

GLASS: STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATION

М. М. SHULTZ

History of the studies of glass and glass technology is described. The key features of glassy state differing it from crystalline and liquid states are briefly outlined. The peculiar properties of glass and fields of application of glass technology are also considered.

В статье даны краткий исторический очерк становления науки о стекле и стеклоделия и описаны основные признаки стекла, отличающие его от кристаллического и жидкого состояний; рассмотрены специфические свойства стекла и основанные на них практические области его применения.

СТЕКЛО: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

М. М. ШУЛЬЦ

Санкт-Петербургский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Стекло является самым широко применяемым материалом в быту, строительстве, на транспорте благодаря своим уникальным качествам: прозрачности, твердости, химической устойчивости к активным химическим реагентам, относительной дешевизне производства. Без него невозможно изготовить оптические приборы, телевизоры, космические корабли и др. Несмотря на успехи в создании новых материалов широкого назначения, неорганические стекла после камня, бетона, металла прочно занимают одно из главных мест среди используемых в практике.

Человеку с древнейших времен известны природные стекла (янтарь, стекла вулканического происхождения), а вырабатывать стекла он научился несколько тысяч лет назад. Производство стекла совершилось на протяжении веков, но долгое время этот процесс определяло искусство мастеров, опыт которых передавался из поколения в поколение. В настоящее время наряду с ручным трудом в стеклоделии применяются механизированные методы формования стеклоизделий, которые обеспечивают массовый выпуск продукции. В народном хозяйстве ориентировано можно выделить следующие основные области применения стекла: строительная промышленность, производство стеклоподарки, стеклоаппаратов, химической посуды; электровакуумная промышленность, использование стекла в качестве декоративного материала, оптическая промышленность и приборостроение.

Больше половины всего выплавляемого стекла перерабатывается на листы для остекления зданий. Широкое применение в строительстве нашли изделия из стекловолокнистых материалов (стеклянная вата, маты, жгуты и др.), которые используются в качестве тепло- и звукоизоляторов. Они не гниют и не плесневеют, обладают малым объемным весом, огнестойкостью и вибростойкостью [1].

Около трети всей стекольной продукции – сосуды самого разнообразного типа, фасона и назначения. Замечательные декоративные свойства стекла (способность воспринимать различные окраски, передавать игру света, разнообразие в переходах от кристальной прозрачности через все степени замутнения до полной непрозрачности) обусловили существование особой группы изделий, объединяемых общим названием “художественное стекло”. Сюда относится художественная столовая посуда,

монументальные стеклянные изделия (барельефы, торшеры, вазы, люстры и др.) и разнообразные отделочные материалы (плитки и листы для облицовки стен, полов зданий, карнизы, фризы и др., использование стекла в витражах). Одной из важных отраслей художественного стеклоделия является производство смальт (непрозрачных стекол) широкого ассортимента. Эти стекла используются при создании монументальных стенных панно в технике мозаичной живописи, родственной технике витража [2].

В виде стеклоэмалей, непрозрачных тонких стекловидных слоев различных цветов, стекло используется как защитное покрытие, предохраняющее металлические изделия от разрушения и придающее им внешний вид, удовлетворяющий эксплуатационным и эстетическим требованиям. Стеклоэмали применяются при изготовлении химической и пищевой аппаратуры, посуды, изделий санитарной техники, труб, вывесок, облицовочных плиток, ювелирных изделий [3].

Оптическая промышленность и оптическое стекло позволили создать современные точнейшие оптические приборы во всем разнообразии их типов и назначений (обычные очки, микроскопы, телескопы, фото- и киноаппараты и др.).

Особо чистое кварцевое стекло используется для изготовления волоконных световодов при создании волоконно-оптических линий связи, позволяющих передавать большие объемы информации. Отдельный класс стекол образуют так называемые лазерные стекла. Это многокомпонентные стекла различной природы (силикатные, фосфатные, фторбериллатные, боратные, теллуритные и др.), активированные неодимом. Лазеры могут быть миниатюрными, как, например, используемые в медицине, и могут представлять собой мощные системы, применяемые в термоядерном синтезе. Лазеры применяются также в научных исследованиях, геодезии, при точной обработке металлов [4].

В ходе дальнейшего изложения будут дополнительно приведены еще некоторые примеры применения стекла как материала.

