

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Южно-Уральский государственный университет  
Филиал в г. Миассе  
Кафедра минералогии и геохимии

549(07)  
Т384

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ.  
СИНТЕЗ МОДЕЛЬНЫХ СТЕКОЛ И ИЗУЧЕНИЕ  
ИХ СВОЙСТВ**

Методические указания к лабораторным работам

Челябинск  
Издательский центр ЮУрГУ  
2013

*Одобрено*  
*учебно-методической комиссией геологического факультета*  
*филиала ЮУрГУ в г. Миассе.*

*Рецензенты:*  
*Б.Н. Воронцов, доктор технических наук*  
*(Курганский государственный университет),*  
*А.А. Осипов, кандидат физико-математических наук*  
*(Институт минералогии УрО РАН)*

**Технологическая минералогия. Синтез модельных стекол и изучение их свойств:** Методические указания к лабораторным работам / составители: А.С. Лебедев, В.Е. Еремяшев, Е.В. Белогуб — Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. — 34 с.

Пособие предназначено для использования при организации занятий по дисциплине «Методы минералого-геохимических исследований» и «Методы физико-химических исследований» и рекомендуется для работы со студентами технических вузов, осуществляющих подготовку бакалавров по направлениям «Геология», «Материаловедение», «Металлургия», «Строительство» и «Химия». Содержит описание шести лабораторных работ, которые необходимо выполнить студентам при освоении методов синтеза модельных стекол и изучения их строения и свойств.

Пособие подготовлено в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по проекту № 14.В37.21.0608.

© Издательский центр ЮУрГУ, 2013

## ВВЕДЕНИЕ

Стекло – неорганическое изотропное аморфное вещество, обладающее физико-механическими свойствами твёрдого тела, сохраняя способность обратимого перехода из жидкого состояния в стеклообразное. В зависимости от основного используемого стеклообразующего вещества, стекла бывают оксидными (силикатные, кварцевое, германатные, фосфатные, боратные), фторидными, сульфидными и т. д. Вещество в стеклообразном состоянии характеризуется отсутствием дальнего порядка, изотропностью свойств, возникновением на разломе поверхностей произвольной формы, отсутствием скачкообразного перехода при нагревании в жидкое состояние и обратимостью процессов плавления и отвердевания.

Стекла являются неравновесными системами, поэтому свободная энергия стекла и его энтропия больше, чем у кристаллического вещества того же состава. Вещество в стеклообразном состоянии метастабильно, что проявляется в тенденции к самопроизвольной кристаллизации.

Процесс стеклования не вызывает появления в системе новой фазы, и этим он отличается от кристаллизации. Стекло может быть получено путём охлаждения расплавов без кристаллизации в результате замораживания процессов структурной перестройки, аморфизацией кристаллических веществ, например бомбардировкой пучком ионов, или при осаждении паров на охлаждаемые подложки.

К важнейшим физическим свойствам стекла относятся плотность, прочность, твердость, хрупкость, теплопроводность, термическую устойчивость, оптические свойства. Эти свойства зависят от химического состава стекла, определяющего его анионную структуру и химические свойства, и способа получения, включающего процессы сплавления, закалки и отжига.

Экспериментальные методы исследования строения стёкол насчитывают менее ста лет. К относятся метод рентгенографического анализа, методы колебательной спектроскопии (ИК спектроскопия и спектроскопия КР), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

### РАСЧЕТ СОСТАВА ШИХТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА СТЕКЛА В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

*Цель работы:* изучение основ расчета состава и технологического процесса синтеза стеклообразных материалов легкоплавких стеклообразующих систем, приготовление шихты необходимой для синтеза стекла заданного состава.

*Оборудование:* муфельная печь, реактивы для синтеза стекла (шихта), тигли, весы, щипцы, пинцеты.

#### Теоретическая часть

Процесс стекловарения по своему существу разделяется на несколько стадий. Основной целью всей совокупности этих процессов является получение однородной (лишенной пузырей, других включений и неоднородностей по плотности и химическому составу) стеклообразующей жидкости (стеклообразующего расплава). Этот расплав может представлять расплав силикатов, боратов, фосфатов, других химических соединений, определяющих принадлежность получаемого в конце концов стекла к тому или иному классу стекол (силикатных, боратных, боросиликатных и пр.). Для приготовления такого расплава используют *шихту* - смесь различных реактивов, представляющих либо оксиды, либо гидроксиды или кислоты, либо соли ( $\text{SiO}_2$  в виде песка,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  – в виде порошков,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - в виде водного раствора и т.д.).

Прежде чем эти шихтные материалы образуют расплав, они должны прореагировать друг с другом, чтобы выделились газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , и т.д.), затем должны пройти реакции взаимодействия самих оксидов, приводящие к образованию силикатов, боратов, и др. химических соединений, которые впоследствии будут образовывать структуру стекла. Затем этот расплав нужно сделать однородным – позволить *пузырям* подняться вверх из расплава, чтобы их не оказалось в стекле, а сам расплав хорошо *перемешать*, чтобы возникшие по той или иной причине неоднородности по химическому составу не привели, после отливки стекла к неоднородностям показателя преломления (к *свилям*). Все эти процессы должны производиться в последовательности повышающихся температур, потому что только с повышением температуры вязкость расплава уменьшается настолько, чтобы сделать возможным достаточно быстрое протекание этих процессов. Только после получения максимально однородного расплава его можно остужать, закалывать (закалка), производить выработку стекломассы в блоки (отливка), студить стекломассу в тигле (студка), вытягивать из неё нити, трубки или нечто другое, требуемое технологией.

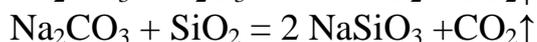
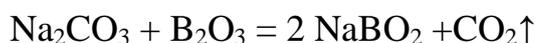
Для варки стекол в лабораторных условиях применяют исключительно электрические печи сопротивления с платиновыми, карборундовыми ( $\text{SiC}$ ) или канталовыми ( $\text{MoSi}_2$ ) нагревателями. Для варки этих стекол используют

сосуды (варочные тигли), изготовленные из платины или платиновых сплавов объемом от 50 мл. до 1 литра.

С позиций химического синтеза стекло представляет собой продукт реакций различных окислов. В ходе этих реакций образуются более сложные соединения - силикаты (соли кремниевой кислоты), бораты (соли различных борных кислот), фосфаты (соли различных фосфорных кислот) и т. п. При синтезе стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  могут происходить, например, такие первичные реакции:



Или, с учетом того, что оксид натрия вводят обычно в виде соды:



Затем могут проходить реакции уже образовавшихся сложных соединений с еще непрореагировавшими окислами, а также реакции между этими сложными соединениями. В зависимости от индивидуальных особенностей каждого стекла структурные группы, соответствующие по составу тем или иным соединениям, могут либо распределяться по объему стекла статистически случайно, либо образовывать ассоциации, приводя к химически неоднородной структуре.

Для варки стекла используют шихту- смесь сырьевых материалов (оксидов, гидроксидов, кислот, солей), посредством которых в состав стекла вводят необходимые оксиды. Поскольку при планировании эксперимента с целью изучения свойств стекол их оксидный состав обычно выражают в молярных процентах, перед составлением шихты для варки необходимо выразить состав стекла в масс. %. Поэтому перед синтезом стекла выбранного состава необходимо пересчитать его состав из молярных в массовые проценты.

Схема перерасчета:

а) содержание каждого оксида в молярных долях (т. е. молярных процентах, деленных на 100) умножают на молярную массу этого оксида (результаты представляют собой массы этих оксидов в одном моле стекла);

б) суммируют полученные значения масс окислов (результат представляет собой массу одного моля стекла в целом);

в) делят значения масс каждого из окислов согласно п. "а" на массу моля стекла и умножают на 100 (результаты представляют собой искомые значения содержания каждого из окислов массовых процентах).

В качестве компонентов шихты стекла используются не только окислы. Например, из числа окислов, составляющих систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , обычно только двуокись кремния вводится в шихту стекол как компонент.

Окись натрия, как правило, вводится в виде карбоната  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а окись бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  – в виде борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  или боратов. При синтезе карбонат натрия и борная кислота разлагаются с выделением углекислого газа и воды соответственно, улетучивающихся в атмосферу. Поэтому при расчете состава шихты массовые проценты окислов, вводимых в виде соединений, которые разлагаются с выделением газов в атмосферу, дополнительно умножают на так называемые шихтные множители (шихтный множитель представляет собой обратную величину массовой доли окисла в соединении). Например, содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в соде ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и борной кислоте ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) составляют 58.48 и 65.92 мас.% соответственно; поэтому шихтный множитель для соды равен 1.710 (Ш.м. = М.в.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /М.в.  $\text{Na}_2\text{O}$ ) (М.в. - молекулярный вес).

Таблица 1

Пример расчета шихты для варки стекла заданного состава.

Расчет состава шихты для варки 100 грамм стекла.

