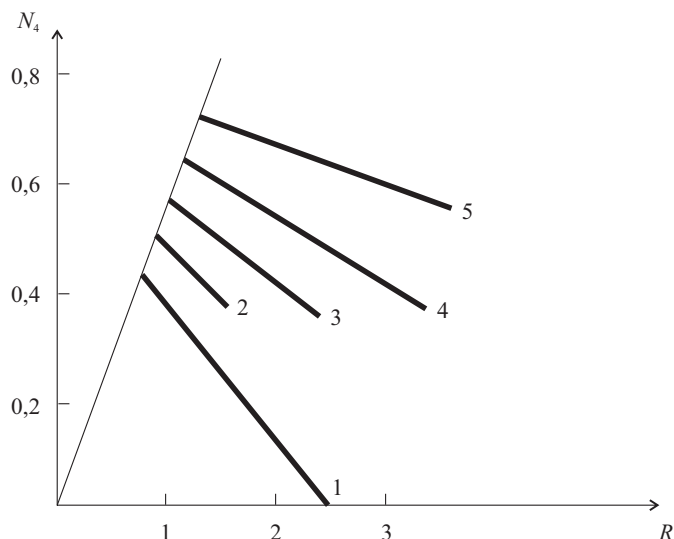


Рис. 21. Зависимость доли четырехкоординированных катионов бора N_4 от соотношения R : соотношение K увеличивается от 1 до 5

Оксид калия и оксид бария ведут себя в этих стеклах аналогично оксиду натрия. Активность других оксидов в части перевода бора в тетраэдрическую координацию или меньше, или совсем отсутствует.

Алюмоборный координационный эффект

При достаточном количестве активных оксидов одно- и двухвалентных металлов катионы алюминия и значительная часть катионов бора в силикатных стеклах имеют тетраэдрическую координацию (см. гл. «Алюмный координационный эффект»). Однако, если в стекле присутствуют оксиды бора и алюминия одновременно, а оксидов металлов недостаточно для образования катионами Al^{3+} и B^{3+} тетраэдров, возникает вопрос, какой из элементов, алюминий или бор, будет в первую очередь «захватывать» кислород.

В силикатных стеклах кислород расходуется в первую очередь на перевод катионов алюминия в тетраэдрическую координацию и лишь остаток воздействует на катионы бора.

Координационное число 4 устойчиво при соотношении радиусов катионов r_k и радиуса аниона кислорода $r_{\text{O}^{2-}}$, лежащем в пределах от 0,225 до 0,414. Для катионов алюминия это отношение равно 0,38, а для катионов бора — 0,15.

Правило предпочтительного перехода катионов алюминия в тетраэдрическую координацию дает возможность лучше понять особенности изменения свойств силикатных стекол при одновременном введении в них оксидов алюминия и бора.

Координационное состояние катионов алюминия и бора при совместном содержании их в стекле определяется соотношением

$$\Psi = \frac{\text{Me}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{B}_2\text{O}_3}.$$

Если $\Psi < 0$, катионы Al^{3+} образуют группы AlO_4 и AlO_6 , катионы B^{3+} — группы BO_3 . Если $0 < \Psi < \frac{2}{3}$, катионы Al^{3+} образуют группы AlO_4 , катионы B^{3+} — группы BO_4 и BO_3 , причем с увеличением Ψ количество BO_4 увеличивается, а количество BO_3 уменьшается. Если $\Psi > \frac{2}{3}$, катионы Al^{3+} образуют группы AlO_4 , катионы B^{3+} — группы BO_4 и BO_3 , причем с увеличением Ψ количество BO_4 уменьшается,

а количество VO_3 увеличивается. Также вместо Me_2O ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$) может быть BaO .

По-иному действуют литиевые боросиликатные стекла. Ион лития имеет малый радиус, что затрудняет переход катионов бора в тетраэдрическую координацию. Катионы алюминия могут образовывать тетраэдры AlO_4 . В таких стеклах отсутствует алюмоборный эффект.

Алюмоборный эффект сказывается на тех свойствах, которые чувствительны к изменению структурного состояния: показателе преломления, плотности, твердости, модуле упругости, а также в меньшей степени на диэлектрической проницаемости, термическом расширении и др.

Железоборный координационный эффект в щелочных железоборосиликатных стеклах

В натриевоалюмоборосиликатных стеклах имеет место алюмоборный координационный эффект. При недостатке щелочного оксида прежде всего образуются тетраэдры AlO_4 . Fe_2O_3 вместе с Al_2O_3 входит в группу промежуточных оксидов по способности к стеклообразованию, создающих тетраэдрические группы.

При введении оксидов железа в натриевоборосиликатные стекла происходит уменьшение количества тетраэдров VO_4 и, соответственно, увеличение треугольников VO_3 . По данным ИК-спектров поглощения и ядерного гамма-резонанса, определено, что катионы Fe^{3+} имеют тетраэдрическую координацию и встраиваются в кремнекислородный каркас. В этом случае координационное состояние бора определяется соотношением $(\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$.

В отличие от алюмоборного эффекта особенностью железоборного координационного эффекта является то, что оксиды железа существуют в стеклах одновременно в виде катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , а их соотношение близко к 1:2.

По данным ИК-спектров поглощения, катионы Fe^{2+} локализуются в боратной составляющей около борокислородных треугольников.

Кручининым Д. Ю. и Кручининым Ю. Д. предложена следующая последовательность снижения способности стеклообразующих катионов создавать тетраэдрические координационные группы:

$\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{B}^{3+}$. Среди различных кристаллохимических параметров определяющим является, по-видимому, отношение $r_{\text{к}}/r_{\text{O}^{2-}}$. Для катионов Si^{4+} (0,31) и Al^{3+} (0,38) оно находится в пределах устойчивости координационного числа 4 (0,225–0,414). У катионов Fe^{3+} (0,45) и B^{3+} (0,15) это отношение выходит за указанные пределы, однако в случае катиона Fe^{3+} удаление от верхнего предела (0,036) в два раза меньше, чем удаление от нижнего предела для катиона B^{3+} (0,075). Возможно, что энергетически более выгодно расположение катионов Fe^{3+} и Na^+ в кремнекислородной составляющей, а катионов B^{3+} и катионов Fe^{2+} в боратной.

Можно сказать, что железоборный координационный эффект сопровождается разделением катионов железа по разным структурным составляющим: катионы Fe^{3+} встраиваются в кремнекислородный каркас и выполняют стеклообразующую функцию, а катионы Fe^{2+} локализуются у тригональных борокислородных групп в боратной составляющей.

По данным ЯГР, катионы Fe^{2+} также имеют тетраэдрическую координацию.

Разделение катионов железа по разным структурным составляющим является причиной низкой кристаллизационной способности железосодержащих натриевоборосиликатных стекол по сравнению с силикатными стеклами. Это особенно важно для технологии эмалирования. Катионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} начинают менять свою координацию только при введении в стекло 30 мас. % оксидов железа. Эти изменения предшествуют кристаллизации стекла.

Координационный эффект титана

В силикатных стеклах титан может находиться в двух координационных состояниях: октаэдрической TiO_6 и тетраэдрической TiO_4 . В случае тетраэдрической координации титан играет роль стеклообразователя, в случае октаэдрической координации — модификатора.

Чем выше основность стекла, т. е. чем выше содержание щелочных и щелочноземельных оксидов (Na_2O , K_2O , BaO), тем больше катионов титана имеют тетраэдрическую координацию.

Стекла, содержащие диоксид титана и сильные основания, трудно кристаллизуются.

В силикатных эмалях диоксид титана используется в качестве глушителя. Этому способствуют такие компоненты, как BeO , MgO , ZnO . Диоксид титана при глушении кристаллизуется в форме рутила или анатаза, в которых катион титана имеет октаэдрическую координацию.

Поляризация ионов

Явления поляризации и контрполяризации — важный физико-химический параметр, определяющий свойства стекла и процесс стеклообразования. Электронная оболочка иона поляризуется по-разному в стеклах различного состава.

Поляризация или деформация иона кислорода каркасным катионом упрочняет связь между ними, а расстояние между ними уменьшается. В процессе вторичной поляризации, или контрполяризации, иона кислорода под воздействием катиона-модификатора эта связь ослабляется, а расстояние увеличивается. Поляризация ионов зависит от величины зарядов и структуры электронных оболочек. Поляризуемость анионов, как правило, намного выше, чем катионов.

Особенно заметно изменяются при переходе от стекла одного состава к другому свойства главных частиц всех оксидных стекол — ионов кислорода, а также тех ионов металлов, которые имеют рыхлую электронную оболочку. Именно с этим фактом связаны такие явления, как изменчивость парциальных свойств оксидов, эффект двух щелочей, эффект подавления активности щелочей в стеклах, характерные различия в склонности силикатных систем к стеклообразованию и др.

О способности ионов к поляризации судят по их рефракции. Рефракция связывает показатель преломления n и плотность веществ d . Рефракция выражается формулой Лоренца — Лоренца:

$$r = \frac{1}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

где r — удельная рефракция.

Молярная рефракция (R) равна удельной рефракции (r), умноженной на молекулярную массу вещества (M), — $R = rM$.

Молярная рефракция служит мерой электронной поляризации вещества, т. е. смещения электронов под действием электромагнитного

поля видимого света, и связана с коэффициентом электронной поляризации α_e выражением:

$$R = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}, \text{ см}^3/\text{моль},$$

где N_A — число Авогадро; α_e — коэффициент электронной поляризации, см³; n — показатель преломления; M — молекулярная масса, г/моль; d — плотность, г/см³.

Поле световой волны вызывает только электронную поляризацию, т. к. другие виды поляризации не успевают проявиться при частоте видимого света.

Ионы, имеющие высокую рефракцию, легко поляризуются. Среди катионов наивысшей рефракцией отличаются Tl^+ (10,0), Pb^{2+} (7,1), Cs^{2+} (6,42), Au^+ , Ba^{2+} (4,67), Sn^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} . Еще выше рефракция анионов O^{2-} (6,95), S^{2-} (22,7), Se^{2-} (28,8).

Молярная рефракция стекол складывается из суммы ионных рефракций. Рефракции крупных катионов и всех анионов изменчивы. Чем больше ковалентность связи, тем меньше рефракция кислорода: Al_2O_3 (4,34) \rightarrow SiO_2 (3,67) \rightarrow B_2O_3 (3,45).

По величине рефракции оксидов можно судить о координационном состоянии соответствующих катионов.

Использование поляризации

Свойства тетраэдров SiO_4 и других групп в стекле зависят от природы катионов металлов. Химическая связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ ослабляется по мере усиления контрполяризующего влияния иона Me^{n+} . Например, ослабление происходит при замене крупных катионов на катионы меньшего радиуса. В этом же направлении ($\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$) уменьшается вязкость расплавов.

С позиции теории поляризации обосновывается существование инвертных стекол. Высокой поляризуемостью катиона Pb^{2+} объясняется возможность образования свинцово-силикатных стекол с соотношением $\text{O/Si} > 4$. Благодаря сильной деформации иона Pb^{2+} между ним и тетраэдрами SiO_4 возникает направленная ковалентная связь, сохраняющая непрерывность каркаса.

В структурном элементе $\text{Me}^+ \dots \text{O} \dots \text{Me}^{2+}$ катионы Me^{2+} сильнее поляризуют кислород и крепче с ним связаны, а связь Me^+ с кислородом ослабевает.

Существует также поляризующее действие на кислород и действие катионов щелочных металлов. В ряду $\text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}$ в стеклах увеличивается подвижность катионов двухвалентных металлов.

Вопросы для самоконтроля к главе 4

1. В чем заключается алюмный координационный эффект?
2. В чем заключается борный координационный эффект?
3. В чем заключается алюмоборный координационный эффект?
4. В чем заключается железоборный координационный эффект в щелочных железоборосиликатных стеклах?
5. В чем заключается координационный эффект титана?

5. МИКРОНЕОДНОРОДНОЕ СТРОЕНИЕ СТЕКОЛ

В области низких температур стеклообразное состояние метастабильно. При нагревании стекло стремится перейти в термодинамически устойчивое состояние, что может быть достигнуто в результате фазового разделения. Фазовое разделение может осуществляться путем кристаллизации или ликвации стекла. Вследствие высокой вязкости стекломассы процессы фазового разделения не достигают полного завершения, и в материале обычно после фазового разделения сосуществуют, по меньшей мере, две фазы: кристаллическая и стекловидная — при кристаллизации, две стекловидных — при ликвации.

Самопроизвольная (неуправляемая) кристаллизация и ликвация стекол издавна считаются нежелательными явлениями в технологии прозрачных стекол. Фазовое разделение приводит не только к ухудшению или потере прозрачности и прочности изделий, но и к нарушению технологических режимов выработки и формования.

При управлении процессами кристаллизации и ликвации можно получить материалы с требуемыми свойствами.

Ликвация

Под названиями «ликвация», «жидкостная несмешиваемость», «расслаивание» подразумевается процесс распада расплава или размягченного стекла на две или более жидкие фазы, т. е. на отдельные части,

разобщенные физическими поверхностями раздела. Существуют составы стекол, в которых ликвация происходит в процессе варки, т. е. в тигле находятся две жидкости разного состава. При охлаждении они превращаются в стекло или кристаллизуются.

