

ТЕХНОЛОГИЯ

СТЕКЛА



И. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ, Н. Н. КАЧАЛОВ, В. В. ВАРГИН, К. С.
Д. Б. ГИНЗБУРГ, М. С. АСЛАНОВА, И. Е. ГУРФИНКЕЛЬ, А. П. ЗАК,
Н. М. ПАВЛУШКИН, Г. Г. СЕНТЮРИН, С. И. СИЛЬВЕСТРОВИЧ, Ф. Г. СОЛИНОВ,
Н. В. СОЛОМИН, Б. С. ТЕМКИН

ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА

Под общей редакцией
И. И. КИТАЙГОРОДСКОГО

Издание третье, переработанное

Д о п у щ е н о
Министерством высшего и среднего специального
образования СССР в качестве учебника для
технологических вузов

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ, АРХИТЕКТУРЕ
И СТРОИТЕЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Москва—1961

Предисловие

После выхода в свет 2-го издания учебника «Технология стекла» прошло 10 лет.

За это время в технике стеклоделия произошли крупные сдвиги. В связи с развитием радиоэлектроники, ракетной и ядерной техники, физики полупроводников значительно расширилась область применения стекла, потребовались особые виды стекол, отличающихся комплексом заранее заданных свойств.

Интенсивно развернулись исследования в области познания природы стекла как материала. Теория строения стекла и нахождение законов, связывающих свойств стекол с их структурой, выявление роли и значения характера силовых связей, кристаллохимических и кристаллофизических параметров находятся в центре внимания теоретиков — химиков и физиков.

Возможности технологов значительно расширились за счет вовлечения в орбиту сырьевых ресурсов новых видов материалов и в том числе окислов редких металлов и редких земель.

В связи с развитием полупроводниковой техники на службу поставлены новые классы стекол — бескислородные: сульфидные, селенидные, теллуридные и др. Большое значение приобрели для тех же целей окислы ванадия. Потребовались спектрально чистые кремнеземные материалы.

Особое значение для получения фоточувствительных стекол и новых стеклокристаллических материалов приобрели соли и другие соединения лития.

Заметно усиливается значение электроварки стекла. Так, для варки фтористых стекол электрические печи вытесняют газовые, в которых летучесть компонентов особо велика.

В мировой практике освоена электроварка стекла в печах высокой производительности.

Усиливаются поиски технических решений по снижению удельного расхода топлива и повышению к. п. д. ванн печей.

Коренным образом меняются принципы тепловой обработки стекла и варки стекол.

Организовано производство полированного стекла без шлифовальных и полировальных конвейерных установок, требующих значительных капиталовложений.

Одновременно развиваются и новые методы формования стекол. Большие сдвиги произошли в технологии производства бесщелочных и кварцевидных стекол.

Значительный размах приобретают работы в области повышения эффективности производства стекловолокна, широко применяемого в сочетании с пластмассами. Область применения стеклопластиков в технике и строительстве быстро расширяется.

При переиздании учебника перед нами возникла весьма сложная задача — дополнительно изложить технологии новых видов изделий, сохранив объем книги и ее соответствие учебной программе, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования СССР.

Такая задача могла быть решена лишь частично за счет сокращения материала, освещенного в недавно вышедших учебниках. Так, исключена глава по эмалям в связи с появлением учебника по эмалям под редакцией проф. В. В. Варгина. Уделено меньше внимания ручным методам производства, а также малопроизводительным стеклоделательным машинам.

При работе над переизданием учебника были учтены многочисленные замечания и рецензии советских инженеров и ученых, а также рецензии, появившиеся в ГДР и ФРГ в связи с переводом учебника.

Проф. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

Краткий исторический обзор

Стекло является одним из важнейших искусственных материалов, прочно вошедших в быт, культуру и технику людей всего мира.

Еще немногим более 50 лет назад области применения стекла были довольно ограничены. Фактически из него изготавливали только посуду, оконное стекло, ювелирные изделия и стекла для очков, биноклей, микроскопов и некоторых других оптических приборов.

Однако и в то время, т. е. к концу XIX в., стекло уже играло очень большую роль в техническом и культурном прогрессе человечества. Крупнейшие открытия в области астрономии, микробиологии, зоологии, ботаники и медицины удалось сделать благодаря созданию сложных оптических приборов, в которых самые главные детали — линзы — были сделаны из стекла. Благодаря стеклу человечество получило дешевую, красивую и гигиеничную посуду.

В 1873 г. русским ученым Лодыгиным была изобретена первая электрическая лампочка, что послужило началом развития электровакуумной промышленности. Сейчас электровакуумная промышленность, кроме электрических ламп накаливания, производит газоразрядные и люминесцентные лампы, телевизионные и локационные трубки, радиолампы, фотоумножители, генераторные лампы и т. д.