Из краткого обзора областей применения стекла очевидно, что необходимо изготавливать стекла, разные по свойствам: особо химически стойкие, особо прочные механически, обладающие определенными коэффициентами термического расширения, заданными оптическими и электрическими константами и др. Поэтому неудивительно, что исследователи прилагают много усилий для постижения природы стекла, выяснения влияния разнообразных факторов на его различные свойства.

В России становление науки о стекле и промышленного стеклоделия связано с именами выдающихся ученых М. В. Ломоносова и Д. И. Менделеева. М. В. Ломоносов первым в мировой практике стеклоделия обратил серьезное внимание на взаимосвязь свойств стекол и их химического состава. По

его инициативе в 1754 году была отстроена первая стекольная фабрика. Заслугой Д. И. Менделеева являются предвидение полимерного строения SiO_2 и развивающиеся им представления о химической природе стекла, которое он рассматривал в общем контексте разработки таких фундаментальных понятий химической науки, как определенное—неопределенное соединение, раствор, сплав и т. д.

СТЕКЛООБРАЗНОЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЯ

Обычно понятие "стекло" определяется не просто как материал, а как некоторое особое состояние твердого тела, стеклообразное состояние, противопоставляемое кристаллическому. Известно, что одно и то же вещество может быть газообразным, жидким и кристаллическим. Для каждого такого состояния характерна своя группа специфических признаков. Стекло же не может быть полностью отнесено по совокупности признаков ни к одному из них. Рассмотрим вещества, находящиеся в указанных агрегатных состояниях, с точки зрения взаимного расположения частиц (атомов, ионов, молекул), образующих вещество, и их взаимодействия между собой. При очень высоких температурах многие неорганические вещества существуют в виде газа. В газе частицы вещества располагаются и движутся хаотически. При низком давлении, например атмосферном, взаимодействия между частицами чрезвычайно слабы. При понижении температуры газ конденсируется в жидкость, которая при дальнейшем снижении температуры кристаллизуется. В жидкостях и кристаллах частицы располагаются несравненно более компактно, между ними действуют значительные по величине силы, которые создают известную упорядоченность в расположении атомов или молекул: в кристаллах почти идеальную, в жидкостях — существенно менее полную. Основной особенностью кристаллов является то, что их можно получить путем повторения элементарной ячейки во всех трех направлениях. Элементарная ячейка состоит из некоторого числа атомов (ионов, молекул), строго определенным образом расположенных друг относительно друга. Такое повторение элементарной ячейки называют дальним порядком. В жидкостях нельзя выделить такой элементарной ячейки. Для жидкости можно с уверенностью говорить о существовании ближнего порядка, то есть о ближайших соседних частицах, окружающих центральную. Таким образом, для жидкости характерен ближний порядок, но нет дальнего. Мы воспользуемся здесь широко применяемым определением стекла: стекло — это такое состояние аморфного вещества, которое получается при затвердевании переохлажденной жидкости. Стекло неравновесно по отношению к кристаллическому состоянию, которое может реализовываться при том же составе и при тех же внешних условиях. Отличие стекла от кристаллов состоит в отсутствии

периодичности строения, в отсутствии дальнего порядка в структуре.

Кроме традиционного пути получения стекол – охлаждения расплава, стали широко применяться и другие способы получения стекол. Сюда относятся стеклообразные пленки, получаемые напылением из газовой фазы; “метамиктные стекла”, образующиеся под воздействием ударных давлений и при бомбардировке кристаллов нейтронами; стекла, получаемые по золь-гель-технологии. В этой связи неудивительно, что разные исследователи дают различные определения стекла, отличные от приведенного нами. При этом они руководствуются выборочными признаками стеклообразного состояния. За основу принимаются, например, структурные признаки, способ получения стекла, тип химической связи и т.д. Терминологическая дискуссия по этому вопросу ведется уже давно, и она далека от завершения, что, безусловно, свидетельствует о сложности объекта исследования [4].

СТРУКТУРА СТЕКОЛ

Приведенное выше определение стекла, связанное с традиционным способом его производства и с общими сведениями о его структуре, привело к двум различным направлениям в развитии теории стеклообразного состояния. А.А. Лебедев предположил, что структуру стекла образуют субмикроскопические кристаллы – кристаллиты, расположенные друг относительно друга хаотическим образом [6]. Согласно кристаллитной гипотезе стекло является химически однородным.