Окисел-компонент	Содержание, мол.%, $m_j$	Молярный вес окисла, $M_j$	Произведение $m_j M_j / 100$	Содержание в мас%, $w_j = 100m_j M_j / \sum m_j M_j$
$\text{Na}_2\text{O}$	20	61.98	12.40	20.19
$\text{B}_2\text{O}_3$	10	69.62	6.96	11.33
$\text{SiO}_2$	70	60.09	42.06	68.48
Сумма, $S = 1/100 \times \sum m_j M_j$			61.42	

### Вариант 1.

Компоненты:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ш.м. $\text{SiO}_2$  = М.в.  $\text{SiO}_2$  / М.в.  $\text{SiO}_2$  = 1

Ш.м. $\text{B}_2\text{O}_3$  = 1

Ш.м $\text{Na}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  = М.в.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / М.в.  $\text{Na}_2\text{O}$  = 106 / 61.98 = 1,71

Состав шихты:

$\text{SiO}_2$  = мас%  $\text{SiO}_2$  \* Ш.м. $\text{SiO}_2$  = 68,48 \* 1 = 68,48 г.

$\text{B}_2\text{O}_3$  = мас%  $\text{B}_2\text{O}_3$  \* Ш.м. $\text{B}_2\text{O}_3$  = 11,33 \* 1 = 11,33 г.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  = мас%  $\text{Na}_2\text{O}$  \* Ш.м. $\text{Na}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  = 20,19 \* 1,71 = 23,52 г.

### Вариант 2.

Компоненты шихты:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ш.м.  $\text{SiO}_2$  = 1.

Метаборат натрия  $\text{NaBO}_2$  содержит в своем составе как  $\text{Na}_2\text{O}$ , так и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , поэтому рассчитывают шихтные множители для обоих оксидов.

$\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{NaBO}_2$

Ш.м. $\text{B}_2\text{O}_3(\text{NaBO}_2)$  = 2\* М.в.  $\text{NaBO}_2$  / М.в.  $\text{B}_2\text{O}_3$  = 2\*65,8 / 69,62 = 1,89

Ш.м. $\text{Na}_2\text{O}(\text{NaBO}_2)$  = 2\* М.в.  $\text{NaBO}_2$  / М.в.  $\text{Na}_2\text{O}$  = 2\*65,8 / 61,98 = 2,12

Ш.м. $\text{Na}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  = 1,71

### **Расчет шихты.**

$B_2O_3 = \text{мас}\% B_2O_3 \cdot \text{Ш.м. } B_2O_3(NaBO_2) = 11,33 \cdot 1,89 = 21,41 \text{ г. } NaBO_2$

$Na_2O = 21,41 \text{ г. } NaBO_2 / \text{Ш.м. } Na_2O(NaBO_2) = 21,41 / 2,12 = 10,1 \text{ г. } Na_2O$  (уже введено через  $NaBO_2$ )

$Na_2O = 20,19 - 10,1 = 10,09$  (осталось ввести через  $Na_2CO_3$ )

$Na_2CO_3 = 10,09 \cdot 1,71 = 17,25 \text{ г.}$

### **Состав шихты массой 100 г:**

$SiO_2 = 68,48 \text{ г.}$

$NaBO_2 = 21,41 \text{ г.}$

$Na_2CO_3 = 17,25 \text{ г.}$

### **Порядок выполнения работы**

- Для состава стекла, указанного преподавателем, выполнить пересчет состава из молярных процентов в массовые, определить шихтные коэффициенты при использовании карбонатов в качестве источника для введения оксидов щелочных металлов.

- Рассчитать состав шихты для синтеза 5, 10 и 100 г стекла. Результат представить в виде таблицы, отражающий состав стекла и шихты в массовых, и мольных процентах.

- Подготовить химические реактивы, приготовить шихту для синтеза стекла указанного состава.

- Оформить отчет, включив в него все произведенные расчеты с подробными пояснениями.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое стекло? В чем состоит отличие стеклообразного состояния от кристаллического?
2. Поясните термины: равновесная жидкость, метастабильная жидкость, стекло, температура стеклования, температура ликвидуса.
3. Опишите стадии процесса стекловарения. Из каких условных стадий состоит процесс высокотемпературного синтеза стекла? Поясните, что происходит на каждой стадии?
4. Как производится расчет состава стекла и шихты для его синтеза.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СТЕКЛА В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

*Цель работы:* высокотемпературный синтез стекла заданного состава из шихтных материалов.

*Оборудование:* муфельная печь, реактивы для синтеза стекла (шихта), тигли, весы, щипцы, пинцеты.

#### Теоретическая часть

Стекла, полученные путем охлаждения расплавов, сохраняют структуру, подобную жидкости. Характерной особенностью процесса стеклообразования из расплава является постепенное нарастание вязкости расплава при понижении температуры, приводящее систему в состояние твердого тела. Область температур, соответствующих вязкости  $\sim 10^{12}$  Па·с и времени структурной релаксации  $\sim 10^2$ - $10^3$  с условно называется температурой стеклования ( $T_g$ ). При температурах ниже температуры стеклования ( $T_g$ ) структура стекла не испытывает заметных температурных изменений. Жидкость, находящаяся в интервале температур между температурой стеклования ( $T_g$ ) и температурой ликвидуса ( $T_L$ ), называется стеклообразующей жидкостью или стеклообразующим расплавом и является *метастабильной жидкостью (переохлажденная жидкость)*. Эту область температур в процессе синтеза следует проходить с максимально возможной скоростью, ибо именно при этих температурах система способна кристаллизоваться. Система, находящаяся ниже температуры стеклования, является *стеклом*. Температура ликвидуса ( $T_L$ ) – максимально возможная из температур, при которой для данного состава термодинамически возможно выделение кристаллической фазы. При температурах выше температуры ликвидуса стеклообразующий расплав является *равновесной жидкостью*.

Для каждого конкретного состава существует, так называемая критическая скорость охлаждения ( $V_{кр.}$ ) – минимальная скорость охлаждения расплава, при которой можно получить стекло без заметной его кристаллизации. Она может варьировать в очень широких пределах от долей градуса в минуту для борного ангидрида ( $B_2O_3$ ) до миллионов градусов в секунду для некоторых металлических стекол.

Стекло следует варить при температурах выше температуры ликвидуса для данного состава. Выбор этой температуры позволяет сделать знание диаграммы равновесия данной конкретной стеклообразующей системы. В качестве примера рассмотрим простейшую диаграмму состояния бинарной системы эвтектического типа.

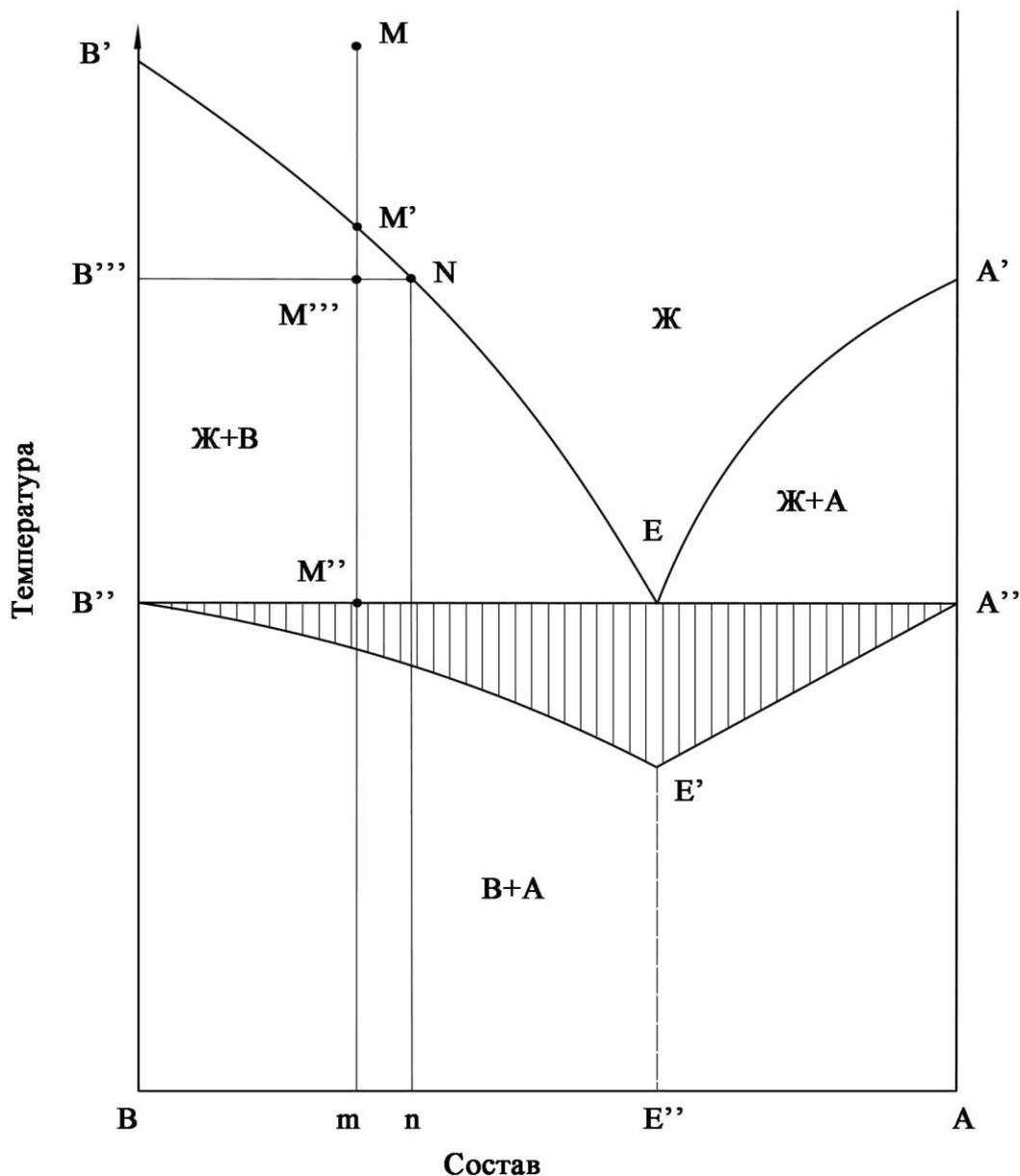


Рис. 1. Диаграмма состояния эвтектического типа.

