

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

Б.А. КУХТИН Г.А. ПОДГОРНОВА

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКОЛ И СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ

Учебное пособие

Владимир 2006

УДК 666.11.01

ББК 35.41-1

К95

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор
зав. кафедрой физической и коллоидной химии
Ивановского государственного
химико-технологического университета

М.В. Улитин

Кандидат химических наук, доцент
кафедры химии Владимирского государственного
педагогического университета

Н.П. Шулаев

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Кухтин, Б. А.

К95 Методы исследования стекол и стеклообразующих расплавов :
учеб. пособие / Б. А. Кухтин, Г. А. Подгорнова ; Владим. гос. ун-т. –
Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2006. – 68 с.

ISBN 5-89368-662-4.

Рассматриваются современные физико-химические методы исследования стекол и стеклообразующих систем. Наряду с теоретическими основами методов дано описание установок, применяемых для исследования рассматриваемых систем в лабораторных и производственных условиях.

Предназначено для студентов специальности 240304 – химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, изучающих дисциплину «Физическая химия».

Ил. 39. Табл. 3. Библиогр.: 12 назв.

УДК 666.11.01

ББК 35.41-1

ISBN 5-89368-662-4

© Владимирский государственный
университет, 2006

ВВЕДЕНИЕ

Технический прогресс в производстве силикатных материалов не мыслим без экспериментальных исследований, которые требуют знаний различных кинетических данных и физико-химических параметров реагирующих фаз. Особый интерес вызывают физические характеристики жидких силикатных систем, которые находятся во взаимосвязи с составом и состоянием рассматриваемых фаз.

Возрастающие требования современной техники к силикатным материалам обуславливают необходимость строго обоснованного выбора метода исследования и особенностей его экспериментального осуществления. Необходимо правильно интерпретировать результаты лабораторного эксперимента и использовать их в производственных условиях. Внедрение в производство научных разработок и технических достижений тем успешнее, чем выше теоретическая и методическая подготовка будущих инженеров. Важное значение приобретает умение не только воспринять теоретические данные и методики физико-химических исследований, но и приспособить их к специфическим условиям заводской практики.

Эта специфика в значительной мере связана со сложностью силикатных систем, с различной природой взаимодействующих фаз. Таким образом, более полная научная информация о природе таких фаз и функциональных связях со свойствами становится необходимой как для теоретического обоснования хода процессов, так и для широкого их применения на практике. Опыт использования известных физико-химических данных в практике производства силикатных материалов, знание современных методов исследований – важные условия успешного внедрения в промышленность поисковых научно-исследовательских работ.

В данном учебном пособии, наряду с измерениями таких структурно-чувствительных характеристик, как плотность и вязкость довольно широко представлены методики изучения поверхностных явлений. Рассматриваются методы кинетических измерений и определения характеристик массопереноса.

Глава 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

1.1. Исследование поверхностных свойств стеклообразующих расплавов

Многие процессы, имеющие место при производстве стекла, получении эмалевых покрытий: растекание расплава по твердой поверхности металла и огнеупорным материалам, смачивание расплавами стекол и эмалей поверхности твердых тел, пропитка капиллярно-пористых огнеупоров – обусловлены поверхностными силами. Эти процессы имеют большое значение для решения технологических вопросов производства стекла и эмалированных изделий и тесно связаны с поверхностным натяжением стекла и межфазным натяжением на границе расплава с другими фазами (огнеупорами, керамикой, металлами и т.д.).

Поверхностное натяжение характеризует межмолекулярные силы, действующие между частицами поверхностного слоя жидкости. Величина поверхностного натяжения определяется работой обратимого изотермического увеличения поверхности, отнесенной к единице площади поверхности. Так как работа в данном случае равна изменению изобарного потенциала (энергии Гиббса) фазы ΔG при увеличении ее поверхности на Δs , то величину поверхностного натяжения σ можно выразить формулой

$$\sigma = (\Delta G/\Delta s)_{P,T}.$$

Поверхностное натяжение стекла и эмалей играет большую роль во многих технологических процессах. В частности, оно оказывает существенное влияние на образование пузырей газа в стекле. Малое значение σ благоприятствует увеличению размера пузырей, их подъему и удалению из стекломассы, растворению образовавшихся свилей. Для измерения поверхностного натяжения расплавленных стекол применяют следующие методы.

Метод максимального давления в газовом пузырьке

Сущность этого метода заключается в следующем. В расплав стекла опускают капилляр радиусом r_k и выдувают с малой скоростью пузырьки газа. При этом радиус кривизны r поверхности пузырька сначала уменьшается, достигает минимального значения при $r_{\min} = r_k$ и снова начинает возрастать. Так как капиллярное давление, обусловленное искривлением поверхности жидкости, обратно пропорционально радиусу кривизны, то минимальному значению $r_{\min} = r_k$ отвечает максимальное давление в газовом пузырьке. В этом случае радиус кривизны равен радиусу капилляра.

При образовании пузырька работа расширения газа совершается против сил поверхностного натяжения, поэтому:

$$PdV = \sigma ds, \quad (1)$$

где P – давление; V – объем; s – площадь поверхности.

Примем, что пузырек имеет сферическую форму, тогда

$$V = 4\pi r^3/3, \text{ а } dV = 4\pi r^2, \\ s = 4\pi r^2, \text{ а } ds = 8\pi r.$$

После подстановки dV и ds в уравнение (1) имеем

$$rP = 2\sigma.$$

Для $r = r_k$ давление $P = P_{\max}$. Отсюда получаем

$$\sigma = 1/2 P_{\max} r_k. \quad (2)$$

Зная радиус капилляра и измерив максимальное давление, по уравнению (2) рассчитывают величину поверхностного натяжения.

Схема установки для определения поверхностного натяжения расплавленного стекла приведена на рис. 1. С помощью микровинта капилляр опускают в печь до соприкосновения с поверхностью расплава. Медленно выдувая из газометра через капилляр пузырьки газа, измеряют с помощью микроманометра максимальное давление в газовом пузырьке.

Так как точное измерение радиуса капилляра обычно технически затруднено, можно измерить сначала максимальное давление P'_{\max} для какой-либо жидкости с известным поверхностным натяжением σ' и найти $r_k = 2\sigma' / P'_{\max}$. После подстановки r_k в уравнение (2) получим:

$$\sigma = \sigma' P_{\max} / P'_{\max}.$$

Описанный метод широко используется для измерения поверхностного натяжения расплавленных стекол.

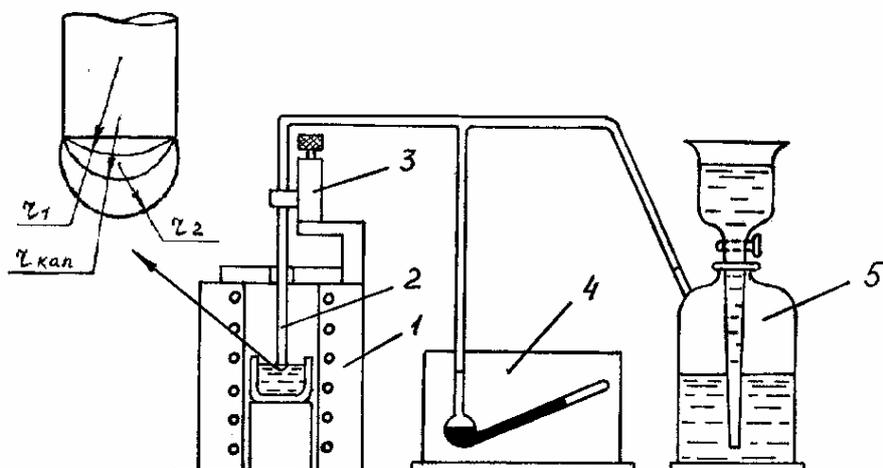


Рис. 1. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом максимального давления в газовом пузырьке: 1 – печь; 2 – капиллярная трубка; 3 – микровинт; 4 – микроманометр; 5 – газометр

Метод веса капель

Этот метод для расплава стекла разработан А.А. Аппеном и заключается в том, что вес капли при медленном вытекании жидкости через отверстие радиусом r зависит от поверхностного натяжения. Отрыв капли происходит в тот момент, когда сила тяжести капли W становится равной поверхностному натяжению по периметру выходного отверстия капилляра (сила F_σ , рис. 2, б)

$$W = 2\pi r\sigma \quad \text{или} \quad mg = 2\pi r\sigma,$$

где m – масса капли; g – ускорение свободного падения.

Массу капли определяют как среднее значение масс достаточно большого числа капель. Количество оторвавшихся капель определяют визуально, наблюдая за их падением через боковое отверстие в печи.

В действительности вес отрывающейся капли не равен весу висящей капли, и поэтому в уравнение вводят поправку, величина которой зависит от отношения V/r^3 , где V – объем капли; r – радиус капилляра. Поверхностное натяжение рассчитывают по уравнению

$$\sigma = mgF/r,$$

где F – поправочный коэффициент, зависящий от отношения V/r^3 . Значения коэффициента F приведены в специальных таблицах. При умень-

шении отношения V/r^3 от 250 до 0,25 значение функции F увеличивается от 0,2 до 0,26.

