

Лекция 1. Стеклообразное состояние веществ и стекла

1.Процес перехода стекло-расплав.

Если вещества, которые находятся в расплавленном жидком состоянии охлаждать, то они затвердевают, и могут кристаллизоваться, или перейти в стеклообразное состояние, как показано диаграммой на Рис.1. По кривой графика 1 видно, что расплав переохлаждается, выделяется скрытая теплота кристаллизации и при температуре плавления $T_{пл}$, за некоторый промежуток времени вещество кристаллизуется, а затем охлаждается в твёрдом состоянии. Кривая графика 2 не имеет изломов, что свидетельствует о постоянном и плавном изменении свойств вещества при застывании в твёрдое стеклообразное состояние. При этом нет определённой температуры плавления жидкости. Процесс перехода стекло-расплав является обратимым, а частицы вещества не располагаются в определённую пространственную решётку. Стекловидное вещество становится твёрдым, аморфным и изотропным.

Температура T_f соответствует вязкости 10^4 Па·сек. В стекле начинают появляться пластические свойства, и оно может вытягиваться в тонкие нити.

Температура T_g соответствует вязкости 10^{10} Па·сек. В стекле начинает появляться хрупкость.

Кривая выше T_f соответствует расплаву, а ниже температуры отжига T_g – соответствует твёрдому стеклообразному состоянию вещества.

Интервал $T_g - T_f$ называют интервалом размягчения, в котором расплав постепенно и непрерывно получает свойства твёрдого стеклообразного вещества. Некоторые свойства стекла вне интервала изменятся по прямолинейному закону, а в интервале между T_g и T_f по криволинейному.

2.Стекловидные вещества

Большинство веществ, используемых в оптическом производстве, можно перевести из жидкого состояния в твёрдое и получить в стеклообразном состоянии. Например серу, селен, окислы SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , а также некоторые халькогениды. Вещества, находящиеся в стеклообразном состоянии широко распространены: смолы, глицерин, метилметакрилат, полиэтилен и т.д. Некоторые стекловидные вещества при комнатной температуре и атмосферном давлении могут находиться в твёрдом, жидком или пластическом состоянии, составляя группу оптических сред.

Оптические среды – это оптическое стекло, плёнки покрытий на оптических деталях, слои клеящего вещества.

3.Теория строения стекла

Известный русский учёный Менделеев обосновал представление о стекле как о сплаве окислов некоторых химических элементов. Он уподобил стекло переохлаждённой жидкости находящейся в твёрдом состоянии.

Позже в 1921 г. академик Лебедев, изучая изменение показателя преломления стекла в зависимости от температуры, показал, что до температур $500^0 - 600^0 C$ этот процесс обратимый, после быстрого охлаждения стекла с более высоких температур значение показателя преломления резко изменяется, и процесс теряет обратимость – в стекле произошли структурные изменения. Создано представление о микрокристаллической природе стекла как о сцеплении чрезвычайно мелких деформированных кристаллов силикатов и кремнезёмов. Они объединены в структуру, в которой нет полного взаимного

проникновения разнородных молекул, а имеется преимущественное взаимодействие однородных молекул с образованием малых самостоятельных структурных микро групп. Такую структуру называют микрогетерогенной (неоднородной). Кристаллит представляет собой зародыш деформированного кристалла, центральная часть, которая имеет упорядоченное строение, а периферия является микро областью переходной к другому химическому составу. Между микро областями нет границ раздела, что было подтверждено экспериментами.

Позже академик Гребенщиков показал, что при обработке образца стекла уксусной, соляной и др. кислотами выщелачивается натриево- и калиевооборотная составляющая и остаётся 9-5 %-е кремнезёмное стекло. Размеры и формы образца не изменяются.

В начале 30-х г. Захариазин выдвинул теорию строения стекла получившую известность под названием теории непрерывной сетки. По этой теории координационные полиэдры окислов способны затвердеть в виде стекла и создавать прочную увязанную структурную сетку. В этой сетке центральный ион-атом стеклообразователя окружён ионами-атомами кислорода и другого двухвалентного элемента расположенными в общих вершинах тетраэдра. Некоторые ионы-атомы связаны только с двумя центральными атомами и не образуют связей с другими катионами. По этой теории окислы типов R_2O_3 , RO_2 и R_2O_5 дают стеклообразования, а окислы типов R_2O и RO не образуют стекла.

