

## Лекція 1. Склоподібний стан речовин і скла

### 1. Процес переходу скло-розплав

Якщо речовини, що знаходяться в розплавленому рідкому стані охолоджувати, то вони твердіють, і можуть кристалізуватися, або перейти в склоподібний стан, як показано на діаграмі 1. За кривою графіка 1 видно, що розплав переохолоджується, виділяється прихована теплота кристалізації і при температурі плавлення  $T_{пл}$ , за деякий проміжок часу речовина кристалізується, а потім охолоджується у твердому стані. Крива графіка 2 не має зламів, що свідчить про постійну і плавну зміну властивостей речовини при застиганні у твердий склоподібний стан. При цьому немає визначеної температури плавлення рідини. Процес переходу скло-розплав є оборотним, а частки речовини не розташовуються у визначену просторову решітку. Склоподібна речовина стає твердою, аморфною і ізотропною.

Температура  $T_f$  відповідає в'язкості  $10^4 \text{ Па} \cdot \text{сек}$ . У склі починають з'являтися пластичні властивості, і воно може витягатися в тонкі нитки.

Температура  $T_g$  відповідає в'язкості  $10^{10} \text{ Па} \cdot \text{сек}$ . У склі починає з'являтися крихкість.

Крива вище  $T_f$  відповідає розплаву, а нижче температури відпалення  $T_g$  – відповідає твердому склоподібному стану речовини.

Інтервал  $T_g - T_f$  називають інтервалом розм'якшення, у якому розплав поступово і безупинно одержує властивості твердої склоподібної речовини. Деякі властивості скла поза інтервалом зміняться по прямолінійному законі, а в інтервалі між  $T_g$  і  $T_f$  по криволінійному.

### 2. Склоподібні речовини

Більшість речовин використовуваних в оптичному виробництві можна перевести з рідкого стану у твердий й одержати в склоподібному стані. Наприклад, сірку, селен, оксиди  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а також деякі халькогеніди. Речовини, що знаходяться в склоподібному стані широко поширені: смоли, гліцерин, метилметакрилат, поліетилен і т.д. Деякі склоподібні речовини при кімнатній температурі й атмосферному тиску можуть знаходитися у твердому, рідкому чи пластичному стані, утворюючи групу оптичних середовищ.

Оптичні середовища – це оптичне скло, плівки покриття на оптичних деталях, шари клеючої речовини.

### 3. Теорія будови скла

Відомий російський вчений Менделєєв обґрунтував представлення про скло як про сплав окислів деяких хімічних елементів. Він уподібнив скло переохолодженій рідині, що знаходиться у твердому стані.

Пізніше в 1921 р. академік Лебедєв, вивчаючи зміну показника заломлення скла в залежності від температури, показав, що до температур  $500^{\circ} - 600^{\circ} \text{C}$  цей процес оборотний, після швидкого охолодження скла з більш високих температур значення показника заломлення різко змінюється, і процес втрачає оборотність – у склі відбулися структурні зміни.

Створено представлення про мікрокристалічну природу скла як про зчеплення надзвичайно дрібних деформованих кристалів силікатів і кремнеземів. Вони об'єднані в структуру, у якій немає повного взаємного проникнення різнорідних молекул, а є переважна взаємодія однорідних молекул з утворенням малих самостійних структурних мікро груп. Таку структуру називають мікрогетерогенною (неоднорідною). Кристалит являє собою зародок деформованого кристала, центральна частина, якого має упорядковану будову, а периферія є мікро областю перехідною до іншого хімічному складу. Між мікро областями немає границь розділу, що було підтверджено експериментами.

Пізніше академік Гребенщиков показав, що при обробці зразка скла оцтовою, соляною і ін. кислотами вилужується натрієво- і калієвоборатна складова і залишається 9-5%-е кремнеземне скло. Розміри і форми зразка не змінюються.

На початку 30-х р. Захариазин висунув теорію будови скла, що стала популярною, під назвою теорії безупинної сітки. По цій теорії координаційні поліедри окислів здатні затвердіти у вигляді скла і створювати міцну зв'язану структурну сітку. У цій сітці центральний іон-атом склоутворювача оточений іонами-атомами кисню й іншого двовалентного елемента розташованого в загальних вершинах тетраедра. Деякі іони-атоми зв'язані тільки з двома центральними атомами і не утворюють зв'язків з іншими катіонами. По цій теорії окисли типів  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}_2$  і  $\text{R}_2\text{O}_5$  дають склоутворення, а окисли типів  $\text{R}_2\text{O}$  і  $\text{RO}$  не утворюють скла.