Схема установки для определения поверхностного натяжения расплавленного стекла методом веса каплей приведена на рис. 2, а. В трубчатой печи помещается платиновая воронка, в которой из шихты наплавляется стекло. Скорость истечения стекла из воронки регулируется с помощью платиновой конусообразной пробки. За каплей наблюдают через боковое окно в печи. Масса каплей получается стабильной при достаточно медленном их образовании. В результате опыта определяют число оторвавшихся каплей, взвешивают их и находят среднюю массу одной капли.

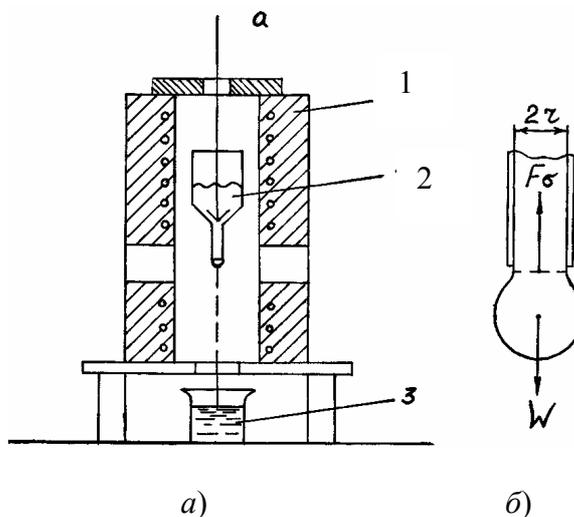


Рис. 2. Схема установки для определения поверхностного натяжения по методу веса каплей (а); силы, действующие на каплю (б): 1 – печь; 2 – воронка с пробкой; 3 – стакан с жидкостью (трансформаторное масло)

Метод отрыва полого цилиндра

Этот метод основан на том, что усилие, необходимое для отрыва полого цилиндра от поверхности расплавленного стекла, определяется величиной поверхностного натяжения, действующего по внешнему и внутреннему периметру кольца. Так как толщина цилиндра обычно составляет 0,1 мм, то при расчете силы, обусловленной действием поверхностного натяжения F_σ , принимают средний диаметр цилиндра R :

$$F_\sigma = 4\pi R\sigma.$$

В момент отрыва цилиндра F_σ уравнивается внешним усилием W , величину которого находят опытным путем. Для этого тонкостенный платиновый цилиндр подвешивают к коромыслу аналитических весов (рис. 3). Далее цилиндр приводят в соприкосновение с поверхностью расплава, который смачивает его. Эту операцию можно осуществить как поднятием тигля с расплавом, так и опусканием весов. Нагружая весы

гирьками, определяют массу m , необходимую для отрыва цилиндра от расплава.

При идеальной смачиваемости, когда краевой угол смачивания θ равен нулю, в момент отрыва справедливо следующее равенство:

$$4\pi R\sigma = mg$$

или

$$\sigma = mg/4\pi R,$$

где R – средний диаметр цилиндра; g – ускорение свободного падения.

В качестве материала цилиндра обычно используют платину.

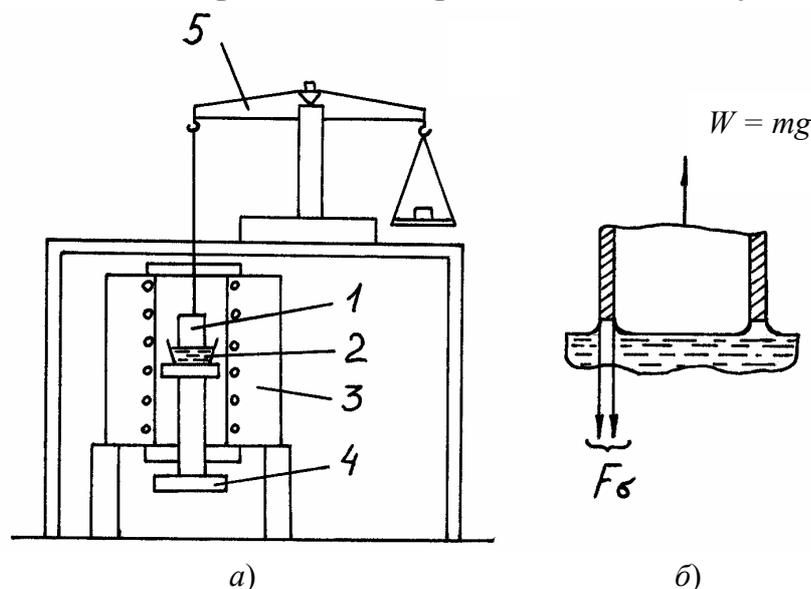


Рис. 3. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом отрыва цилиндра (а); схематическое изображение сил, действующих на кольцо (б):
1 – цилиндр; 2 – тигель с расплавом; 3 – печь;
4 – подвижный шток; 5 – аналитические весы

Метод капиллярного поднятия

При искривлении поверхности жидкости давления по обе стороны от поверхности жидкости отличаются на величину ΔP . Разность давлений, возникающая по обе стороны от поверхности жидкости при ее искривлении, называется капиллярным давлением. Его величина зависит от поверхностного натяжения и может быть выражена уравнением Лапласа

$$\Delta P = \sigma (1/R_1 + 1/R_2),$$

где ΔP – капиллярное давление; R_1 и R_2 – радиусы кривизны двух главных нормальных сечений поверхности.

Для жидкости, находящейся в узком капилляре, поверхность является частью сферы (рис. 4), и следовательно, $R_1 = R_2 = R_m$. Тогда

$$\Delta P = 2\sigma/R_m,$$

где R_m – радиус кривизны мениска.

Градиент капиллярного давления всегда направлен к центру кривизны поверхности, и над вогнутой поверхностью давление меньше, чем над ровной ($R = \infty$). Под действием этого градиента давлений жидкость затекает в капилляр, если его стенки смачиваются данной жидкостью. Высота подъема жидкости в капилляре определяется величиной капиллярного давления, которое уравнивает столбик жидкости высотой h (рис. 5). В состоянии равновесия

$$\Delta P = 2\sigma/R_m = (\rho_1 - \rho_2)gh, \quad (3)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности жидкости и газа; g – ускорение свободного падения; h – высота капиллярного поднятия.

Из уравнения (3) находим

$$\sigma = 1(\rho_1 - \rho_2)ghR_m/2.$$

Так как R_m измерить трудно, то выразим его через радиус капилляра r_k : $r_k = R_m \cos\theta$, где θ – угол смачивания (см. рис. 4). Отсюда получим выражение для расчета величины поверхностного натяжения:

$$\sigma = \frac{(\rho_1 - \rho_2)ghr_k}{2\cos\theta}$$

Опыт в данном случае сводится к определению высоты капиллярного поднятия жидкости h и угла смачивания θ .

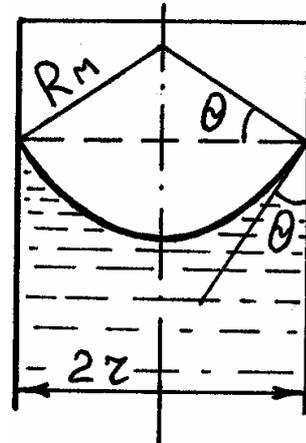


Рис. 4. Форма и размеры мениска в капилляре

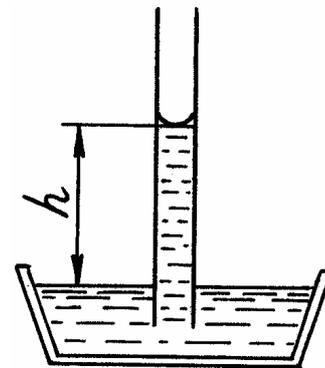


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая метод капиллярного поднятия

1.2. Определение плотности расплавов стекла

Метод максимального давления в газовом пузырьке

В этом методе используется установка для определения поверхностного натяжения методом максимального давления в газовом пузырьке.

В основе метода лежит соотношение между максимальным давлением P_H газа в пузырьке на глубине H в расплаве стекла и его плотностью

$$P_H = \rho H + 2\sigma/r,$$

где r – радиус капилляра.

Для определения плотности расплава находят величину давления отрыва пузырька от капилляра на разной глубине его погружения. Если ΔH_m – разность величин максимального давления газа в пузырьке в сантиметрах манометрической жидкости на разных горизонтах, а ΔH – разность уровней, где производились измерения максимального давления газа в пузырьке, то

$$\rho_m \Delta H_m = \rho \Delta H,$$

где ρ_m – плотность манометрической жидкости; ρ – плотность исследуемого расплава.