4. О кристаллизации стекла

Чтобы избежать появления кристаллов в стекле нужно знать законы, управляющие числом новообразований и их линейным ростом. В жидком состоянии расплава молекулы совершают хаотическое тепловое движение и сталкиваются одна с другой, образуя метастабильные агрегаты, которые перегруппировываются и образуют центры кристаллизации. К этим центрам присоединяются новые частицы вещества и кристаллы растут. При дальнейшем понижении температуры скорость движения молекул уменьшается, но кристаллы ещё растут под влиянием увеличения коэффициента диффузии, который зависит от вязкости. При дальнейшем переохлаждении вязкость возрастает чрезвычайно быстро и рост кристаллов прекращается. Процесс кристаллизации можно представить в виде следующих графиков на Рис.2.

Способность расплава кристаллизоваться выясняется из взаимного расположения графиков ЧЦК и ЛРК. ЧЦК – это есть скорость образования некоторого числа центров кристаллизации, т.е. $\frac{\Delta Z}{\Delta t}$, где ΔZ - приращение центров кристалла, Δt - приращение

температуры. ЛРК – скорость линейного роста кристаллов $\frac{\Delta l}{\Delta t}$, где Δl - приращение размеров кристаллов.

Если максимумы ЧЦК и ЛРК находятся при близких температурах, то кристаллизация наступает легко, а если они разнесены, то кристаллизация затруднена. Максимум ЛРК для всех расплавов лежит вблизи температуры плавления, благодаря этому большинство расплавов можно перевести в стеклообразное состояние. Если абсолютное значение максимума ЧЦК велико, то образуется большое число мелких кристаллов. Если же велик максимум ЛРК, то образуются кристаллы большого размера. Чёткое представление о кристаллизационной способности расплава стекломассы данного химического состава позволяет целенаправленно управлять режимом варки, выработкой и термической обработкой стекла добиваясь его получения без кристаллизации. Увеличение числа вязких компонентов состава, хороший провар и однородность шихты, снижают кристаллизационную способность стекломассы.

5. Стекля оптические

Стеклами называют вещества находящиеся в стеклообразном состоянии, которому присущи следующие признаки:

- 1) твёрдость при обычной температуре;
- 1) прозрачность хотя бы для некоторой части спектра видимого излучения;
- 2) малая электро и теплопроводность;
- 3) стойкость к реагентам атмосферы и воды;
- 4) однородность по всему объёму.

Стекла, которые удовлетворяют этим признакам, называются промышленными, техническими или оптическими в зависимости от их назначения.

Стекла состоят главным образом из окислов, которые делят на

- 1) кислотные: SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 и др.;
- 2) основные: CaO , Na_2O , K_2O , BaO ;
- 3) двойственного действия: Al_2O_3 .

Стекла оптические определяют по 100%-й формуле химического состава. Например, 72% - SiO_2 , 10% - CaO , 18% - K_2O . Для придания стеклам специальных свойств по твёрдости, цвету, радиационной устойчивости в них добавляют определённые химические элементы.

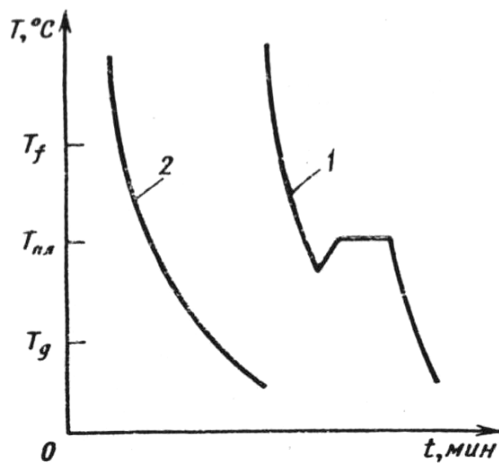


Рис. 1. Процессы застывания жидкостей в твердое вещество

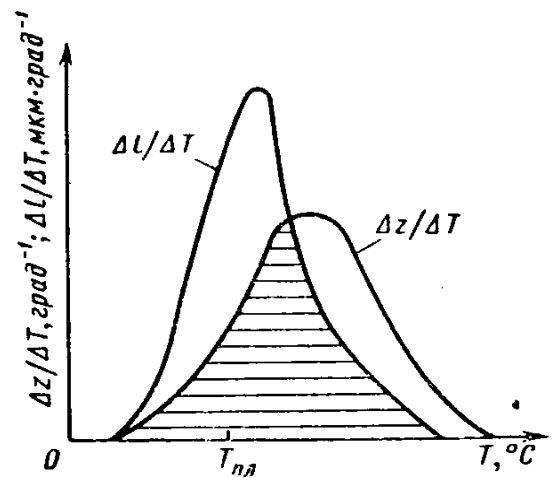


Рис. 2. Процессы кристаллизации в зависимости от температуры