Стекло обладает почти неограниченными возможностями для получения светофильтров с избирательным светопоглощением и светоиспусканием. Помимо стекол, пропускающих ультрафиолетовые лучи (кварцевое и увиолевое стекло), следует отметить стеклянные светофильтры для видимой части спектра, т. е. цветные стекла. Эти стекла широко применяют в световой сигнализации (линзы Френеля), в оптических приборах, для художественных и ювелирных изделий. В настоящее время получены стекла, пропускающие или, наоборот, поглощающие инфракрасные лучи. Развитие рентгентехники и ядерной физики потребовало создания стекол, пропускающих или поглощающих рентгеновские лучи, γ -лучи, нейтроны и т. д.

В первой половине XX в. открылись новые области применения оптического стекла. Это привело к созданию большого числа приборов: измерительных микроскопов, длинномеров, оптиметров, интерференционных компараторов, профильных проекторов, угломеров, револьверных окуляров и многих других. Соответственно появилось много новых специфических оптических приборов, предназначенных для различных физических и физико-химических исследований (спектрофотометры, поляриметры, рефрактометры и т. д.).

В зависимости от назначения к стеклянным деталям этих приборов предъявляются разнообразные и подчас жесткие требования в отношении однородности, показателя преломления, дисперсии и чистоты поверхности. В связи с этим ученым и инженерам пришлось проделать очень большую работу, касающуюся не только составов стекол, но и их варки, выработки и обработки.

За последние годы разработаны специальные многоциркониевые стекла, обладающие высокой устойчивостью по отношению к щелочам. Благодаря этому стекло все шире используют в химической промышленности. Из стекла изготавливают дистилляционные аппараты, вакуумные циркуляционные испарители, ректификационные колонны, гидроциклоны, разнообразные насосы и многие другие установки.

В большинстве случаев стекло при изготовлении аппаратов заменяет цветные или даже драгоценные металлы, поэтому применение стекла в аппаратостроении дает значительный экономический эффект.

За последнее время улучшилась техника обработки стекла. С помощью специальных приспособлений в настоящее время научились не только обрабатывать стекло на токарных станках, но фрезеровать его.

Стекло все шире применяют в качестве строительного материала. Пустотелые стеклянные блоки обладают наиболее ценным для строительного материала комплексом свойств: малым объемным весом, прочностью, высокими тепло- и звукоизоляционными качествами. Расширяются области применения пеностекла — высокоэффективного тепло- и звукоизоляционного материала с малым объемным весом.

Стекловолокно и стеклянные пленки применяют для термо-, звуко- и электроизоляции. Совершенно необозримые перспективы открываются перед новыми материалами — так называемыми стеклопластами, в которых стекловолокно и стеклянные пленки сочетаются с различными связующими органическими веществами. Стеклопласты не уступают по прочности стали и в то же время легче ее более чем в 4 раза. Из стеклопластов изготавливают корпуса лодок и кораблей, кузова автомашин, цистерны, строительные детали (в том числе прозрачные), разнообразные детали машин и т. д., т. е. стеклопласты заменяют дерево, цветные и черные металлы. Однако стеклопласты часто превосходят по своим качествам заменяемые материалы, именно поэтому их нередко называют незаменимыми заменителями.

Каждый знает, что основным недостатком стекла является его хрупкость. Однако уже сейчас достигнуты большие успехи в повышении прочности стекла. В этом отношении представляет интерес сверхпрочное закаленное стекло, применяемое наряду с триплексом для остекления автомашин и самолетов в качестве «безопасного» стекла.

В течение последних лет путем кристаллизации специальных составов стекол научились получать стеклокристаллические материалы, которые по своей прочности превосходят обычные стекла в 4—6 раз и выдерживают резкие смены температур вплоть до 1000°.

Совсем недавно начались исследовательские работы в новой области стеклоделия — в производстве стеклообразных полупроводников, полученных на основе пятиокси ванадия, сульфидов и селенидов мышьяка, сурьмы и т. д.

Сейчас еще трудно предсказать возможности применения этих материалов, однако все же есть данные, позволяющие считать, что стеклообразные полупроводники будут очень удобны для изготовления термисторов.

Большинство стекол обладает высоким удельным электрическим сопротивлением. Это позволяет широко использовать стекло в качестве

изоляционного материала. Общеизвестны стандартные стеклянные изоляторы, которые по свойствам превосходят фарфоровые. Еще более ценными изоляционными материалами являются ткани, изготовленные из стекловолокна, и стеклянные пленки, которые нередко называют стеклянной слюдой. Следует отметить, что стеклянная изоляция оказывается совершенно незаменимой, когда условия ее работы связаны с высокими температурами, при которых органическая изоляция разрушается.

Какова же история стекла и стеклоделия?

Люди, жившие в бронзовом веке, пользовались натуральным стеклом — обсидианом, изготавливая из него всякую утварь и необходимые инструменты. В музеях хранятся древнейшие образцы ножей, бритв и зеркал из обсидиана.

Египтяне, а по новейшим данным, также и обитатели Месопотамии умели изготавливать стекло уже за 3 000—4 000 лет до н. э. В Египте производство стекла достигло большого расцвета в 1550—1350 гг. до н. э., когда центром стеклоделия становится тогдашняя столица египетского государства Фивы.