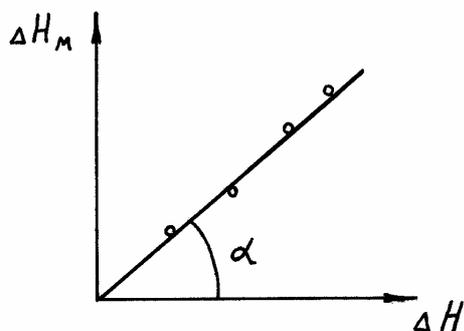


Рис. 6. Графическая зависимость для определения плотности стекла

Таким образом, плотность расплава будет равна

$$\rho = \rho_m \Delta H_m / \Delta H.$$

Более точное определение плотности производят графически (рис. 6). Для этого перепишем предыдущее выражение следующим образом:

$$\Delta H_m = \rho \Delta H / \rho_m$$

Из приведенного графика видно, что тангенс угла наклона прямой (см. рис. 6) $\operatorname{tg} \alpha = \rho / \rho_m$. Определяя графически величину $\operatorname{tg} \alpha$, находят ρ , зная

плотность ρ_m манометрической жидкости $\rho = \rho_m \cdot \operatorname{tg} \alpha$.

Метод взвешивания металлического тела в расплаве стекла

Этот метод аналогичен методу гидростатического взвешивания стекла в жидкости с известной плотностью. Различие заключается в том, что плотность материала шарика известна, и поэтому можно найти плотность расплава по величине уменьшения веса шарика при его погружении в расплав стекла:

$$G - G_1 = V(\rho - \rho_v).$$

В этом выражении G и G_1 – вес шарика в воздухе и в расплаве; V – объем шарика; ρ и ρ_v – плотности расплава и воздуха соответственно.

Схема установки для определения плотности расплава данным методом приведена на рис. 7.

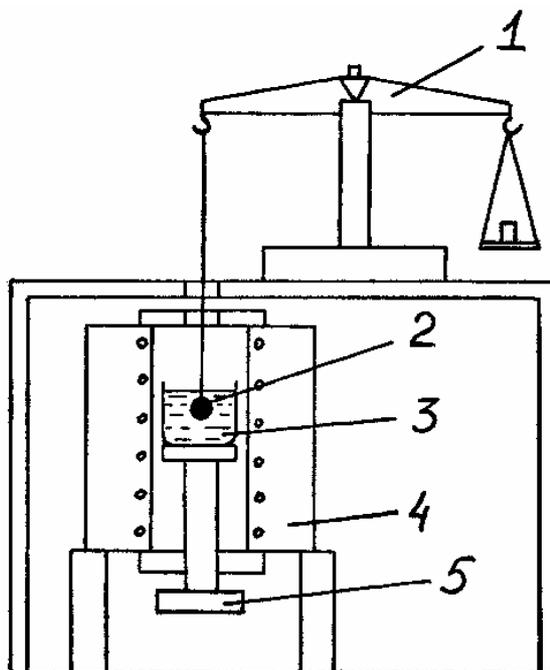


Рис. 7. Схема установки для определения плотности расплавов методом гидростатического взвешивания:
 1 – аналитические весы;
 2 – платиновый шарик;
 3 – тигель с расплавом; 4 – печь;
 5 – подвижный штوك

В качестве материала тела погружения обычно используют платину, из которой изготавливают шарик или тело другой формы, объем которого при комнатной температуре известен. Зная коэффициент объемного расширения α , находят объем тела погружения при температуре опыта:

$$V = V_{\text{комн}}[1 + \alpha (t - t_{\text{комн}})].$$

Плотность расплава рассчитывают по уравнению

$$\rho = \rho_{\text{в}} + \frac{G - G_1}{V}. \quad (4)$$

Для определения плотности в расплав погружают обычно шарик, закрепленный на тонкой нити. Другой конец нити прикрепляется к коромыслу аналитических весов. Вначале взвешивают отдельно шарик, затем тигель с расплавом при помощи подвижного штока 5 подводят сни-

зу, и шарик погружают в расплав. После этого производят вторичное взвешивание. Расчет плотности производят по уравнению (4).

Для точных измерений необходимо учесть влияние силы поверхностного натяжения расплава на силу выталкивания погруженного тела. Для устранения ее влияния опыт проводят с двумя погруженными телами, закрепленными на нити постоянного диаметра. Плотность рассчитывают по уравнению

$$\rho = \frac{(G' - G_1') - (G'' - G_1'')}{V' - V''} + \rho_{\text{в}},$$

где G' и G'' – вес погружаемых тел на воздухе; G_1' и G_1'' – вес погруженных тел в расплаве; V' и V'' – объемы погружаемых тел.

Достоинство этого метода заключается в простоте постановки эксперимента. Точность определения плотности составляет $\pm(1,5 - 2,0)$ %.

1.3. Определение плотности твердого стекла

Метод гидростатического взвешивания

Этот метод основан на законе Архимеда. Определяемой величиной является объем жидкости, вытесненной образцом стекла при погружении его в жидкость. Обычно используют дистиллированную воду, но можно применить и любую другую жидкость с известной плотностью, которая хорошо смачивает стекло и не реагирует с ним. К таким жидкостям относится ряд органических веществ – ксилол, толуол, керосин и др.

Для определения плотности необходимо отобрать образцы стекла, в которых не должно быть пузырей и других включений. Образцы протирают этиловым спиртом и высушивают, затем их подвешивают на тонкой металлической проволоке ($d = 0,1 - 0,05$ мм) к коромыслу предварительно уравновешенных весов. Вес стекла $G_{\text{ст}}$ получают, вычитая из веса стекла с проволокой G вес проволоки $G_{\text{пр}}$

$$G_{\text{ст}} = G - G_{\text{пр}}.$$

Плотность стекла равна

$$\rho_{\text{ст}} = \rho_{\text{в}} + G_{\text{ст}}/V_{\text{ст}}, \quad (5)$$

где $V_{\text{ст}}$ – объем стекла; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воздуха, которая при 20 °С равна 0,0011 г/см³.

Для нахождения $V_{ст}$ операцию взвешивания стекла с проволокой и проволоки отдельно производят в дистиллированной воде. Полученные значения весов обозначим через $G_{ж}$ и $G_{пр.ж}$. Объем стекла равен

$$V_{ст} = \frac{G - G_{ж}}{\rho_{ж} - \rho_{в}} - \frac{G_{пр} - G_{пр.ж}}{\rho_{ж} - \rho_{в}}, \quad (6)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность воды, значения которой приведены в табл.1.

Таблица 1

Плотность воды при различных температурах

Температура, °С	Плотность, г/см ³	Температура, °С	Плотность, г/см ³
10	0,99973	18	0,99862
11	0,99963	19	0,99843
12	0,99952	20	0,99823
13	0,99940	21	0,99802
14	0,99927	22	0,99780
15	0,99913	23	0,99757
16	0,99887	24	0,99732
17	0,99880	25	0,99707

Подставляя (6) в (5), получим расчетное уравнение для плотности стекла:

$$\rho_{ст} = \frac{G - G_{пр}}{(G - G_{ж}) - (G_{пр} - G_{пр.ж})} (\rho_{ж} - \rho_{в}) + \rho_{в}.$$

Полученные значения плотности стекол (г/см³) существенно зависят от состава. Плотность различных стекол колеблется в широких пределах от 2,2 до 6,5 г/см³ и выше. Кварцевое стекло имеет плотность 2,2 г/см³, а обычное листовое стекло – около 2,5 г/см³. Наибольшей плотностью обладает стекло, содержащее оксид свинца или оксид бария. Так, например, плотность стекла, содержащего 80 % PbO близка к 8 г/см³, т.е. больше плотности чугуна (около 7,1 г/см³).

Пикнометрический метод

Этот метод сводится к определению объема жидкости $V_{ж}$, вытесненной при погружении в нее порошка стекла. Так как $V_{ж} = V_{ст}$, то

$$\rho_{ст} = G_{ст} / V_{ст}.$$

Обычно применяемый пикнометр представляет собой стеклянный сосуд специальной формы вместимостью 25 или 50 мл с меткой на гор-

лышке и пробкой. При определении плотности пикнометрическим методом 10 – 15 г стекла измельчают в ступке до прохождения его через сито 10000 отв/см². Это исключает влияние пузырей газа, которые могут быть в стекле. Приготовленный порошок хранят в эксикаторе.

Вымытый и высушенный пикнометр взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0001 г (вес G). Затем в пикнометр насыпают порошок стекла и снова взвешивают (вес G_1). Вес стекла равен разности $G_1 - G$. После этого пикнометр со стеклом наполняют ксилолом или толуолом до метки на горле и взвешивают (вес G_2). После этого из пикнометра удаляют стекло и ксилол, промывают дистиллированной водой и эфиром, высушивают, охлаждают и после наполнения ксилолом снова взвешивают (вес G_3). Объем вытесненной стеклом жидкости или объем стекла определяется выражением

$$V_{\text{ст}} = \frac{G_3 + (G_1 - G) - G_2}{\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{в}}}.$$

Отсюда получим расчетное выражение для плотности стекла

$$\rho_{\text{ст}} = \frac{G_1 - G}{G_3 + (G_1 - G) - G_2} (\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{в}}) + \rho_{\text{в}},$$

где $\rho_{\text{к}}$ – плотность ксилола, равная 0,867 г/см³.