Ликвация, происходящая в высоковязком стекле при температурах ниже ликвидуса, называется метастабильной, т. к. система, ликвидировавшаяся на две стеклообразные фазы, является метастабильной по отношению к кристаллическому состоянию. Вследствие сравнительно малости выделяющихся в стекле каплевидных областей (обычно 50–1000 Å) иногда применяются термины «микроликвация», «выделение микрофаз».

Метастабильная ликвация может происходить во многих стеклообразных однородных системах. Для этого обычно требуется какая-либо термообработка испытуемых стекол. Например, метастабильная ликвация может происходить при отжиге стекол.

Метастабильная ликвация влияет на многие характеристики стекол, например на химическую устойчивость: может как повышать, так и понижать ее. Если выделяется химически неустойчивая фаза в виде отдельных капелек внутри устойчивой, химическая устойчивость повышается. Если выделяемая химически менее устойчивая фаза образует сплошную структуру, устойчивость падает. Ликвация может приводить к повышенному светорассеянию. Также изменяется электросопротивление, вязкость, внутреннее трение и др. Если стекло состоит из двух фаз в сопоставимых объемах, это стекло может иметь два интервала стеклования. При исследовании методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на зависимостях может быть два протяженных эндозэффекта (рис. 22).

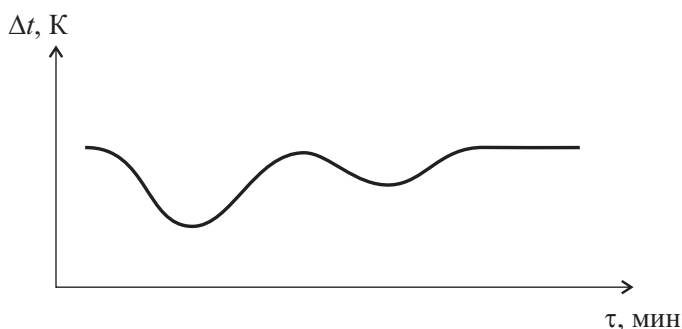


Рис. 22. Кривая ДТА стекла, имеющего две стекловидные фазы

Имеются сведения, что все оптические стекла имеют метастабильную ликвацию. Это может сказываться на шероховатости полированных поверхностей, т. к. фазы могут иметь разную скорость полирования.

Ликвация может влиять на процесс химической обработки стекла, приводить к браку при механическом способе изготовления оптических шкал с использованием плавиковой кислоты.

Рассмотрим метастабильную ликвацию на примере стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 23).

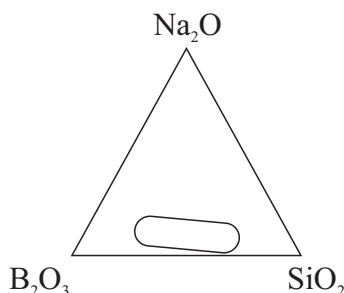


Рис. 23. Расположение области метастабильной ликвации на диаграмме состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

На диаграмме имеется значительная область составов, для которых характерна метастабильная ликвация.

При увеличении содержания Na_2O химическая устойчивость стекол меняется следующим образом (рис. 24).

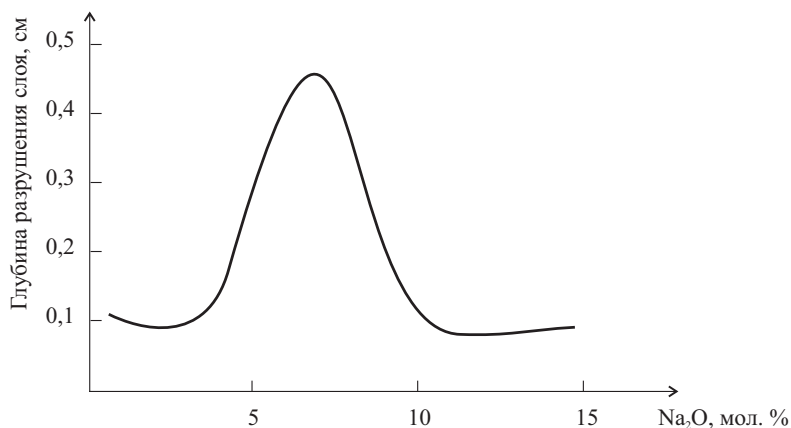


Рис. 24. Химическая устойчивость стекол к кислоте

Минимум химической устойчивости, т. е. максимум глубины разрушения, соответствует содержанию в стекле 4–8 % Na_2O . Появление максимума глубины разрушения объясняется ликвацией стекол с выделением химически неустойчивых образований, легко поддающихся растворению.

На основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ были получены микропористые стекла путем последовательной обработки кислотой и щелочью. После обработки в стекле содержится 96 % SiO_2 .

Для изучения метастабильной ликвации применяется электронная микроскопия. Это позволяет увидеть формы, размеры и соотношение (объемы) фаз, а также определить их вид: кристаллы или стекло.

При нагревании боросиликатные стекла сначала мутнеют, но затем вновь просветляются. Для ликвидирующих стекол имеется температура максимального светорассеяния (T_m) и температура просветления ($T_{пр}$), которая лежит на 30–35 °К выше температуры максимального светорассеяния.

Кристаллизация

Склонность расплавов и стекол к кристаллизации определяется их составом, положением состава на диаграмме состояния, температурой и давлением. Кристаллизация стекол подчиняется общим законам физической химии в области фазового равновесия, сформулированных в классических работах Д. У. Гиббса, Г. Р. Кирхгофа, Г. Таммана и др.

Механизм кристаллизации стекол включает две стадии: образование центров кристаллизации (зародышей) и рост кристаллов на них. Зародыши представляют собой микрочастицы с упорядоченным составом и структурой, имеющие границу раздела фаз с окружающей средой. Центры кристаллизации могут зарождаться гомогенно в результате локальных флуктуаций состава или структуры.

В случае гомогенной кристаллизации состав выделяющихся кристаллов соответствует составу центров кристаллизации. Гетерогенная кристаллизация происходит на примесных центрах инородной фазы. Состав кристаллов в этом случае не соответствует составу центров кристаллизации.

Главную роль при зарождении центров кристаллизации играет переохлаждение. На их зарождение также влияют силовые поля (электрические, магнитные, ионизирующие), а также ультразвук и др.

Имеется три типа зависимостей для разных случаев переохлаждения и природы жидкостей:

- 1) при медленном охлаждении расплава образуется мелкозернистый материал, а при быстром — крупнозернистый (рис. 25, *а*);
- 2) расплав интенсивно кристаллизуется в широком интервале температур; при медленном охлаждении образуется крупнозернистый материал, а при быстром — мелкозернистый (рис. 25, *б*). Такое соотношение кривых характеризует легкую кристаллизацию вещества и его невозможность или трудность перехода в стеклообразное состояние;
- 3) расплав имеет склонность образовывать при охлаждении стекло; возможно, образование небольшого количества кристаллов (рис. 25, *в*).

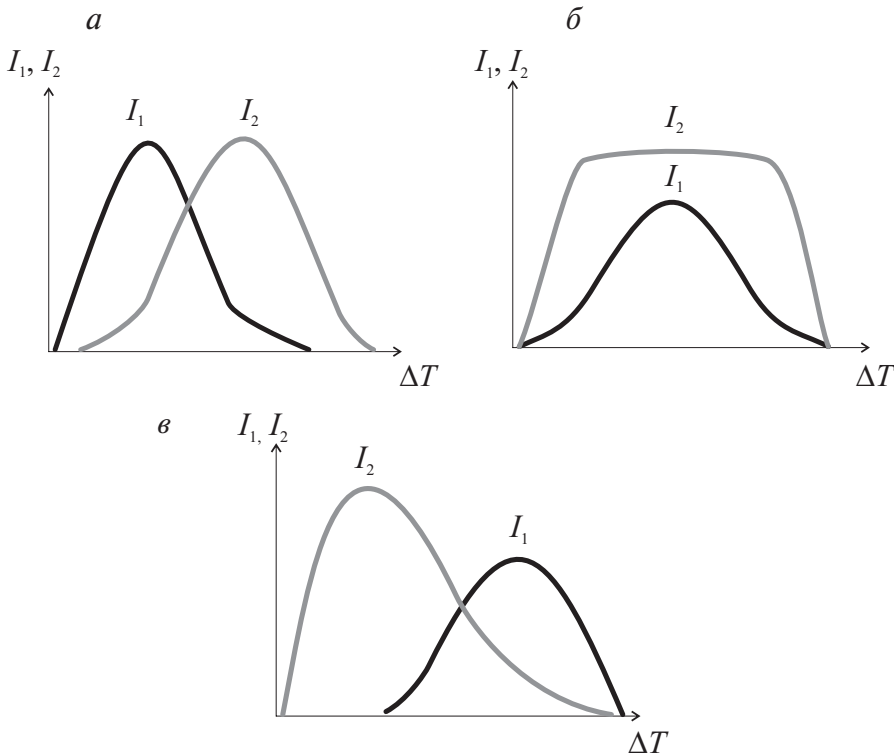


Рис. 25. Кривые Таммана

Математическое описание кинетики гомогенной кристаллизации может быть дано с помощью уравнений:

$$I_1 = A \cdot e^{-\frac{\Delta F + Q}{kT}},$$

$$I_2 = K \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \cdot e^{-\frac{B \cdot \sigma^2}{T \Delta T}},$$

где I_1 — скорость образования центров кристаллизации (в единице объема в единице времени); I_2 — скорость роста кристаллов; A и K — константы; k — постоянная Больцмана; T — температура, К; ΔF — изменение свободной энергии системы при образовании зародышей критического размера; ΔT — степень переохлаждения стекломассы; Q — энергия активации диффузии; U — энергия активации перехода частиц из жидкости на кристалл; σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз; B — константа, определяемая теплотой плавления кристаллической фазы, размерами зародыша, температурой.

Скоростные характеристики обеих стадий процесса кристаллизации описываются идентичными зависимостями, которые учитывают энергетические параметры процессов.

Параметрами, определяющими кристаллизационную способность стекол, являются температурный интервал кристаллизации, верхняя температура кристаллизации, равная температуре ликвидуса, скорость роста кристаллов.

В технологии стекла важно, чтобы кристаллизационная способность расплава была низкой, т. е. температурный интервал кристаллизации должен быть узким, скорость кристаллизации мала, а верхняя температура кристаллизации лежала ниже температуры выработки стекломассы.

Наиболее опасными с точки зрения возможной кристаллизации стекла являются температурные зоны студки и выработки.

Кристаллизация может быть поверхностной и объемной. Объемная кристаллизация развивается, как правило, после того, как прошла поверхностная.

Обычно зародыши кристаллов возникают на границе раздела стекла с другой фазой. В некоторых случаях скорость поверхностной кристаллизации настолько превосходит скорость объемной кристаллизации,

что при обычных режимах термообработки образцы стекла кристаллизуются только с поверхности (кварцевое стекло, силикатные стекла).

Первоначально на поверхности стекла образуются отдельные зародыши, которые через определенное время разрастаются и формируют сплошную поверхностную пленку. Затем фронт кристаллизации продвигается внутрь, захватывая объемные слои стекла.

Кристаллизация при получении специальных стекол

Научным путем установлено, что образование зародышей новой кристаллической фазы ускоряется, если в стекле имеются какие-либо инициаторы зародышеобразования: стенки сосуда (например, стекловаренного горшка), включения, примеси, пылинки и т. д.

Если в состав стекла ввести катализаторы объемной кристаллизации, можно получить процесс направленной кристаллизации стекла. Кристаллизация стекла, проводимая с помощью катализаторов, является гетерогенной.

Требования к катализаторам:

- катализатор должен иметь неограниченную растворимость в стекле при высоких температурах (температуры варки и выработки) и ограниченную растворимость при низких температурах (вблизи температуры размягчения и ниже);
- катализатор должен обладать низкой энергией активации при образовании центров кристаллизации из расплава в области пониженных температур;
- ионы или атомы катализатора должны иметь повышенную скорость диффузии при низких температурах по сравнению с основными компонентами стекла;
- граница «зародыш кристалла — стекло» должна иметь низкую поверхностную энергию, чтобы обеспечить смачивание кристалла стеклом;
- параметры кристаллической решетки катализатора и выделяющейся кристаллической фазы должны быть близки и не отличаться друг от друга более, чем на 10–15 %.

По механизму действия катализаторы делят на две группы: активные (неметаллические) и коллоидные (металлические).

В качестве коллоидных катализаторов кристаллизации применяют металлы, обладающие свойством растворяться в стекле при температурах варки и выделяться из стекла в виде коллоидных частиц при охлаждении или повторной термообработке: Cu, Au, Ag, Pt и др. Медь, золото и серебро также применяют для получения окрашенных стекол. Платина для окрашивания стекол не используется, а применяется только в качестве центров кристаллизации.

Медь может использоваться и как катализатор (в количестве 0,05 мас. % в составе стекла), и для получения рубина (в количестве 0,2–1 мас. % в составе стекла). Медь вводится в виде Cu_2O . Варка идет в восстановительных условиях: $2\text{Cu}^+ + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Cu}^0 + \text{Sn}^{4+}$.

При отжиге одновременно производят наводку окраски стекла. В качестве катализатора медь применяется в свинецсодержащих силикатных, литийсиликатных и натрийкальцийсиликатных стеклах.