Исследование стекол методом рентгеноструктурного анализа явилось качественным скачком в

понимании природы стеклообразного состояния [6]. Согласно полученным данным было показано следующее: 1) кристаллиты содержат 1 – 2 элементарных ячейки, да и то искаженных, то есть терялся смысл самого понятия “кристаллит”, 2) высказано предположение о химически неоднородном строении стекла. Исторически кристаллитная гипотеза сыграла большую роль в понимании природы стеклообразного состояния, но ее пригодность для описания большинства стеклообразных веществ оказалась невелика.

Наряду с кристаллитной гипотезой получили развитие представления шведского ученого В. Захариасена [6], который на основе успехов кристаллохимии силикатов высказал предположение, что структуру оксидных стекол образуют элемент-кислородные полизэры, аналогичные таковым в кристаллах, но их сочленение не имеет строгого порядка и периодичности, как в кристаллах. Было установлено, что рентгенограммы кварцевого стекла лучше всего интерпретируются в рамках модели непрерывной беспорядочной сетки тетраэдров SiO_4 . Атом кремния, окруженный четырьмя атомами кислорода, и отражает близкий порядок в структуре стекла. Для сравнения на рис. 1а, б схематично даны структура кристаллического кварца и структура стеклообразного кварца в виде беспорядочной сетки. Поскольку на рисунке представлена схема в двумерном изображении, каждый атом кремния окружен только тремя атомами кислорода. Понятно, что в реальном тетраэдре один атом кремния и три атома кислорода не могут находиться в одной плоскости. Поэтому схема дает несколько искаженную картину действительных представлений В. Захариасена.

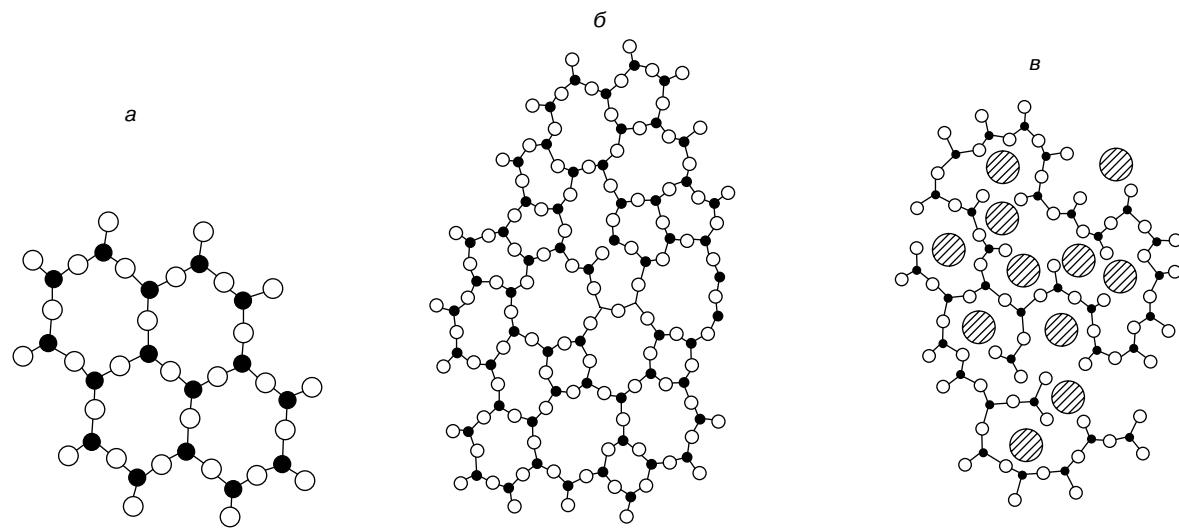


Рис. 1. Схематическое изображение на плоскости строения кварца (а), кварцевого стекла (б), натриевосиликатного стекла (в).

● – Атом кремния, ○ – атом кислорода, ■ – атом натрия.

Тем не менее она правильно отражает основные идеи его подхода. Как показали многочисленные рентгеновские и нейтронографические (основанные на изучении рассеяния нейтронов стеклом) исследования, наличие неупорядоченной сетки подтверждается применительно к структуре однокомпонентных стекол, таких, как B_2O_3 , SiO_2 , As_2O_3 , Si , B , и некоторых других. Исследования поведения стеклянных электродов в растворах электролитов также позволили высказать определенные суждения о ближнем порядке в стеклах. На базе экспериментального материала по изучению поведения электродов из разных стекол в растворах электролитов и его теоретического осмысливания автором был предложен метод изучения элементов структуры стекла по типу комплексных ионов, таких, например, как $[AlO_{4/2}]^{1-}$, $[BO_{4/2}]^{1-}$ [7].