1.4. Измерение вязкости расплавов

При течении жидкости происходит перемещение одних ее слоев относительно других. Возникающая при этом сила сопротивления движению f пропорциональна градиенту скорости по нормали к направлению взаимного перемещения слоев и площади S их соприкосновения

$$f = \eta S (dv/dy). \quad (7)$$

Коэффициент пропорциональности в этом выражении η называется коэффициентом внутреннего трения, или вязкостью. Часто этот коэффициент называют просто динамической вязкостью. Величина η является усилием сдвига, которое прилагается к единице площади для создания градиента скорости смещения слоев жидкости, равного единице. В системе СИ вязкость выражается в паскаль-секундах (Па·с). Часто используется внесистемная единица вязкости, которая называется пуазом, (г см⁻¹ с⁻¹). 1 Пз = 0,1 Па·с.

Вязкость стекол является важнейшим технологическим свойством, оказывающим существенное влияние на процессы, протекающие при

варке, выработке и обработке стекла. Для практики стеклоделия наибольший интерес представляет интервал температур, в котором вязкость изменяется от 10^2 до 10^{13} П.

Для небольшого интервала температур наблюдается экспоненциальная зависимость вязкости расплавленного или размягченного стекла от температуры:

$$\eta = Ae^{E/RT},$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации.

Измеряя вязкость при различных температурах, можно графически определить величину энергии активации. Для этого опытные данные представляют в координатах $\lg\eta - 1/T$ и по тангенсу угла наклона прямой (рис. 8) находят E : $E = 2,3R \cdot \text{tg}\alpha$.

В широком интервале температур применяют следующие уравнения:

$$\lg\eta = A' + B'/T^2$$

или

$$\lg\eta = A'' + B''/T^n$$

где $n > 2$.

Широко известно уравнение Таммана:

$$\lg\eta = A + B/(T - T_0),$$

где A , B и T_0 – постоянные, которые, например, для стеклообразных SiO_2 и B_2O_3 имеют следующие значения:

Стекло	A	B	T_0
SiO_2	2,487	15004	253
B_2O_3	0,652	1215	189

Состав стекла достаточно сильно влияет на температурную зависимость вязкости расплава. Различают «длинные» и «короткие» стекла. За меру «длины» стекла l в расплавленном состоянии принято считать интервал температур, в котором вязкость изменяется от 10 до 10^3 Па·с (l_{1-3}). Чем выше l_{1-3} , тем шире область температур варки, осветления, выработки. Обычно $l_{1-3} = 200 - 400$ °С. Для «коротких» стекол $l_{1-3} = 100$ °С. В этом случае даже при незначительных переохлаждениях вязкость может возрасти настолько, что существенно затруднит проведение основных технологических операций.

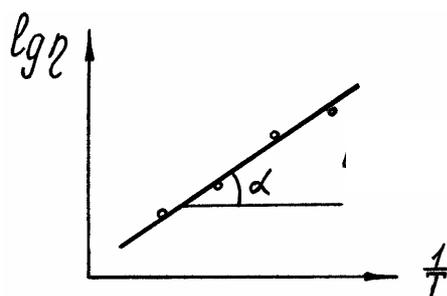


Рис. 8. Определение энергии активации вязкости

Метод падающего шарика

Этот метод является одним из важнейших методов измерения вязкости жидкости. Он основан на законе Стокса, согласно которому сопротивление движению шарика с равномерной скоростью в жидкости определяется вязкостью жидкости

$$W = 6\pi\eta r v$$

В этом выражении r – радиус шарика; v – скорость его погружения в жидкость с того момента, когда она становится постоянной. При равномерном движении вес шарика в жидкости уравнивается силой W . Отсюда

$$6\pi\eta r v = 4 \pi r^3 / 3 (\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ж}}) g$$

или

$$\eta = 2r^2 g (\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ж}}) / v / 9, \quad (8)$$

где $\rho_{\text{ш}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ – плотности материала шарика и жидкости; r – радиус шарика; g – ускорение свободного падения.

Как видно из приведенного выражения, для расчета вязкости достаточно измерить скорость падения шарика. Поэтому данный метод получил название абсолютного, т.е. он дает абсолютное значение вязкости в одном опыте. Уравнение (8) справедливо при условии, что скорость падения шарика невелика, и можно пренебречь влиянием стенок сосуда. Кроме того, предполагается, что отсутствует скольжение на границе жидкости с шариком. Применимость данного метода определяется величинами r , η , ρ и из эмпирического соотношения

$$r \leq 0,6 \eta / v \rho_{\text{ж}}.$$

Так как движение шарика происходит в сосуде конечных размеров, то необходимо учесть влияние стенок сосуда. Учет поправки на конечные размеры сосуда, для которого соблюдается условие $r/R < 0,1$, приводит к следующему расчетному выражению для динамической вязкости:

$$\eta = 2r^2 (\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ж}}) g / 9 v (1 + 2,4r/R) (1 + 3,3r/l). \quad (9)$$

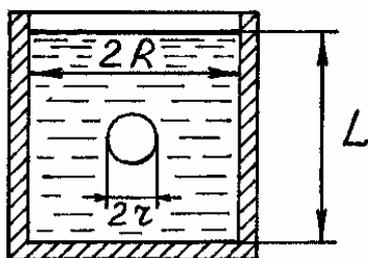


Рис. 9. Схема вискозиметра с падающим шариком

В выражении (9) l и R – высота и диаметр цилиндрического сосуда (рис. 9).

Метод падающего шарика применяют для измерения вязкости расплавленных стекол в интервале $1 - 10^4$ Па·с. Достоинством этого метода является возможность определения абсолютных значений вязкости. Трудности при использовании данного метода заключаются в определении местонахождения шарика, которое можно произве-

сти, например, с помощью рентгеновской установки.

Наряду с методом падающего шарика используются такие видоизмененные варианты этого метода, в которых измеряется скорость несвободного падения шарика в расплаве или же скорость вытягивания шарика из расплава под действием определенной нагрузки. Схема устройства вискозиметра с вытягиванием шарика приведена на рис. 10.

К платиновому шарика радиусом r припаена платиновая нить. Шарик перед вытягиванием помещают на глубину H и подвешивают к одному плечу коромысла обычных весов. Под действием груза P на другом плече коромысла шарик поднимается с определенной скоростью v вверх. Вязкость в этом методе рассчитывают по уравнениям

$$\eta = KP/v,$$

или

$$\lg \eta = \lg K + \lg P - \lg v,$$

где K – постоянная вискозиметра, которая находится при градуировке установки с использованием жидкости, вязкость которой известна. Пределы измерения вязкости данным методом лежат между $10 - 10^6$ Па·с.

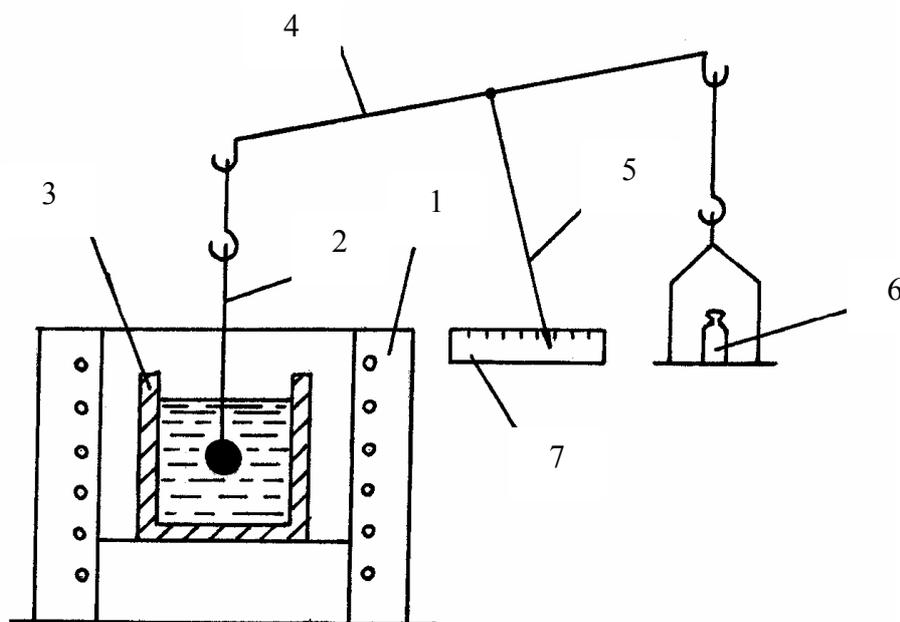


Рис. 10. Схема устройства вискозиметра с вытягиванием шарика из расплава: 1 – печь; 2 – нить с шариком; 3 – тигель с расплавом; 4 – коромысло; 5 – стрелка; 6 – груз; 7 – шкала

Метод вращающегося цилиндра

Это наиболее часто используемый метод измерения вязкости расплавленного стекла. Элементы конструкции вискозиметра в этом случае –

два коаксиально расположенных цилиндра (рис. 11). Внешним цилиндром является тигель с расплавом, в котором находится другой, внутренний, цилиндр. Промежуток между цилиндрами заполнен расплавом стекла.