В Италию стеклоделие проникло из Египта в I в. до н. э., а начиная со второй половины I в. н. э. основываются стекольные мастерские в Риме, который вскоре становится крупнейшим центром стеклоделия.

Из Рима стеклоделие распространяется по всей Римской империи. Возникают многочисленные стекольные мастерские в Испании, Галлии, (современная Франция), Южной Британии, Западной Германии, на северном побережье Черного моря и на Руси.

В древнейшие времена в Египте стеклянные изделия изготавливали пластическим формованием из горячей вязкой стекломассы. Очень рано стало известно также прессование стекла. Значительно позднее была открыта техника его выдувания.

Затем стеклоделие стало быстро развиваться в Венеции, и в IX в. она уже конкурирует с Константинополем, вытесняя византийское стекло с местного рынка. Особенно сильный толчок к дальнейшему развитию венецианское стеклоделие получило в 1204 г., после взятия Константинополя крестоносцами, в числе которых были и венецианцы. Насильственные переселения константинопольских стеклоделов в Венецию усилили ее собственное производство и ослабили конкурента. Венеция становится мировым центром стеклоделия и сохраняет свое значение до XVI—XVII вв.

Будучи сильнейшей морской державой Средиземного моря, Венеция вела обширную торговлю со странами Ближнего Востока и Запада, очень видную статью которой составляло стекло. Венецианские стеклянные изделия отличались разнообразием и большой художественной ценностью.

В 1291 г. все стеклоделы были переселены на остров Мурано (в 2 км от Венеции) под предлогом пожарной безопасности, а на самом деле — для лучшего наблюдения за ними. Стеклоделам было запрещено покидать пределы Венецианской республики. Выдача профессиональной тайны каралась смертью.

Техника стеклоделия этого периода известна по трудам Г. Агриколы. Особый интерес для истории стеклоделия представляет труд флорентийского монаха Антонио Нери, опубликованный в 1612 г. во Флоренции.

В XVII в. возникают первые стекольные заводы в ряде стран Европы и в том числе в 1635 г. первый завод в России (близ г. Воскресенска в местечке Духанино). Однако еще задолго до возникновения

этого завода, в X—XI вв. в Киеве было развито производство стеклянных и эмалевых украшений. Эти изделия отличались тонкостью и изяществом отделки и экспортировались за границу. Раскопки В. В. Хвойко убедительно доказывают, что время возникновения стеклоделия в России следует отнести к эпохе первых киевских князей.

Примерно через 30 лет после создания первого завода началась постройка второго стекольного завода в селе Измайлово под Москвой. Продукция этого завода по качеству была выше продукции Духанинского завода.

В XVIII в. в предместьях Москвы существовало уже шесть стекольных заводов. В 1752 г. было дано «разрешение профессору Ломоносову завести фабрику для делания разноцветных стекол, бисеру, стеклярусу и других галантерейных вещей с привилегиею на 30 лет». В 1760 г. возникают первые Мальцевские стекольные заводы, а в 1764 г. основан Бахметьевский хрустальный завод, ныне «Красный гигант».

Число стекольных заводов особенно увеличилось в XIX в. В 1812 г. их насчитывалось 156, к 1883 г. — 196, а к 1913 г. в России работало 275 стекольных заводов с 75 000 рабочих. Эти заводы выпускали на 65 млн. руб. продукции в год. Однако в целом производство стекла в России было крайне отсталым.

Коренным образом изменилась стекольная промышленность при Советской власти. Уже в 1926 г. в Дагестане было закончено строительство первого механизированного стекольного завода, оборудованного машинами для вертикального вытягивания оконного стекла.

Затем был пущен завод в Константиновке, оборудованный 20 машинами для вертикального вытягивания стекла. По масштабу производства листового стекла этот завод был самым крупным в Европе. В 1936 г. этим заводом было выпущено 11 млн. м² оконного стекла, что в 2 раза превысило количество стекла, которое выпускали все заводы оконного стекла России в 1913 г.

Один за другим вступали в строй новые гиганты стекольной индустрии — завод имени Ф. Э. Дзержинского в Гусь-Хрустальном, Чагодощенский завод близ Ленинграда, Горьковский, Гомельский, Улан-Уденский заводы и др. Общий выпуск оконного стекла в 1936 г. составил 92 млн. м².

Одновременно были построены заводы бутылочного стекла и стеклянной консервной тары в Орджоникидзе, Херсоне и других городах. Механизированы заводы сортового и электроколбочного стекла. За короткий срок была создана мощная стекольная индустрия, оснащенная самой передовой техникой.

В Советском Союзе освоено производство всех без исключения видов технического стекла и изделий из стеклянного волокна. За годы Советской власти воспитаны кадры инженеров-проектантов, строителей и технологов. Выросли талантливые конструкторы новых стекловаренных печей и стеклоделательных машин.

Первым русским ученым и основоположником научного стеклоделия в России является М. В. Ломоносов. Им было впервые осуществлено опробование ряда окислов как стеклообразующих компонентов.