Золото вводится в стекло в виде AuCl_3 . Для улучшения растворимости золота в стекло вводится окись сурьмы Sb_2O_3 в количестве 0,02–0,05 мас. %. При высокой температуре хлорид золота AuCl_3 диссоциирует на ионы Au^{3+} и 3Cl^- : $2\text{Au}^{3+} + 3\text{Sb}^{3+} \rightarrow 2\text{Au}^0 + 3\text{Sb}^{5+}$.

Сурьма выполняет также роль восстановителя. Окраска стекла наводится при отжиге.

К неметаллическим катализаторам относится большая группа разных соединений — оксиды, сульфиды, фториды и др.:

| оксиды | сульфиды | фториды |
|--|-----------------------------|------------------|
| Ti, Zr, P, Zn, Cr, Ce, Ni, V, Sn, As, Sb, Mo, W и др. | Fe, Zn, Mn, Cd, Cu и др. | Ca, Mg, Na и др. |

Одни катализаторы (TiO_2) могут вызывать ликвацию стекла, а затем ликвация может стать причиной кристаллизации стекла. Другие катализаторы (Cr_2O_3) могут сразу образовывать центры кристаллизации. Оксид хрома используется для кристаллизации стекол системы $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и др.

Катализаторы могут использоваться в виде отдельных добавок и в различных комбинациях.

Ситаллом называется искусственный поликристаллический материал, полученный кристаллизацией стекла соответствующего хими-

ческого состава и обладающий более высокими по сравнению с этим стеклом физико-химическими свойствами. Для превращения стекла в ситалл необходимы два условия: во-первых, стекло должно иметь нужный химический состав; во-вторых, процесс кристаллизации такого стекла должен осуществляться по особому методу. Первое условие обеспечивает образование таких кристаллических фаз (кордиерит, сподумен, волластонит и др.), которые определяют свойства ситалла. Второе условие относится, в основном, к режиму термической обработки исходного стекла при его превращении в ситалл. Ситаллы состоят из кристаллической и остаточной стекловидной фаз. Размер кристаллов, как правило, менее 1 мкм, а их концентрация может меняться в значительных пределах (20–90 % по объему). Ситаллы получают из расплавов, застывающих в стекловидной форме и способных при повторном нагревании выделять определенные кристаллические фазы.

Для получения ситаллов необходимо выбрать соответствующий состав стекла, ввести в этот состав катализатор кристаллизации, сварить стекло, сформовать его и провести специальную термическую обработку отформованного изделия.

Оптимальная термическая обработка является самым важным элементом технологии ситаллов. Назначение термической обработки состоит в обеспечении образования максимального числа центров кристаллизации, необходимой степени закристаллизованности и заданного фазового состава ситалла. Первое условие определяет мелкозернистость структуры, второе — превращение стекла в поликристаллический материал, третье — выделение кристаллических фаз с определенными свойствами. Также есть технологическое требование — время обработки должно быть минимальным.

В схеме термообработки фиксируются две характерные температуры режима, одна из которых отвечает максимуму образования центров кристаллизации, вторая — максимуму линейной скорости роста кристаллов.

На рис. 26 показана связь графиков образования центров кристаллизации (I_1) и линейной скорости кристаллизации (I_2) с графиком режима термообработки.

Процесс кристаллизации может быть осуществлен как при охлаждении расплава, так и при нагревании застывшего стекла. Температура первой ступени определяется экспериментально.

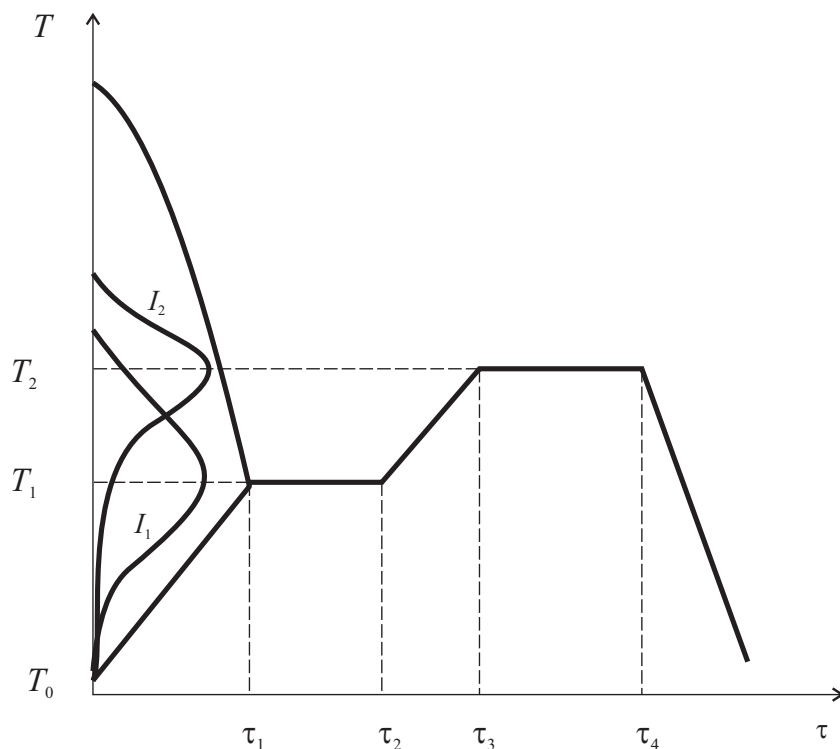


Рис. 26. Схема термообработки ситаллов

Температура второй ступени термообработки определяется методом ДТА по экзотермическому пику, соответствующему температуре максимального выделения кристаллической фазы.

Методы изучения кристаллизации

Дифференциально-термический анализ

Сущность метода дифференциально термического анализа (ДТА) состоит в изучении фазовых превращений, происходящих в веществах, по сопровождающим эти превращения тепловым эффектам.

При проведении ДТА испытуемый образец постепенно нагревают или охлаждают, непрерывно регистрируя температуру. Происходящие при этом фазовые превращения вызывают изменение ско-

рости нагревания за счет поглощения или выделения тепла. Это приводит к образованию площадок или перегибов на кривой (рис. 27, кривая I).

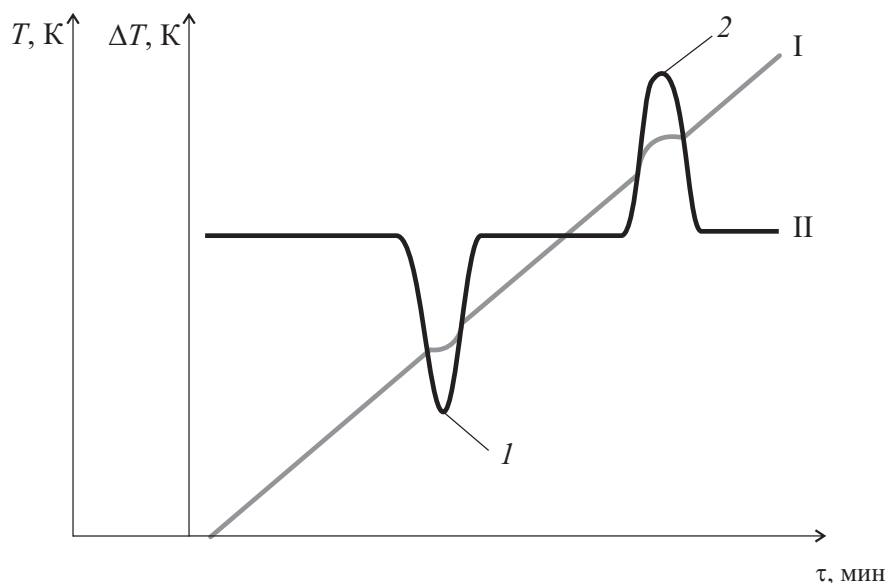


Рис. 27. Дериватограмма

Для повышения чувствительности анализа наряду с термопарой, служащей для определения температуры исследуемого вещества, используют дифференциальную термопару, измеряющую разность температур этого вещества и эталона, который не испытывает в изучаемом температурном интервале никаких термических превращений. Оба вещества — исследуемое стекло и эталон — помещают в печь в одном металлическом блоке, сводящем к минимуму температурный градиент между ними. В образец, эталон вставляют горячие спаи двух термопар: простой — в образец и дифференциальный — в образец и эталон.

Принцип работы дифференциальной термопары сводится к следующему. Электродвижущие силы, возникающие в каждой ее половине, направлены навстречу друг другу. Если при одновременном нагревании эталона и образца в последнем не происходит фазовых превращений, то оба горячих спаи термопары имеют одну температуру (или постоянную разницу температур). Возникающие в обеих половинах термические токи взаимно компенсируются, а результирующий ток

в цепи равен нулю. При протекании в образце процесса, сопровождающегося выделением или поглощением тепла, температура его становится отличной от температуры эталона и в дифференциальной термопаре возникает ток, передающийся на гальванометр. В соответствии с этим термограмма представляет собой запись процесса нагревания, произведенную в координатах температура (T) — время (τ) (простая запись; рис. 27, кривая I) и разность температур (ΔT) — время (t) (дифференциальная запись; рис. 27, кривая II). Также дифференциальная запись может быть представлена в координатах разность температур (ΔT) — температура (T) (рис. 28).

Дифференциальная запись позволяет более четко регистрировать фазовые переходы в веществе и фиксировать тепловые эффекты, малые по величине и не различимые на простой кривой нагревания.

На кривой II (рис. 27) имеется два тепловых эффекта: 1 — эндотермический, 2 — экзотермический.

Для стекла (рис. 28) кривая ДТА будет иметь вид 1; для стекла, имеющего две стекловидные фазы, — вид 2; для стекла, кристаллизующегося после размягчения, — вид 3.

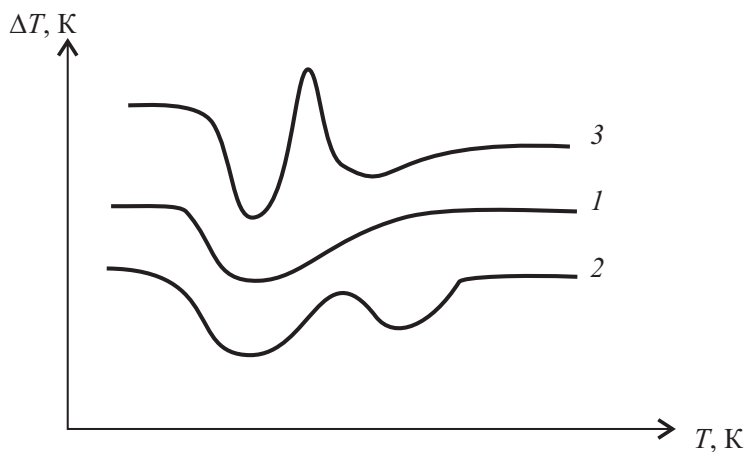


Рис. 28. Дериватограмма образцов стекла

ДТА не ограничивается только измерением тепловых эффектов. Может также вестись запись потерь веса в процессе нагревания. Наряду с тепловыми эффектами это представляет интерес при изучении процессов в шихтах, эмалевых шликерах и др. Также может проводиться запись изменения объема образца, электропроводности и др.

Градиентный метод, или метод стабильного падения температур

Основной частью установки для определения кристаллизационной способности стекол градиентным методом является трубчатая электрическая печь. В средней части печи поддерживается максимальная температура, которая постепенно уменьшается к краям печи. Перед опытом проверяют распределение температур по длине печи с помощью термопары. По результатам строится график распределения температур в печи (рис. 29).

Лодочки со стеклами устанавливаются в печь и выдерживаются в течение от 1 до 15 ч в зависимости от склонности стекол к кристаллизации. Затем лодочки быстро извлекаются из печи и охлаждаются на воздухе. После охлаждения делаются поперечные разрезы и определяются размеры кристаллов при разных температурах. На основании этого можно построить график скорости роста кристаллов от температуры. По этому графику определяется оптимальная температура кристаллизации стекла.

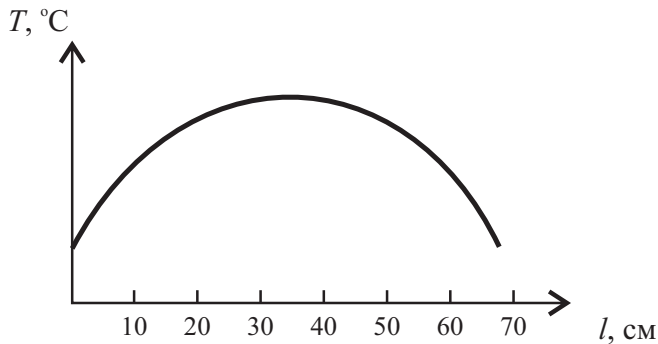


Рис. 29. Распределение температуры в печи

Качественную оценку степени кристаллизации стекла делают по шестибальной шкале:

- 1 — отсутствие кристаллизации;
- 2 — поверхностная кристаллизация в виде небольших разобщенных участков;
- 3 — поверхностная кристаллизация в виде сплошной тонкой пленки;
- 4 — поверхностная кристаллизация в виде сплошной толстой корки с частичным распространением кристаллов в глубь образца;

5 — распространение кристаллизации по всему объему образца, кристаллическая фаза составляет не менее 50 %;

6 — условно полная кристаллизация образца, наличие кристаллической фазы от 60 до 100 %.

Для расшифровки кристаллических фаз дополнительно пользуются кристаллооптическими и рентгеновскими методами.

