

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Л. ИНДЕНБОМ

МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЬ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ  
И НАПРЯЖЕНИЯ II РОДА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 I 1953)

При исследовании отжига промышленных боросиликатных стекол в стеклах нескольких типов (в том числе в стеклах типа нонекс и 46\*) было обнаружено аномальное двупреломление, не снимавшееся обычным отжигом.

В штабиках, вытянутых из этих стекол, после отжига обнаруживается анизотропия, соответствующая однородному напряжению сжатия вдоль оси штабика, хотя торцы его свободны от внешних напряжений. Аномалия не вызывается поверхностными силами, поскольку на нее не влияют химическая и механическая обработки поверхности образца и изменение его формы. При разделении образца на части анизотропия сохраняется.

Поскольку напряжения, вызывающие аномалию, не могут быть обычными напряжениями I рода, компенсирующимися в объеме образца, они являются, очевидно, напряжениями II рода, скомпенсированными в микрообъемах (2).

До сих пор в литературе описан единственный случай обнаружения в двух оптических стеклах аномальных напряжений (3), являвшихся, повидимому, напряжениями II рода.

По аналогии с теорией эффекта «замораживания» напряжений в синтетических смолах (4) можно предполагать, что структура стекол, допускающих возможность возникновения напряжений II рода, должна состоять из двух фаз, имеющих различные температуры плавления (ср. (5)).

В некотором температурном интервале, примерно соответствующем нижней части зоны размягчения стекла, легкоплавкая фаза текуча и не препятствует скелету, состоящему из тугоплавкой фазы, деформироваться под влиянием внешних нагрузок. При затвердевании легкоплавкой фазы деформации скелета фиксируются и, после снятия внешней нагрузки, возникают напряжения II рода, причем внешней нагрузке по знаку соответствуют напряжения в тугоплавкой фазе.

Действительно, кривые релаксации напряжений в стеклянных штабиках, снятые на нагревательном поляриметре при наблюдении штаби-

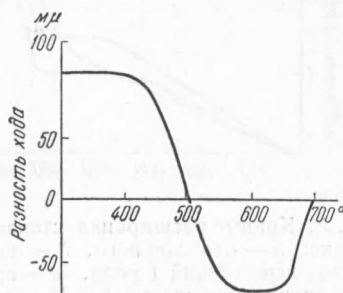


Рис 1. Кривая исчезновения напряжений в стекле типа нонекс

\* Состав этих стекол см., например, (1).

ков перпендикулярно оси (см. рис. 1), свидетельствуют о наличии в исследованных стеклах двух различных зон релаксации напряжений.

При нагревании образца сначала происходит ослабление напряжений I рода и выявление ранее замаскированных ими напряжений II рода. Зона релаксации напряжений II рода расположена над зоной релаксации напряжений I рода, т. е. над обычной зоной отжига.

Если к стеклу, находящемуся в зоне релаксации напряжений II рода, приложить внешнее усилие, то вначале возникает анизотропия обычного знака, затем дупреломление исчезает, а по снятии нагрузки обнаруживается разность хода, равная исчезнувшей, но противоположная ей по знаку. Таким образом, в отличие от синтетических смол, в исследованных стеклах двойным лучепреломлением обладает не тугоплавкая, а легкоплавкая фаза.

Если внешнюю нагрузку снять после охлаждения стекла ниже зоны релаксации напряжений II рода, то в окончательно охлажденном образце аномальное дупреломление в большей или меньшей степени (в зависимости от скорости охлаждения стекла в зоне релаксации напряжений I рода) маскируется обычными закалочными напряжениями.

Наличие в стекле двух точек размягчения вызывает размазывание максимума на dilatометрической кривой расширения (см. рис. 2), растягивание кривой размягчения при определении точки размягчения методом вытягивания нити под постоянной нагрузкой, значительное увеличение температурного интервала между верхней границей зоны отжига и точкой размягчения и т. д.

Микрогетерогенность исследованных стекол подтверждается также склонностью их к ликвации. Ликвация возникает при тепловой обработке стекол в районе верхней границы зоны релаксации напряжений II рода, примерно совпадающей с точкой размягчения тугоплавкой структурной составляющей, и приводит к появлению опалесценции. Интенсивность опалесценции существенно зависит от количества примесей CaO и MgO, в меньшей степени влияет добавление в шихту (в качестве осветлителя) NaCl. Эти добавки, однако, практически не оказывают влияния на образование напряжений II рода.

Как и следовало ожидать, напряжения II рода, скомпенсированные в микрообъемах, не оказывают существенного влияния на механические свойства стекла. Эти напряжения, однако, ведут к опасным в электровакуумном производстве изменениям коэффициента расширения стекла (рис. 2). Разница коэффициентов расширения стекла типа нонекс без напряжений II рода и с таковыми достигает 25%, т. е.  $9 \cdot 10^{-7}$  обратных градусов.

В лабораторных условиях отжиг образцов с аномалией нужно производить в два приема: сначала уничтожить напряжения II рода при температурах, превышающих температуру размягчения стекла, затем быстро охладить образец и произвести обычный отжиг закалочных напряжений. Совпадение зоны релаксации напряжений II рода с зоной ликвации и размягчения стекла делает практически невозможным уничтожение этих напряжений в производственных условиях.

Однако, поскольку напряжения II рода могут быть «вморожены» в стекло лишь в температурном интервале между точками затвердевания

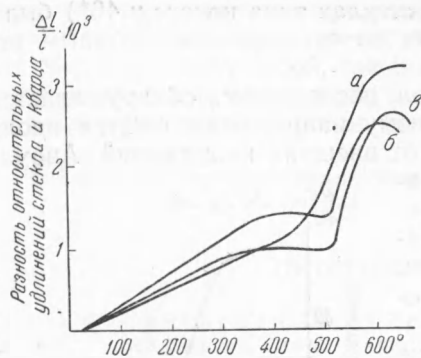


Рис. 2. Кривые расширения стекла типа нонекс: а — отожженного, б — при наличии напряжений I рода, в — при наличии напряжений I и II рода

тугоплавкой и легкоплавкой фаз, можно избежать возникновения напряжений II рода, если при выработке и обработке изделий прекращать при достаточно высокой температуре воздействие на формируемое (обрабатываемое) изделие внешних механических усилий.

Возможность образования в боросиликатных стеклах напряжений II рода и несовпадение зон релаксации напряжений I и II рода должно представить некоторый интерес с точки зрения исследования характера микрогетерогенности боросиликатных стекол<sup>(6)</sup> и детализации микрогетерогенной теории строения стекол.

Поступило  
17 X 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Технология стекла, под ред. И. И. Китайгородского, 2, М.—Л., 1938, стр. 432, 436. <sup>2</sup> Н. Н. Давиденков, Сборн. Рентгенография в приложении к испытанию материалов, 1936, стр. 393. <sup>3</sup> L. N. G. Fylop, F. C. Harris, Proc. Roy. Soc., 103, 561 (1923). <sup>4</sup> M. Hetenyi, J. Appl. Mech., 5, 149 (1938). <sup>5</sup> О. К. Ботвинкин, Введение в физическую химию силикатов, М.—Л., 1938, стр. 97. <sup>6</sup> И. В. Гребенщиков, О. С. Молчанова, ЖОХ, 12, 588 (1942); И. И. Китайгородский, Стекло и стекловарение, М., 1950, стр. 57, 66—68.