Позже ионообменные процессы нашли широкое применение в градиентной оптике, в производстве стеклянных электродов и в производстве pH-метров, которые можно встретить на многих предприятиях и в лабораториях в качестве средства контроля и измерения кислотности среды и определения содержания в ней щелочных металлов.

Однако для стекол, содержащих два или более компонентов, характерна химическая неоднородность. Так, при введении в SiO_2 оксида натрия в результате взаимодействия оксидов, несмотря на сохранение координации атомов кремния относительно кислорода, непрерывность кремнекислородной сетки нарушается за счет частичных обрывов связей $Si-O-Si$, соединяющих тетраэдры между собой. Появляются так называемые немостиковые атомы кислорода (рис. 1 δ). В бездефектном кварцевом стекле существуют только мостиковые атомы кислорода (рис. 1 δ). Для таких сложных стекол гипотеза неупорядоченной сетки Захариасена становится недостаточной, и для определения их общей структуры мало знать только ближний порядок; необходимо определить их строение на расстояниях, превышающих межатомные, так называемый средний порядок.

Результаты исследования стекол структурно-чувствительными методами (ЯМР – ядерный магнитный резонанс, ЭПР – электронный парамагнитный резонанс, инфракрасная и рамановская спектроскопии и др.) хорошо интерпретируются в предположении существования в стеклах структурных группировок, аналогичных, но несколько искаженных по отношению к имеющимся в соответствующих кристаллах [7]. Например, предполагается, что стеклообразный борный ангидрид в основном построен из бороксильных колец, образованных тремя борокислородными треугольниками BO_3 . В щелочноборатных стеклах в зависимости от отношения M_2O/B_2O_3 , кроме бороксильных колец, предполагается образование дигоратных, триборатных, пентaborатных группировок, в которых

атом бора может быть окружен как тремя, так и четырьмя атомами кислорода (рис. 2). Наличие таких группировок и относится к среднему порядку.

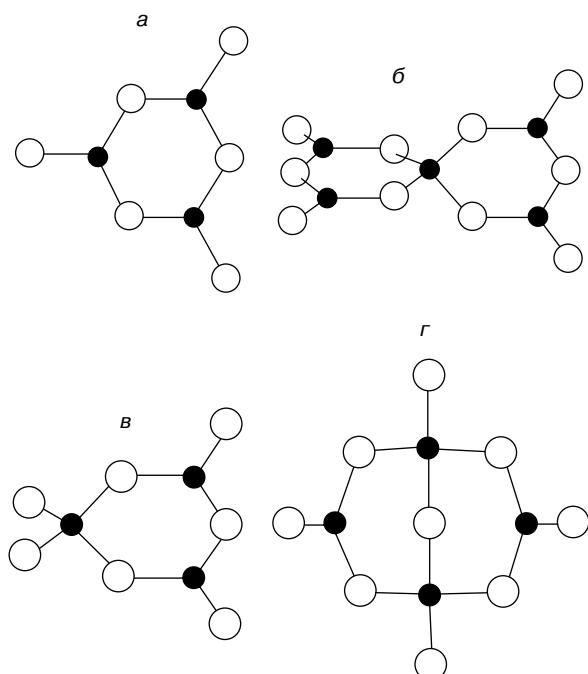


Рис. 2. Структуры некоторых боратных группировок, образующихся в боратных стеклах.

● – атом бора, ○ – атом кислорода; а – бороксильное кольцо; б, в, г – пентаборатная, триборатная и дигоратная группировки соответственно.

К сожалению, диапазон размеров указанных выше группировок составляет 10 – 12 ангстрем и является наиболее трудным для структурного анализа. Поэтому в настоящее время неясно, каков средний порядок и какова его роль в организации структуры стекла. При этом кристаллитная гипотеза и гипотеза непрерывной неупорядоченной сетки являются лишь отправными точками для поиска компромисса при описании структуры реальных стекол. В этой связи часто используются определенные модельные представления о структуре стекла. Рассмотрим одно из них, основанное на теории идеальных ассоциированных растворов, в соответствии с которой структура расплавов и стекол представляется состоящей из структурно-химических группировок, подобных, но несколько искаженных по отношению к имеющимся в соответствующих кристаллах. Это наряду с результатами исследований структурно-чувствительными методами позволило автору совместно с сотрудниками на основе исследования термодинамических свойств стекол и расплавов

рассчитать количественные соотношения этих структурно-химических группировок [7].

