

В. А. ФЛОРИНСКАЯ

**ИЗМЕНЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ В ОПТИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ
ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ОТЖИГЕ**

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 21 VI 1948)

В Государственном оптическом институте, по предложению акад. А. А. Лебедева, было проведено исследование релаксации напряжений в оптическом стекле К-8 при выдерживании его при постоянных температурах. Наблюдения велись при 12 различных температурах в интервале от комнатных температур до температур критической области включительно. Продолжительность отжига образцов при низких температурах достигала нескольких лет, при комнатной же температуре наблюдение длилось от 8 до 11 лет. Изменение напряжений в стекле определялось по спаданию двойного лучепреломления в стекле, определяемого в центре торцов прямоугольных клеток размером $5 \times 5 \times 1,5$ см. В области высоких и средних температур $550-430^\circ\text{C}$ ($T_g = 560^\circ$) изменение двойного лучепреломления δ определялось непосредственно в печи, для чего образец вставлялся в трубчатую горизонтальную печь со стеклянными окошками. Образец устанавливался в центральной части печи, в которой на протяжении 12 см температура была практически постоянной. Точность измерения двойного лучепреломления для наших образцов была $0,2-0,3$ $\mu\text{r}/\text{cm}$, постоянство температуры во времени обеспечивалось с точностью до $0,25^\circ$. При температурах ниже 430° образцы отжигались в специальных термостатах и печах, постоянство температуры которых обеспечивалось с точностью до $1-2^\circ$ в течение месяцев. Изменение двойного лучепреломления после отжига определялось при комнатной температуре на поляризационной установке того же типа, что и для высоких температур. Исследовалось советское оптическое стекло средней крон К-8, на котором ранее проведено исследование изменений показателя преломления, дисперсии и поглощения при длительном выдерживании стекла в том же интервале температур⁽¹⁾. Все образцы имели в начале опыта очень сильную и в то же время симметричную закалку.

В результате исследования было установлено:

1. При всех температурах двойное лучепреломление меняется, стремясь к определенному для данной температуры значению.

2. Законы релаксации напряжений при высоких и низких температурах отжига существенно отличаются, причем нельзя указать температуру, выше которой действовали бы одни законы, а ниже другие. Переход от одного закона к другому совершается постепенно.

3. Ни при одной из температур отжига не выполняется строго эмпирическая формула Адамса-Вильямсона $1/\delta - 1/\delta_0 = At$ (2-5). В узком температурном интервале $550-530^\circ$ спадание двойного луче-

преломления следует приближенно этому закону до тех пор, пока двойное лучепреломление не достигает 10—15 $\mu\text{м}/\text{см}$. Далее уменьшение δ происходит гораздо быстрее, чем следует из этого закона. При температурах же ниже 530° изменение двойного лучепреломления с самого начала происходит гораздо быстрее, чем это следует из гиперболического закона.

4. При высоких температурах двойное лучепреломление стекла δ стремится к нулю, при низких же температурах оно стремится к некой определенной величине, зависящей от температуры отжига и от начального двойного лучепреломления δ . На рис. 1 представлено изменение двойного лучепреломления δ у двух стекол, отжигавшихся при температуре 300° в течение 150 суток.

После того как δ уменьшилось до примерно 58% своей первоначальной величины, процесс изменения прекратился. На рис. 2 для

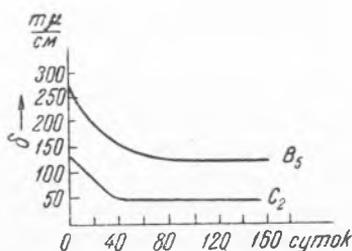


Рис. 1. Изменение двойного лучепреломления со временем стекла К-8 при температуре 300°C

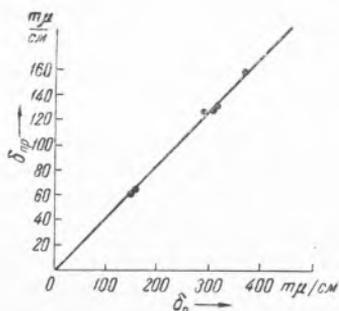


Рис. 2. Зависимость предельного двойного лучепреломления $\delta_{\text{пр}}$ от начального двойного лучепреломления δ_0 стекла К-8 при температуре отжига 300°C

этой температуры представлена зависимость предельного двойного лучепреломления $\delta_{\text{пр}}$ от начального δ_0 . Как видно из рис. 2, обе величины связаны прямой пропорциональностью.