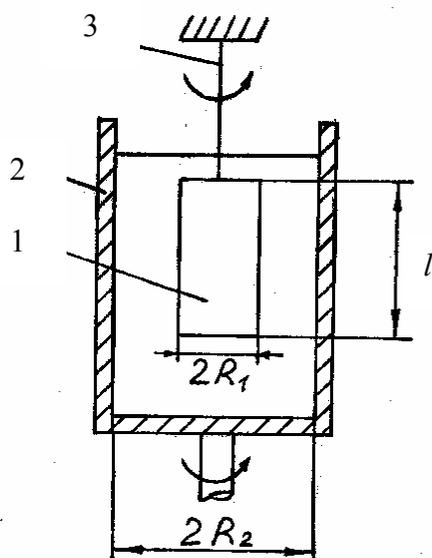


Рис. 11. Схема ротационного вискозиметра с внешним вращающимся цилиндром:

- 1 – внутренний цилиндр;
- 2 – внешний цилиндр;
- 3 – упругая нить

Вращается либо внешний, либо внутренний цилиндр. При этом движение от одного вращающегося цилиндра передается через вязкую среду другому цилиндру, расположенному коаксиально с первым.

Если внешний цилиндр радиусом R_2 вращается с постоянной угловой скоростью ω , то величина момента вращения M_1 , который передается через жидкость с вязкостью η внутреннему цилиндру радиусом R_1 и длиной l , определяется следующим уравнением:

$$M_1 = 4\pi l \omega \eta \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$$

Предположим, что внутренний цилиндр висит на упругой нити (диаметром d и длиной l_H), верхний конец которой закреплен неподвижно. Тогда нить будет закручиваться на определенный угол ϕ , а возникающий при этом момент сил упругости нити равен

$$M_2 = \frac{\pi d^2}{32} G \frac{\phi}{l},$$

где G – момент упругости материала нити.

Так как моменты M_1 и M_2 уравниваются друг друга, то после решения равенства $M_1 = M_2$ относительно η получим

$$\eta = \frac{R_2^2 - R_1^2}{4\pi l R_1^2 R_2^2} \frac{\pi d^2 G \phi}{32 l_H \omega}$$

или

$$\eta = K \phi,$$

где K – постоянная вискозиметра.

Если вращается внутренний цилиндр, а внешний неподвижен, то решение аналогичной задачи приводит к выражению для вязкости

$$\eta = \frac{G_1 \tau (R_2^2 - R_1^2)}{8\pi^2 R_1^2 R_2^2 l}$$

или

$$\eta = \frac{K_1}{l} G_1 \tau,$$

где G_1 – момент, необходимый для поддержания постоянной угловой скорости, соответствующей 1 обороту за τ секунд; K_1 – постоянная прибора.

Приведенные выше уравнения справедливы для случая, когда вращающийся и неподвижный цилиндры имеют бесконечную длину. Поэтому при измерении вязкости в реальных условиях необходимо учесть поправку на конечные размеры цилиндров, т.е. учесть влияние размеров дна внешнего и внутреннего цилиндров. Обычно это достигается путем градуировки вискозиметра по жидкости с известной вязкостью. В этом случае определяют значение постоянной вискозиметра или строят градуировочный график зависимости величины η от регистрируемого при измерениях параметра, который характеризует крутящий момент.

В настоящее время известно большое количество конструкций ротационных вискозиметров. Схема одного из них для измерения вязкости стекла в расплавленном состоянии приведена на рис. 12.

На одном конце вала закреплен цилиндр (шпиндель), который помещен в расплав стекла, а на другом – шкив с намотанным на него тросом, соединенным через блоки с грузом массой P . При опускании груза шкив вместе со шпинделем совершает определенное число оборотов до полной остановки. Так как вязкость расплава велика, то при опускании груза вскоре устанавливается постоянная скорость его падения. В этом слу-

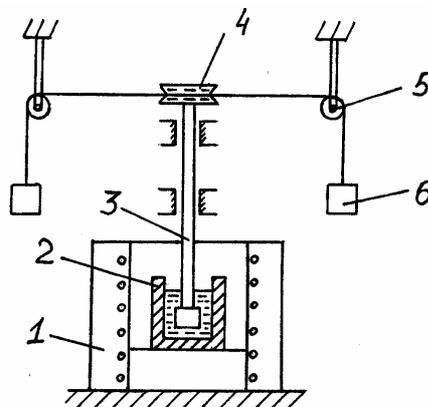


Рис. 12. Схема ротационного вискозиметра с падающими грузами: 1 – печь; 2 – тигель с расплавом; 3 – шпиндель; 4 – шкив; 5 – блок; 6 – груз

чае между числом оборотов n и массой груза P существует прямая зависимость:

$$\eta = K \frac{P - P_0}{n},$$

где K – постоянная прибора, определяемая при градуировке по жидкости с известной вязкостью; P – масса падающего груза; P_0 – величина, учитывающая трение в подшипниках и шкиве, она определяется величиной груза, необходимого для его преодоления; n – число оборотов шпинделя до полной остановки.

Для измерения вязкости расплавов стекол от 10 до 10^3 Пз используют вискозиметр, в котором шпиндель с помощью упругой струны подвешен к шкиву, который приводится в движение электромотором (рис. 13). Во время опыта шпиндель равномерно вращается электромотором. За счет вязкого сопротивления жидкости создается момент сил, который

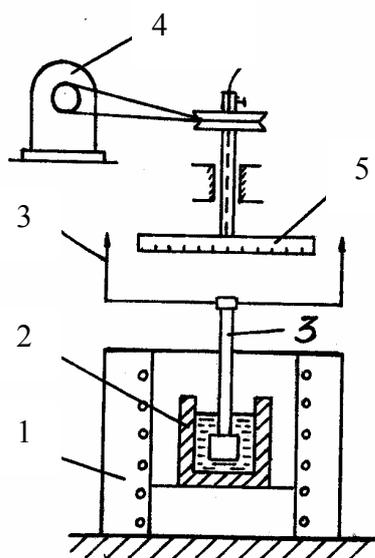


Рис. 13. Схема ротационного вискозиметра с вращающимся шпинделем:
1 – печь; 2 – тигель с расплавом; 3 – стрелка;
4 – электромотор;
5 – шкала; 6 – шпиндель;

тормозит вращение шпинделя и закручивает струну до тех пор, пока момент упругой деформации струны не уравновесит момент сил вязкости. Угол закручивания струны определяют по положению стрелки на вращающейся вместе со шкивом шкале (см. рис. 13).

Так как шпиндель вращается с постоянной скоростью ($dv/dy = \text{const}$), то момент сил, под действием которых шпиндель отстает от вращающейся шкалы, зависит только от величины вязкости (см. уравнение (7)). Поэтому угол закручивания нити пропорционален вязкости

$$\varphi = K\eta.$$

Значение коэффициента K при постоянной скорости вращения зависит от материала струны и ее размеров. Величину K находят градуировкой прибора по жидкости с известной вязкостью.

1.5. Измерение вязкости стекла в пластическом состоянии ($\eta \geq 10^7$ Па·с)

Метод удлинения нити

Вязкость промышленных стекол в области пластического состояния составляет от $5 \cdot 10^6$ до $1 \cdot 10^{14}$ Па·с. Методом удлинения нити можно определить вязкость от 10^6 до $10^{11,5}$ Па·с.

Удлинение образца стекла в пластическом состоянии под действием определенной нагрузки обратно пропорционально его вязкости. На рис. 14 приведен график зависимости удлинения стеклянной нити от продолжительности действия нагрузки.

Участок *oa* характеризует упругое удлинение образца, а участок *ab* – замедленно-упругое удлинение образца, и, наконец, участок *bc* – равномерное удлинение образца за счет вязкого течения. Для определения вязкости используется прямолинейный участок *bc*, полученный при заданной температуре.

Схема установки для определения вязкости по методу удлинения нити приведена на рис. 15. В печь вставлена металлическая труба для создания изотермической зоны шириной 90 – 100 мм. Стеклянный образец закрепляют в металлические муфты, имеющиеся на концах двух проволочных держателей. Верхний держатель закреплен неподвижно, к нему подвешен груз массой *P*.