Электронная микроскопия

Как правило, ликвационные области в стекле и кристаллы в ситалле крайне малы (менее 1 мкм), поэтому вместо оптического микроскопа целесообразно использовать электронный, обладающий высокой разрешающей способностью и большим диапазоном увеличений.

Электронный микроскоп дает возможность идентифицировать кристаллические фазы, определять размер кристаллов и ликвационных областей и количественное соотношение кристаллической и стекловидной фаз, позволяет проследить процесс кристаллизации стекла на различных стадиях.

Электронным микроскопом называется прибор, дающий увеличенные изображения различных объектов и использующий вместо света пучок быстрых электронов. В качестве линз в электронном микроскопе служат электрические и магнитные поля. Увеличенное изображение в электронном микроскопе получается при свободном движении электронов в вакууме.

В основе электронной микроскопии лежат такие свойства частиц, движущихся в вакууме, как прямолинейное движение при отсутствии сил, отклонение под воздействием электрических и магнитных полей, способность проникать через тонкие объекты.

Наибольшее применение нашли микроскопы просвечивающего типа; их разрешающая способность может составлять до 5Å.

Из-за ограниченной проникающей способности электронов объект исследования не должен быть толще 0,1 мкм. Поскольку получение таких образцов из стекла затруднено, применяют косвенный метод исследования — метод реплик. Он заключается в получении и исследовании отпечатка исследуемой поверхности, достаточно тонкого и с высокой точностью воспроизводящего ее топографию. Для изготовления реплик на поверхность под острым углом напыляют тонкий слой углерода и платины. Реплику затем отделяют от образца каким-

либо способом и переносят на несущую сеточку для дальнейшего исследования.

Подготовка образцов перед напылением проводится следующим образом. Делается свежий скол; для создания рельефа поверхность образца травят плавиковой кислотой, промывают дистиллированной водой и высушивают. Затем на поверхность напыляют реплику. При необходимости исследуются тонкие образцы из самого стекла.

Вопросы для самоконтроля к главе 5

1. Дайте определение ликвации.
2. Какую ликвацию называют метастабильной?
3. Какие стадии определяют механизм кристаллизации стекол?
4. Чем гомогенная кристаллизация отличается от гетерогенной?
5. Охарактеризуйте три типа зависимостей для разных случаев переохлаждения и природы жидкостей по Тамману.
6. Какие параметры определяют кристаллизационную способность стекол?
7. В чем отличие поверхностной кристаллизации от объемной?
8. Какие требования предъявляются к катализаторам кристаллизации?
9. Что такое ситалл?
10. Какие два условия необходимы для превращения стекла в ситалл?
11. Схематично изобразите график режима термообработки ситаллов.
12. Перечислите методы изучения кристаллизации.

6. СВОЙСТВА СТЕКОЛ

Стекла обладают уникальным набором оптических, механических, химических и других свойств, которые определяют их использование в различных отраслях производства и науки. Свойства стекол могут изменяться в значительной степени в зависимости от состава, технологии варки и отжига и др.

Методы определения свойств оксидов в стекле

Свойства исходных оксидов оставались бы постоянными во всех стеклах и были бы равны свойствам чистых стеклообразных или кристаллических оксидов, если бы стекла представляли собой физическую смесь исходных оксидов. В действительности это никогда не наблюдается. В процессе варки стекла исходные оксиды, образующие его, вступают между собой во взаимодействие и изменяют свое состояние. По этой причине свойства свободных оксидов не равны свойствам оксидов в стекле, т.е. их парциальным свойствам. Свойства оксидов в стекле могут быть выражены определенными числовыми характеристиками, которые можно найти путем простых расчетов из экспериментальных данных. Существуют разные способы их определения.

Дифференциальный метод добавок

Обозначим через G свойство стекла, которое зависит от его состава и складывается из парциально-молярных свойств его отдельных компонентов:

$$G = \bar{g}_1 n_1 + \bar{g}_2 n_2 + \dots = \sum \bar{g}_i n_i ,$$

где n_i — число молей i -го компонента, \bar{g}_i — парциально-молярные свойства компонентов стекла, определяемые соотношением

$$\bar{g}_i = \frac{dG}{dn_i} .$$

С другой стороны, свойство G можно найти из уравнения

$$G = g(n_1 + n_2 + \dots) = g \sum n_i ,$$

где g — молярное свойство стекла.

Из сопоставления уравнений следует

$$g \sum n_i = \sum \bar{g}_i n_i , \quad g = \frac{\sum \bar{g}_i n_i}{\sum n_i} \quad \text{или} \quad g = \sum \bar{g}_i N_i ,$$

где N_i — мольная доля i -го компонента, $\sum N_i = 1$.

Численные значения \bar{g}_i могут быть найдены из эксперимента путем определения изменений в свойствах рассматриваемой системы, под влиянием добавок испытуемого компонента.

В качестве испытуемого принимаем первый компонент.

Пусть мольная доля первого компонента изменяется таким образом, что отношения всех других компонентов по отношению друг к другу остаются постоянными. Величину \bar{g}_1 можно в этом случае определить как

$$\bar{g}_1 = \frac{dG}{dn_1} ,$$

$$G = g \sum n_i ,$$

$$dG = g d \sum n_i + \sum n_i dg ,$$

$$d \sum n_i = dn_1 ,$$

где \bar{g}_1 — парциально-молярное свойство первого компонента; G — свойство стекла; n_1 — число молей первого компонента; n_i — число молей i -го компонента; g — молярное свойство стекла.

Тогда

$$\bar{g}_1 = \frac{dG}{dn_1} = \frac{gdn_1}{dn_1} + \sum n_i \cdot \frac{dg}{dn_1} \quad \text{или} \quad \bar{g}_1 = g + \sum n_i \cdot \frac{dg}{dN_1} \cdot \frac{dN_1}{dn_1},$$

$$N_1 = \frac{n_1}{\sum n_i},$$

$$dN_1 = \frac{\sum n_i dn_1 - n_1 d\sum n_i}{(\sum n_i)^2},$$

$$\frac{dN_1}{dn_1} = \frac{\sum n_i - n_1}{(\sum n_i)^2} = \frac{1 - N_1}{\sum n_i},$$

$$\bar{g}_1 = g + \sum n_i \cdot \frac{dg}{dN_1} \cdot \frac{1 - N_1}{\sum n_i} = g + (1 - N_1) \cdot \frac{dg}{dN_1} \quad \text{или} \quad \bar{g}_1 = g + (1 - N_1) \cdot \frac{\Delta g}{\Delta N_1},$$

где \bar{g}_1 — парциально-молярное свойство первого компонента; N_1 — мольная доля первого компонента, Δg — приращение свойства стекла.

В уравнении значения g и Δg определяются экспериментально, N_1 задано в исходном составе, ΔN_1 вычисляется из изменения состава. Уравнение применимо к любым свойствам.

Достоинством методики анализа опытных фактов является ее объективность и независимость от каких-либо произвольных допущений.

Методы замены

Влияние оксидов на свойства стекла часто оценивается по эффекту, вызываемому заменой кремнезема испытуемым оксидом. Если при этом свойство стекла в определенном интервале составов изменяется прямолинейно, то можно вычислить приращение свойства Δg стекла. К величине парциального свойства испытуемого оксида переходят по формуле:

$$\bar{g}_1 = \bar{g}_{\text{SiO}_2} + \Delta g,$$

где \bar{g}_1 — парциально-молярное свойство первого компонента; величина \bar{g}_{SiO_2} — парциально-молярное свойство диоксида кремния (при-

нимается известной); Δg — приращение свойства стекла. При таком методе исследования заменять можно не только SiO_2 , но и другие оксиды с известным \bar{g} .

Расчет свойств силикатных стекол

Аддитивный метод

Первоначально свойства стекол определялись по простым аддитивным уравнениям вида

$$g = \sum g_i N_i ,$$

где g — молярное свойство стекла; g_i — константы, характеризующие свойства оксидов в стекле; N_i — мольная доля i -го компонента.

К недостаткам метода следует отнести малую точность и отсутствие научного и экспериментального обоснования расчетных коэффициентов g_i .

Расчет с использованием парциально-молярных свойств. Метод Аппена

Метод отличается общностью, повышенной точностью и учитывает основные принципы строения стекол. Метод применяется при расчете мольного объема стекла V и связанной с ним плотности ρ , показателя преломления n_D , средней дисперсии $(n_F - n_C)$ (n_F — показатель преломления стекла для длины волны $\lambda = 486,1$ нм, отвечающего линии F спектра водорода, n_C — показатель преломления стекла для длины волны $\lambda = 656,3$ нм, отвечающего линии C спектра водорода), среднего температурного коэффициента линейного расширения α , диэлектрической проницаемости ϵ , модуля упругости E , модуля сдвига G .

А. А. Аппен обобщил экспериментальные данные по свойствам стекол, на основании которых получил значения парциально-молярных свойств различных компонентов. Парциально-молярные свойства сведены в таблицу, интерпретации которой представлены в различных источниках.

Переменные значения \bar{g}_i парциально-молярных свойств имеют оксиды SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , PbO , CdO .

Парциальные свойства оксидов щелочных металлов $\bar{g}_{\text{Me}_2\text{O}}$ выражены двумя сериями постоянных чисел: одна отражает свойства компонентов Me_2O в сложных оксидных стеклах, вторая — в бинарных системах $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Данные, полученные Аппеном, отражают в количественной форме основные, наиболее общие закономерности изменения свойств в зависимости от состава стекла. Влияние оксидов на свойства стекол находится в большинстве случаев в отчетливой зависимости от положения элементов в периодической системе.

Оптические свойства стекол

Оптические свойства стекол характеризуются показателем преломления, средней дисперсией, коэффициентом дисперсии, пропусканием, поглощением и отражением света и др.

Показатель преломления и дисперсия

Способность стекла преломлять падающий на него свет принято характеризовать посредством показателя преломления для желтого света, испускаемого либо накаливаемыми парами натрия n_D , либо светящимися в гейслеровской трубке гелием n_d . Разница между n_D и n_d ничтожна, т. к. длины волн близки — 5893 и 5875 Å соответственно.

Разность показателей преломления голубого F луча (4860 Å) и красного C луча (6563 Å) обозначается как $(n_F - n_C)$ — это средняя дисперсия.

Требования, предъявляемые оплотехникой к оптическому стеклу, заключаются в том, чтобы получить стекла с одинаковым показателем преломления при разных дисперсиях и с разными показателями преломления при одинаковой дисперсии. Эти различия в оптических свойствах выражаются коэффициентом дисперсии, или числом Аббе, равным

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}.$$

Разности $(n_D - n_C)$, $(n_F - n_D)$ и $(n_G - n_F)$ называются частными дисперсиями, а отношения частных дисперсий и средней — относительными частными дисперсиями.

G' — фиолетовая линия (4341 Å), показатель преломления $n_{G'}$ измеряется при необходимости дать более полную характеристику преломляющих свойств стекла.

Термоволновая aberrация W является термооптической характеристикой стекла и определяется как

$$W = \beta + \alpha(n - 1),$$

где β — температурный коэффициент абсолютного показателя преломления dn/dT ; α — температурный коэффициент линейного расширения.

Показатель преломления силикатных стекол меняется от 1,44 до 2,20, средняя дисперсия меняется от 0,0055 до 0,03, коэффициент дисперсии — от 25 до 100.

Оптические стекла по величине оптических констант делят на кроны ($n_D = 1,47-1,67$, $v = 100-47$) и флинты ($n_D = 1,52-1,90$, $v = 54-15$) (диаграмма Аббе).

Двойное лучепреломление

Луч света, проходящий через стекло, находящееся в напряженном состоянии, распадается на два луча — обыкновенный (o) и необыкновенный (e), которые поляризованы во взаимно перпендикулярных плоскостях и имеют разные показатели преломления n_o и n_e , т. е. распространяются с разной скоростью. Разность $n_o - n_e$, равная $\pm 1 \cdot 10^{-7}$, соответствует разности хода лучей в 1 мкм/см. Двойное лучепреломление характеризует не величину напряжения в стекле, а разность напряжений в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

На практике двойное лучепреломление характеризует качество отжига стекла. Максимальные остаточные напряжения в стекле после отжига не должны превышать 0,05 % прочности стекла, что отвечает двойному лучепреломлению 100 мкм/см.

Для оптических стекол величины двойного лучепреломления составляют 1,5–2 мкм/см и выше, для кварцевого стекла — 10 мкм/см и выше.

Пропускание, поглощение, отражение

Ультрафиолетовая область оптического диапазона ограничена длиной волны 180–400 нм, видимая область — 400–740 нм, инфракрасная область — от 740 до 50 000 нм. Бескислородные стекла прозрачны до 17 000 нм. Оксидные стекла могут быть прозрачны до 5 000 нм (германатные и алюмокальциевые стекла).

Падение монохроматического света (рис. 30) с интенсивностью I_0 и углом падения i_1 на плоскопараллельный образец стекла вызывает следующие явления:

- отражение света от двух поверхностей раздела фаз «стекло — воздух» I_1 с углом отражения i_2 ;
- рассеивание и поглощение света в образце I_2 ;
- пропускание света I_3 ;
- преломление света на границах раздела фаз стекло — воздух $I_0 = I_1 + I_2 + I_3$, сумма относительных величин $I_1/I_0 + I_2/I_0 + I_3/I_0 = 1$.