Можно было ожидать, что прекращение релаксации напряжений при температуре 300° является кажущимся; в действительности же релаксация напряжений продолжается, но скорость процесса настолько мала, что применяемая методика груба для обнаружения изменений двойного лучепреломления δ . Чтобы выяснить этот вопрос, температура отжига образцов, выдержанных в течение 150 суток при температуре 300° , была поднята до 330° , и при этой новой температуре отжига образцы были выдержаны еще около $4\frac{1}{2}$ лет.

Оказалось, что в пределах точности измерения δ никаких изменений двойного лучепреломления не произошло. Шлифовка и распилка таких образцов показали, что остаточное двойное лучепреломление изменяется так, как это бывает при распилке образцов с напряжениями, т. е. оно не может быть приписано какой-либо ориентации структурных единиц стекла, происшедшей в результате длительной тепловой обработки при наличии определенных напряжений. При повышении температуры отжига таких образцов на 100° релаксация напряжений вновь начинается, но характер изменений двойного лучепреломления резко отличается от такового у свежезакаленных образцов.

На рис. 3 кривыми *a*, *b*, *в* показано изменение двойного лучепреломления δ у образцов, пролежавших при температуре 330° 720 суток и подвергнутых после этого отжигу при температуре 430° . Так как на кривых *b* и *в* не могут быть воспроизведены все эксперимен-

