

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. В. БОРОВИКОВ

АНОМАЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ СТЕКОЛ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 20 VI 1951)

Переход стекла из вязкого в хрупкое состояние в аномальном интервале сопровождается выделением тепла при твердении стекломассы (1), образованием слоистой структуры (2) и изменением физико-химических свойств (3). Процесс твердения в связи с выделением тепла и образованием слоистой структуры в стеклах мы изучали по методу дифференциальной термопары с непосредственным отсчетом показаний гальванометра, в цепи которого кнопочный переключатель позволял производить быстрое переключение термопары. Для увеличения чувствительности термопары и уменьшения ее влияния на тепловой эффект стекла применяли термопары из нихромовой и константановой проволоки толщиной 0,15 мм.

Изучению подвергались стекла различных составов машинной и ручной выработки: листовое, прокатное, сортовое, тарное, бутылочное, зеркальное, хрусталь, оптическое, трубочное, типа пайрекс, Дружная горка и др. Опыты производились следующим образом: в нагретую до температуры 800—900° печь помещали тигли с порошком стекла и порошком прокаленной окиси алюминия. Спаи дифференциальной термопары устанавливались во внутренних слоях порошка. Замеры температуры как при нагревании, так и при охлаждении производились через каждые 30 сек. Температуру в печи при нагревании поддерживали постоянной. Охлаждение производилось в открытой печи.

На рис. 1 приведены кривые охлаждения и нагревания листового стекла, типичные для минеральных стекол. Нанесенная на том же графике кривая охлаждения окиси алюминия, как инертного вещества, от 800° показывает плавное понижение температуры в то время, когда кривая охлаждения порошка стекла имеет ступенчатый характер. Температура верхней ступени на кривой нагревания 600°, как правило, совпадала с температурой нижней ступени на кривой охлаждения; температуры остальных остановок при нагревании и охлаждении не совпадают. Температуре 600° соответствует температура размягчения данного стекла, которая нами устанавливалась отдельным опытом по методу деформации стеклянной нити. Следовательно, для испытуемого стекла температура 600° является критической, при которой происходит тепловой эффект. У различных составов стекол тепловой эффект проходит при разных температурах: у листового стекла от 600 до 630°, бутылочного 620°, стекла типа пайрекс 700°, оптического 570°, сортовой посуды 580°, хрусталя 590° и т. д.

Можно было предполагать, что тепловой эффект при нагревании и охлаждении вызывается процессами плавления и затвердевания или полиморфными превращениями вещества.

В результате опытов 1947 г. мы установили.

1. При микроисследовании

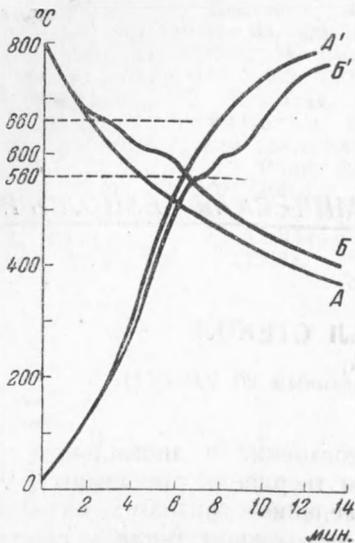


Рис. 1. Охлаждение и нагревание порошка листового стекла (Б, Б') и окиси алюминия (А, А')

связь с зернистой структурой слоя стекла (2). Исследование продуктов сошлифовки в микроскопе показало зернистую структуру их, аналогичную структуре стекла.

2. При нагревании образца шлифованного стекла в печи электронагревательного микроскопа (типа Энделя) зернистая структура при критической температуре быстро (иногда мгновенно) исчезает, и поверхность стекла становится почти гладкой. Детальное изучение этого эффекта позволило установить, что при этом происходит плавление поверхностного слоя стекла. При исследовании стекол: листового, сортовой посуды, хрусталя, типа пайрекс, оптического, трубчатого и др. мы установили, что зернистая структура исчезает (плавится) в поверхностном слое при критической температуре. Следовательно, тепловой эффект при нагревании стекол, очевидно, вызывается появлением жидкой фазы, а при охлаждении — ее исчезновением.