Для измерения вязкости используют стеклянную нить диаметром 1,2 – 1,5 мм, длиной 75 – 80 мм с утолщениями на концах для закрепления в металлические муфты. Удлинение нити фиксируют с помощью специального микроскопа и шкалы, установленной на нижнем проволочном держателе.

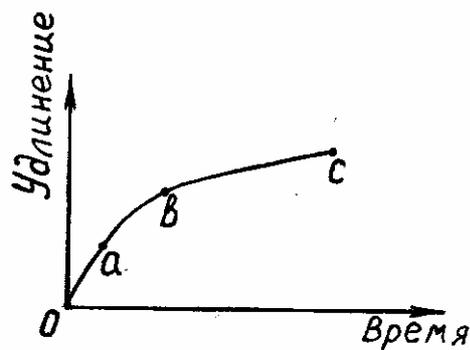


Рис. 14. Зависимость удлинения стеклянной нити от продолжительности действия нагрузки

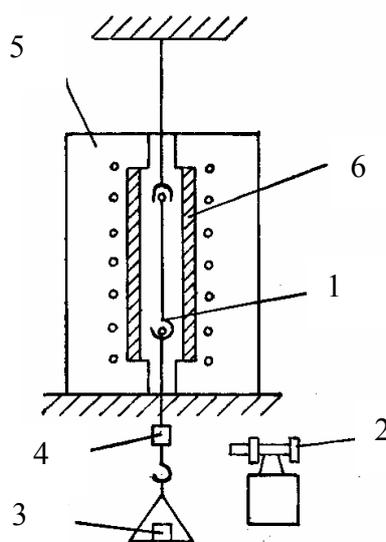


Рис. 15. Схема установки для определения вязкости методом удлинения нити:
1 – стеклянная нить;
2 – микроскоп Бринелля;
3 – груз; 4 – шкала; 5 – печь;
6 – металлическая труба

Образец помещают в изотермическую зону печи после достижения постоянной температуры. Затем на чашку помещают груз и при помощи микроскопа отмечают исходное положение стрелки прибора. После начала удлинения по секундомеру определяют скорость этого процесса. Величину вязкости рассчитывают по формуле

$$\eta = Plg/3\pi r^2 v,$$

где P – масса груза, г; l – длина нити, см; g – ускорение силы тяжести, см/с²; r – радиус нити, см; v – скорость удлинения, см/с.

Следует иметь в виду, что равновесное значение вязкости устанавливается через определенное время после нагрева образца до определенной температуры. Примерные продолжительности времени выдержки образца и необходимая масса груза приведены в табл. 2 для различных значений вязкости.

Таблица 2

*Продолжительность выдержки и величина груза
при различных вязкостях стекол*

Вязкость стекла, Па·с	Масса груза, г	Продолжительность выдержки, мин
$10^6 - 10^7$	3 – 5	До 2
$10^7 - 10^8$	5 – 20	2 – 5
$10^8 - 10^9$	20 – 500	5 – 20
$10^9 - 10^{11}$	500 – 1000	20 – 60
$10^{11} - 10^{12}$	1000	60 – 120

Метод закручивания стержня

В этом методе вместо стеклянной нити используют стержень, который подвергается кручению. Схема установки для определения вязкости стекол методом закручивания стержня приведена на рис. 16.

Стержень помещают в изотермическую зону печи и закрепляют неподвижно нижним концом. Верхний конец соединен с валом, на котором закреплен шкив с тросом. Трос через блок соединен с грузом, приводящим во вращение вал со стержнем. На валу закреплено зеркало, с

помощью которого определяют угол поворота под действием приложенного момента. Вязкость рассчитывают по формуле

$$\eta = 2LPdg/\pi r^4 \omega,$$

где L – длина стержня (обычно $L = 15 - 20$ мм); P и d – масса груза и плечо его приложения; g – ускорение силы тяжести; r – радиус стержня ($r = 1,5 - 3,0$ мм); ω – угловая скорость закручивания.

Если в опытах применяются тонкие стержни, то необходимо учесть ошибку, которая связана с наличием трения в системе. Для этого находят минимальную массу груза P_t , необходимую для того, чтобы систему привести в движение. Вязкость рассчитывают по формуле

$$\eta = \frac{2L(P - P_t)dg}{\pi r^4 \omega}.$$

Данным методом определяют вязкость в интервале $10^6 - 10^{14}$ Па·с. Точность измерений составляет 4,5 – 7,5 %.

Вместо стержня можно использовать стеклянную трубку. Вязкость в этом случае рассчитывается по формуле

$$\eta = \frac{2LM}{\pi(r_2^4 - r_1^4)\omega},$$

где r_2 и r_1 – внешний и внутренний диаметр трубки соответственно; M – момент вращения.

Метод вдавливания индентора

В данном методе используется известный факт, который заключается в том, что скорость погружения тела в размягченное вещество под действием некоторой нагрузки зависит от вязкости исследуемого веще-

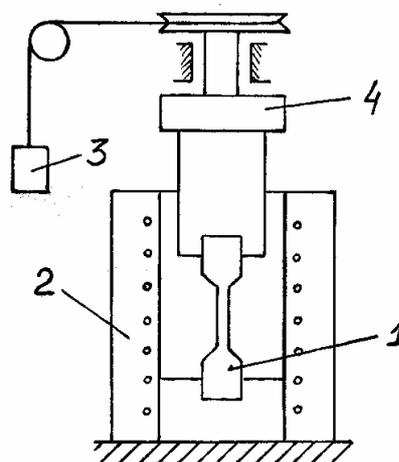


Рис. 16. Схема вискозиметра (методу закручивания стержня): 1 – стержень; 2 – печь; 3 – груз; 4 – зеркало

ства. Схема установки для измерения вязкости стекла методом вдавливания индентора приведена на рис. 17.

Образец стекла в виде диска помещается в печь на дно стального стакана.

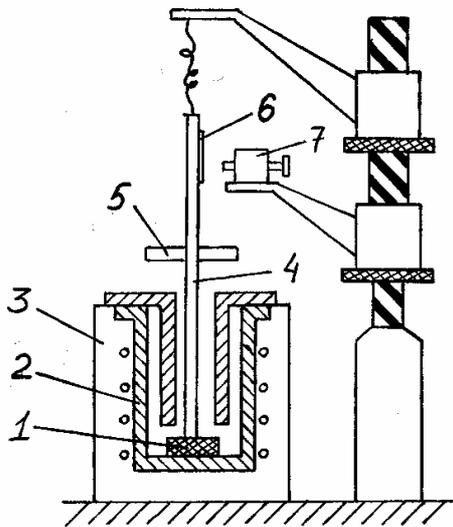


Рис. 17. Схема вискозиметра (метод вдавливания индентора): 1 – образец стекла; 2 – стальной стакан; 3 – печь; 4 – индентор; 5 – площадка для груза; 6 – шкала; 7 – окуляр-микроскоп

На специальном кронштейне подвешивают стержень со сменным наконечником цилиндрической формы. На стержне имеется площадка для груза и шкала, по которой с помощью окуляр-микроскопа определяют скорость вдавливания индентора под действием некоторого груза.

Вязкость стекла определяется по формуле

$$\eta = Ar_{100}P,$$

где r_{100} – устанавливаемое в ходе опыта постоянное время вдавливания индентора и определяемое по шкале окуляр-микроскопа; P – нагрузка; A – постоянная прибора, зависящая от кратности увеличения микроскопа и диаметра индентора. Величину A находят путем градуировки прибора по стеклу с известной вязкостью.

Интервал вязкостей, которые можно измерять с помощью данного метода, составляет $10^4 - 10^{13}$ Па·с.

В заключение отметим, что вязкость стекла в процессе его производства меняется в широких пределах. Ориентировочные значения вязкости стекла для различных технологических процессов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Вязкость стекла в различных технологических процессах

Технологический этап	η , Па·с	Технологический этап	η , Па·с
Осветление	1 – 10	Деформация стекла	$5 \cdot 10^7$
Начало выработки	10^2	Спекание	10^9
Вывод горшка, отливка	10^3	Верхняя температура отжига	10^{12}
Вытягивание нитей из расплава	$10^3 - 10^5$	Нижняя температура отжига	10^{15}
Прессование, моллирование	$10^3 - 10^5$		

Из таблицы видно, что ни один из приведенных выше методов не пригоден для измерения вязкости стекла во всем диапазоне ее изменения, который охватывает интервал от 10^2 до 10^{17} Па·с. В связи с этим обычно для измерения вязкости расплавленного стекла и стекла в пластическом состоянии используются различные методы.

1.6. Диффузия

Если химический потенциал какого-либо компонента в данной фазе неодинаков по всему объему, то этот компонент будет диффундировать в сторону убыли химического потенциала. Движущей силой диффузионного процесса является градиент химического потенциала. В этом случае плотность потока вещества v_d [моль/(м²·с)] от градиента концентрации dc/dx , т.е. потока через единичную площадку в направлении оси x , определяется уравнением Фика:

$$v_d = -D \frac{dc}{dx},$$

где D , м²/с – коэффициент диффузии. Знак «минус» означает, что поток направлен в сторону убыли концентрации.