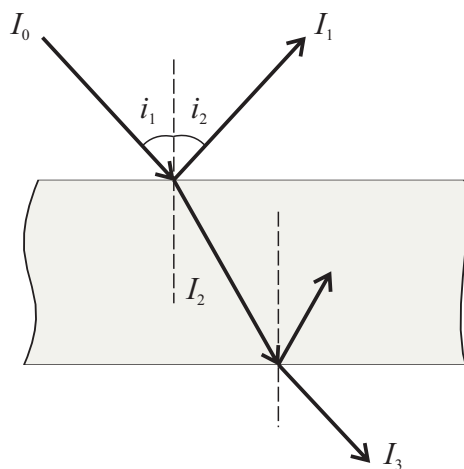


Рис. 30. Потери излучения, проходящего через плоскопараллельную пластинку стекла

Отношения характеризуют долю отраженного света $R = I_1/I_0$, долю поглощенного и рассеянного света $A = I_2/I_0$ и долю прошедшего через образец $T = I_3/I_0$.

Для плоскопараллельного образца $T = I_3/I_0 = (1 - r)^2 \cdot (1 - A)$, где r — коэффициент отражения (от одной поверхности) нормально-

го луча на границе чистого стекла с воздухом, для стекла К8 $r = 4\%$; $(1 - A)$ — количество света, проходящего через образец длиной l без отражающих поверхностей.

По закону Ламбера $(1 - A) = 10^{-kl} = e^{-Kl}$, где k и K — показатель поглощения; l — длина образца, м.

По формуле Френеля $r = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ оптическая плотность равна

$$D = -\lg(1 - A) = 0,434kl = kl.$$

Для листового стекла толщиной 1 см пропускание составляет 88–90 %, поглощение колеблется от 0,5 до 3 % в зависимости от содержания примесей красящих компонентов.

Увеличить пропускание стекла можно, уменьшив отражения от поверхностей. Этого можно добиться с помощью нанесения просветляющих покрытий.

Спектры собственного поглощения стекол

Условие прозрачности — энергия кванта излучения $E_{\text{кв}}$ должна быть меньше ширины запрещенной зоны стекла ΔE , т. е. $E_{\text{кв}} < \Delta E$ или $\frac{hc}{\lambda} < \Delta E$.

Термин «собственное поглощение» подразумевает отсутствие поглощения, обусловленного оптической неоднородностью вещества, наличием поверхностей раздела фаз, присутствием красящих примесей. Граничное условие прозрачности:

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{гр}}} = \Delta E.$$

Энергия кванта излучения с длиной волны $\lambda = \lambda_{\text{гр}}$ достаточна для возбуждения электронов и перехода их из валентной зоны в зону проводимости. В результате наблюдается поглощение энергии электромагнитного излучения. Если $\lambda > \lambda_{\text{гр}}$, то вещество прозрачно для этого кванта, т. к. его энергия будет меньше ширины запрещенной зоны ΔE .

Для кварцевого стекла $\Delta E = 8,1$ эВ, а $\lambda_{\text{гр}} = 152$ нм. Действительно, кварцевое стекло обладает высокой прозрачностью в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК-области спектра (рис. 31, кривая 1).

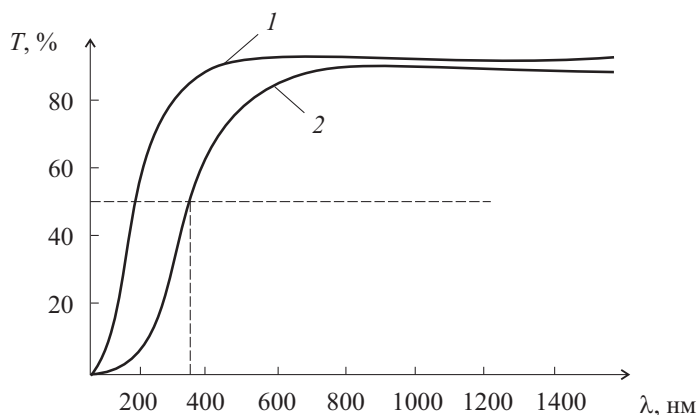


Рис. 31. Зависимости пропускания от длины волны:

1 — кварцевое стекло, 2 — листовое стекло

Высокой прозрачностью в оптическом диапазоне длин волн обладают также силикатные стекла, не содержащие примесей, большинство стекол на основе борного ангидрида, пятиокси фосфора, диоксида германия, фторбериллатные стекла. Полностью непрозрачны в видимой области стеклообразные полупроводниковые халькогениды.

Высокая прозрачность листового стекла в видимой области спектра (рис. 31, кривая 2) обусловлена следующими факторами:

- большая ширина запрещенной зоны силикатов сложного состава;
- элементы, входящие в силикатные стекла, такие как Si, Na, Ca, Mg, Al, O, имеют заполненные электронные орбитали и не содержат неспаренных электронов;
- стекло является однородной и однофазной средой, в которой отсутствуют границы раздела фаз, способные вызвать рассеяние света.

Наилучшей способностью пропускать инфракрасные лучи среди силикатных стекол отличается кварцевое стекло (пропускание 50 % до 4 мкм). Хорошо пропускают ИК-лучи германатные и алюмокальциевые стекла. Для алюмокальциевого стекла при длине волны, равной ~ 5 мкм, пропускание составляет 50 %.

Высоким пропусканием в ИК-области спектра обладают бескислородные стекла — ИКС на основе серы, селена, теллура в сочетании с элементами IV и V групп периодической системы.

Для оксидных стекол в ИК-области спектра имеется широкая полоса поглощения в интервале 2–3 мкм, обусловленная наличием групп

OH^- . Для повышения пропускания в этой области при варке стекла применяют химические и физические методы удаления OH^- групп.

Химический метод: в состав стекла вводится фтор, который способствует удалению OH^- групп.

Физические методы варки стекла выполняются:

- в атмосфере осушенного газа, например аргона;
- в вакууме;
- при достижении максимальной температуры в печи, когда шихта не успевает оплавиться и закрыть поры, через которые происходит удаление воды.

Спектры поглощения окрашенных стекол

Спектральная кривая окрашенного стекла характеризуется появлением избирательной или сплошной полосы поглощения в видимой области спектра.

Выделяют три группы красителей: ионные, молекулярные и коллоидные.

К ионным красителям относятся катионы переходных и редкоземельных металлов — $3d$ - и $4f$ -элементы (рис. 32). Особенность электронного строения этих элементов — наличие неспаренных электронов или незаполненных орбиталей. К ионным красителям относятся: Ti^{3+} (коричневый), Mn^{2+} (слабо розовый), Mn^{3+} (красно-фиолетовый), Fe^{2+} (голубой), Fe^{3+} (желтый и коричневый), Co^{2+} (синий; к. ч. = 4), Co^{2+} (розовый; к. ч. = 6) и др.

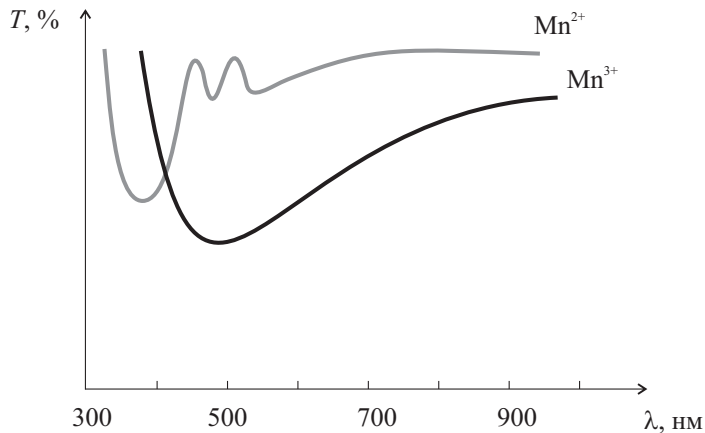


Рис. 32. Спектры стекол, содержащих ионные красители

Ионы-красители выполняют в основном функцию модификаторов, располагаясь в полостях структурной сетки.

Между разновалентными состояниями одного компонента в стекле устанавливается равновесие, определяемое составом стекла, температурой варки, окислительно-восстановительными условиями в расплаве и в газовой среде. Наиболее распространенной примесью в стекле являются оксиды железа. В стекле обычно присутствуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} одновременно, которые окрашивают стекло в различные оттенки зеленовато-желтого, голубого и коричневого цветов. Интенсивность окрашивания стекла ионами трехвалентного железа гораздо ниже, чем ионами двухвалентного железа, поэтому обычно стараются перевести катионы Fe^{2+} в Fe^{3+} . Для этого в шихту вводят окислители (химическое обесцвечивание) и создают окислительную газовую среду.

При физическом обесцвечивании добавляют красители, дополняющие спектральное поглощение железа до нейтрального (кобальт и никель).

К молекулярным красителям относятся сульфиды и селениды Cd , Sb , Bi , Pb , Fe , Ag , Cu и др. В стекле они образуют монокристаллы размерами до 50 нм, равномерно распределенные в объеме стекла. Эти соединения являются полупроводниками. Формирование и выделение микрокристаллической фазы полупроводникового соединения в стекле, обусловленного его малой растворимостью в стекломассе, осуществляется с помощью специальной операции — наводки, которая предусматривает термическую обработку стекла вблизи температуры стеклования. Интенсивность окраски стекол с молекулярными красителями зависит от количества кристаллической фазы и от размера частиц.

Ширина запрещенной зоны выделяющегося полупроводникового соединения ΔE значительно меньше ширины запрещенной зоны стекла. Для спектров поглощения стекол с молекулярными красителями характерно наличие сплошного поглощения в области более коротких, чем $\lambda_{\text{тр}}$ силикатного стекла (рис. 33).

Группу коллоидных красителей составляют тяжелые металлы Cu , Ag , Au , Pt , Bi и др., которые могут легко восстанавливаться в стекле до атомарного состояния и образовывать стабильные коллоидные частицы, равномерно распределенные в объеме стекла (рис. 34).

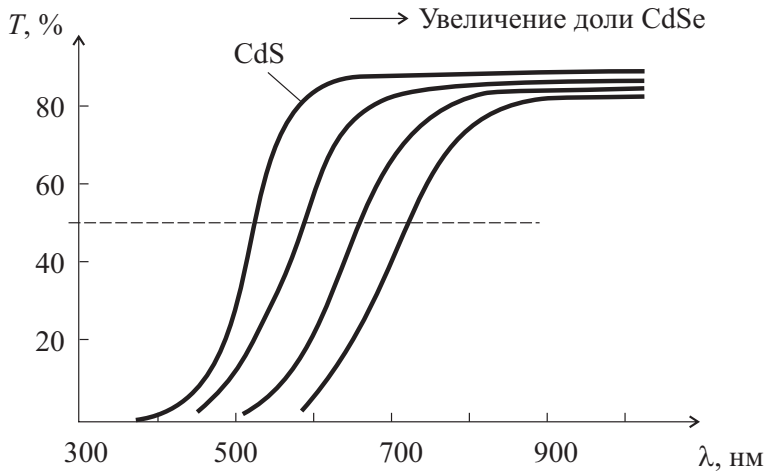


Рис. 33. Спектры стекол, содержащих молекулярные красители

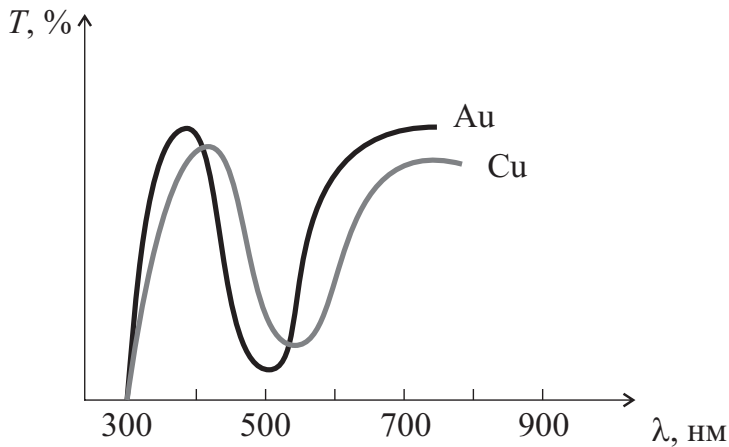


Рис. 34. Спектры стекол, содержащих коллоидные красители

Природа окрашивания стекол коллоидными красителями состоит в рассеивании света на коллоидных частицах металла. Определяющими факторами являются разность показателей преломления двух фаз — стеклообразной среды и дисперсной фазы и размер коллоидных частиц. Медь окрашивает стекла в различные оттенки красного цвета (медный рубин). Золотой рубин — стекло, окрашенное наночастицами золота в различные оттенки розового, красного, малинового или пурпурного.

Химическая устойчивость стекол

По характеру действия на силикатное стекло реагенты можно разделить на две группы. К первой группе относятся вода, влажная атмосфера, растворы кислот за исключением фосфорной и плавиковой, нейтральные или кислые растворы солей, т. е. реагенты, рН которых равно 7 и ниже. Ко второй группе относятся реагенты, рН которых больше 7, т. е. растворы щелочей, солей слабых кислот. По механизму воздействия к этой группе относятся также фосфорная и плавиковая кислоты.

Повышение температуры способствует ускорению разрушения стекла любым реагентом. С повышением температуры на каждые 10 °С в области температур до 100 °С скорость коррозии возрастает в 2–4 раза (правило Вант-Гоффа).