На рис. 3 дана типичная кривая охлаждения бутылочного стекла, полученная по методу дифференциальной термометрии.

Навеска стекла для опытов бралась от 30 до 40 г. Один спай термо-

стекала в проходящем и отраженном свете на поверхности его наблюдается зернистая структура. Такую структуру дают после шлифовки все минеральные и органические стекла. Размер зерен приблизительно равен 4—8 μ . При изучении структуры зерна установлено, что оно состоит (при увеличении в 1800 раз) из сгруппированных более мелких зерен овальной формы. Опыты по изучению шлифовки стекла в поле микроскопа (шлифовка нижней стороны) позволили установить, что без воды медленно, а в присутствии воды значительно быстрее (в результате химического действия воды) стекло сошлифовывается в виде зерен или групп их, а при полировке — в виде мелких зерен.

На рис. 2 приведена микроструктура шлифованного стекла. Из характера расположения зерен на рис. 2 видно, что зернистая структура возникает при шлифовке не в виде случайных зерен и выкопок от абразивных материалов, а имеет

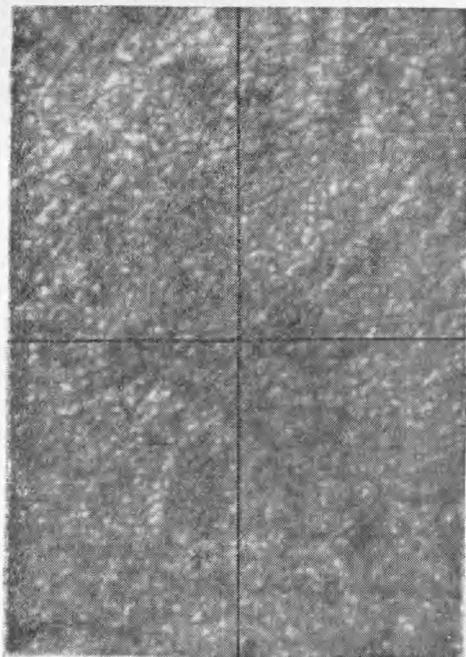


Рис. 2. Микроструктура шлифованного стекла; $\times 85$

пары устанавливается в наружных слоях порошка, а другой — во внутренних на глубине 8—12 мм.

Кривая *A* на рис. 3, которая характеризует изменение температуры в наружных слоях порошка стекла, показывает, что охлаждение до 620° имеет плавный характер, при 620° (критической температуре) на определенной толщине порошка (слой, который принял температуру 620°) происходит выделение тепла, в результате чего задерживается охлаждение не только наружных, но и внутренних слоев. После того как выделение тепла в наружных слоях заканчивается, начинается более интенсивное понижение температуры в наружных и внутренних слоях. При 620° во внутренних слоях также происходит выделение тепла (кривая *B*), в результате чего замедляется процесс их охлаждения и несколько увеличивается температурный градиент между наружными и внутренними слоями. Наблюдение за охлаждением порошка стекла и стекломасс позволило установить, что стекло при критической температуре твердеет ступенями от слоя к слою. В результате скачкообразного процесса твердения стекломассы при критической температуре происходит образование слоистой структуры с различными физико-химическими и структурными свойствами.

Из рис. 4, на котором приведена схема твердения стеклообразного вещества, видно, что как только формовая поверхность стекломассы на определенной толщине примет критическую температуру T_c (зависящую от теплопроводности, лучепроницаемости стекла и скорости его охлаждения), в ней начинается процесс твердения (причем твердение следующих слоев задерживается) с выделением тепла; после этого начинает твердеть следующий слой и т. д. Ступенчатый характер охлаждения внутренних слоев расплава, вызываемый тепловым эффектом, кладет начало образованию будущей слоистой структуры. Из этого следует, что твердение стекла есть неизбежный процесс образования в нем слоистой структуры. Даже