$V'$  и  $A'$  суть температуры плавления компонентов  $B$  и  $A$ . Жидкость в точке  $M$  состава  $m$  при охлаждении не меняет состава и достигает точки  $M'$  на кривой  $V'E$ , ей по-прежнему соответствует состав  $m$ . Линия  $V'E$  называется *линией ликвидуса* (ликвидусом), потому что *выше неё существует только жидкость* а ниже ней - смесь жидкости и кристаллической фазы. Линия *ликвидуса* соответствует *геометрическому месту точек* равновесия между жидкой фазой и кристаллами фазы  $B$ . С дальнейшим понижением температуры жидкость выбрасывает из своего состава кристаллы  $B$  и поэтому её состав обогащается компонентом  $A$ . Состав жидкости смещается вправо, в направлении  $MN$  (состав  $n$ ), температура равновесия жидкость - кристалл снижается.

Состав  $M'''$  при температуре  $V'''$  не может существовать как однородная жидкость. Она сразу распадается на жидкость состава  $n$  (соответствующую

точке N), выбрасывая порцию кристаллов В (на графике показано сосуществование Ж+В). Совершенно аналогичное происходит, если мы возьмем состав жидкости, обогащенной компонентом А. Здесь линия ликвидуса, соответствующая равновесию меняющейся по составу жидкости с фазой А, соответствует линии А'Е (на графике ниже неё показано сосуществование Ж+А).

В конце концов после выделения избыточных количеств кристаллов В или А, какой бы состав двухкомпонентной жидкости мы ни взяли, состав жидкости придёт к точке Е (состав Е"). Она называется эвтектической (или эвтектикой). В этой точке кристаллизуются обе кристаллические фазы *одновременно*. Ниже этой точки в системе существуют только кристаллические фазы, жидкость исчезла полностью. Точка этой кристаллизации будет наблюдаться у жидкости любого состава между А и В, но временная *продолжительность* такой кристаллизации будет *максимальной* только при составе Е". Продолжительности, отложенные «вниз» от линии В"А", образуют треугольник, называемый «треугольником Таммана», его построение облегчает нахождение состава эвтектики.

Линия В"А" называется линией солидуса (солидусом), потому что ниже неё в системе существуют только кристаллические фазы. В областях, обозначенных «ж+В», «ж+А» и «В + А» могут сосуществовать только жидкость и соответствующие кристаллы В или А, или только две кристаллические фазы. Таким образом, видно, что синтез стекла можно проводить и при температурах ниже температур плавления исходных оксидов.

Рассмотрев диаграмму состояния системы, выбранной для синтеза стекла, можно выбрать температуру, при которой будет расплавлен подготовленный ранее шихтный материал. Выбор более высокой температуры обеспечивает ускорение процессов гомогенизации расплава и уменьшения его вязкости, что важно при отливе расплава в форму. Но при более высокой температуре ускоряется процесс испарения его компонентов, что может привести к изменению его состава и уменьшению общего объема.

### **Порядок выполнения работы**

- Включите варочную печь и отрегулируйте блок управления, установив необходимую температуру. Дождитесь момента, когда температура в печи достигнет заданного значения.
- Подготовить тигель, проверить его чистоту и целостность.
- Ранее подготовленную шихту гомогенизируйте ее растиранием в ступке. Возьмите навеску шихты, соответствующую объему тигля. Внесение вещества в тигель должно производиться с учетом процессов дегазации расплава и смачиванию стенок тигля. Возможно вытекание части расплава из тигля и повреждение футеровки печи. Произведите засыпку первой порции шихты в тигель в объеме не более 2/3 его высоты. Выдержите тигель при печи при заданной температуре в течение 10-20 минут.

- Вынув тигель из печи, оцените степень плавления вещества. При необходимости повысьте температуру в печи и произведите засыпку новой порции шихты (повторять до полного израсходования шихты).
- После последней загрузки шихты и выдержке при заданной температуре в печи в течение 10-20 минут, убедитесь в отсутствии непровара и пузырей. При отсутствии непровара и пузырей повторно выдержите тигель в печи при заданной температуре и вылейте стекло в форму. Учитывая возможность кристаллизации расплава при охлаждении, необходимо предусмотреть создание условий для его быстрого охлаждения (закалки). Наиболее эффективный способ – отливка в массивную металлическую форму с большой площадью поверхности, контактирующей с расплавом и охлаждающей средой (воздухом).
- Оформите отчет, приложив фотографии всех этапов выполненной работы с их подробным описанием.

### **Контрольные вопросы**

1. При какой температуре стеклообразующий расплав становится стеклом? Поясните физико-химический смысл этой температуры.
2. Как правильно выбрать температуру варки стекла.
3. Опишите процесс варки стекла в лабораторных условиях.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

### КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА СТЕКЛА.

*Цель работы:* ознакомится с работой поляриметра-полярископа, определить качество отжига стекол.

*Оборудование:* поляриметр-полярископ, образцы стекол.

#### Теоретическая часть

Производство стекол и их термическая и механическая обработка влекут за собой появление технологических дефектов. К технологическим дефектам оптических стёкол относят камни, пузыри, мошку, дымки, свили и напряжения. **Камни** представляют собой мелкие непрозрачные частицы, отделившиеся от горшка во время варки стекла, или нерасплавившиеся частицы шихты. Небольшое количество и малые размеры камней, если они не находятся в фокальной плоскости или вблизи нее, на качество изображения не влияют, так как задерживают лишь незначительную часть проходящего через стекло света. **Пузыри** образуются в процессе варки стекла ввиду выделения газов составными частями шихты, вступающими в реакцию. Практически неизбежны при изготовлении стекла. **Мошка** представляет собой большое скопление в массе стекла мельчайших пузырей, занимающих значительную часть его объёма. **Дымки** имеют вид паутины или легкой волнистой дымки в среде стекла. Происходят в основном от спекания складок, образующихся в процессе прессовки, а также при спекании ранее не замеченных трещин. **Свили** наблюдаются в массе стекла в виде прозрачных полосок или нитей вследствие неодинакового показателя преломления массы стекла. **Напряжения** возникают вследствие неоднородности стекла, вызываемой, как правило, его неравномерным охлаждением в процессе изготовления. Хорошо отожженное стекло без напряжений или с незначительными напряжениями изотропно или почти изотропно. Для оптических стёкол установлены категории и классы по качеству (ГОСТ 23136-93), то есть весь спектр дефектов разбит на диапазоны (по их количеству, размеру, форме) в которые должны входить марки стёкол. Поскольку оптическое стекло изготавливается для конкретных целей, то нормируются не только наличие дефектов, но и отклонения оптических показателей от нормы. Для бесцветного оптического стекла существуют нормы ГОСТ 3514-94 (ранее ГОСТ 3514-76). Для цветного оптического стекла — ГОСТ 9411-91 (ранее ГОСТ 9411-76).

Механически напряжённое состояние стекла вызывает так называемое двойное лучепреломление. Луч света, проходящий через стекло неоднородной структуры либо через стекло, находящееся в напряженном состоянии, распадается на два луча – обыкновенный (о) и необыкновенный (е), которые поляризованы во взаимно перпендикулярных плоскостях и имеют разные показатели преломления  $n_o$  и  $n_e$ , т.е. распространяются с

разной скоростью. При разности  $n_o - n_e$ , равной  $\pm 1 \cdot 10^{-7}$ , разности хода лучей соответствует 1 мкм на сантиметре длины образца (1 мкм/см). Так как плохо отоженное стекло находится в состоянии внутреннего напряжения, то на практике двойное лучепреломление характеризует качество отжига стекла. Максимальные остаточные напряжения в стекле после отжига не должны превышать 1/20 прочности стекла, что отвечает двупреломлению 100 мкм/см.

В первом приближении разность хода пропорциональна разности напряжений в стекле по взаимно перпендикулярным направлениям  $0_y$  и  $0_x$  и толщине пластинки  $\delta$ :

$$\Delta = k \cdot \delta(0_y - 0_x)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности – оптический коэффициент напряжения, равный для стекол в среднем  $2,5 \cdot 10^{-6}$  1/МПа.

В обычных условиях двойное лучепреломление незаметно на глаз, и определяется проверкой стекол при помощи специального прибора — поляриметра-полярископа. **Поляриметр** (полярископ — только для наблюдения) — прибор, предназначенный для измерения степени поляризации частично поляризованного света или оптической активности прозрачных и однородных сред, растворов и жидкостей.