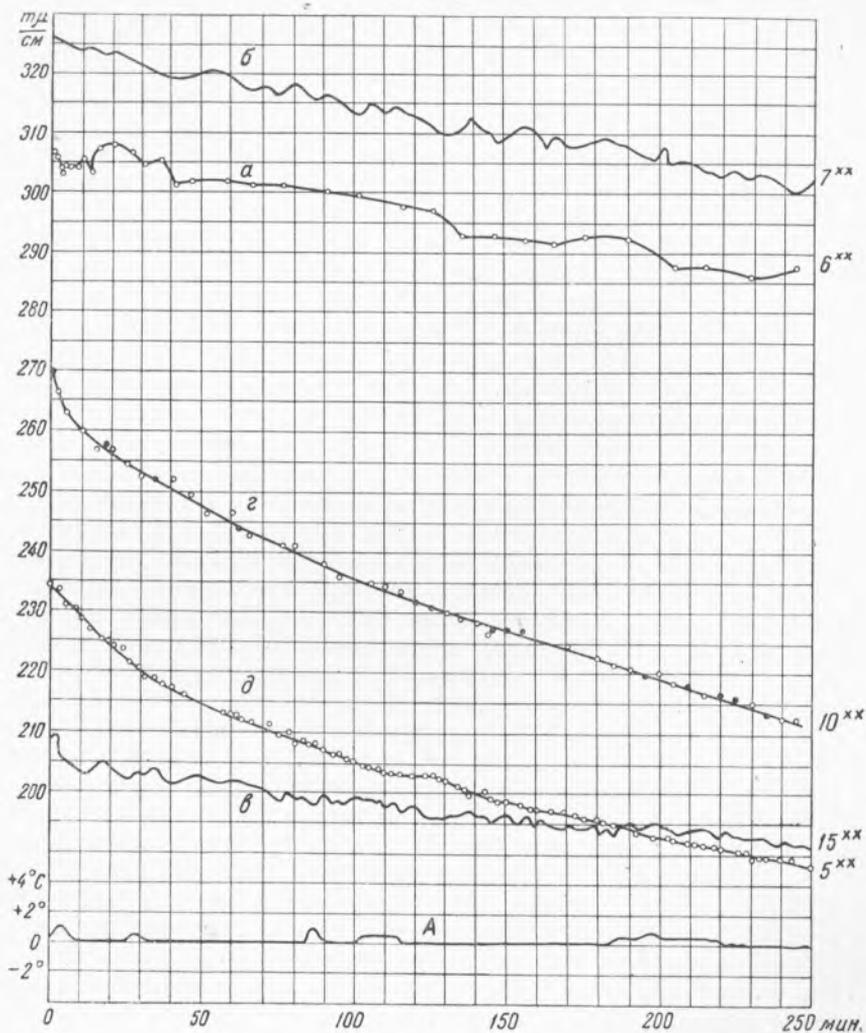


Рис. 3

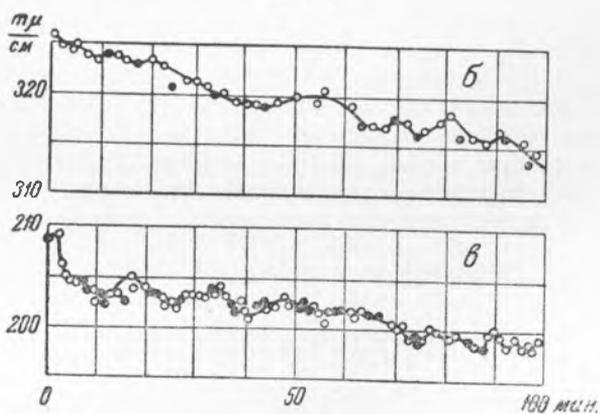


Рис. 3а

Рис. 3 и 3а. Изменение двойного лучепреломления при температуре 430° С у свежезакаленных стекол и стекол, предварительно отожженных при температуре 330° в течение 720 суток

тальные точки, то отдельно в более крупном масштабе вычерчены участки кривых от 0 до 100 мин. (*б* и *в* рис. 3а). Кривыми *г*, *д* показано спадание двойного лучепреломления у свежезакаленных образцов той же плавки и при той же температуре. Все измерения были сделаны особо тщательно и производились одновременно двумя наблюдателями (черные и светлые точки). Особое внимание было уделено сохранению строгого постоянства температуры во времени. Внизу (кривая *А*) приведена запись температуры во времени для соответствующей кривой *б*.

Из рис. 3 видно, что, во-первых, скорость изменения двойного лучепреломления у длительно отжигавшихся образцов гораздо меньше, чем у свежезакаленных образцов. Во-вторых, кривые *а*, *б*, *в* рис. 3 представляют собой не плавные линии, а зигзагообразные спадающие линии. Эти зигзаги никак не совпадают с небольшими температурными колебаниями, но согласуются по величине и по времени у обоих наблюдателей. Постепенно, со временем, зигзаги слабеют, и примерно через 1—2 суток кривые приобретают спокойный ход. Причиной наблюдаемого явления, повидимому, является то, что при длительной тепловой обработке при низких температурах происходит образование каких-то новых внутримолекулярных связей, вызывающих сильное повышение вязкости стекла. Поэтому релаксация напряжений в стекле при низких температурах может происходить лишь до известного предела, после чего она прекращается, и даже повышение температуры на 30° на длительный срок не может вызвать ее. При очень сильном повышении температуры начинается распадание образовавшихся агрегатов, и кривые *а*, *б*, *в* отражают как раз этот статистический процесс с ярко выраженными флуктуациями.

5. В сильно закаленных образцах с двойным лучепреломлением порядка 450 $\mu\text{м}/\text{см}$, при комнатных температурах происходит медленное ослабление напряжений. За 11 лет изменения составляют приблизительно 0,5—1%. Эти изменения нельзя приписать ошибкам измерений, так как они значительно превосходят их. Кроме того, среди партии образцов, изучавшихся при комнатных температурах, у 6 образцов, имевших двойное лучепреломление порядка 250 $\mu\text{м}/\text{см}$, все грани после закалки были отполированы с точностью до $\frac{1}{8}$ полосы. По прошествии 8 лет широкие и торцовые поверхности искривились. Эти искривления порядка $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ полосы.

6. При комнатных температурах и близких к ним, наряду с изменением двойного лучепреломления и искривлением поверхностей, происходит также медленное изменение показателя преломления. Так, изучение изменений хорошо отожденного баритового крона БК-10 при температуре 82° в течение 500 суток показало, что за этот срок показатель преломления стекла возрастает на $18 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, полученные точные экспериментальные данные отчетливо показывают, что даже при весьма низких температурах, как комнатные и близкие к ним, происходят медленные изменения структуры стекла, вызывающие изменения его физических свойств.

Государственный оптический
институт

Поступило
10 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Флоринская, ЖТФ, 10, в. 19, 1582 (1940); 13, в. 9—10 (1943); 15, в. 10 (1945); ДАН, 46, № 8 (1945). ² L. H. Adams and E. D. Williamson, J. Franklin Inst., 190, 597 and 835 (1920). ³ L. H. Adams, *ibid.*, 216, 39 (1933). ⁴ G. W. Morey and B. E. Warren, Ind. Eng. Chem., 27, 966 (1935). ⁵ H. R. Lillie, J. Am. Cer. Soc., 19, 45 (1935).