С момента организации первой научной химической лаборатории в России (1748 г.) М. В. Ломоносов вел весьма интенсивную исследовательскую работу по химии и технологии стекла. В 1764 г. он пишет: «Здесь больше четырех тысяч опытов, коих не токмо рецепты сочинял, но и материалы своими руками по большей части развешивал и в печь ставил».

Придавая огромное значение связи теории с практикой. М. В. Ломоносов говорит: «Прилагаю я возможное старание, чтобы делать стекла разных цветов и в том имею нарочитые прогрессы. При всех сих практических опытах записываю и те обстоятельства, которые надлежат до химической теории».

Исследования М. В. Ломоносова по стеклу являются первыми в истории науки и техники стеклоделия, выполненными по широко задуманному плану. М. В. Ломоносов сделал чрезвычайно много для популяризации стекла как универсального материала. Даже в знаменитом письме И. И. Шувалову «О пользе стекла» Ломоносов пишет о физической сущности прозрачности стекла и подчеркивает разницу между проницаемостью стекла для света и непроницаемостью его для тепловых лучей.

Многие исследования М. В. Ломоносова посвящены цветным стеклам. Он изучил поведение красителей в восстановительной и окислительной среде. При изучении условий получения золотого рубина М. В. Ломоносов постепенно переходит от двухкомпонентных стекол к наиболее сложным — шестикомпонентным. В 1751 г. М. В. Ломоносов раскрыл секрет изготовления золотого рубина и изготовил его. В том же году, т. е. за 130 лет до Шотта, им изучалось влияние ртутных солей на окраску стекол. За 120 лет до Гаркурта Ломоносов вводил в стекло магний и сурьму. В 1754 г. Ломоносов построил и пустил в эксплуатацию фабрику «делания разноцветных стекол и из них бисера, пронизок и других галантерейных вещей» в деревне Усть-Рудица (в 70 км от Петербурга). Он проявил много настойчивости, изобретательности и энергии в организации этой фабрики, которая по существу была опытным заводом или лабораторией крупного масштаба.

Знаменитые мозаичные картины Ломоносов изготовлял из «тянутой мозаики», т. е. вытянутых штабиков (палочек) четырехугольного сечения, нарезанных затем по определенным размерам и закрепленных на цементе. Эта тянутая мозаика производилась по составам Ломоносова в Усть-Рудице. Несмотря на то что со времени ее изготовления прошло 200 лет, до сего дня мозаика сохранила свежесть и яркость красок.

Академик К. Г. Лаксман вошел в историю русской техники как автор применения сульфата в стекловарении. Он предложил заменить золу и поташ, получавшиеся из древесины, природной солью. Через 18 лет его изобретение было забыто и только в советское время работы Лаксмана оценены по достоинству. Однако и до сих пор щелочесодержащие горные породы еще недостаточно используются в стеклоделии.

Большой интерес представляют работы В. М. Севергина. В них проявилось глубокое понимание роли стекловидной фазы в структуре керамических тел и фарфора.

С. П. Петухов, которого Д. И. Менделеев называл лучшим знатоком стекольной технологии, внес большой вклад в развитие стекольной промышленности. В своих работах по мозаике С. П. Петухов продолжал традиции М. В. Ломоносова. Его книга «Стеклоделие» и сегодня, через 60 лет после ее издания, имеет большое научное значение.

А. К. Чугунов в 1851 г. предложил новый способ приготовления шихты — ее брикетирование. Вопросы брикетирования шихты весьма актуальны и в настоящее время.

Д. И. Менделеев, выросший на стекольном заводе и проводивший в детстве много времени у стекловаренных печей, сохранил на всю жизнь интерес к технологии стекла. В его предисловии к книге С. П. Петухова выражено сожаление, что время не позволяет ему отдалиться

науке о стекле. Тем не менее ряд работ свидетельствует о его больших познаниях в области стекла.

Много сделал для развития технологии стекла один из ближайших учеников Д. И. Менделеева акад. В. Е. Тищенко. Его составы химического стекла № 23 и № 24 до сего дня используются в производстве химико-лабораторной посуды.

Академик Д. С. Рождественский, руководивший Государственным оптическим институтом со дня его основания, был одним из организаторов производства оптического стекла в СССР. Им подготовлена большая группа крупных ученых по оптике и оптическому стеклу.

В области организации оптического стекловарения весьма значительна роль И. В. Гребенщикова и Г. Ю. Жуковского.

Проф. Б. С. Швецов был руководителем первого Научно-исследовательского института силикатов — ГЭИС, организованного в 1918 г. Он широко известен как воспитатель научно-исследовательских кадров и инициатор многих съездов и совещаний.

Краткий обзор работ ряда русских ученых показывает, что их роль в развитии мирового стеклоделия весьма велика. Особо возросла эта роль в советское время, когда были созданы новые условия для развития науки и техники и организованы специальные научно-исследовательские институты.

