

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ

Василий Шарагов,

*доктор хабилитат, главный научный сотрудник, доцент
государственный университет им. А. Руссо, Бэлць*

Abstract: *The article explains the notions of „glass” „glassy state” and „glass transition”. The author compares the graphics of cooling of crystalline and glassy substances melts. The features of the glassy state of substance are described. The article focuses on the examples when the features of glassy state substance have been used to improve the physical and chemical properties of industrial glassware by their thermochemical dealcalization with acid gases and treatment with electromagnetic fields.*

Ключевые слова: *стекло, стеклообразное состояние, стеклование, промышленное стеклоизделие, физическое и химическое свойство, выщелачивание, термохимическая обработка, кислый газ, электромагнитное поле.*

1. Введение

Стекло является одним из наиболее древних материалов, полученных искусственным путем. Сегодня стекло широко применяется во всех сферах человеческой деятельности, благодаря уникальным оптическим свойствам, долговечности, гигиеничности, наличию дешевых сырьевых материалов и другим преимуществам [1].

Что же тогда такое стекло? Несмотря на многовековую историю стеклоделия и огромное число научных публикаций охарактеризовать понятие „стекло” очень сложно. Обычно понятие „стекло” означает не только материал, но особое состояние вещества, называемое „стеклообразным состоянием” [1-7]. Общепринятым считается существование вещества в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Многие ученые к четвертому агрегатному состоянию относят также плазму.

В природе вещества и материалы находятся не только в вышеприведенных агрегатных состояниях, но и занимают промежуточные состояния. Рассмотрим следующий пример. К какому агрегатному состоянию относится кипящая вода? Такое состояние одновременно является и жидкостью и газом. А если более

строго, то это и не жидкость и не газ. Другой пример. Что собой представляет смола? Смола находится в промежуточном агрегатном состоянии: между жидким и твердым состояниями. Отсюда следует, что на природу агрегатного состояния вещества влияют условия, в которых оно находится. Например, большое влияние на природу агрегатного состояния вещества оказывают температура и давление. К промежуточному агрегатному состоянию можно отнести и стекло.

2. Стекло и стеклообразное состояние вещества

В научной литературе приводятся десятки определений понятия „стекло” [например, 1-8]. Много лет наиболее удачным определением понятия „стекло” считалась следующая формулировка, предложенная Комиссией по терминологии Академии Наук СССР в 1932 году: „Стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава независимо от их химического состава и температурной области затвердевания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым” [1]. Сущность данного определения справедлива до сих пор, но только для стекол, получаемых охлаждением расплавов. Например, промышленные стекла полностью соответствуют вышеприведенному определению.

По мере накопления экспериментальных данных для определения понятия „стекло” применялись во внимание различные аспекты: структурный, термодинамический, кинетический, релаксационный, химический состав, методы получения и др. Так, например, сегодня получают стекла из неорганических и органических веществ и даже из металлов [1, 5, 6, 8, 9, 10]. Освоены новые методы получения стекла: посредством золь-гель процессов, осаждением паров, в тлеющем разряде и многие другие [5, 6, 10, 11]. Все это свидетельствует о больших сложностях с определением понятия „стекло”.

В результате жарких дискуссий ученых, занимающихся проблемами природы стекла была предложена следующая трактовка понятия „стекло” [2]: „Стеклом называется материал, в основном состоящий из стеклообразного вещества”. Таким образом, термин „стекло” следует считать техническим термином в отличие от научного термина „стеклообразное состояние”. В стекле могут оказаться пузыри, мелкие кристаллики. В материале, в основном, состоящем из стеклообразного вещества, может быть даже специально образовано очень большое число мельчайших кристалликов, делающих материал непрозрачным или придающих ему ту или иную окраску. Такой материал называют „молочным” стеклом, окрашенным стеклом и т.д. [2].