Предельным случаем химически неоднородного стекла являются стекла ликвационной природы. При охлаждении ряда стеклообразующих расплавов образуются стекла, состоящие из стекол разного состава, отделенных друг от друга поверхностями раздела, как бы стекло в стекле. Одна составляющая структуры обогащена легко растворимыми компонентами стекла (щелочные оксиды, оксид бора) и является химически нестойкой, а другая – нерас растворимыми (оксиды кремния и алюминия) и является химически стойкой.

Окончательное доказательство существования таких стекол было получено в результате исследования рассеяния ими рентгеновских лучей под малыми углами [6]. Варьирование химического состава стекол, режимов отжига и последующей обработки разными растворителями позволило получать пористые стекла с размером пор от нескольких десятков до 1000 ангстрем. Пористые стекла широко применяются как адсорбенты и как “молекулярные сита”, которые пропускают мелкие молекулы и не пропускают более крупные. Молекулярные сита были использованы, например, при получении противогриппозных вакцин. При введении в поры каких-либо неорганических соединений и последующей термообработке при 1000 – 1200°C получаются разнообразнейшие материалы, называемые импрегнированными кварцоидами. Они представляют собой массивное, во многих случаях совершенно прозрачное стекло, в котором уже нет пор. Это стекло обладает особыми свойствами, определяемыми составом введенных в поры веществ. Возможности применения пористых стекол так разнообразны, что для их подробного изложения потребовалась бы отдельная публикация.

Другим примером применения явления метастабильной ликвации является изготовление облицовочных плиток, “стекломрамора” и других строительных материалов.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТЕКЛОВАНИЕ

В настоящее время известно, что в стеклообразное состояние можно перевести вещества различной природы. Это и расплавы ряда чистых оксидов и их смесей в бесчисленных вариантах, и солеобразные расплавы – халькогенидные, галогенидные, нитратные и др. В стеклообразном состоянии легко могут быть получены и многие органические вещества. Стекла легко образуются водными растворами многих солей и их смесей. В последнее десятилетие стали известны металлические стекла, полученные особо быстрым охлаждением сплавов разных металлов. Таким образом, в стеклообразном состоянии могут находиться вещества самого разного химического типа, с самыми разными видами химических

связей – ковалентных, ионных, металлических... и разнообразными физико-химическими свойствами.

Несмотря на разнообразие стекол, многие их структурные и физико-химические свойства являются специфическими именно для веществ в стеклообразном состоянии. С этой целью рассмотрим более подробно температурную границу между жидким и кристаллическим состояниями. При медленном охлаждении стеклообразующего расплава он начинает кристаллизоваться при температурах, меньших его температуры плавления T_m . Однако при достаточно высоких скоростях охлаждения кристаллизация часто начинается только при существенно более низких температурах, и жидкое состояние еще сохраняется в той области температур, где стабильным является кристаллическое состояние. Максимальная степень переохлаждения зависит от ряда факторов, но при прочих равных условиях она тем больше, чем выше скорость охлаждения расплава. При повышении степени переохлаждения жидкость становится все менее термодинамически устойчивой и кристаллизация становится все более энергетически выгодной. В этой связи представляется необходимым понять, каким же образом все-таки получается стекло.

Структурные изменения свойственны любым жидкостям, находящимся как в стабильном ($T > T_m$), так и в метастабильном состояниях ($T < T_m$). При изменении температуры жидкости происходит непрерывное изменение ее структуры. Жидкость как бы “подстраивается” к новым внешним условиям. Как уже упоминалось, в кристаллах и в расплавах частицы располагаются по-разному. Следовательно, кристаллизация есть весьма значительная перестройка взаимного расположения частиц, для чего необходима дополнительная энергия. Однако с понижением температуры вязкость расплава увеличивается, что затрудняет процесс его перестройки, связанный с кристаллизацией. Итак, два основных фактора влияют на склонность переохлажденной жидкости к кристаллизации при снижении температуры: степень переохлаждения жидкости увеличивает эту склонность, а увеличение вязкости – уменьшает.