В царской России не было ни институтов, ни исследовательских лабораторий. После Октябрьской революции были организованы Государственный оптический институт в Ленинграде и Всесоюзный институт стекла в Москве. В 1925 г. организуется кафедра технологии силикатов, а затем кафедра технологии стекла в МХТИ имени Д. И. Менделеева и примерно в это же время кафедра технологии стекла в Ленинградском химико-технологическом институте им. Ленсовета. Кафедры технологии силикатов, на которых технологии стекла отводятся большое место, организованы в институтах Томска, Харькова, Киева, Новочеркасска, Свердловска, Иванова, Горького, Чимкента, Львова и Минска.

На базе созданной в ГОИ школы силикатчиков и стекольщиков оказалось возможным в 1948—1950 гг. организовать Институт силикатов Академии наук СССР.

Последние годы характеризуются особенно бурным развитием стекольной индустрии. Только за 8 лет, с 1950 по 1958 гг., производство стекла в СССР возросло более чем в 3 раза. При этом особенно резко возросло производство новых видов изделий: стекловолокна, пеностекла, колб для телевизионных и локационных трубок, термостойких стеклянных изделий и т. д.

В 1959—1965 гг. намечается дальнейшее развитие отечественной стекольной индустрии. Выпуск оконного стекла за эти годы должен возрасти примерно в 1,7 раза, полированного стекла — в 4 раза, а стекловолокна — в 12 раз.

За эти годы в народном хозяйстве страны должны получить очень широкое применение такие новые материалы, как стеклопластики, стеклянная слюда, жаростойкое пеностекло — пеносил, стеклокристаллические материалы, стеклообразные полупроводники и многие другие материалы.

В различных районах нашей страны создаются новые гиганты стекольной индустрии и новые научные центры технологии стекла. Все это свидетельствует о том, что нашим молодым инженерным кадрам предстоит большая и интересная работа как в области производства стекла, так и в области развития науки о стекле.

Раздел первый

Структура и физическая химия стекла

Глава I

Основные теоретические положения

1. Стекловидное состояние

«Стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохладения расплава независимо от их химического состава и температурной области затвердевания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым». Это общее определение стекла, данное комиссией по терминологии при Академии наук СССР, охватывает наиболее характерные свойства, присущие любой стекловидной системе. Стекловидные материалы являются веществами аморфными, изотропными, т. е. такими, свойства которых не зависят от того направления, в котором они измерены.

Стекла изотропны, потому что имеют по всем направлениям в среднем однородную структуру. Однородность структуры обуславливает отсутствие в стекле двойного лучепреломления. Лишь в результате механических напряжений в стекле может возникнуть временное двойное лучепреломление, которое исчезает с устранением этих напряжений.

Так как стекловидные системы получают путем переохладения расплавов, они являются системами метастабильными. Запас внутренней энергии стекловидной системы больше запаса внутренней энергии соответствующего кристаллического вещества. Процесс кристаллизации стекол всегда является процессом экзотермическим.

Следующей характерной особенностью любого стекловидного расплава является постепенное нарастание его вязкости при понижении температуры, что приводит к образованию твердого тела. Процесс твердения стекол не вызывает появления в системе новой фазы. Этим он резко отличается от обычной кристаллизации, при которой переход жидкости в твердое состояние всегда сопровождается появлением в системе новой фазы.

Одновременно с непрерывным увеличением вязкости стекловидных расплавов при понижении температуры непрерывно изменяются и другие физико-химические их свойства.

Изменение удельного объема стекол или теплосодержания их в зависимости от температуры характеризует кривая E (рис. 1). На этой кривой можно видеть три области: область низких температур ab , в которой свойства изменяются в зависимости от температуры по закону, близкому для прямой; область высоких температур cd , в которой наблюдается также почти прямолинейное изменение свойства и, область средних температур bc , лежащую между первыми двумя, для которой характерно криволинейное, все возрастающее ускорение в изменении свойства системы.

Если исследуемое свойство представляет собой производную указанных функций от температуры, например теплоемкость $C_p = \frac{dE}{dT}$ или

коэффициент термического расширения $\alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dT}$, то зависимость его

от температуры в общем виде графически выразится кривой $a'b'c'd'$, изображенной на рис. 1. На этой кривой характерны также три области: область $a'b'$ низких и область $c'd'$ высоких температур, в которых свойство почти не зависит от температуры, и область $b'c'$ средних температур, в которой свойство весьма быстро изменяется в зависимости от температуры.

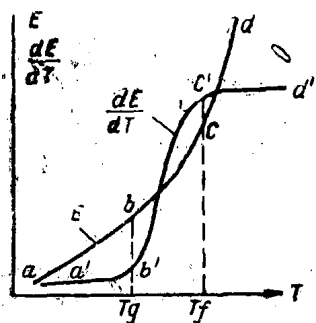


Рис. 1. Изменение удельного объема стекол или теплосодержания их в зависимости от температуры

Следует различать две температуры: T_g и T_f . Первая из них находится на кривой $abcd$ в том ее месте, где низкотемпературный прямолинейный участок начинает переходить в кривую, т. е. в районе точки b ; вторая находится вблизи точек c и отделяет кривую bc от прямолинейного высокотемпературного участка cd . На кривой $a'b'c'd'$ температурам T_g и T_f соответствуют точки b' и c' .