Как и в случае с термином „стекло” существуют большие проблемы с определением понятия „стеклообразное состояние вещества”. Так например, М. М. Шульц и О. В. Мазурин такое состояние следующим образом охарактеризовали: „Веществом в стеклообразном состоянии (стеклообразным веществом) называется твердое некристаллическое вещество, образовавшееся в результате охлаждения жидкости со скоростью, достаточной для предотвращения кристаллизации во время охлаждения” [3]. В этом определении аналогично понятию „стекло” не учтены различные методы его получения.

Для понимания сущности понятия „стеклообразное состояние вещества” рассмотрим особенности перехода кристаллического и некристаллического вещества из жидкого в твердое состояние, используя графики, представленные на рис. 1.

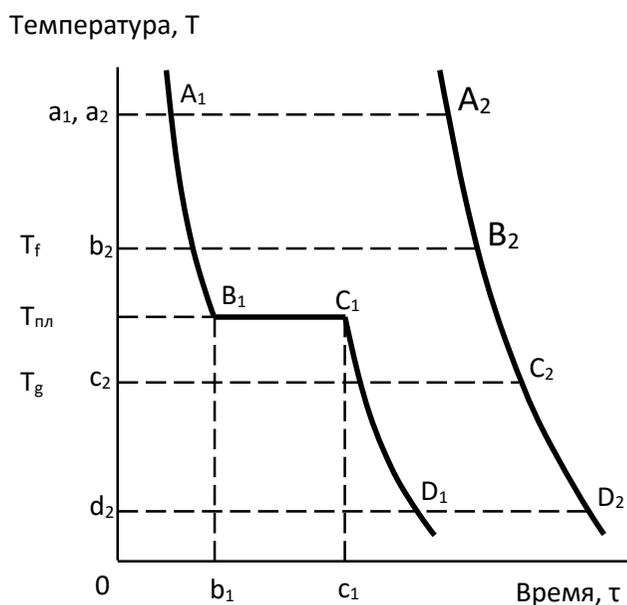


Рис.1. Графики охлаждения расплавов кристаллического и некристаллического вещества

Из рис. 1 видно, что при охлаждении кристаллизующегося расплава (кривая A_1D_1) температура изменяется со временем практически линейно до температуры плавления $T_{пл}$. Участок B_1C_1 характеризует процесс кристаллизации расплава, сопровождающийся выделением теплоты, вследствие чего понижение температуры приостанавливается и на графике появляется площадка постоянной температуры. В точке B_1 появляются первые кристаллы, а в точке C_1 весь расплав превращается в твердое кристаллическое вещество. Дальнейшее понижение температуры приводит к охлаждению кристаллического вещества (участок кривой C_1D_1).

По-иному при охлаждении ведут себя расплавы некристаллических веществ (кривая A_2D_2). При понижении температуры происходит постепенное увеличение вязкости расплава, причем без его кристаллизации. Участок графика A_2B_2 (до температуры T_f) характеризует жидкое состояние вещества, в то время как участок C_2D_2 (ниже температуры T_g) относится к его твердому состоянию.

Обозначения T_f и T_g введены Тамманом [12]. Подстрочные символы „g” и „f” являются первыми буквами в словах стекло (Glas) и жидкость (Flüssigkeit).

Процесс постепенного перехода переохлажденной жидкости в твердое стеклообразное состояние называется **стеклованием** [2]. В широком смысле термин „стеклование” означает замораживание любого конкретного вида движений составляющих вещество частиц [13].

При охлаждении расплава некристаллического вещества подвижность составляющих ее частиц постепенно снижается, вследствие чего возрастает его вязкость. Интервал температур, в котором происходит переход из жидкого в стеклообразное состояние, называется интервалом стеклования [1, 9, 13]. Интервал стеклования (иногда его называют аномальным интервалом) ограничен двумя температурами: со стороны более высоких температур – T_f (температура размягчения), со стороны более низких температур – T_g (температура стеклования). При температуре ниже точки T_g стекло обладает свойствами твердого упругого тела с хрупким разрушением. Температура T_f является границей пластического и жидкого состояний. При температуре выше точки T_f образуется расплав. Значения температур верхней и нижней границ интервала стеклования зависят от вязкости расплава и скорости его охлаждения

Все вещества, находящиеся в стеклообразном состоянии имеют следующие особенности [1, 3, 4, 7, 12]:

1. Стекла изотропны, т. е. их свойства одинаковы во всех направлениях, так как обладают однородной структурой.