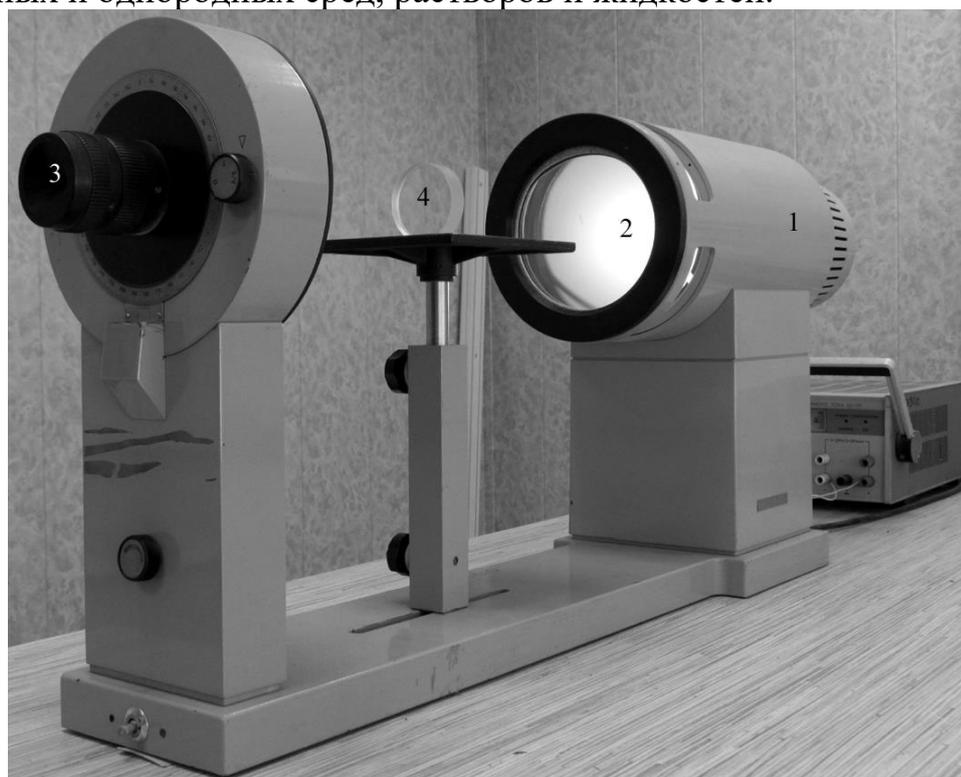


Рис. 2. Поляриметр.

Конструкция поляриметров включает:

— источник света, лампа накаливания с тепловым экраном для защиты образца от ИК излучения и матовым стеклом, дающим равномерную засветку наблюдаемой области.

— светофильтр, элемент, выделяющий определенную область в спектре, так как наблюдать приходится монохроматический свет.

— два поляризатора, расположенных по обе стороны от анализируемого образца. Один из них — поляроид, а второй либо поляроид, либо склеенная призма из исландского шпата (призмой Николя).

— пластины-компенсаторы толщиной кратной длине волны или четверть-волны, для подбора метода измерений.

— измерительное устройство (лимб или электронный датчик).

Луч от источника света (электралампы) (1) проходит через первый поляризатор (2) и преобразуется в плоско-поляризованный. Вторым поляризатором, играющим роль анализатора и вмонтированным в окуляр (3), устанавливается по отношению к поляризатору перпендикулярно («на темноту»). Если на пути луча, вышедшего из поляризатора, поместить стеклоизделие (4), имеющее внутренние напряжения, луч света при прохождении через стекло разложится на два луча, распространяющиеся с различными скоростями и поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях. На выходе из анализатора колебания этих лучей будут сведены в одну плоскость. При этом разность их хода вызывает интерференцию, проявляющуюся в чередовании светлых и более темных участков или разноцветных в поле зрения анализатора.

Для повышения чувствительности прибора перед анализатором обычно помещается тонкая гипсовая пластинка, которая обладает собственным двойным лучепреломлением и создает независимо от стеклоизделия постоянную разность хода обыкновенного и необыкновенного лучей, равную 572 нм, что вызывает пурпурно-фиолетовую окраску поля полярископа. Разность хода в стеклянном образце характеризуется отступлением от пурпурно-фиолетового цвета свободного поля полярископа и определяется по таблице интерференционных цветов (табл. 2).

Таблица 2.

Цвета интерференции и разность хода

Цвета интерференции	Разность хода, нм	Примечание
Желтый	325	Вычитание цветов
Желто-зеленый	275	
Зеленый	200	
Голубовато-зеленый	145	
Голубой	115	
Пурпурно-фиолетовый	0	

Красный	25	Сложение цветов
Оранжевый	130	
Светло-желтый	200	
Желтый	260	
Белый	310	

Согласно ГОСТ 23136-93 определены шесть категорий стекол по двойному лучепреломлению. Для контроля отжига стеклоизделие помещают в камеру и поддерживают рукой в таком положении, чтобы поляризованный луч проходил через места с вероятными напряжениями.

При наличии в стекле напряжений наблюдаются различные интерференционные цвета, по которым качественно можно судить о качестве отжига согласно следующей шкале:

- 1) хороший отжиг – равномерное фиолетово-красное поле зрения;
- 2) удовлетворительный отжиг – красновато-оранжевые и синие цвета;
- 3) неудовлетворительный отжиг – голубые, зеленые и желтые цвета.

### Порядок выполнения работы

- Ознакомьтесь с внешним и внутренним устройством (по рисункам) поляриметра-полярископа. Найдите в инструкции описание основных элементов прибора. Выпишите их название и основные характеристики.
- Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями выполните настройку прибора. Вращая анализатор, получите максимально светлую и темную картину в поле зрения окуляра и запишите соответствующие этому значения на лимб.
- Выставьте плоскость анализатора перпендикулярно плоскости поляризатора. Поместите на предметный столик между поляризатором и анализатором образец стекла. Изучите интерференционную картину в поле зрения окуляра. По результатам изучения нескольких образцов стекол заполните таблицу 3.
- Подготовьте отчет о проделанной работе. Опишите в отчете наблюдаемые интерференционные цвета и сформулируйте вывод о качестве отжига стекол.

Таблица 3.

№ образца	Интерференционные цвета	Разность хода, нм/см	Качество отжига

### **Контрольные вопросы**

1. Какие технологические дефекты возникают при производстве и обработке стекла?
2. Что такое двойное лучепреломление и как оно связано с качеством стекла?
3. Расскажите об устройстве поляриметра-полярископа.
4. Расскажите о методике измерения двойного лучепреломления.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

### ЗАКАЛКА СТЕКЛА

*Цель работы: освоить процесс закалки стекла*

*Оборудование: муфельная печь, стекло, тигли, щипцы, пинцеты.*

#### Теоретическая часть

Закалка является наиболее распространенным методом получения и упрочнения стекла и состоит в создании постоянных внутренних напряжений путем охлаждения материала от температур, превышающих температуру стеклования, при которых стекло обладает пластичными свойствами.

Характер изменения мольного объема стекла при охлаждении от расплавленного состояния показан на рисунке 2, схематично иллюстрирующем формирование сжимающих напряжений в поверхностном слое стекла при его закалке. При охлаждении стекла, имеющего температуру  $T_0$  и обладающего пластичными свойствами, поверхностные и внутренние слои материала остывают с различной скоростью. Это различие может быть достаточно велико, так как стекла характеризуются низкой теплопроводностью. Поверхностные слои стекла остывают быстрее и при достижении ими температуры  $T_g^A$  зависимость мольного объема стекла от температуры резко изменяется, материал в поверхностном слое «замораживается» и переходит в упругое состояние. При дальнейшем охлаждении мольный объем поверхностных слоев стекла изменяется по линии 1 (рис. 2).

Внутренние слои стекла остывают медленнее и переход материала в упругое состояние происходит при более низкой температуре  $T_g^B$ . Изменение мольного объема стекла при таком более медленном изменении температуры происходит по линии 2 (см. рис. 2). Внутренние слои стекла при охлаждении стремятся сформировать более компактную структуру материала, характеризующуюся меньшим, по сравнению с поверхностными слоями, значением мольного объема. Однако этому препятствуют уже остывшие и ставшими упругими поверхностные слои стекла. В результате в стеклянном изделии формируются внутренние напряжения – сжимающие в поверхностных слоях материала и растягивающие их во внутренних слоях.

Эффективность применения закалки зависит от химического состава стекла, толщины и геометрии изделия и температурно-временных условий охлаждения стеклянных изделий.

Для практики часто важным является увеличение степени закалки данного стеклянного изделия, изготовленного из стекла определенного химического состава.

При фиксированных химическом составе стекла и геометрии изделия достигаемая степень закалки зависит от: 1) температуры закалки; 2) условий процесса охлаждения.