Рассмотрение условий образования стекол (или обратная сторона медали – их кристаллизации) обычно связывают с соотношением скоростей зарождения и роста кристаллов. На рис. 3 представлен общий характер изменения скоростей зарождения и роста кристаллов в зависимости от температуры. Скорости этих процессов проходят через максимумы, обусловленные противоборством указанных выше факторов. Сочетание кривых 1 и 2 дает суммарную кривую кристаллизации 3. Рисунок наглядно иллюстрирует, что чем больше расстояние между максимумами, тем благоприятнее условия для образования стекла без кристаллизации. При достаточно большой скорости охлаждения

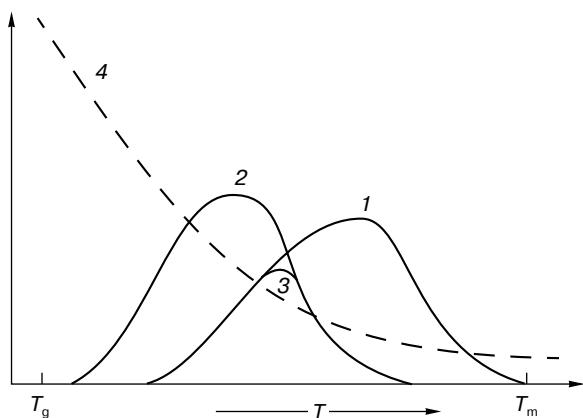


Рис. 3. Скорости зарождения (1), роста (2) кристаллов, суммарной кристаллизации переохлажденной жидкости (3) и вязкости (4) в зависимости от температуры.

(критическая скорость охлаждения), которая будет превышать скорость кристаллизации (рис. 3, кривая 3), удастся избежать кристаллизации. Для различных стеклообразующих расплавов эти скорости сильно различаются ($10^2 - 10^9$ градусов в 1 секунду).

Управление процессами кристаллизации на основе экспериментальных результатов и теоретических положений позволило создать новый вид материалов — стеклокристаллических, отличающихся повышенной прочностью и рядом других полезных свойств. Эти материалы получили название “ситалл”. На основе управления процессами кристаллизации был также создан новый тип материалов “сигран”. Он характеризуется гранитоподобной структурой и обладает хорошими декоративными качествами.

С понижением температуры (увеличением вязкости) происходит непрерывное снижение подвижности частиц жидкости. Перестройка структуры жидкости начнет все более отставать от изменений температуры, а затем прекратится почти полностью, то есть структура “заморозится”. Таким образом и получается стекло, аморфное вещество, обладающее механическими свойствами твердого тела. Оно характеризуется, как уже указывалось, термодинамической нестабильностью по отношению к кристаллическому состоянию, но из-за “замороженности” структурных перестроек сохраняется сколь угодно долго. Переход охлаждаемой жидкости в стекло происходит в определенном температурном диапазоне, который для разных стекол различен. Сам переход называют стеклованием, а температурную область этого перехода — интервалом стеклования. В интервале стеклования все физико-химические свойства претерпевают характерные изменения. На рис. 4 схематично представлены температурные зависимости некоторых из них (объема V , теплоемкости C_p , вязкости η). Такое по-

ведение физико-химических свойств наблюдается для стекол разной природы и отличает стеклообразное состояние от жидкого и кристаллического. Однако величины изменений указанных свойств при переходе стекла в метастабильный расплав различны для стекол различной природы. Температура T_g , отвечающая примерно середине интервала стеклования, зависит от скорости охлаждения. Чем ниже скорость охлаждения, тем меньше величина T_g . Таким образом, путем варьирования скорости охлаждения из одного и того же расплава можно получить стекла с отличающимися свойствами. К настоящему времени разработана стройная релаксационная теория стеклования, обеспечивающая расчет изменений свойств стеклообразующих веществ в интервале стеклования [7].