2. Стекла при нагревании **постепенно** размягчаются, переходя из хрупкого в пластическое состояние, а затем из пластического в жидкое состояние.

3. Стекла не имеют определенной температуры плавления, так как не имеют кристаллическую структуру.

4. Стекла обладают большим запасом энергии, чем кристаллы того же вещества.

5. В интервале стеклования физические и химические свойства вещества изменяются более резко, чем в жидком и твердом состоянии.

6. Процесс перехода из жидкого в твердое состояние является обратимым.

7. Структура стекла характеризуется наличием ближнего порядка, т. е. существованием отдельных упорядоченных групп, размер которых незначительно превышает размер элементарной ячейки кристалла.

3. Использование особенностей стеклообразного состояния вещества для повышения физических и химических свойств промышленных стеклоизделий

Главными недостатками большинства видов промышленных стеклоизделий являются низкая механическая прочность на изгиб, плохая термостойкость и слабая химическая стойкость [14].

Для повышения физических и химических свойств стекла применяются разные методы изменения состава и структуры его поверхностных слоев. Существенным недостатком большинства методов упрочнения стекла является необходимость изменения технологии производства стеклоизделий. Это требует больших капитальных затрат и значительно повышает себестоимость выпускаемой продукции [14].

Эффективным методом повышения химической стойкости поверхности стекла является выщелачивание кислыми газами [15]. Сущность этого метода заключается в экстракции из поверхностного слоя стекла катионов Na^+ и K^+ , в результате он уплотняется. Модификация поверхности стеклянной тары кислыми газами повышает ее химическую стойкость в десятки раз, при этом также возрастает механическая прочность на 20-30 %, термостойкость и микротвердость – на 10-15 %. Для обработки стекла можно использовать оксиды серы, хлорид водорода, галогенопроизводные углеводородов и другие газы, а также газовые смеси [15].

Между концентрацией щелочных катионов, которые экстрагируются из поверхностных слоев стекла, их составом и структурой и физико-химическими свойствами промышленных стеклоизделий установлена тесная связь [15]. Чем интенсивнее выщелачивается стекло, тем больший эффект достигается в повышении его физических и химических свойств. В наших исследованиях интенсивность выщелачивания стекла кислыми газами характеризуется скоростью экстракции из него Me^+ (Na^+ , K^+ и др.) [16]. Исходя из особенностей стеклообразного состояния вещества можно заключить, что для достижения наибольшего эффекта в повышении физических и химических свойств промышленных стеклоизделий термохимическую обработку кислыми газами следует проводить в интервале стеклования.

Правильность такого предположения подтвердилась данными по определению скорости экстракции катионов щелочных металлов из поверхностных слоев промышленных стеклоизделий в широком диапазоне температур. В качестве примера на рис.2 представлены температурные зависимости скорости экстракции Na^+ из листового стекла, обработанного разными газовыми реагентами.