T_g — это температура, ниже которой стекло приобретает хрупкость; ей соответствует вязкость 10^{13} пуаз; T_f — это та температура, выше которой в стекле начинают проявляться свойства, типичные для жидкого состояния; при этой температуре из размягченного стекла можно вытянуть тонкие нити. Температуре T_f соответствует вязкость, равная приблизительно 10^9 пуаз. Величина температурного интервала $T_f - T_g$ определяется химической природой стекла; для различных стекол она колеблется в пределах от нескольких десятков до сотен градусов.

Область $T_f - T_g$ является характерной для стекла переходной областью, внутри которой оно существует в пластическом состоянии.

Таковы общие признаки стеклообразной системы. В отдельных случаях наблюдаются незначительные отклонения от указанных закономерностей.

2. Структурная химия стекла

Представление о стекле как о сложной системе изложил и научно обосновал Д. И. Менделеев. Стекло, по Менделееву, не есть определенное химическое соединение, как полагали многие химики первой половины XIX в., а является сплавом окислов, подобным металлическим сплавам переменного состава. «Как при металлическом сплаве, — пишет Д. И. Менделеев, — главные его свойства определяются качеством

и количеством сплавленных металлов, так и при кремнеземистых соединениях качество их зависит от окислов, соединенных с кремнеземом, и от количества каждого из составных окислов». Менделеев рассматривает структуру стекол и силикатов как сложную систему, различая в ней две составные части: неизменную — (главную) и изменяемую. Под главной частью разумеется основной каркас кремнеземистого сплава, изменение которого повело бы к изменению соединения в целом. Изменяющаяся часть, наоборот, может подвергаться изменениям и претерпевать замещения. Далее Д. И. Менделеев указывает на полимеризацию молекул, образующих силикатные стеклообразные системы. Самый кремнезем можно представлять как вещество, имеющее значительный вес частицы Si_nO_{2n} .

Таким образом, современные представления о стекле, как о весьма сложном расплаве высокой вязкости, были заложены Д. И. Менделеевым и далее получили свое развитие в работах Таммана. В настоящее время мы рассматриваем стекло как сложную жидкую систему, находящуюся в переохлажденном состоянии. В соответствии с этим изучение природы стеклообразного состояния нельзя отрывать от современных представлений о строении жидкости.

Предположение о беспорядочном строении жидкостей, подобном строению газов, возникло в результате работ Ван дер Ваальса и учения о критическом состоянии вещества. Возможность непрерывного перехода из жидкого в газообразное состояние без скачкообразного изменения свойств рассматривалась как косвенное подтверждение подобия жидкого и газообразного состояний.

Однако, как совершенно правильно отмечал Я. И. Френкель, вблизи температуры кристаллизации жидкости ряд свойств ее несомненно свидетельствует о большем соответствии строения жидкого и твердого, нежели жидкого и газообразного состояний вещества. Известно, например, относительно малое изменение удельного объема при плавлении вещества в сравнении с изменением объема при испарении жидкости. Это означает, что относительное изменение расстояния между частицами в процессе плавления гораздо меньше, чем в процессе парообразования.

Малое изменение расстояний между частицами вызывает относительно малое изменение сил, действующих между ними, и сравнительно малое изменение структуры вещества, по крайней мере при температуре, близкой к температуре его плавления. Сравнение теплот плавления и парообразования, из которых первые всегда значительно меньше вторых, также убеждает в большем подобии структур твердого и жидкого, нежели жидкого и газообразного состояний. Следует отметить, что величина атомных теплоемкостей жидкостей при температуре, близкой к температуре плавления, приблизительно равна атомным теплоемкостям твердого тела (6 кал).

Наиболее убедительным подтверждением структурного подобия жидкого и твердого состояний являются результаты рентгеноструктурного анализа.

Известно, что рассеяние рентгеновских лучей жидкостями отлично от рассеяния их газами и твердыми телами. Для рентгенограмм газов характерно значительное рассеяние лучей под малыми углами θ (рис. 2) и постепенное ослабление рассеяния по мере увеличения θ . В рентгенограммах жидкости, наоборот, рассеяние под малыми углами θ отсутствует, и максимумы интенсивности его наблюдаются в виде диффузных колец. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллическими твердыми телами характеризуется на рентгенограмме резко выраженными линиями.

Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях в виде кривых с максимумами можно обосновать, если структуру жидкости рассматривать как скопление громадного числа чрезвычайно малых, значительно деформированных кристаллов (микрористаллическая структура) либо в виде непрерывной неправильной структурной сетки, в которой элементы структурного порядка ограничиваются только ближайшими соседними частицами, а по мере увеличения рассеяний структурный порядок все более и более нарушается. Обе теории приводят к результатам, одинаково хорошо совпадающими с экспериментальными данными и свидетельствующими о наличии внутренней структуры в жидкостях, в большей или меньшей степени напоминающей собой структуру кристалла.