Изготовление стеклянных изделий связано с возникновением в них механических напряжений, приводящих к их разрушению. При помощи подбора

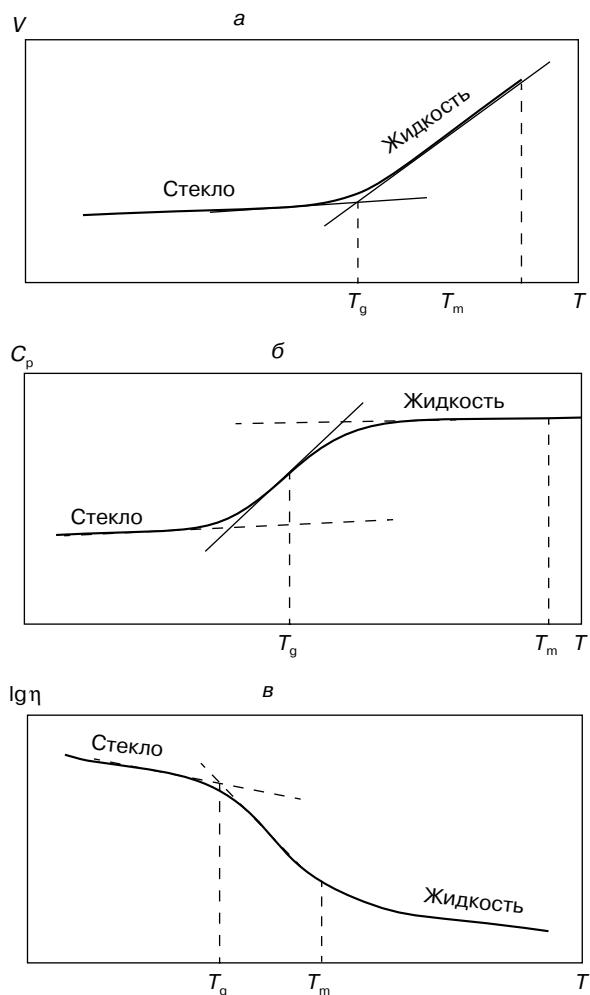


Рис. 4. Температурные зависимости изменений объема (а), теплоемкости (б) и вязкости (в).

соответствующих температурно-временных обработок эти напряжения могут быть сняты. Вот такие оптимальные технологические режимы изготовления некоторых стеклянных изделий, листового стекла, отжига спаев стекла с металлом и др. были разработаны на базе релаксационной теории [7].

В настоящем кратком сообщении лишь упоминались оптические и электрические свойства стекол. Теория и практика этих стекол чрезвычайно обширны и являются содержанием сборников трудов и монографий [7, 8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то что стекло известно с древнейших времен и находит широкое применение практически во всех областях человеческой деятельности, природа стеклообразного состояния, понимание процессов стеклования на атомно-молекулярном уровне далеки от создания теории стеклообразного состояния, аналогичной по своей общности теории кристаллического состояния. Жаркие дискуссии по определению понятия "стеклообразное состояние" отражают сложность решаемой проблемы. По сравнению с началом века к настоящему времени в связи с развитием техники структурно-чувствительных методов исследования стекла, а также некоторых разделов теоретической физики, примененных к интерпретации полученных экспериментальных результатов и созданию новых модельных представлений, произошло существенное углубление взгляда на стекло. Оно выражается в переходе от качественных гипотез (кристаллитная гипотеза и гипотеза беспорядочной сетки) к выработке количественных критериев для описания стеклообразного состояния.

Не вызывает сомнения, что развитие исследований в этой области будет стимулировать дальнейшее совершенствование прогнозирования составов стекол с заданными свойствами, их технологий изготовления, экспериментальных и теоретических методов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барбарина Т.М., Сухов М.П., Шедудяков Н.А. Стекловолокнистые строительные материалы. М.: Изд-во лит. по строительству, 1968.
2. Качалов Н.Н. Стекло. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
3. Ходский Л.Г. Химически устойчивые стеклоэмали. Минск: Навука і тэхніка, 1991.
4. Волоконная оптика и приборостроение / Под ред. М.М. Бутусова. Л.: Машиностроение, 1987.
5. Семинар-дискуссия "Определение понятия "стеклообразное состояние" / Физика и химия стекла, 1994. Т. 20. № 5. С. 658 .
6. Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Росткова Г.П. Явление ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974.
7. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. Л.: Наука, 1988.
8. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986.

* * *

Михаил Михайлович Шульц, действительный член РАН, доктор химических наук, профессор, директор Института химии силикатов РАН, дважды лауреат Государственной премии СССР, автор более 400 публикаций, соавтор пяти монографий, две из которых изданы в США. За педагогическую, научную и научно-организационную деятельность награжден орденами и медалями.