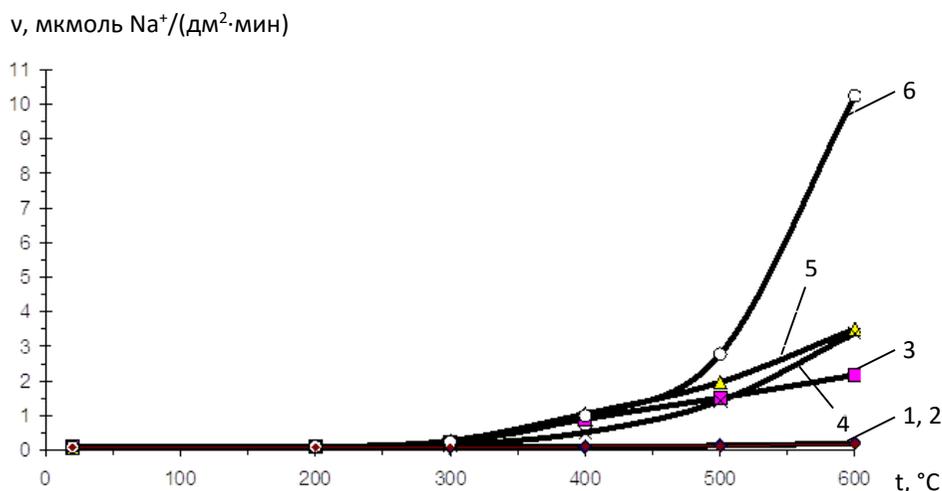


Рис. 2. Зависимости скорости выщелачивания Na^+ из листового стекла, обработанного CO_2 (2), SO_2 (3), HCl (4), CF_2Cl_2 (5), смесью CF_2Cl_2 и SO_2 в объемном соотношении 1:1 (6) и при дополнительной термообработке (1) от температуры

Приведенные результаты показывают, что выше температуры 500⁰С происходит более интенсивное возрастание скорости экстракции Na⁺ из листового стекла. Такая зависимость отмечалась при повышении температуры обработки стекла кислыми газами до 700 ⁰С, т.е. в интервале стеклования. Соответственно, также наибольший эффект в повышении физических и химических свойств выщелоченных стекол получен в интервале стеклования.

Аналогичного характера результаты получены при воздействии электромагнитных полей на промышленные стеклоизделия в интервале температур от 550 до 700 ⁰С. Наибольший прирост механических свойств и термостойкости стеклоизделий, обработанных магнитными полями, выявлен в интервале стеклования.

Выводы

1. Понятия „стекло” и „стеклообразное состояние вещества” имеют разное толкование.
2. Характеризуются особенности стеклообразного состояния вещества.
3. Наибольший эффект в повышении физических и химических свойств промышленных стекол обработкой кислыми газами и магнитными полями достигается в интервале стеклования.

Использованная литература:

1. Артамонова, М. В. и др. *Химическая технология стекла и ситаллов*. Учебник для студентов вузов. Москва: Стройиздат, 1983. 432 с.
2. *О разработке научной терминологии по стеклу*. Стеклообразное состояние. Труды Пятого Всесоюзного совещания. Ленинград: Наука. 1971. С. 391-393.
3. Шульц, М. М., Мазурин О. В. *Современные представления о строении стекол и их свойствах*. Ленинград: Наука. 1988. 198 с.

4. Мазурин, О. В., Минько, Н. И. *Особенности стеклообразного состояния и строение оксидных стекол*. Учебное пособие. Москва: МИСИ, БТИСМ, 1987. 123 с.
5. Дембовский, С. А., Чечеткина, Е. А. *Стеклообразование*. Москва: Наука, 1990. 279 с.
6. Фельц, А. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. Пер. с англ. Москва: Мир, 1986. 558 с.
7. Шульц, М. М., Мазурин, О. В., Порай-Кошиц, Е. А. *Стекло: природа и строение*. Ленинград: Знание, 1985. 32 с.
8. Роусон, Г. *Неорганические стеклообразующие системы*. Пер. с англ. Москва: Мир, 1970. 312 с.
9. Гудимов, М. М., Перов Б. В. *Органическое стекло*. Москва: Химия, 1981. 216 с.
10. Бек, Г. *Металлические стекла: ионная структура, электронный перенос и кристаллизация*. Пер. с англ. Москва: Мир, 1983. 376 с.
11. Лихачев, В. А., Шедугов В. Е. *Принципы организации аморфных структур*. Ленинград: Изд-во СПб гос. Ун-та, 1999. 228 с.
12. Аппен, А. А. *Химия стекла*. Ленинград: Химия, 1970. 352 с.
13. Мазурин, О. В. *Стеклование*. Ленинград: Наука. 1987. 158 с.
14. Бутаев, А. М. *Прочность стекла*. Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
15. Шарагов, В. А. *Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами*. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
16. Шарагов, В. А., Бурковский, И. А. *Методика определения интенсивности выщелачивания неорганических стекол кислыми газами*. *Revistă Tehnoscopia*. 2013, 1(8), p. 8-14.