При повышении температуры воды выше 60 °С механизм коррозии стекла в воде меняется, вода становится реагентом второй группы, т. к. увеличивается концентрация OH^- ионов.

Реагенты первой группы

Механизм действия этих реагентов на стекло заключается в том, что они вызывают удаление щелочных компонентов из поверхностного слоя путем гидролиза силикатов и последующего растворения гидроксидов. Гидролиз поверхностного слоя силикатного стекла можно представить в следующем виде (рис. 35).

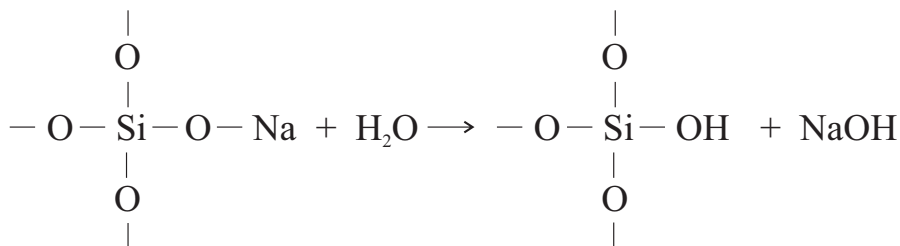


Рис. 35. Гидролиз поверхностного слоя стекла

Растворимые гидроксиды легко покидают поверхность стекла, диффундируя в раствор. Труднорастворимые гидроксиды остаются

на поверхности стекла вместе с диоксидом кремния. Образовавшийся поверхностный слой отличается от исходного повышенной концентрацией диоксида кремния, пронизан ультратонкими пораами, заполненными продуктами гидролиза. Образование поверхностного слоя толщиной более 50 нм резко замедляет процесс дальнейшего разрушения стекла. При действии на поверхность стекла растворов кислот протекают те же процессы.

Образование на поверхности стекла кремнеземистого слоя снижает химическую активность поверхности, ее электропроводность, коэффициент отражения. Такие пленки используются для снижения отражения (просветляющие покрытия) и при соединении оптических деталей методом глубокого оптического контакта.

По химической устойчивости стекла делят на 5 гидролитических классов. Устойчивость определяется кипячением порошков в воде или растворах кислот.

Для оптических стекол определяется устойчивость к воздействию влажной атмосферы (4 группы) и кислотоустойчивость (6 групп). При определении устойчивости к влажной атмосфере признаком разрушения является гигроскопический налет из капелек, равномерно покрывающих всю поверхность стекла. При определении группы кислотоустойчивости определяется устойчивость к 0,1 Н уксусной кислоте ($\text{pH} = 2,8$) и дистиллированной воде ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Критерием устойчивости является изменение коэффициента отражения (ГОСТ 13917–92).

Наиболее устойчивыми к реагентам первой группы является кварцевое стекло. Существенно возрастает химическая устойчивость стекол при введении в состав оксидов титана, циркония, ниобия, тантала, олова.

В ряде щелочных силикатных стекол химическая устойчивость понижается в направлении от литиевых к калиевым стеклам. При введении в силикатное стекло одновременно двух щелочей химическая устойчивость может значительно повышаться. Это явление называется эффектом двух щелочей. Применительно к оксидам щелочных и щелочноземельных металлов это называется эффектом подавления. Химическая устойчивость стекол понижается в ряду $\text{Be} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$. Оксид цинка повышает химическую устойчивость стекла, а оксид свинца ее снижает.

Введение оксидов алюминия, бора, а также других многозарядных ионов способствует эффективному повышению химической устойчи-

ности стекол к реагентам первой группы, но, по-видимому, к растворам, близким к нейтральным, т. к. оксиды бора, алюминия и железа не способствуют повышению кислотоустойчивости.

Реагенты второй группы

Реагенты второй группы разрушают непосредственно кремнекислородный каркас стекла. В результате полностью удаляются поверхностные слои, причем скорость травливания остается постоянной, а глубина травления оказывается пропорциональной времени действия раствора.

В результате воздействия растворов щелочей на силикатное стекло образуются стабильные анионы типа SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ и соответствующие легкорастворимые силикаты щелочных металлов: $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$.

По силе воздействия гидроксиды щелочных металлов располагаются в ряд по мере убывания: $\text{KOH} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{LiOH} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$.

Растворы карбонатов натрия и калия оказывают более сильное разрушающее действие на стекло, чем растворы едких щелочей равной нормальности.

Сила воздействия гидроксидов щелочноземельных металлов убывает в ряду: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Устойчивость стекол к действию щелочей характеризуют по потере массы поверхности образца площадью 100 см^2 в результате кипячения в 2 Н растворе NaOH и 0,5 Н растворе Na_2CO_3 .

Кварцевое стекло химически устойчивее, чем другие многокомпонентные силикатные стекла, за исключением стекол с высоким содержанием диоксида циркония, диоксида олова и оксида лантана.

Выделяют три класса устойчивости стекол к реагентам второй группы:

- 1) потери составляют 0–75 мг/ч на 100 см^2 поверхности образца;
- 2) потери составляют 75–150 мг/ч на 100 см^2 поверхности образца;
- 3) потери составляют более 150 мг/ч на 100 см^2 поверхности образца.

Разрушение стекол растворами фосфатов сопровождается образованием растворимых гидросиликофосфатов. По интенсивности разрушающего воздействия на силикатные стекла растворы фосфатов значительно превосходят растворы щелочей.

При действии плавиковой кислоты травливание поверхностного слоя сопровождается образованием фтористых соединений кремния: Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , CaF_2 и др.

Химическая устойчивость силикатных стекол к реагентам второй группы по величине примерно в 100 раз ниже, чем к реагентам первой группы ($\sim 1,5$ мг/ч на 100 см^2 поверхности образца для первой группы и ~ 150 мг/ч для второй).

При обработке стекол реагентами первой группы щелочные и щелочноземельные катионы переходят в раствор. При этом pH раствора может меняться в сторону увеличения.

Если силикатное стекло обрабатывать в воде, то в процессе выщелачивания вода превращается в щелочной раствор, т. е. реагент первой группы превращается в реагент второй группы. Чем меньше объем воды на единицу площади стекла, тем быстрее увеличивается pH раствора. Наиболее активно коррозия происходит в тонких пленках воды, находящихся между поверхностями двух плоских стекол. В этом случае поверхности стекол становятся матовыми.

Остановимся на особенностях коррозии боросиликатных стекол, в частности на коррозии их в воде. Обе составляющие стекло, кремнекислородная и боратная, ведут себя как независимые стекла. Боратная составляющая растворяется в воде при всех температурах. Кремнекислородная составляющая выщелачивается в воде при температурах ниже 60°C , а при температурах выше 60°C — растворяется.

Определение механизма коррозии по ИК спектрам отражения

По ИК-спектрам выбираются критерии, которые, как правило, соответствуют интенсивностям максимумов полос отражения. Каждая полоса соответствует колебаниям каких-либо связей. Это могут быть полосы отражения, соответствующие колебаниям $\text{Si}-\text{O}$, т. е. характеризующие кремнекислородную составляющую, например, в интервале $1030-1100 \text{ см}^{-1}$. Также может быть полоса с максимумом около 1350 см^{-1} , характеризующая боратную составляющую.

Полированные стекла обрабатываются в воде при разных температурах. На основании полученных данных определяется $\tau_{0,5}$ — время, в течение которого критерий изменяется на половину возможного из-

менения. Время $\tau_{0,5}$ определяется для каждой температуры. В исследовании используется формула

$$\tau_{0,5} = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{RT}},$$

где R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/(К · моль)); τ — время; U — энергия активации процесса коррозии, Дж/моль; T — температура, К.

Уравнение логарифмируется следующим образом:

$$\lg \tau_{0,5} = \lg \tau_0 + \frac{U}{R} \lg e \cdot \frac{1}{T}.$$

По результатам исследования строится зависимость $\lg \tau_{0,5}$ от $1/T$. Для кремнекислородной составляющей прямая имеет перегиб при температуре около 60°C , что говорит об изменении механизма коррозии. Для боратной составляющей полученная зависимость имеет вид прямой линии. Это говорит о том, что механизм коррозии боратной составляющей не изменяется (рис. 36).

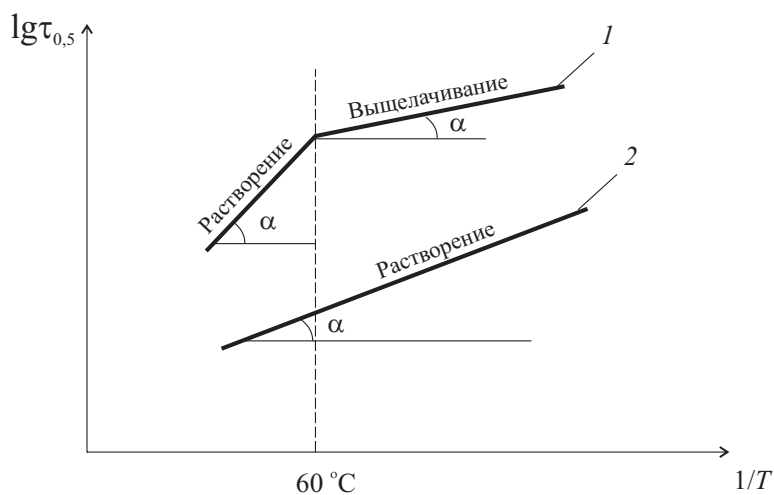


Рис. 36. Зависимость $\lg \tau_{0,5}$ от $1/T$ для кремнекислородной (1) и боратной (2) составляющей боросиликатного стекла

Тангенс угла наклона равен

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{U}{R} \lg e.$$

Из этого можно определить энергию активации процесса коррозии:

$$U = \frac{\operatorname{tg} \alpha \cdot R}{\lg e},$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ определяется графически.

Химическая полировка и матирование силикатных стекол

Под химической полировкой понимается устранение неровностей на поверхности стекла для придания ей гладкости путем их растворения фтористоводородной кислотой (обычно в смеси с серной кислотой).

При химическом матировании поверхность стекла обрабатывают таким образом, чтобы она могла рассеивать свет. Для такого матирования применяют соли фтористоводородной кислоты.

При воздействии кислот на стекло происходит его выщелачивание, и в результате гидролиза образуется пленка SiO_2 . Эта пленка замедляет проникновение кислот к поверхности стекла. Фтористоводородная кислота действует таким же образом, но продолжает реагировать химически с поверхностной пленкой. Вследствие этого происходит дальнейшее обнажение поверхности стекла. В результате реакций фтористоводородной кислоты со стеклом образуются кремнефториды щелочных металлов и фториды кальция, магния и свинца.

Химическая полировка чистой фтористоводородной кислотой обычно не практикуется. При полировке стекла одной только фтористоводородной кислотой сильно затруднено удаление солей, образующихся в результате реакции кислоты с поверхностью стекла. Именно для образования на ней легкосмываемой соли в полировальную ванну добавляют сильную неорганическую кислоту (обычно серную).

Пример состава ванны для полирования, мас. %: H_2SO_4 (конц. 92–98 %) — 70, HF (конц. 70–75 %) — 12, H_2O — 18. Температура — 50 °C, время погружения — 100 с.

Считается, что матирование происходит в результате того, что кристаллы кремнефторидов и фторидов, осажденные на поверхности стекла, предохраняют его от дальнейшего воздействия фтористоводородной кислоты или кислых фторидов. Для химического матирования поверхности стеклянных изделий можно применять любой растворимый кислый фторид, но обычно применяются кислые фториды аммония и калия.

Химические реакции, протекающие на поверхности стекла аналогичны реакциям, происходящим при химической полировке стекла. При матировании достигается предел насыщения раствора солями кремнефторидов (щелочных металлов или аммония).

Примеры ванн для матирования в растворе, мас. ч.:

1) H_2O — 100, HF (конц. 70 %) — 40, NH_4F — 100;

2) H_2O — 100, KF — 25, K_2SO_4 — 14, HCl — 25.

Главным компонентом матировочных паст является кислый фторид аммония или калия. Пример состава пасты, мас. ч.: $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ — 30, BaSO_4 — 15, H_2O — 15, декстрин или крахмал — 5.

Пасты используются в технологии изготовления оптических шкал, имеющих в качестве маскирующего покрытия белый или другой запуск, для рельефного травления поверхности стекла. Удобство применения пасты заключается в безопасности ее применения, т. к. отсутствует плавиковая кислота; используются очень небольшие количества пасты. Если в процессе травления не производить перемешивания, то в местах травления вырастают большие прочные кристаллы.

Матирование в парах используется очень редко. Травление в парах плавиковой кислоты ранее широко использовалось при изготовлении механическими способами оптических шкал, имеющих в качестве маскирующего покрытия запуск. Процесс очень опасный для экологии.

Механические свойства стекол

Упругость

Упругостью называется свойство твердого тела восстанавливать свою первоначальную форму после прекращения действия силы на него. Стекло — изотропный материал, вследствие чего его упругие свойства не зависят от направления действия сил. В области температур ниже температуры стеклования T_g стекло вплоть до разрушения испытывает только упругую деформацию. В области упругих деформаций применим закон Гука, согласно которому относительная деформация материала пропорциональна действующему напряжению.

Модуль упругости при растяжении (модуль Юнга) E связывает растягивающее напряжение $\sigma = F/S$ и относительное удлинение $\varepsilon = \Delta l/l$, т. е. по закону Гука $\sigma = E\varepsilon$.