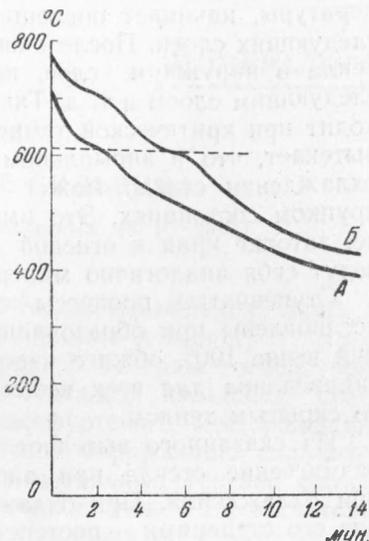


Рис. 3. Охлаждение порошка бутылочного стекла

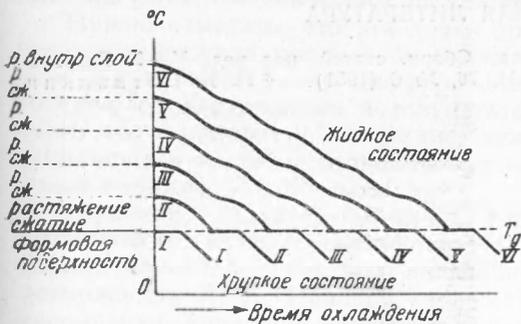


Рис. 4. Схема твердения стекла

в оптическом стекле при медленном охлаждении (при томлении) стекломассы в аномальном интервале образуются слои значительной толщины. Чем больше температурный градиент между образующимися слоями (зависящий от скорости охлаждения), тем более резкие напряжения возникают между ними.

В хрупком стекле первый формовой слой оказывает растягивающее усилие на второй, а второй оказывает сжимающее усилие на первый (см. рис. 4); второй слой оказывает растягивающее усилие на третий, а третий оказывает сжимающее усилие на второй и т. д. до внутренних слоев. Поэтому цель отжига стекла заключается в удалении напряжений

между слоями и в приведении их к одинаковым физико-химическим и структурным свойствам. Цель закалки сводится к перераспределению напряжений между слоями, которое достигается равномерным нагреванием и последующим равномерным быстрым охлаждением стекла.

Подобным же образом происходит твердение органических стекол. У смол твердеет наружный слой, превращаясь в эластичную тонкую корочку, затем следующий и т. д. — ступенями.

При нагревании стекла наружный слой, достигая критической температуры, начинает поглощать тепло и этим задерживать нагревание следующих слоев. После окончания процессов, связанных с поглощением тепла в наружном слое, начинается нагревание и поглощение тепла следующим слоем и т. д. Таким образом, процесс нагревания стекла проходит при критической температуре ступенями от слоя к слою. Из этого вытекает, что в аномальном интервале как при нагревании, так и при охлаждении стекло может существовать одновременно в жидком и хрупком состояниях. Это имеет важное значение при формовке, закалке, затопке края и огневой полировке стекла. Смолы при нагревании ведут себя аналогично минеральным стеклам.

Ступенчатые процессы с образованием слоистой структуры нами установлены при образовании льда из воды, сушке керамических изделий выше 100°, обжиге известняка и др. Очевидно, эта закономерность справедлива для всех веществ, у которых процесс образования связан со скрытым теплом.

Из сказанного вытекает объяснение таких фактов, как постепенное размягчение стекла при нагревании и постепенное затвердевание его при охлаждении. При охлаждении расплава стекла происходит твердение его ступенями — постепенно от слоя к слою. При нагревании происходит обратный процесс — ступенчатое постепенное размягчение стекла. Чем быстрее мы нагреваем или охлаждаем стекло, тем быстрее оно проходит аномальный температурный интервал.

Чимкентский технологический институт
строительных материалов

Поступило
4 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Лебедев, Строение стекла, Сборн. статей под ред. М. А. Безбородова, 1933. ² И. В. Боровиков, ДАН, 76, № 6 (1951). ³ О. К. Ботвинкин, Введение в физ. химию силикатов, 1938.