Различают несколько типов коэффициентов диффузии. Их отличие друг от друга удобнее рассмотреть для бинарной системы, состоящей из компонентов A и B . Если между двумя точками данной фазы существует градиент концентрации компонента A , направленный от точки 1 к точке 2 (рис. 18), то компонент A будет диффундировать, стремясь выравнять концентрации в объеме фазы. Однако в обратном направлении существует градиент концентрации и поток компонента B .

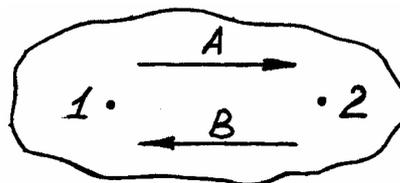


Рис. 18. Схема диффузионных потоков компонентов A и B

Скорость выравнивания концентраций в данном случае характеризуется коэффициентом взаимной диффузии \hat{D} . Величина \hat{D} зависит от подвижности обоих компонентов и от взаимодействия между ними. Поэтому коэффициент взаимной диффузии – наиболее сложная для интерпретации диффузионная характеристика.

Подвижность каждого компонента можно охарактеризовать собственными коэффициентами диффузии, величина которых определяется скоростью перемещения частиц компонента за счет элементарных диффузионных «скачков». Если собственный коэффициент диффузии, например компонента A , больше, чем у компонента B , то через данное сечение за единицу времени переходит больше частиц A , чем частиц B в обратном направлении. Поэтому возникает «течение» фазы как целого в направлении перемещения компонента B . Это «течение» также переносит определенное количество веществ A и B . Если из суммарного диффузионного потока для данного компонента исключить поток за счет течения вещества, то скорость диффузии компонентов A и B можно выразить:

$$v_A = -D_A \frac{dc_A}{dx} ; \quad v_B = -D_B \frac{dc_B}{dx} .$$

Коэффициенты D_A и D_B в этих выражениях называются собственными коэффициентами диффузии. Собственный коэффициент диффузии совпадает с коэффициентом взаимной диффузии, если $D_A = D_B$. В общем случае между ними существует связь:

$$\bar{D} = D_A N_B + D_B N_A ,$$

где N_A и N_B – мольные доли компонентов A и B в растворе. Из этого выражения следует, что коэффициент взаимной диффузии равен собственному коэффициенту диффузии того компонента, концентрация которого мала. Действительно, если $N_A \rightarrow 1$, то $N_B \rightarrow 0$, значит, $\bar{D} \approx D_B$. Коэффициент взаимной диффузии и собственный коэффициент диффузии являются коэффициентами гетеродиффузии, так как атомы одного сорта перемещаются в матрице из атомов другого.

Диффузия частиц в объеме чистого компонента характеризуется коэффициентом самодиффузии D_i^0 . Явление самодиффузии можно наблюдать, если к данному веществу добавить радиоактивные частицы того же вещества. Самодиффузия – это выравнивание изотопного состава, поэтому можно применять термин «коэффициент самодиффузии» и при выравнивании изотопного состава раствора (например расплава двух-компонентного стекла).

Собственный коэффициент диффузии D_i связан с коэффициентом самодиффузии D_i^0 уравнением

$$D_i = D_i^0 \left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right),$$

где γ_i – коэффициент активности компонента I ; C_i – концентрация, моль/м³. При выявлении взаимосвязи между D_i и постоянной величиной D_i^0 , входящей в уравнение Фика, обычно ограничиваются областью не слишком больших концентраций, так как для бесконечно разбавленных растворов $\gamma_i = \text{const}$ и $\frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \rightarrow 0$, в противном случае величины D_i и

D_i^0 могут существенно различаться.

Необходимо иметь в виду, что все методы определения коэффициентов диффузии, в которых не используются радиоактивные изотопы, дают значение коэффициентов взаимной диффузии. Поэтому концентрация диффундирующих ионов в расплаве должна быть невелика. Как было сказано выше, в этом случае $\hat{D} \approx D_i$.

1.7. Исследование диффузионных процессов в твердых стеклах

Распределение диффундирующего вещества

При экспериментальном определении коэффициентов диффузии в твердых стеклах обычно анализируют зависимость концентрации диффундирующего вещества по глубине слоя, в котором происходит диффузия. В этом случае используют решение уравнения второго закона Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (10)$$

Это уравнение описывает процесс накопления диффундирующего вещества в различных точках среды как функцию времени. Оно имеет различные решения в зависимости от условий диффузионного процесса. Если диффундирующее вещество первоначально находится на торцевой поверхности стержня в виде тонкой пленки и диффундирует в объем

стержня при постоянной температуре, то изменение концентрации диффундирующего вещества со временем τ и расстоянием описывается уравнением

$$C = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D \tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right),$$

где C_0 – концентрация при $\tau = 0$ и $x = 0$.

Для определенного времени диффузионного отжига ($\tau = \text{const}$) после логарифмирования получим:

$$\lg C = \lg \frac{C_0}{\sqrt{\pi D \tau}} - \frac{x^2}{9,2D\tau}$$

или

$$\lg C = -\frac{0,1086}{D\tau} x^2 + \text{const} \quad (11)$$

Из этого уравнения следует, что зависимость $\lg C$ от x^2 выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен $-0,1086/D\tau$ (рис. 19).

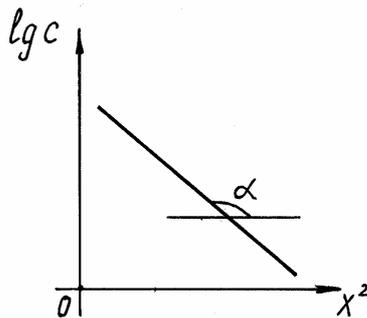


Рис. 19. Зависимость концентрации диффундирующего вещества от квадрата расстояния

Таким образом, для нахождения коэффициента диффузии необходимо знать распределение концентрации диффундирующего вещества по длине образца. В настоящее время для этой цели используют радиоактивные изотопы. Образец разрезают на ряд тонких слоев и определяют активность излучения каждого последовательно снятого слоя. Применительно к стеклам этот метод видоизменяют следующим образом. Последовательно сошлифовывают слои стекла толщиной Δx и определяют активность образца до и после снятия слоя. Удельную активность каждого слоя определяют по разности интен-

сивностей излучения образца до и после снятия каждого слоя. Так как концентрация диффундирующего вещества пропорциональна активности излучения, то уравнение (11) преобразуется в следующее:

$$\lg \frac{\Delta I_n}{\Delta x_n} = -\frac{0,1086}{D\tau} x_n^2 + \text{const} ,$$

где ΔI_n – разность активностей образца до и после снятия n -го слоя толщиной Δx ; x_n – расстояние от поверхности образца до $(n + 1)$ слоя, см; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; τ – время диффузионного отжига, с.

Величину коэффициента диффузии находят по тангенсу угла наклона прямой $\lg \Delta I_n / \Delta x_n - x_n^2$ так же, как описано выше (см. рис. 19). Этим методом рядом ученых измерены коэффициенты диффузии ионов Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} в стеклах различных составов.

Метод тонкого слоя

Кроме указанного метода для исследования диффузии в стеклах используется и так называемый метод «тонкого слоя». Он заключается в том, что на одну сторону тонкого образца стекла с толщиной l наносят очень тонкий слой h радиоактивного вещества. После диффузионного отжига определяют активность I_1 со стороны нанесенного слоя и активность I_2 с обратной стороны. Решение уравнения (10) при достаточно больших временах отжига имеет вид

$$C = C_0 \frac{R}{l} \left[1 + 2 \cos \left(\frac{\pi x}{l} \right) \exp \left(-\pi^2 D \tau / l^2 \right) \right],$$

где C_0 – концентрация радиоактивного изотопа в нанесенном слое.

После преобразования этого выражения получим уравнение:

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = K \exp \left(-\pi^2 D \tau / l^2 \right),$$

которое после логарифмирования принимает вид:

$$\lg \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \lg K - \left(\pi^2 D \tau / 2,3 l^2 \right).$$

Построение графика в координатах $\lg \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$ в зависимости от τ дает прямую линию, тангенс угла наклона которой равен $-\pi^2 D / 2,3 l^2$.

1.8. Определение коэффициентов диффузии в расплавах стекол

Метод десорбции газа из тонкого слоя с одной непроницаемой границей

Такие газы, как H_2O , CO_2 , SO_2 , растворяются в расплаве стекла. Если над расплавом создать атмосферу инертного газа, то растворенный газ десорбируется из стекла в атмосферу. Если слой расплава достаточно тонкий, то конвекцией в его объеме можно пренебречь и считать, что

частицы растворенного газа перемещаются в стекле только за счет молекулярной диффузии. Математическая обработка диффузионного процесса из слоя толщиной δ предполагает, что поверхностная десорбция газа происходит быстро, а лимитирующим этапом является диффузия в стекле. Тогда решение диффузионной задачи для достаточно большого времени от начала процесса дает следующее выражение:

$$\frac{Q_t}{Q_o} = 1 - \frac{\delta}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4\delta^2}\right).$$

После логарифмирования имеем

$$\lg\left(1 - \frac{Q_t}{Q_o}\right) = \lg \frac{\delta}{\pi^2} - \frac{\pi^2 Dt}{2,3 \cdot 4 \cdot \delta^2},$$

где Q_t и Q_o – соответственно количество выделившегося газа за время t и начальное его содержание в расплаве.