Модуль упругости при сдвиге G связывает касательное напряжение сдвига и угол сдвига: $\tau = G\Psi$.

Упругое поведение изотропного материала характеризуется также коэффициентом Пуассона μ , равного отношению сужения стержня $\Delta S/S$ к относительной продольной деформации $\Delta l/l_0$.

Между модулем упругости и коэффициентом Пуассона имеется следующее соотношение: $E = 2G(1 + \mu)$.

Для силикатных стекол модуль упругости находится в пределах от 48 до 83 ГПа, модуль сдвига — 22–32 ГПа, коэффициент Пуассона — 0,17–0,3.

Используя модуль Юнга E и коэффициент Пуассона μ рассчитываются напряжения в двухслойных стеклах, спаях стекла с металлом, керамикой и другими материалами. Чем больше E , тем меньше шансов у образца стекла выдержать деформацию при растяжении.

Внутреннее трение

Стекло, как и другие тела, обладает способностью поглощать механические, в частности звуковые и ультразвуковые, колебания. Затухание колебаний зависит от состава стекла, температуры, частоты колебаний, наличия напряжений и неоднородностей в стекле и определяется внутренним трением.

Внутреннее трение твердого силикатного стекла обусловлено собственными колебаниями кремнекислородного каркаса и других структурных элементов между стабильными положениями равновесия.

Мерой внутреннего трения при низких частотах (0,1–100 Гц) служит величина

$$Q^{-1} = \frac{\ln 10}{\pi N} \lg \frac{A}{A_0} = \frac{\theta}{\pi},$$

где N — число колебаний маятника (нить из испытуемого стекла), за время колебания которых начальная амплитуда A_0 уменьшается до амплитуды A ; θ — логарифмический декремент затухания колебаний.

В мегагерцовом диапазоне частот при длине волны λ о величине Q^{-1} судят по коэффициенту поглощения ультразвуковых волн α :

$$Q^{-1} = \frac{\lambda \alpha}{\pi}.$$

Внутреннее трение — свойство, чувствительно воспринимающее все изменения в структуре стекла. Внутреннее трение учитывается при

использовании стекла как передающей упругой среды в ультразвуковой технике. Чем больше внутреннее трение, тем быстрее убывает амплитуда и скорее прекращаются колебания.

Прочность

Прочность характеризует свойство материалов сопротивляться разрушению при воздействии внешних нагрузок. Мерой прочности является предел прочности, т. е. максимальное напряжение, вызывающее разрушение материала под действием статической нагрузки.

Прочность стекол на изгиб изменяется в зависимости от состава в пределах от 0,03 до 0,12 ГПа, на сжатие — от 0,5 до 2,5 ГПа. Изделия из стекла способны выдерживать гораздо более высокие напряжения на сжатие, чем на растяжение.

Техническая прочность характеризует прочность реальных изделий, в то время как теоретическая является расчетной величиной для идеального бездефектного однородного материала. Техническая прочность стекла на 2–3 порядка меньше теоретической; наибольшее влияние на нее оказывают поверхностные трещины.

Удельная прочность стекла в наибольшей степени зависит от размеров сечения образцов, состояния их поверхности, режима термообработки. Например, удельная прочность массивного стекла на разрыв равна 8 кг/мм², а при диаметре нитей 5–10 мкм достигает до 590 кг/мм².

Стекло можно упрочнить травлением в плавиковой кислоте (удаляется дефектный слой) или закалкой в воздушном потоке или жидкости (в наружном слое создаются напряжения сжатия). Таким образом можно увеличить прочность листового стекла на центральный изгиб от 6–8 до 50–140 кг/мм².

Твердость

Под твердостью следует понимать частный вид механической прочности, характеризующий способность конкретного материала сопротивляться проникновению в него другого тела. Существуют различные виды твердости: абразивная, твердость на вдавливание и др.

Чаще всего измеряется микротвердость стекол. О ней судят по размерам отпечатка, получаемого при вдавливании в стекло квадратной алмазной пирамиды с углом между гранями 136° под нагрузкой до 200 г. Расчет твердости производится по формуле:

$$H_p = \frac{1854P}{L^2}, \text{ кг/мм}^2,$$

где P — нагрузка, г; L — длина диагонали, мкм.

Микротвердость стекол мало зависит от состава и изменяется в пределах двух раз. Это механическое свойство стекла является сложной функцией состава и не может быть рассчитано с помощью общих для различных стекол коэффициентов и уравнений.

Микротвердость зависит от нагрузки на индентор, способа подготовки поверхности и времени выдержки при вдавливании.

Хрупкость

Хрупкость — свойство материала разрушаться без заметной пластической деформации. Пластичность (способность к большим необратимым деформациям) и эластичность (способность к большим обратимым деформациям) — свойства противоположные хрупкости. Хрупкие тела неспособны значительно деформироваться как обратимо, так и необратимо.

О хрупкости судят по ударной вязкости при изгибе. Удельная ударная вязкость α_H равна работе ударного излома, отнесенного к поперечному сечению образца. Величина α_H для стекол равна 0,01–0,02 (кг · м)/см², тогда как для сталей в сотни раз выше — 2–2,5 (кг · м)/см².

Микрохрупкость определяется вместе с микротвердостью и характеризуется наименьшей нагрузкой на индентор, при которой появляются первые трещины вокруг отпечатка. Чем меньше микрохрупкость, тем больше нагрузка, вызывающая трещины.

Термические свойства стекол

Термическое расширение

Термическое расширение оценивается истинным α_T либо средним $\alpha_{\Delta T}$ — коэффициентами расширения, которые вычисляются по формулам:

$$\alpha_T = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT}, \quad \alpha_{\Delta T} = \frac{1}{l} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T},$$

где l — длина образца; dl и Δl — изменение длины.

На практике обычно пользуются средними коэффициентами $\alpha_{\Delta T}$, измеренными в интервалах 20–100 °С, 20–400 °С и др.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) составляет для кварцевого стекла $5 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, стекла марки К8— $75 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, стали — $117 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

ТКЛР определяют с помощью дилатометра. Температурная зависимость кривой расширения рассмотрена ранее (см. рис. 4). ТКЛР зависит от состава стекла, например вида и содержания щелочей, от структурного состояния катионов, например катионов бора, и др. (см. рис. 19).

Удельная теплоемкость

Удельная теплоемкость — это количество тепла, необходимое для нагрева единицы массы вещества на 1 градус.

Удельная теплоемкость c , Дж/(кг · К), может быть истинной

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT}$$

и средней

$$c_{\Delta T} = \frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{\Delta T},$$

где m — масса, кг; ΔT — разница температур, К; Q — внутренняя энергия, Дж/(моль · К).

Измеряют теплоемкость с помощью калориметров.

Удельная теплоемкость силикатных стекол при комнатной температуре в зависимости от состава может изменяться от 0,3 до 1,05 кДж/(кг · °С). Теплоемкость стекол растет по мере увеличения концентрации легких элементов. Наиболее низкой теплоемкостью обладают стекла с высоким содержанием тяжелых элементов типа бария и свинца (тяжелые флинты и тяжелые кроны).

Теплопроводность

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

Теплопроводность вводится как коэффициент пропорциональности в законе Фурье:

$$Q = \lambda S \tau \cdot \frac{\Delta T}{l},$$

где Q — количество переносимого тепла, Дж; S — площадь сечения, м²; τ — время, с; ΔT — разница температур, К; λ — теплопроводность, Дж/(м · с · К).

Коэффициент теплопроводности, или теплопроводность λ , показывает, какое количество тепла Q переносится за время $\tau = 1$ с через образец площадью сечения $S = 1$ м² и толщиной $l = 1$ м под действием разности температур $\Delta T = 1$ °С.

Для силикатных стекол коэффициент теплопроводности изменяется относительно состава от 0,6 до 1,34 Дж/(м · с · К) или Вт/(м · К). Наибольшее значение коэффициента теплопроводности характерно для кварцевого стекла. При повышении в составе стекла содержания модификаторов теплопроводность уменьшается.

Теплопроводность стекол является низкой по сравнению с теплопроводностью металлов. Перенос теплоты в металлах обусловлен в первую очередь перемещением валентных электронов, расположенных в зоне проводимости.

В направлении снижения теплопроводности стекол оксиды образуют ряд $K_2O \rightarrow Na_2O \rightarrow PbO \rightarrow BaO \rightarrow CaO \rightarrow ZnO \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow MgO \rightarrow B_2O_3$.

С повышением температуры теплопроводность возрастает.

Температуропроводность

Коэффициент температуропроводности k характеризует скорость выравнивания температуры изделия по толщине в нестационарном тепловом потоке, например при помещении тела с температурой t_1 в среду с температурой t_2 . Коэффициент температуропроводности, м²/с, находят по формуле:

$$k = \frac{\lambda}{c\rho},$$

где λ — коэффициент теплопроводности; c — удельная теплоемкость; ρ — плотность.

Значения коэффициента температуропроводности в зависимости от состава могут изменяться в пределах от $2,4 \cdot 10^{-7}$ до $6 \cdot 10^{-7}$ м²/с. Высокая температуропроводность характерна для кварцевого стекла

и силикатных стекол, содержащих в своем составе оксиды легких элементов. Наиболее низкими значениями температуропроводности обладают стекла, содержащие значительное количество оксидов тяжелых металлов.

Термостойкость

Термостойкость характеризует свойство материалов выдерживать одно- или многократные перепады температур без разрушения. При резком охлаждении или нагревании в стекле возникают термоупругие напряжения.

При термоударе поверхностные слои резко охлаждаются, а внутренние слои находятся в нагретом состоянии. Так, в поверхностных слоях возникают напряжения растяжения, а во внутренних — сжатия.

Мерой термостойкости служит разность температур ΔT , которую выдерживает образец при термоударе без разрушения:

$$\Delta T = \frac{K}{B},$$

где K — коэффициент термостойкости; B — константа, зависящая от размера изделия и состава стекла.

Главное влияние на термостойкость стекла оказывает ТКЛР. В ряду силикатных стекол наиболее высокой термостойкостью (около 1000 °С) обладает кварцевое стекло, т. к. оно имеет самый низкий ТКЛР и наиболее высокую теплопроводность.

Термостойкость находится в сложной зависимости от свойств материала. Компоненты стекла влияют на его ТКЛР и, следовательно, на его термостойкость.

Коэффициент термостойкости по Винкельману — Шотту можно рассчитать по формуле:

$$K_{\Delta T} = \frac{Sk\sigma}{\alpha E},$$

где S — коэффициент, учитывающий форму образца; σ — предел прочности на растяжение; E — модуль упругости; k — коэффициент температуропроводности; α — температурный коэффициент линейного расширения.

В зависимости от коэффициента термостойкости K стекла делятся на три группы:

- нетермостойкие — $K < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- термостойкие — $100\text{ }^{\circ}\text{C} < K < 160\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- высокотермостойкие — $160\text{ }^{\circ}\text{C} < K < 220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Закаленные стекла обладают повышенной термостойкостью по сравнению с отожженными, т. к. в закаленных стеклах поверхностные слои испытывают напряжения сжатия.

Термостойкость при охлаждении гораздо ниже, чем при нагревании.

Электрические свойства стекол

Электропроводность

Электропроводность характеризует способность материала проводить электрический ток под действием электрического поля. Мерой электропроводности является удельная объемная электропроводность κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, равная отношению плотности тока к напряженности электрического поля. Удельная объемная электропроводность и удельное объемное сопротивление связаны соотношением $\kappa = 1/\rho$. Удельное сопротивление определяют из соотношения

$$\rho = \frac{RS}{l},$$

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

Удельная поверхностная электропроводность κ_s характеризует способность квадрата поверхностного слоя со стороной 1 м, к противоположным сторонам которого прилагается напряжение 1 В, пропускать электрический ток. Поверхностная электропроводность может существенно отличаться от объемной из-за присутствия на поверхности адсорбированной влаги, продуктов гидролиза и др.

По удельной объемной электропроводности при комнатной температуре материалы делят на три класса:

- проводники, $\kappa = 10^6 - 10^{10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;
- полупроводники, $\kappa = 10^6 - 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;
- изоляторы, $\kappa = 10^{-8} - 10^{-19} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Большая группа оксидных стекол, включая силикатные, боратные, фосфатные и др., принадлежит к классу изоляторов, что обусловлено высокими значениями ширины запрещенной зоны. При комнатной температуре удельная объемная электропроводность силикатных стекол лежит в пределах $10^{-7} - 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Носителями тока в кислородных стеклах являются катионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Низкая электропроводность оксидных стекол обусловлена малой подвижностью катионов. Повышение температуры сопровождается снижением вязкости, увеличением подвижности носителей тока и, соответственно, увеличением электропроводности на несколько порядков.

Кварцевое стекло является почти идеальным изолятором. Его электропроводность при комнатной температуре равна $10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а при 800°C — $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Электропроводность натриевосиликатных стекол растет с увеличением концентрации оксида натрия при низких и высоких температурах.

При одновременном присутствии в составе стекла двух типов катионов щелочных металлов электропроводность стекол резко снижается по сравнению с электропроводностью стекол соответствующих бинарных систем. Минимальная электропроводность соответствует равному соотношению мольных долей каждого оксида щелочного металла (рис. 37). Это является проявлением эффекта двух щелочей или полищелочного эффекта.