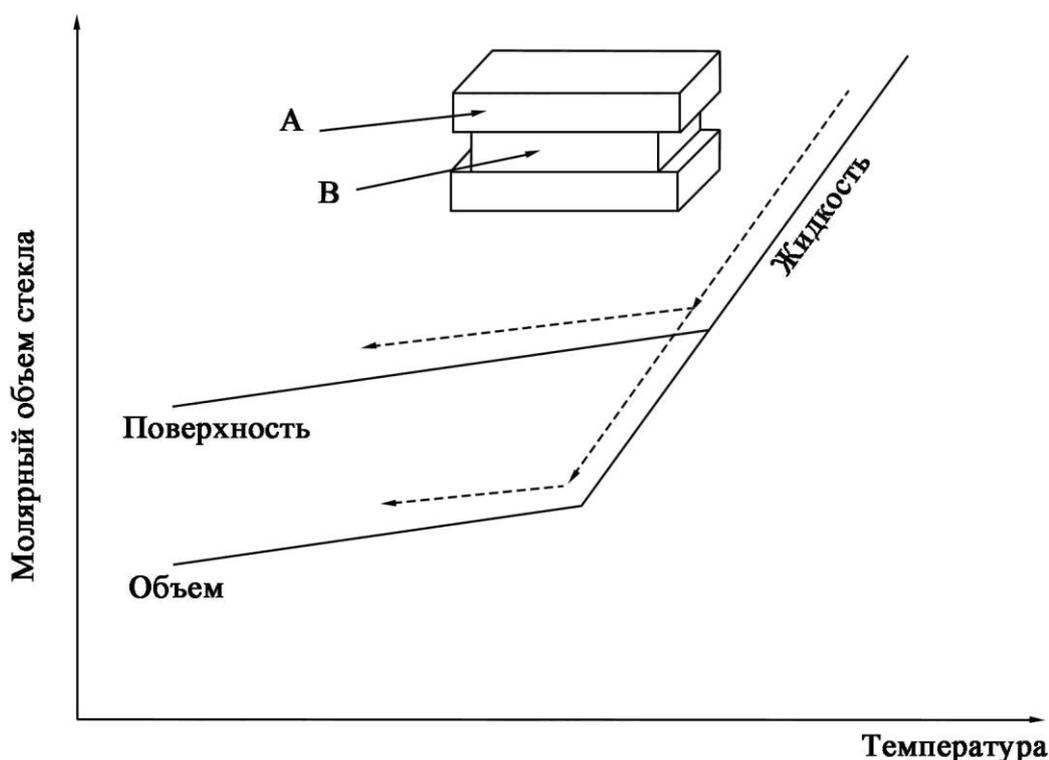


Рис.3. Типичная зависимость молярного объема стекла от температуры.

При фиксированных условиях процесса охлаждения степень закалки определяется начальной температурой закалки, т.е. температурой стекла при которой изделие начинает подвергаться интенсивному охлаждению. На рис. 3 приведены характерные кривые закалки листового стекла различной толщины. Из рисунка видно, что при повышении температуры в области стеклования степень закалки возрастает до определенной величины, а затем не изменяется. В области высоких температур скорость релаксации напряжений велика и они не «замораживаются». Кроме того, при использовании слишком высоких температур возникает опасность деформации стеклоизделия. При низких температурах степень достигаемой закалки значительно ниже.

Достижимая степень закалки сильно зависит от геометрии (толщины) изделия (рис. 3). Эффективность закалки значительно возрастает с увеличением толщины изделия. Вид кривых закалки зависит также от условий процесса охлаждения и химического состава стекла.

Увеличение интенсивности охлаждения при закалке также ведет к увеличению прочности изделия. Для увеличения интенсивности охлаждения может быть использована принудительная конвекция воздуха

(например, методом обдува стекла струей воздуха). Для еще более интенсивного охлаждения в качестве закалочных сред используют жидкости: минеральные масла, кремнийорганические жидкости, расплавы солей и металлов.

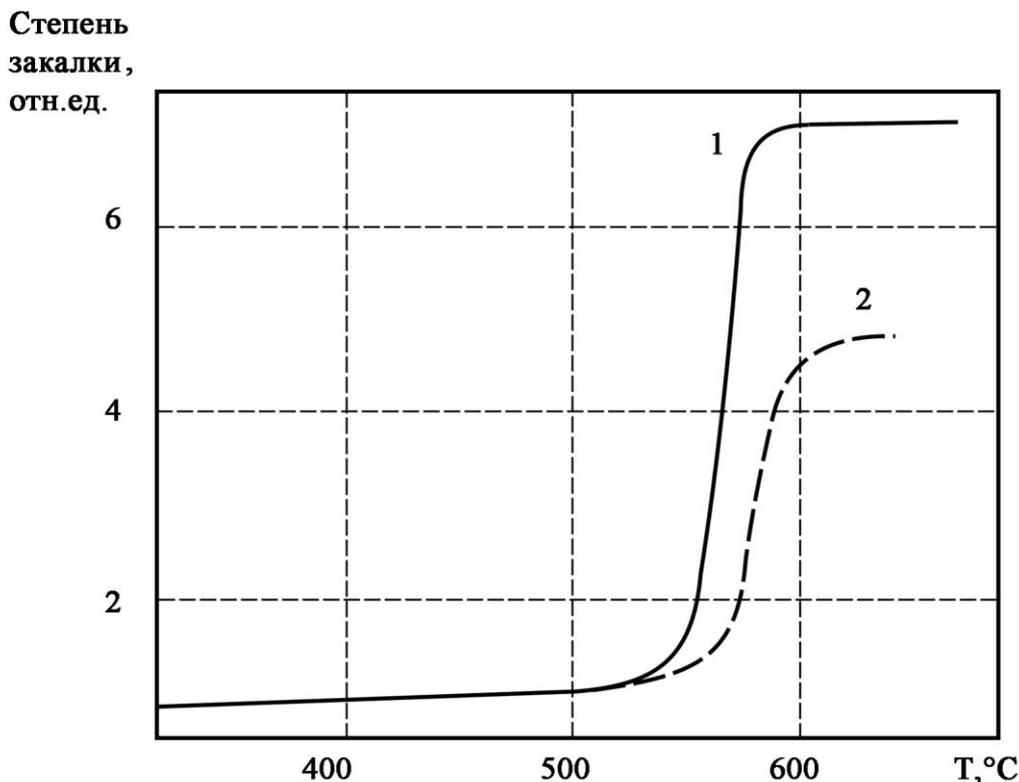


Рис.4. Характерные кривые закалки листового стекла в условиях естественной конвекции в зависимости от толщины стекла, мм (1- 26,5мм; 2- 12,4 мм)

При закалке прочность стекла на удар возрастает в 5-10 раз, в зависимости от толщины изделия. Так закаленное стекло толщиной 5 мм выдерживает удар стальным шаром массой 800 г с высоты падения более 1200 мм, а отожженное стекло выдерживает удар только с высоты около 150 мм. Предел прочности закаленного стекла при изгибе достигает 250 МПа, т.е. более чем в 5 раз выше, чем у отожженного. Отметим также, что закаленное стекло обладает повышенной (до 3-4 раз) термостойкостью.

Важным достоинством закаленного стекла является то, что оно безопасно по отношению к человеку в момент своего разрушения - при этом образуется множество мелких безопасных осколков.

При работе с закаленными изделиями любые технологические операции по механической обработке стекла (резка; шлифование; полирование; сверление отверстий) следует проводить до стадии закалки во избежание их разрушения.

Существенным недостатком закалки является низкая эффективность упрочнения для тонкостенных изделий. Другой значительный недостаток этого метода заключается в том, что при закалке во внутренних слоях стеклянных изделий формируются значительные растягивающие напряжения. В некоторых случаях они могут приводить к самопроизвольному разрушению изделия.

### **Порядок выполнения работы**

- Для заготовки из стекла, выданной преподавателем, определите ее оптические характеристики на поляриметре.
- Включите варочную печь, отрегулируйте блок управления, установив необходимую температуру (указывает преподаватель) и дождитесь момента, когда температура в печи достигнет заданного значения.
- Подготовить тигель, проверить его чистоту и целостность.
- Положите заготовку в тигель, установите его в печь и выдержите в печи указанное время.
- Вынув тигель из печи, дождитесь остывания заготовки до комнатной температуры.
- Повторно определите оптические характеристики заготовки стекла на поляриметре и степень ее закалки. Заполните таблицу 3.
- Оформите отчет, приложив фотографии всех этапов выполненной работы с их подробным описанием. Опишите наблюдаемые интерференционные цвета и сформулируйте вывод о влиянии процесса закалки на оптические свойства стекла.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое закалка стекла? С какой целью ее проводят?
2. Какие виды напряжений могут формироваться в стекле при закалке?
3. Что такое верхняя и нижняя температура отжига? Как верхняя температура отжига зависит от химического состава стекла?
4. Нарисуйте в общем виде кривые закалки внутреннего и наружного слоя.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

### ОТЖИГ СТЕКЛА

*Цель работы:* определить высшую и низшую температуру отжига стекол, провести расчет режима отжига

*Оборудование:* муфельная печь, стекло, тигли, щипцы, пинцеты.

#### Теоретическая часть

В технологии стекла термин «отжиг» характеризует процесс удаления или уменьшения внутренних остаточных напряжений в стеклоизделиях. Как неравновесная система, стекло в процессе термообработки при температурах ниже  $T_g$  стремится к состоянию метастабильной жидкости, наиболее устойчивому при данной температуре. Из-за этого изменения структуры происходит уменьшение объема и возрастает показатель преломления. Такой процесс называется отжигом стекла, он используется для придания стеклу желаемых значений показателя преломления вблизи тех, которые допускает состав стекла.

В результате неоднородного охлаждения образцов стекла в них могут возникать механические напряжения, проявляющиеся в двойном лучепреломлении. Последнее исчезает с устранением этих напряжений в результате отжига. Двойное лучепреломление в кристаллах может быть следствием анизотропии их свойств и отжигом не устраняется.

В процессе формования изделий из стекла и их охлаждения между поверхностными и внутренними слоями возникает разность температур, связанная с плохой теплопроводностью стекла. В результате неравномерного остывания поверхностных и внутренних слоев в стекле возникают напряжения сжатия и растяжения. Скорость исчезновения напряжений обратно пропорциональна вязкости среды.