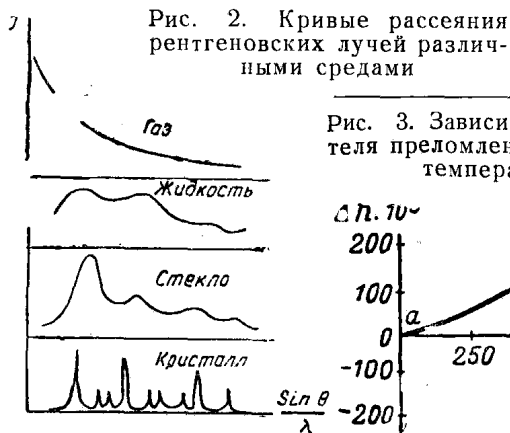
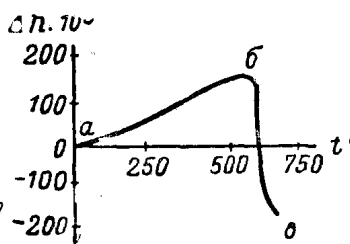


Рис. 3. Зависимость показателя преломления стекол от температуры



Однако на основании рентгеновского анализа нельзя сказать, какая из этих двух структур точнее отражает действительное строение жидкости.

Стекло представляет собой переохлажденную жидкость, поэтому характерные особенности структуры жидкости могут быть перенесены и на структуру стекол.

Основные положения современной те-

ории строения стекла были впервые даны в 1921 г. в работе акад. А. А. Лебедева, т. е. были сформулированы раньше, чем аналогичные представления о строении жидкостей.

Занимаясь исследованием отжига стекол, А. А. Лебедев изучал физико-химические превращения, которые претерпевают стекла в области температур, близких к температурам их отжига. Он показал, что силикатное стекло в закаленном состоянии характеризуется не только наличием в нем внутренних напряжений, но и особым состоянием его структуры.

А. А. Лебедев изучал температурные изменения показателя преломления силикатных стекол. Он определил, что сначала показатель преломления стекла с повышением температуры возрастает, а затем в области температур 520—600° наблюдается резкое его уменьшение (рис. 3).

Оказалось, что возрастание показателя преломления является чисто температурным обратимым эффектом, не связанным со структурными превращениями стекла. Так, нагревание и последующее охлаждение образцов в пределах кривой *аб* (рис. 3) приводят каждый раз к воспроизводимым значениям показателя преломления.

Если эти образцы прогреть до температур, соответствующих нисходящей ветви кривой (*бв* на рис. 3), выдержать их при этой температуре, а затем охладить, то величина показателя преломления образцов резко изменится. Это, по мнению А. А. Лебедева, указывает на структурные изменения, которые претерпевает стекло при термической обработке его в области температур 520—600°. Тот факт, что указанные изменения протекают при температурах, близких к 575°, т. е. к температуре α — β -превращения кварца, позволило ему сделать предположение о том,

что это явление связано с α — β -превращениями возможных в силикатном стекле кристаллов кварца. Таким образом, А. А. Лебедевым было высказано предположение о наличии в структуре силикатного стекла микрокристаллических образований, одной из форм которых являются микрокристаллы кварца.

Предположение А. А. Лебедева о наличии в стекле α — β -модификаций кварца встретило ряд справедливых возражений. Однако последующие опыты показали, что идея А. А. Лебедева о микрокристаллической природе стеклообразного состояния позволяет объяснить многие свойства стекловидных систем.

На основании представлений А. А. Лебедева структуру стекол можно рассматривать как скопление микроструктурных образований, аналогичных по своим кристаллохимическим характеристикам кристаллическим силикатам и кремнезему, химическая природа которых определяется химическим составом стекла — его диаграммой состояния. Чаще всего в стеклах будет наблюдаться микроэвтектидная структура. В натриево-силикатном стекле, содержащем 75 мол. % SiO_2 и 25 мол. % Na_2O , в качестве первичной фазы при кристаллизации выделяется β -кварц, а вторичной — кристаллы бисиликата натрия. Можно было бы полагать, что и в структуре стекла имеются образования, аналогичные указанным выше фазам: β -кварцу и бисиликату натрия. Однако В. А. Флоринская, изучая поглощение и отражение в инфракрасной области спектра в стеклах натриево-силикатной и свинцово-силикатной систем, показала, что элементарные структурные образования в них весьма разнообразны и определяются не только диаграммой состояния системы, но и режимом термической обработки стекол (температурой и длительностью теплового воздействия): они, как правило, имеют более сложную структуру, чем это можно полагать, исходя из диаграммы состояния данной системы. Так, при кристаллизации стекла, отвечающего по составу бисиликату натрия, при 620° из него выкристаллизовывается сначала α -модификация бисиликата натрия, которая затем постепенно перестраивается в β -модификацию. Во время кристаллизации сплава, отвечающего по химическому составу метасиликату натрия, при 1000° наряду с метасиликатом натрия образуются в значительном количестве и какие-то другие силикаты, более богатые кремнеземом, чем бисиликат натрия.