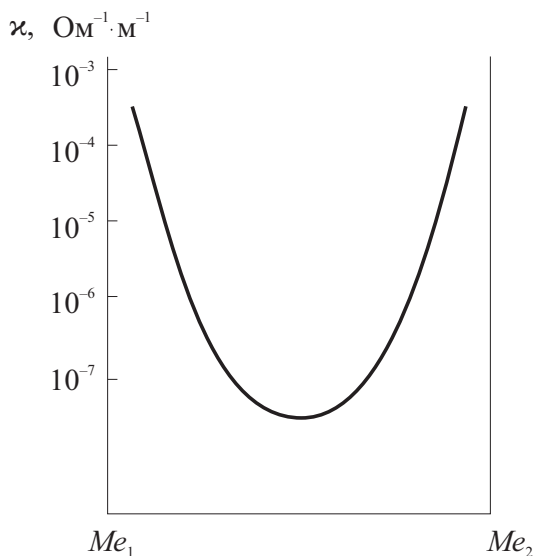


Рис. 37. Эффект двух щелочей

Введение в состав бинарного стекла оксидов двухвалентных металлов также снижает электропроводность.

Диэлектрическая проницаемость

Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ характеризует способность диэлектрика снижать напряженность электрического поля по сравнению с вакуумом.

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

Введение модификаторов, особенно оксидов щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, способствует образованию ионов неомостикового кислорода, которые легко поляризуются в электрическом поле, что увеличивает диэлектрическую проницаемость.

Связь проницаемости и поляризуемости:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\alpha ,$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость; α — поляризуемость диэлектрика.

Низкие значения диэлектрической проницаемости обуславливают высокие электроизоляционные свойства стекол. Малые значения ϵ желательно иметь для изоляторных стекол, большие — для конденсаторных.

При повышении температуры диэлектрическая проницаемость повышается сначала медленно в интервале температур до 200 °С (~ 3–10 %), а затем значительно увеличивается.

С повышением частоты поля диэлектрическая проницаемость уменьшается.

Диэлектрические потери

Диэлектрические потери характеризуют энергию электрического поля, превратившуюся в тепловую в объеме диэлектрика вследствие возникновения токов проводимости, различных видов поляризации и др.

Диэлектрические потери зависят от диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, частоты поля и приложенного напряжения.

Энергия, рассеянная за единицу времени в единице объема диэлектрика, имеет физический смысл мощности W и выражается уравнением:

$$W = kE_0^2 f \varepsilon \operatorname{tg} \delta ,$$

где k — значение; E_0 — максимальное значение напряженности электрического поля; f — частота поля; ε — диэлектрическая проницаемость при конкретной частоте; $\operatorname{tg} \delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь.

В ряду силикатных стекол наиболее низкие диэлектрические потери характерны для кварцевого стекла: $\operatorname{tg} \delta$ при 20 °С и частоте 10^6 Гц равен 0,0001. С увеличением содержания Na_2O в натриевосиликатном стекле $\operatorname{tg} \delta$ увеличивается на 4 порядка.

Закаленные стекла имеют в 1,5–2 раза более высокие значения диэлектрических потерь по сравнению с отожженными.

Различают четыре вида потерь в стеклах:

- потери проводимости, вызванные сквозным перемещением подвижных ионов;
- релаксационные потери, вызванные перескоками ионов на небольшие расстояния;
- деформационные потери, обусловленные ограниченным сдвигом слабо связанных ионов или участков сетки стекла, не сопровождающимся разрывом связей;
- резонансные потери, обусловленные поглощением ионами энергии внешнего переменного поля, частота которого близка к частоте собственных колебаний ионов.

Вязкость стекол и стеклообразующих расплавов

Вязкость стеклообразующих расплавов и стекломассы регулирует протекание основных стадий технологического процесса: стеклообразования, гомогенизации и осветления стекломассы, формования изделий, отжига, закалки и др.

Коэффициент динамической вязкости η (Па · с) — физическая величина, равная силе, прилагаемой к единице площади для создания градиента скорости смещения равного 1:

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S,$$

где η — динамическая вязкость; dv/dx — градиент скорости; S — площадь соприкосновения слоев.

Кинематическая вязкость расплава (жидкости) ν ($\text{м}^2/\text{с}$) равна отношению коэффициента динамической вязкости η к плотности среды d :

$$\nu = \frac{\eta}{d}.$$

Величина, обратная коэффициенту динамической вязкости, характеризует текучесть среды: $\phi = 1/\eta$.

Вязкость стекол и стеклообразующих расплавов зависит от температуры (рис. 38). В температурном интервале от 23 до 1500 °С вязкость стекол изменяется на 18 порядков. В твердом состоянии вязкость составляет около 10^{19} Па · с, в расплавленном состоянии (около 1500 °С) — 10 Па · с.

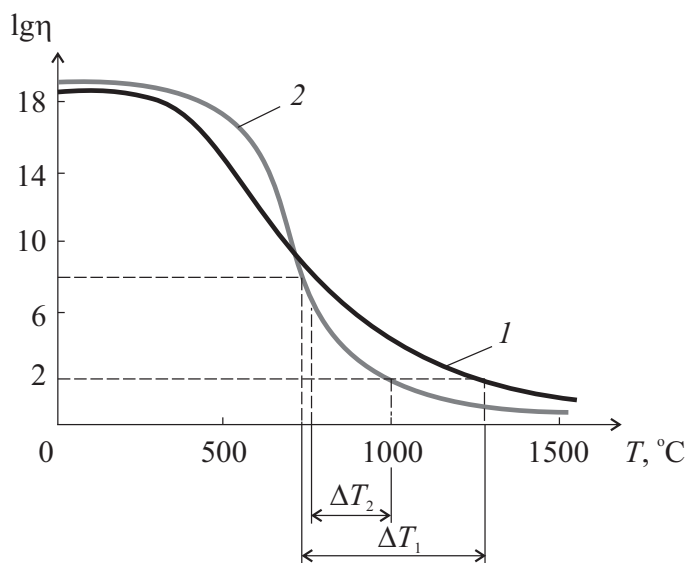


Рис. 38. Зависимость вязкости стекол от температуры:

1 — «длинное» стекло, 2 — «короткое» стекло

Температурный ход вязкости позволяет поделить силикатные стекла на два класса: «длинные» и «короткие»; ΔT_1 и ΔT_2 — температур-

ные интервалы формования соответственно «длинного» и «короткого» стекол.

При повышении температуры от комнатной до температуры стеклования T_g вязкость меняется незначительно. Наиболее резко вязкость снижается в интервале 10^{15} – 10^7 Па · с.

Температурный ход вязкости расплавленных стекол (в области температур выше температуры текучести T_f) может быть приближенно выражен уравнением Френкеля — Андраде:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_\eta}{RT}},$$

где E_η — энергия активации вязкого течения, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; A — константа, зависящая от химической природы вещества (10^{-4} – 10^{-5} Па · с).

Энергия активации E_η необходима для преодоления сил притяжения и последующего перемещения частицы. Энергия активации оксидных стекол изменяется в пределах 80–630 кДж/моль (для расплавов металлов она составляет 2–8 кДж/моль). С увеличением температуры энергия активации уменьшается.

Температурный ход вязкости служит основой для определения температурных режимов варки, формования и термообработки:

- варка — ~ 10 Па · с;
- формование — 10^2 – 10^8 Па · с;
- интервал отжига — 10^{12} – $10^{13,5}$ Па · с;
- высшая температура отжига — 10^{12} Па · с;
- низшая температура отжига — $10^{13,5}$ Па · с.

Ход зависимости вязкости от температуры определяется составом стекла. При введении в кремнезем оксидов-модификаторов вязкость расплавов резко уменьшается от 10^9 Па · с при 1400 °С до 0,1 Па · с: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ —28; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ —0,16; $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ —0,1.

Наиболее резко снижают вязкость катионы лития. Повышенной вязкостью обладают калиевосиликатные стекла. В бесщелочных стеклах MeO — SiO_2 вязкость снижается в ряду $\text{BaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{MgO}$.

При добавлении двухвалентных катионов к стеклам Me_2O — SiO_2 направление снижения вязкости меняется на обратную.

Тугоплавкие оксиды Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 вызывают повышение вязкости. Для удлинения температурного интервала формования SiO_2 и CaO меняют на Na_2O , добавляют K_2O или MgO за счет CaO , добавляют PbO

за счет CaO и MgO или щелочноземельные оксиды заменяют щелочными оксидами. Для уменьшения температурного интервала формирования заменяют SiO_2 на CaO , B_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 .

Вопросы для самоконтроля к главе 6

1. Перечислите способы определения свойств оксидов в стекле.
2. Почему метод расчета свойств стекол по Аппену получил наибольшее признание?
3. Назовите основные показатели, определяющие оптические свойства стекол.
4. Какой параметр определяет на практике качество отжига стекла?
5. Каким способом можно увеличить пропускание стекла?
6. Какие стекла обладают высоким пропусканием в ИК-области спектра?
7. Назовите основные три группы красителей.
8. На какие две группы делятся реагенты по характеру действия на силикатное стекло?
9. Что называют химической полировкой стекла?
10. Какие вещества применяют для химического матирования поверхности стеклянных изделий?
11. В чем отличие технической прочности от теоретической?
12. Как можно упрочнить стекло?
13. Как определить микротвердость стекла?
14. Как определить микрохрупкость стекла?
15. Как определить температурный коэффициент линейного расширения стекла?
16. Какое стекло обладает наименьшим температурным коэффициентом линейного расширения?
17. Что такое удельная теплоемкость стекла? Как ее определяют?
18. Как введение модификаторов влияет на теплопроводность стекла?
19. Какое свойство влияет на термостойкость стекла в большей степени?
20. Термостойкость какого стекла выше — закаленного или отожженного, почему?

21. На какие три класса делят материалы по удельной объемной электропроводности?
22. В чем заключается эффект двух щелочей?
23. Как влияет введение модификатора на диэлектрическую проницаемость стекла?
24. Какие стекла — закаленные или отожженные — имеют более высокие значения диэлектрических потерь?
25. Какие стекла называют «короткими», а какие — «длинными»?
26. Для чего используется температурная шкала вязкости?
27. Какие оксиды вызывают повышение вязкости стекла?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. — Ленинград : Химия, 1970. — 315 с.
2. Бартенев, Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол / Г. М. Бартенев. — Москва : Изд-во лит. по стр-ву, 1966. — 216 с.
3. Власова, С. Г. Основы химической технологии стекла : учебное пособие / С. Г. Власова. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. — 108 с. — ISBN 978-5-7996-0930-6.
4. Гулоян, Ю. А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю. А. Гулоян. — 3-е изд., перераб. и доп. — Владимир : Транзит-ИКС, 2015. — 710, [1] с. — ISBN 978-5-8311-0891-0.
5. Гулоян, Ю. А. Физико-химические основы технологии стекла : учебное пособие / Ю. А. Гулоян. Владимир : Транзит-Икс, 2008. — 735, [1] с. — ISBN 978-5-8311-0383-0.
6. Казьмина, О. В. Химическая технология стекла и ситаллов : учебное пособие / О. В. Казьмина, Э. Н. Беломестнова, А. А. Дитц. — Томск : ТПУ, 2012. — 184 с. — ISBN 978-5-98298-989-5.
7. Минько, Н. И. Электрическая варка стекла : монография / Н. И. Минько, В. С. Бессмертный, В. В. Калатоzi. — Белгород : БГТУ им. В. Г. Шухова, 2016. — 314 с. — ISBN 978-5-361-00369-3.
8. Сулименко, Л. М. Общая технология силикатов : учебник / Л. М. Сулименко. — Москва : Инфра-М, 2004. — 336 с. — ISBN 5-16-002109-4.

9. Таганцев, Д. К. Стеклообразные материалы : учебное пособие / Д. К. Таганцев ; М-во образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский гос. политех. ун-т, Нац. исслед. ун-т. — Санкт-Петербург : Изд-во Политех. ун-та, 2010. — 202 с. — ISBN 978-5-7422-3238-4.
10. Физико-химические основы производства оптического стекла / И. М. Бужинский, Л. И. Демкина, К. С. Евстропьев [и др.] ; под ред. Л. И. Демкиной. — Ленинград : Химия, 1976. — 456 с.
11. Химическая технология стекла и ситаллов : учебник / М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский [и др.] ; под ред. Н. М. Павлушкина. — Москва : Стройиздат, 1983. — 432 с.
12. Христофоров, А. И. Расчеты физико-химических свойств стекол : учебное пособие / А. И. Христофоров, И. А. Христофорова ; Владим. гос. ун-т. — Владимир, 2004. — 80 с. — ISBN 5-89368-491-5.
13. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла / пер. с англ. Е. Ф. Медведева ; под ред. А. И. Христофорова и Е. П. Головина. — Москва : Мир, 2006. — 288 с. — ISBN 5-03-003585-0.

Учебное издание

Кручинин Дмитрий Юрьевич, Фарафонтова Елена Павловна

Физическая химия стеклообразного состояния

Подписано в печать 16.05.2021. Формат 70×100 1/16. Бумага офсетная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,71. Уч.-изд. л. 6,2. Тираж 30 экз. Заказ 120.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5

Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41, e-mail: rio@ustu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13, факс: 8 (343) 358-93-06 <http://print.urfu.ru>