Когда стекло после быстрого охлаждения полностью остывает, т.е. принимает одинаковую температуру по всему объему, напряжения, возникшие в момент охлаждения, либо исчезают, тогда они называются временными, либо остаются, тогда они называются остаточными. Первый случай имеет место, когда процесс быстрого охлаждения протекает при температурах, при которых вязкие (неупругие) деформации в стекле практически не имеют места. Второй случай возникновения остаточных напряжений связан с вязкими (неупругими) изменениями формы стекла и имеет решающее значение для получения закаленного или отожженного стекла.

Процесс отжига большинства стеклоизделий проводят в четыре стадии (рис. 4а):

– стадия предварительного нагрева или охлаждения (отрезок I) - изделия должны быть доведены до заданной высшей температуры отжига со скоростью, не вызывающей их разрушения.

- стадия постоянной температуры (отрезок II) - изделия выдерживаются при высшей температуре отжига в течение времени, достаточного для заданного уменьшения напряжений.
- стадия медленного охлаждения (отрезок III) - изделия охлаждаются с достаточно малой скоростью, не допускающей возникновения новых остаточных напряжений, превышающих заданные для этой стадии.
- стадия быстрого охлаждения (отрезок IV) - изделия охлаждаются со скоростью, обеспечивающей допустимые временные напряжения. °

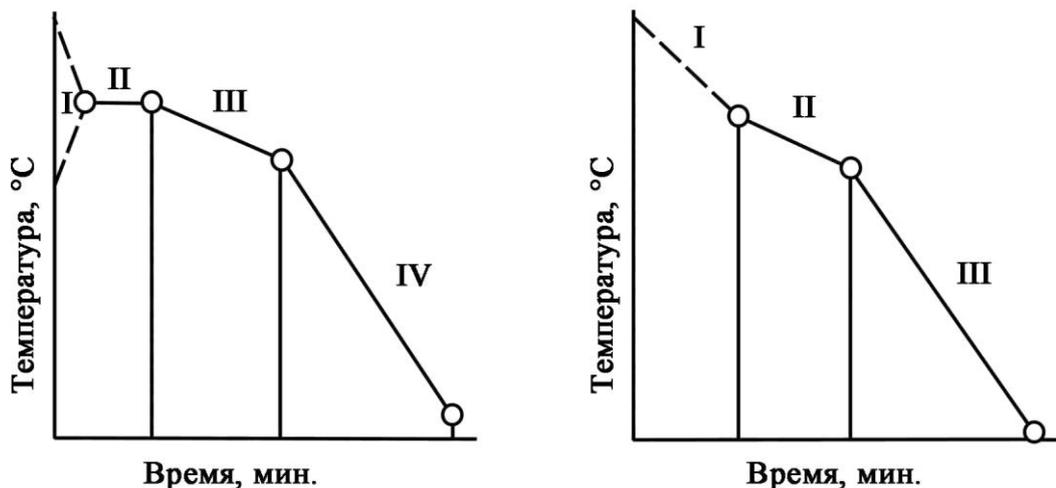


Рис. 5. Кривая отжига: а - штучных изделий; б - листового стекла

В некоторых случаях, когда по условиям формования изделие равномерно прогрето (например, лента листового стекла), режим отжига осуществляется в три стадии: охлаждение до температуры отжига, медленное охлаждение и ускоренное охлаждение (рис.4б).

Отдельные стадии процесса охлаждения показаны на кривых прямыми отрезками, длина которых зависит от продолжительности той или иной стадии. На практике подобные кривые режима отжига строят для каждого вида изделия и ими пользуются при установлении температурного режима в отжигательных печах.

Температурный интервал отжига (зона отжига) ограничен верхней температурой отжига  $T_v$  и нижней  $T_n$ . *Верхней температурой* отжига называется температура, соответствующая вязкости  $10^{12}$  Па·с, при которой в течение 3 мин снимается 95 % остаточных напряжений. *Нижняя температура* отжига - температура, соответствующая вязкости  $10^{13,5}$  Па·с, при которой за 3 мин снимается 5 % напряжений.  $T_n$  на 50-150 °С ниже  $T_v$  (в зависимости от состава стекла).

Режим отжига стеклоизделий определяется свойствами стекла, формой и размерами изделий, технологией их изготовления, конструктивными особенностями печи отжига. Параметры отдельных этапов отжига (температуру, продолжительность, скорость нагрева) выбирают исходя из

допустимого для каждого конкретного изделия напряжения на основе законов возникновения, распределения и релаксации напряжений.

Для установления режима отжига того или иного стеклянного изделия определяют прежде всего температурный интервал, в котором могут возникнуть или исчезнуть остаточные напряжения. Этот интервал ограничивается высшей и низшей температурой отжига. Высшая температура отжига теоретически соответствует границе хрупкого состояния стекла ( $T_g$ ). Практически из-за возможной деформации изделия температуру отжига в печах устанавливают на 20-300 °С ниже  $T_g$ . Зная химический состав данного стекла и температуру отжига стекла близкого состава, можно определить приближенно высшую температуру отжига расчетным путем. Для этого используют данные табл. 1.

В таблице 4 показано, как изменяется ранее известная высшая температура отжига стекла определенного состава при замене в нем 1 % SiO<sub>2</sub> на 1 % какого-либо другого оксида.

Таблица 4

*Изменение высшей температуры отжига в зависимости от химического состава стекла (по данным Гельгоффа и Томаса)*

Оксид	Содержание оксидов, в мас. %									
	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35	35-40	40-50	50-60
Na <sub>2</sub> O	-	-	-4	-4	-4	-4	-4	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-3	-3	-3	-	-	-	-
MgO	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	-	-	-	-	-
CaO	+7,8	+6,6	+4,2	+1,8	+0,4	0	-	-	-	-
ZnO	+2,4	+2,4	+2,4	+1,8	+1,2	+0,4	0	-	-	-
BaO	+1,4	0	-0,2	-0,9	-1,1	-1,6	-2	-2,6	-	-
PbO	-0,8	-1,4	-1,8	-2,4	-2,6	-2,8	-3	-3,1	-3,1	-
VO <sub>2</sub>	+8,2	+4,8	+2,6	+0,4	-1,5	-1,5	-2,6	-2,6	-2,8	-3,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+3	+3	+3	+3	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	-0,6	-1,7	-2,2	-2,8	-	-	-	-

Показатели со знаком плюс означают повышение температуры отжига, а со знаком минус – понижение. Нуль указывает на то, что данный оксид не влияет на температуру отжига. Значения высшей температуры отжига для стекол различного состава приведены в таблице 5.

Низшая температура отжига обычных стекол по теоретическим данным на 48-58 °С ниже высшей температуры отжига. Практически эту разницу для обычных стекол принимают равной 100 °С, а для оптического стекла 150 °С. Для примера рассчитаем высшую температуру отжига листового стекла следующего состава (в мас. %): SiO<sub>2</sub> - 71,8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> —1,6; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,15; CaO - 6,44; MgO – 4,3; Na<sub>2</sub>O - 15,2.

Таблица 5

Значение высшей температуры отжига для некоторых составов стекол

Содержание, мас.%												T <sub>в.о.</sub> °C
SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ZnO	BaO	PbO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
64,5	7	--	10	7	--	--	--	--	--	11,5	--	630
62,43	13,65	--	0,62	8,9	--	--	--	--	0,08	6,26	8,06	610
71	--	0,3	--	10,1	--	--	--	--	--	--	18,6	610
73,31	2,05	--	0,65	8,4	--	--	--	--	0,07	6,14	9,38	588
74,74	--	--	0,45	10,38	--	--	--	--	0,21	14,22	--	581
68,52	2,5	--	--	10,26	--	--	--	--	2,1	16,62	--	570
73,96	2,67	--	--	9,4	--	--	--	--	0,09	13,54	--	562
74,07	--	--	5,23	7,91	--	--	--	--	0,07	12,72	--	560
72	8,15	0,2	--	1,55	0,45	--	--	--	--	7,2	10,45	560
68,95	11	0,35	--	--	--	--	2,8	--	--	10,4	6,5	560
54,05	12,75	0,2	--	--	--	3,65	19	--	--	2,4	7,95	560
49,55	4,8	0,2	--	--	--	12,5	21,55	2,6	--	1,25	7,55	560
72,79	--	--	0,72	9,76	--	10,2	--	--	0,06	15,65	--	560
73	--	--	3	7	2,5	--	--	--	--	14,5	--	560
66,45	1,1	0,2	1,5	5,4	--	3,8	--	--	--	7,85	13,7	535
75	--	--	0,93	7,52	1,64	--	--	--	0,07	14,84	--	524
58,21	31,26	--	0,98	--	--	--	--	--	--	9,55	--	523
82,61	--	--	0,28	0,02	--	--	--	--	0,08	16,98	--	522
66,25	--	--	0,52	17,28	--	--	--	--	0,06	15,89	--	496
52,95	1,45	0,25	--	--	--	--	--	35,75	--	--	9,6	490
47	--	0,25	--	--	--	--	--	46,4	--	--	6,35	495
67,5	--	0,2	--	--	--	4,6	--	12,3	--	15,4	--	460
68,25	--	--	0,46	--	--	--	--	12,56	0,08	18,65	--	465
59,44	--	--	0,42	--	--	--	--	27,77	0,06	12,31	--	446
31,6	--	0,2	--	--	--	--	--	65,35	--	--	2,85	370

По таблице 2 находим состав стекла, близкий по составу к заданному. Таким является состав № 16 (в %): SiO<sub>2</sub> - 75; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,93; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,07; CaO - 7,52; MgO - 1,64; Na<sub>2</sub>O - 14,84. Высшая температура отжига этого стекла 524 °C.