#### 4. Про кристалізацію скла

Щоб уникнути появи кристалів у склі, потрібно знати закони, що керують числом новотворів і їх лінійним ростом. У рідкому стані розплаву атоми роблять хаотичний тепловий рух і зіштовхуються один з одним, утворюючи метастабільні агрегати, що перегруповуються й створюють центри кристалізації. До цих центрів приєднуються нові частки речовини і кристали ростуть. При подальшому зниженні температури швидкість руху молекул зменшується, але кристали ще ростуть під впливом збільшення коефіцієнта дифузії, що залежить від в'язкості. При подальшому переохолодженні в'язкість зростає надзвичайно швидко і ріст кристалів припиняється. Процес кристалізації можна представити у виді наступних графіків.

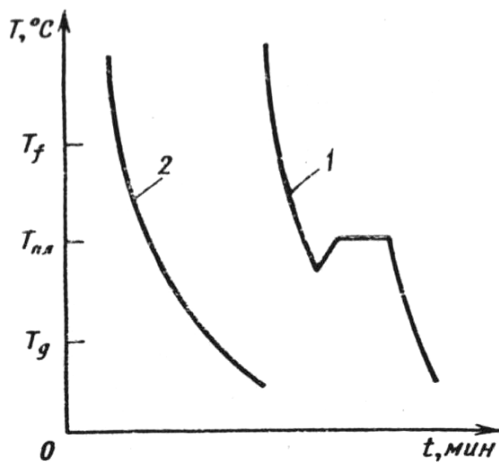


Рис. 1. Процессы застывания жидкостей в твердое вещество

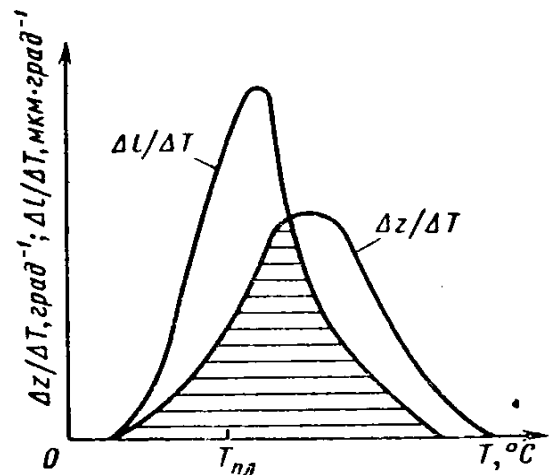


Рис. 2. Процессы кристаллизации в зависимости от температуры

Здатність розплаву кристалізуватися впливає з взаємного розташування графіків ЧЦК і ЛРК. ЧЦК – це є швидкість утворення деякого числа центрів кристалізації, тобто  $\frac{\Delta Z}{\Delta t}$ , де  $\Delta Z$  - збільшення центрів кристала,  $\Delta t$  - збільшення температури. ЛРК – швидкість лінійного росту кристалів  $\frac{\Delta l}{\Delta t}$ , де  $\Delta l$  - збільшення розмірів кристалів.

Якщо максимуми ЧЦК і ЛРК знаходяться при близьких температурах, то кристалізація настає легко, а якщо ні, то кристалізація утруднюється. Максимум ЛРК для всіх розплавів лежить поблизу температури плавлення, завдяки чому більшість розплавів можна перевести в склоподібний стан. Якщо абсолютне значення максимуму ЧЦК велике, то утвориться велике число дрібних кристалів. Якщо ж великий максимум ЛРК, то утворяться

кристали великого розміру. Чітке представлення про кристалізаційну здатність розплаву скломаси даного хімічного складу дозволяє цілеспрямовано керувати режимом варіння, виробленням і термічною обробкою скла домагаючись його одержання без кристалізації. Збільшення числа в'язких компонентів складу, гарний провар і однорідність шихти, знижують кристалізаційну здатність скломаси.

## 5. Скло оптичне

Склом називають речовини, що знаходяться в склоподібному стані, якому властиві наступні ознаки:

- 1) твердість при звичайній температурі;
- 2) прозорість хоча б для деякої частини спектра видимого випромінювання;
- 3) мала електро і теплопровідність;
- 4) стійкість до реагентів атмосфери і води;
- 5) однорідність по всьому обсягу.

Скло, що задовольняє цим ознакам, називається промисловими, технічними чи оптичними в залежності від їхнього призначення.

Скло складається, головним чином з окислів, що поділяють на

- 1) кислотні:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  і ін.;
- 2) основні:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  ;
- 3) амфотерні:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Скло оптичне визначають по 100%-й формулі хімічного складу. Наприклад, 72% -  $\text{SiO}_2$ , 10% -  $\text{CaO}$ , 18% -  $\text{K}_2\text{O}$ . Для надання склу спеціальних властивостей по твердості, кольору, радіаційній стійкості в них додають певні хімічні елементи.