Микрокристаллические образования в структуре стекла называют кристаллитами. Кристаллиты — это не просто микрообломки соответствующих нормальных кристаллических решеток, это крайне малые и сильно деформированные структурные образования. Можно полагать, что в центральной части кристаллит имеет структуру, наиболее близкую к структуре соответствующей нормальной кристаллической решетки, а при переходе из центра к периферии в структуре кристаллита накапливаются все большие и большие неправильности так, что в периферической области, граничной с другими кристаллитами, структура оказывается аморфной. Схемы кристаллитных образований в стеклах, по Е. А. Порай-Кошицу, показаны на рис. 4, а.

Таким образом, правильное кристаллическое построение свойственно лишь части объема стекла, которая не имеет резко выраженных границ с прочей аморфной частью, а постепенно переходит в нее. На основании исследования различных свойств стекол неоднократно делались попытки рассчитать объем упорядоченной части в общем объеме той или иной стеклообразной системы. При очень грубом расчете упорядоченная часть структуры стекла оценивается некоторыми исследовате-

лями в 10—15%. При термической обработке эта величина может значительно изменяться.

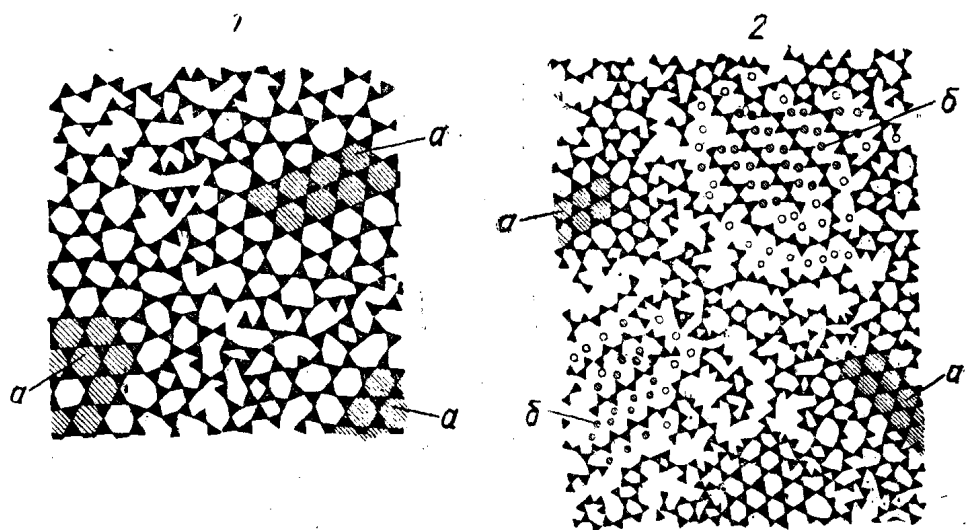


Рис. 4, а—схема кристаллитной структуры кварцевого 1 и натриево-силикатного 2 стекла по Е. А. Порай-Кошицу

а — кристаллиты кварца; б — кристаллиты силиката натрия; $\blacktriangle$ — SiO_4 тетраэдры; $\circ$ — Na

Н. Н. Валенков и Е. А. Порай-Кошиц изучили рассеяние рентгеновских лучей стеклами натриево-силикатной системы. Теоретические расчеты были сделаны ими исходя из того, что структура стекла представляет собой скопления большого числа чрезвычайно мелких деформированных кристаллов — кристаллитов. Рассчитанные кривые интенсивности рассеяния практически совпали с экспериментальными кривыми.

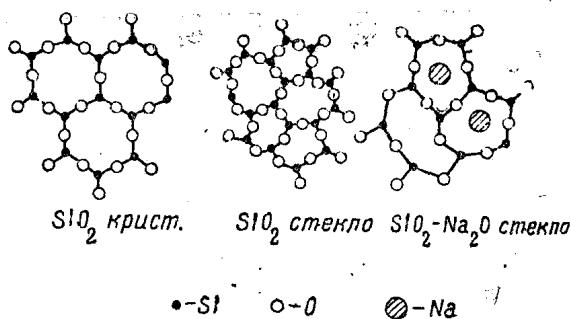


Рис. 4, б—плоские проекции структурных сеток кристаллического и стеклообразного кремнезема и натриево-силикатного стекла по Захариасену

Существует еще одна теория, по которой структура стекла представляется в виде непрерывной неправильной сетки. Положения этой теории были впервые изложены Захариасеном. Согласно этой теории, структура стекол, как и структура соответствующего кристаллического тела, представляет непрерывную сетку, в узлах которой расположены ионы, атомы или атомные группы. Однако в отличие от кристаллической сетки структурная сетка стекла является неправильной. Принцип построения ее отличен от принципа построения кристаллической сетки, которая, как известно, может быть образована путем многократного закономерного повторения структуры элементарной ячейки. В основу структурной сетки стекла положен структурный элемент, и вся сетка в целом образована повторением этого элемента, однако такое повторе-