Из таблицы 5 видно, что 1 % Na<sub>2</sub>O при содержании этого оксида в стекле в пределах 10-15 % понижает высшую температуру отжига на 4 °C. В заданном составе Na<sub>2</sub>O больше, чем в составе № 16. поэтому его температура отжига ниже на  $-4 \cdot (15,2 - 14,84) = -1,4$  °C. Оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 1 % повышает температуру отжига на 3 °C, следовательно, температура отжига увеличится на  $+3 \cdot (1,6 - 0,93) = +2$  °C. 1 % CaO при содержании этого оксида в пределах 5-10 % повышает температуру отжига на 6,6 %. Количество CaO в заданном стекле меньше, чем в составе № 16. поэтому его температура отжига упадет на  $+6,6 \cdot (6,4 - 7,52) = -7,4$  °C. Оксид MgO в количестве 1 % повышает температуру отжига на 3,5 °C. Поэтому температура отжига будет выше на  $+3,5 \cdot (4,3 - 1,64) = +9,3$  °C. Оксид Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пределах 0-5 % не изменяет температуру отжига. Следовательно, искомая высшая температура отжига равна:  $524 - 1,4 + 2 - 7,4 + 9,3 = 526,5$  °C.

Для построения кривой необходимо для каждого вида изделия рассчитать продолжительность всех стадий отжига. Для расчета отжига предложен ряд методов. На практике для быстрого расчета режима отжига чаще пользуются упрощенными формулами, приведенными ниже.

Первая стадия - нагревание изделия до высшей температуры отжига. Стекло нагревают до температуры отжига со скоростью от  $20/a^2$  до  $30/a^2$  град./мин. где  $a$  - полутолщина сплошных стеклянных изделий (например, листов) и толщина полых стеклянных изделий в сантиметрах. Эта скорость зависит от химического состава стекла, формы изделия и т. п. Так плитку стекла толщиной 20 мм можно нагревать со скоростью:

$$v = 20/1^2 = 20 \text{ град /мин.}$$

При ориентировочных расчетах продолжительность нагревания изделий толщиной до 5 мм принимают равной 15 мин.

Вторая стадия - выдерживание изделия при высшей температуре отжига. Время выдержки рассчитывают по формуле:

$$\tau = 102 \cdot a^2,$$

где  $a$  - полутолщина полых и сплошных изделий, см.

Для приведенного выше примера время выдержки составит:

$$\tau = 102 \cdot 1^2 = 102, \text{ мин.}$$

Для технических стекол, где величина допустимых напряжений равна 10 ммк/см, выдержку изделий следует рассчитывать по формуле:

$$\tau = 150 \cdot a^2.$$

Третья стадия - медленное охлаждение изделий в опасном интервале температур. Эта стадия является наиболее ответственной из всего процесса отжига. Если форсировать охлаждение стекла в этом интервале, то в нем могут возникнуть разрушающие остаточные напряжения, которые в процессе дальнейшего охлаждения уже нельзя устранить.

Скорость охлаждения изделий в опасном интервале больше всего зависит от толщины изделия и от допустимой величины остаточных напряжений.

Выше указывалось, что критерием хорошего отжига ответственных изделий считается наличие в них остаточных напряжений в количестве не более 5 % разрушающих напряжений. Однако в некоторых ответственных изделиях, например в оптических стеклах 1 категории, допускается наличие остаточных напряжений не более 0.1 %, т. е. 2 ммк/см. Наоборот, для ряда

малоответственных изделий возможны цифры в пределах 20 %, т. е. 400 ммк/см.

Если допускается не более 5 % остаточных напряжений, скорость медленного охлаждения в опасном интервале рассчитывают по формуле:

$$v = 0,33/a^2, \text{ град/мин.}$$

При норме допускаемых остаточных напряжений не более 20 % напряжений скорость охлаждения рассчитывают по формуле:

$$v = 1,3/a^2, \text{ град /мин.}$$

Таким образом, упомянутую выше пластину стекла толщиной 10 мм в первом случае можно отжигать со скоростью:

$$v = 0,33/1^2 = 0,33 \text{ град./мин.}$$

А во втором случае:

$$v = 1,3/1^2 = 1,3 \text{ град./мин.}$$

При опасном интервале (100 °С) продолжительность охлаждения пластинки в первом случае составляет  $100/0,33 = 300$  мин., во втором - 77 мин.

Четвертая стадия - ускоренное охлаждение затвердевшего стекла. На этой стадии охлаждение следует вести предельно осторожно, т. к. чрезмерные временные напряжения могут также вызвать разрушение изделия. Скорость быстрого охлаждения Адмсон и Винкельямсон рекомендуют определять по формуле:

$$v = 10/a^2, \text{ град./мин.}$$

Однако с учетом того, что величина разрушающих напряжений соответствует скорости  $65/a$  град. мин. запас прочности в 6.5 раза, по-видимому, излишен. Практически изделия на этой стадии охлаждают со скоростью 20-30 град. мин.

#### **Порядок выполнения работы**

- Для указанной преподавателем системы постройте графики зависимости температуры отжига от состава стекол.
- Определите по графикам значения высшей и низшей температуры отжига и режима отжига.
- Рассчитайте длительность отжига стеклянной трубы с толщиной стенки 5 мм. Температура трубы, поступающей в печь 100 °С. температура отжига 550 °С.

- Рассчитайте длительность отжига пластины стекла толщиной 4 мм: температура отжига 540 °С.
- Рассчитайте высшую температуру отжига стекла заданного состава.
- Оформите отчет о выполненной работе, включив в него сравнение полученных данных, сформулируйте вывод.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое отжиг стекла? С какой целью его проводят?
2. Какие виды напряжений могут формироваться в стекле?
3. Что такое верхняя и нижняя температура отжига? Как верхняя температура отжига зависит от химического состава стекла?
4. Нарисуйте в общем виде кривые отжига штучного и листового стекла.
5. Пронумеруйте в правильной последовательности основные стадии процесса отжига стекла: стадия постоянной температуры; предварительный нагрев или охлаждение; быстрое охлаждение; медленное охлаждение.
6. Как рассчитывается режим отжига стекла?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

### ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКЛА МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.

*Цель работы:* ознакомиться с методами исследования структурных особенностей оксидных стекол, определить качество стекол.

*Оборудование:* ИК Фурье спектрометр Nexus-6700 (или его аналог), спектрометр КР IHR320 (или его аналог) с микроскопом, документация к спектрометрам, образцы стекол..

#### Теоретическая часть

Исследование строения силикатных стекол насчитывает почти столетнюю историю. В 1921 году на основе изучения физико-химических свойств стекла А.А. Лебедевым была предложена модель, согласно которой силикатные стекла представляют собой смесь случайно ориентированных высокодисперсных кристаллитов – кристаллов маленького размера, что в первом приближении согласуется с кривыми радиального распределения, полученными дифракционными методами. Однако существование мелких кристаллитов должно приводить к образованию высоких напряжений на их границах, что неизбежно проявилось бы на свойствах стекол. Для разрешения этого противоречия Д. Ренделл выдвинул предположение об искажении внешних краев кристаллитов и существовании аморфных прослоек между ними. Но это предположение не устранило всех противоречий модели Лебедева, так как существование искажений разрушило бы жесткие связи в кремнекислородных тетраэдрах, а наличие аморфных прослоек неизбежно вело бы к выводу о беспорядке, который распространяется и на сами кристаллы.

В 1932 году У. Захариесен предложил рассматривать структуру силикатного стекла в виде непрерывном трехмерной беспорядочной сетки с произвольной ориентацией кремнекислородных тетраэдров, что не противоречило результатам изучения рентгенограмм силикатных стекол. Развивая модель Захариесена, Д. Хэгг предположил, что в силикатных стеклах кроме силикатного каркаса существуют анионные группировки в виде цепей и слоев из кремнекислородных тетраэдров. К. Ботвинкиным была рассмотрена агрегатная теория, позволяющая описать переход от расплава к стеклу и формирования каркаса стекла как процесс образования и роста размеров агрегатов. В рамках этой теории с целью объяснения образования из расплава стеклообразного состояния были предложены кластерные модели, в которых предполагалось существование кластеров различного вида, морфология которых препятствует образованию периодических структур. В.В. Тарасовым была предложена модель неорганических полимеров с трехмерным, листовым или цепочным каркасом, тип которого определяется отношением числа атомов кислорода к числу атомов кремния.

Современная модель, описывающая структуру силикатных стекол, предполагает то, что основными структурными единицами стекол состава  $\text{SiO}_2$  являются тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , состоящие из атома кремния и четырех атомов кислорода. Объединение тетраэдров с образованием сложных силикатных анионов происходит путем образования мостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , связывающих вершины. Считается, что структура расплава состава  $\text{SiO}_2$  подобна его структуре в стеклообразном и кристаллическом состоянии.

Структура щелочных силикатных стекол характеризуется большим разнообразием. Некоторые атомы кислорода в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  могут быть связаны только с одним атомом кремния, при этом образуются немостиковые связи  $\text{Si}-\text{O}^-$ . В этом случае они являются концевыми (немостиковыми) атомами кислорода и координируются катионами щелочного металла. С ростом содержания щелочей их доля увеличивается. По соотношению числа концевых и мостиковых атомов кислорода выделяют 5 типов тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , которые являются основными структурными единицами среднего порядка. Эти структурные единицы соединяются друг с другом мостиковыми связями и формируют беспорядочную сетку стекла, представляющую собой соединенные между собой анионы сложного строения. Основной особенностью структуры щелочных силикатных расплавов является существование сложных силикатных анионов, которые в определенном отношении подобны молекулам полимеров. Строение щелочноземельных силикатных стекол и расплавов отличается от щелочных аналогов более сложным строением и более значительной искаженностью связей, что является следствием различия в валентности, координационном числе и размерах катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Наиболее распространенной формой алюминия в структуре алюмосиликатных стекол с высоким содержанием щелочных и щелочноземельных катионов является  $^{[4]}\text{Al}$  в составе тетраэдров  $\text{AlO}_4$ , изоморфных с тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ . При этом присутствие ионов металлов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  необходимо для компенсации заряда иона алюминия. Поэтому увеличение доли алюминия в стеклах и расплавах приводит к перераспределению атомов щелочных и щелочноземельных металлов в структуре, и это проявляется в изменении таких физических свойств как плотность и вязкость.

Боросиликатные стекла состоят из полимеризованных анионов, которые могут быть представлены как разупорядоченные фрагменты соответствующих кристаллических соединений, содержащих связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ,  $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$  (двух видов) и  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ . При увеличении содержания щелочного металла происходит преобразование трехкоординированного бора в четырехкоординированный со значительным изменением доли всех связей и структурных единиц. Особенностью анионной структуры боросиликатных стекол является присутствие многообразия кремнийкислородных и борокислородных структурных единиц различного строения.

Титан также относится к основным катионам-сеткообразователям и играет заметную роль в изменении физико-химических свойств стекол и

расплавов. При низких содержаниях титана он доминирует в четверной координации, а при высоких содержаниях – в пятерной при наличии незначительных его количеств в четверной и шестерной координации. Модель строения щелочных и щелочноземельных титаноалюмосиликатных стекол предполагает их структурную неоднородность и существование двух более или менее связанных подобластей: титаносиликатной и алюмосиликатной. В первой сконцентрирован весь титан в тетраэдрической координации, связанный с  $\text{SiO}_2$ , во второй – весь тетраэдрический алюминий, заряд на котором сбалансирован натрием (или калием).

Железо также является катионом, которым может выступать как сеткообразователь, так и модификатор сетки силикатных и алюмосиликатных стекол. Ионы железа в стекле и расплаве могут иметь два состояния с разной степенью окисления –  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Ионы двухвалентного железа, как правило, являются шестикоординированными и выступают в роли катионов-модификаторов сетки. Ионы трехвалентного железа в структуре стекол и расплавов могут быть как четырехкоординированными, так и шестикоординированными, и могут выступать как катионы-сеткообразователи, формируя тетраэдры, подобно ионам алюминия, так и как катионы-модификаторы, участвуя или в компенсации избыточного заряда тетраэдров, или связываясь с немостиковыми атомами кислорода. Валентное состояние ионов железа в структуре силикатных и алюмосиликатных стекол и расплавов является функцией температуры, давления, состава стекла и расплава, а также фугитивности кислорода.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света является хорошим инструментом изучения структуры силикатных стекол разного состава. В основе применения данного метода при получении данных о структуре стекол лежит поиск проявления деполимеризации структуры стекла, формирования структурных единиц и надструктурных группировок.



Рис.6 Спектрометр КР IHR320

Одним из основных результатов многочисленных исследований закономерностей спектров КР модельных силикатных, алюмосиликатных и боросиликатных стекол различного состава является устоявшаяся интерпретация полос в спектрах (табл. 6).

Таблица 6.

*Интерпретация основных полос в спектрах КР силикатных, алюмосиликатных и боросиликатных стекол*

Положение максимума, см <sup>-1</sup>	Интерпретация
300-500	валентные и деформационные (растяжение и изгиб) колебания Si–O–Si групп
500-580	Симметричные валентные и частично деформационные колебания Si–O–Si групп
620-630	метаборатные единицы или боросиликатные кольца из тетраэдров SiO <sub>4</sub> и BO <sub>4</sub> (IVB)
770-810	Четырехкоординированный бор в диборатных единицах и борксольных кольцах (IVB)
780-790	колебания межтетраэдрических связей в областях стеклоподобного SiO <sub>2</sub>
890-920	валентные колебания концевых группировок кремнекислородных тетраэдров Q <sup>n</sup> с тремя немостиковыми атомами кислорода (Q <sup>1</sup> )
950-980	валентные колебания концевых группировок кремнекислородных тетраэдров Q <sup>n</sup> с двумя немостиковыми атомами кислорода (Q <sup>2</sup> )
1050-1100	валентные колебания концевых группировок кремнекислородных тетраэдров Q <sup>n</sup> с одним немостиковым атомом кислорода или Q <sup>3</sup> единицы, окруженные Q <sup>3</sup> единицами
1120-1190	валентными колебаниями концевых группировок кремнекислородных тетраэдров Q <sup>4</sup> или Q <sup>3</sup> , окруженные Q <sup>4</sup>
1240-1280	немостиковые связи в единицах BO <sub>3</sub> (IIIB)
1300-1340	неявные BO <sub>3</sub> единицы (IIIB)
1400-1440	колебания в BO <sub>4</sub> единицах (IVB)
1460-1500	колебания треугольников BO <sub>3</sub> с одним немостиковым атомом кислорода (IIIB)

Основные положения этой интерпретации:

– деление спектра КР при интерпретации на три участка (низкочастотный, среднечастотный и высокочастотный)

– связывание полос в низкочастотной области спектра ( $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ ) с делокализованными валентными и частично деформационными колебаниями связей Si–O–Si(Al, B).

– отнесение полос в средней части спектра ( $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ) спектров всех стекол к деформационными колебаниями межтетраэдрических связей Si–O–Si(Al, B) в микрообластях с каркасной структурой.

– интерпретация полос в высокочастотной области спектра на основе представлений о структурных единицах  $Q^n$ , тетраэдрах с разным числом немостиновых атомов кислорода. Сложность применения данного метода заключается в том, что формирующиеся немостиновые связи координируются различными катионами-модификаторами и характеризуются различным ближайшим окружением, что приводит к значительному смещению полос в высокочастотной части спектрах КР.

### **Порядок выполнения работы**

- Под руководством преподавателя и в соответствии с инструкциями выполните настройку спектрометра КР. Для этого установите область спектра, время и количество сканирований.
- Зарегистрируйте спектр КР силикатного, алюмосиликатного и боросиликатного стекла.
- Выполните для полученного спектра процедуры вычитания фона и сглаживания, определите положение и интенсивность основных линий в спектре исследуемых стекол.
- Подготовьте отчет о проделанной работе. Сделайте вывод об особенностях регистрации спектров КР стекол и спектров КР силикатных, алюмосиликатных и боросиликатных стекол.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие теории строения силикатных стекол вы знаете?
2. Сформулируйте современное представление о строении силикатных стекол.
3. Какую роль играют бор, алюминия, титан и железо в структуре щелочных и щелочноземельных силикатных стекол?
4. На чем основано применение метода спектроскопии КР для исследования силикатных, алюмосиликатных и боросиликатных стекол?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химическая технология стекла и ситаллов: учебник для вузов / Под ред. Н. М. Павлушкина М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
2. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов □ М.: Стройиздат, 1970. 512 с.
3. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу: "Химическая технология стекла и ситаллов". Закалка и отжиг стекла /Сост. А.А. Сидоренко М.: МХТИ, 1985. 20 с.
4. Землянский, В.Н. Теоретические основы технической и технологической минералогии. В 2 ч. Ч.2. Методы изучения строения и свойств расплавов, фазовых равновесий силикатных и оксидных систем в процессе их синтеза: метод. указания/ В.Н. Землянский, О.С. Кочетков, Л.В. Шарапова. – Ухта: УГТУ, 2007. – 35 с.
5. Оптические материалы и технологии: учебное пособие. С.С. Внльчииская. В.М Лисицын: Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2011. - 107 с.
6. Практикум по технологии стекла и ситаллов. Н.М. Павлушин, Г.Г. Сентюрин. Стройиздат, М 1970, 510 с.
7. Оптические материалы и технологии: учебное пособие / С.С. Внльчииская. В.М Лисицын: Томский патнтехннческнй университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2011. - 107 с.
8. Зверев В.А., Кривоустова Е.В., Точилина Т.В. Оптические материалы. Часть 1. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. – СПб: СПбГУИТМО, 2009. – 244 с.
- 9 Н.В. Никоноров, С.К. Евстропьев. «Оптическое материаловедение: основы прочности оптического стекла». Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009 г. - 102 стр.
- 10 Свойства стекла и минеральных вяжущих веществ. Иванова А.В, Михайлова Н.А., ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006, 48 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Лабораторная работа № 1. ....	4
Лабораторная работа № 2.....	8
Лабораторная работа № 3.....	12
Лабораторная работа № 4. ....	17
Лабораторная работа № 5.....	21
Лабораторная работа № 6. ....	28
Библиографический список.....	33