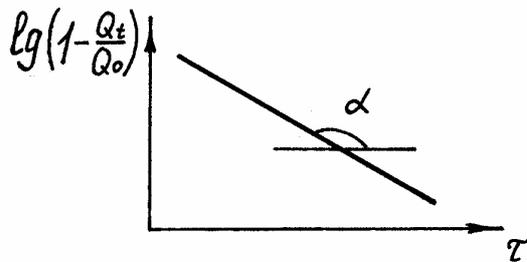


Рис. 20. Графическая зависимость для определения коэффициента диффузии

Коэффициент диффузии рассчитывают по опытному значению отношения Q_t/Q_o для какого-либо t по уравнению:

$$D = \frac{2,3 \cdot 4 \cdot \delta^2}{\pi^2 t} \lg \frac{\delta}{\pi^2 \left(1 - \frac{Q_t}{Q_o}\right)},$$

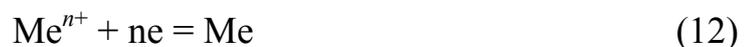
либо находят по графику, как показано на рис. 20:

$$D = -\frac{9,2\delta^2}{\pi} \operatorname{tg}\alpha, \quad \operatorname{tg}\alpha = -\frac{\pi^2 D}{9,2\delta^2}.$$

Этим методом определены коэффициенты диффузии гидроксидов ОН⁻ в силикатных расплавах, в которых растворенная вода находится в виде гидроксильных групп, связанных с другими частицами стекла

Метод вращающегося дискового электрода

Этот метод используют для измерения коэффициентов диффузии в расплавленных стеклах. Сущность его заключается в исследовании зависимости скорости восстановления катионов металла (или других ионов)



от скорости вращения дискового электрода (рис. 21).

При диффузионном режиме процесса (12) его скорость определяется уравнением

$$i = nFD \frac{C^0 - C^s}{\delta}, \quad (13)$$

где C^0 и C^s – концентрации разряжающихся ионов в объеме и у поверхности электрода; δ – толщина диффузионного слоя.

При увеличении плотности тока концентрация ионов Me^{n+} у поверхности электрода будет убывать и при некоторой величине $i_{\text{п}}$ (рис. 22) станет равной нулю. Величина $i_{\text{п}}$ называется предельным током диффузии и не зависит от потенциала электрода.

Согласно уравнению (13), предельный ток диффузии равен:

$$i_{\text{п}} = nFD \frac{C^0}{\delta}. \quad (14)$$

Для вращающегося дискового электрода толщина диффузионного слоя определяется уравнением

$$\delta = 1,62D^{1/3} \nu^{1/8} \omega^{-1/2}, \quad (15)$$

где ν – кинематическая вязкость ($\nu = \eta/\rho$, ρ – плотность); ω – угловая скорость вращения ($\omega = 2\pi m$, где m – число оборотов в секунду).

Подставляя δ из (15) в (14), получим выражение для предельного тока на вращающемся дисковом электроде:

$$i_{\text{п}} = 0,62nFD^{2/3} \nu^{-1/6} C^0 \omega^{1/2}. \quad (16)$$

Это выражение можно использовать для определения коэффициента диффузии по опытным данным следующим образом. При $C^0 = \text{const}$

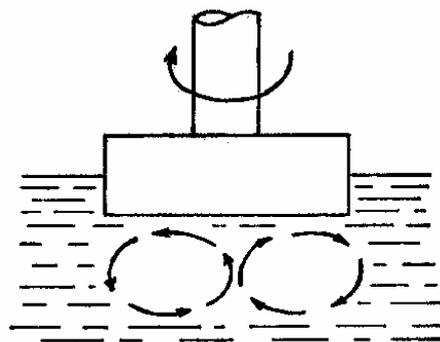


Рис. 21. Схема движения жидкости у поверхности вращающегося электрода

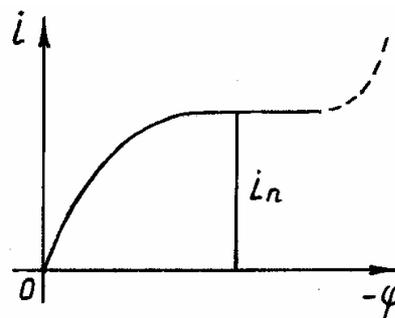


Рис. 22. Зависимость скорости катодного процесса от потенциала электрода

находят зависимость плотности предельного тока от $\omega^{1/2}$ и строят график $i_{\text{п}} - \omega^{1/2}$ (рис. 23).

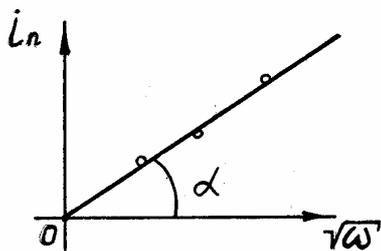


Рис. 23. Зависимость плотности предельного тока от $\omega^{1/2}$

Так как $i_{\text{п}} = A\omega^{1/2}$, где $A = 0,62 \times nFD^{2/3}v^{-1/6}C^0$, то величину D можно рассчитать по уравнению:

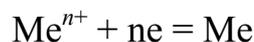
$$D = \left(\frac{Av^{1/6}}{0,62nFC^0} \right)^{3/2}$$

Величину A определяют графически: $A = \text{tg}\alpha$ (см. рис. 23). Величину D можно также рассчитать, если известно значение $i_{\text{п}}$ для определенной скорости вращения диска. В этом случае его находят из уравнения (16):

$$D = \left(\frac{i_{\text{п}}v^{1/6}}{0,62nFC^0\omega^{1/2}} \right)^{3/2}.$$

Хронопотенциометрический метод

Метод основан на исследовании процесса восстановления ионов в расплаве стекла. Если на электроде происходит процесс восстановления ионов металла:



при постоянной плотности тока ($i = \text{const}$), то у поверхности электрода концентрация ионов уменьшается со временем. Эта зависимость определяется уравнением

$$C^s = C^0 - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{\tau}{\pi D}}, \quad (17)$$

где D – коэффициент диффузии; i – плотность тока; τ – время.

Из уравнения (17) видно, что через некоторое время $\tau = \tau_0$ концентрация ионов Me^{n+} у поверхности электрода станет равной нулю:

$$C^0 - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{\tau_0}{\pi D}} = 0$$

откуда:

$$\tau_0 = \frac{\pi n^2 F^2 D}{4i^2} (C^0)^2.$$

Время τ_0 получило название переходного времени. Таким образом, если известны переходное время τ_0 и концентрация восстанавливающегося вещества, то величину коэффициента диффузии можно определить по уравнению

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{i}{nFC^0} \right)^2 \tau_0 . \quad (18)$$

Из этого уравнения видно, что произведение $(i\tau_0^{1/2})$ не зависит от плотности тока, что является характерным признаком процесса восстановления в диффузионном режиме при $i = \text{const}$.

Переходное время можно найти из зависимости потенциала электрода φ от времени. Эта зависимость описывается уравнением

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{\tau_0} - \sqrt{\tau}}{\sqrt{\tau}},$$

из которого видно, что характерным признаком достижения переходного времени является резкое увеличение потенциала со временем, в частности при $\tau = \tau_0$ потенциал $\varphi = -\infty$. В действительности потенциал возрастает до начала следующего процесса. Изменение потенциала со временем и способ определения τ показаны на рис. 24.

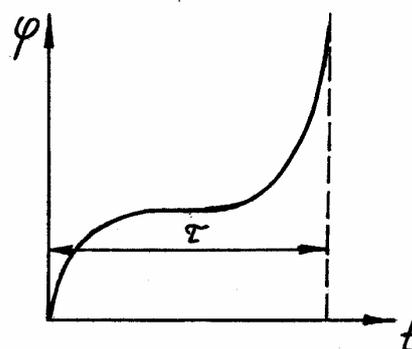


Рис. 24. Изменение потенциала электрода со временем

Схема установки для определения коэффициентов диффузии хронопотенциометрическим методом показана на рис. 25.

Ячейка через сопротивление R , которое много больше сопротивления ячейки, подключается к источнику постоянного тока. Величину тока I регистрируют с помощью амперметра. Плотность тока получается после деления I на площадь катода. Для регистрации изменения потен-

циала со временем между катодом и электродом сравнения включают электронный осциллограф. Величину переходного времени определяют

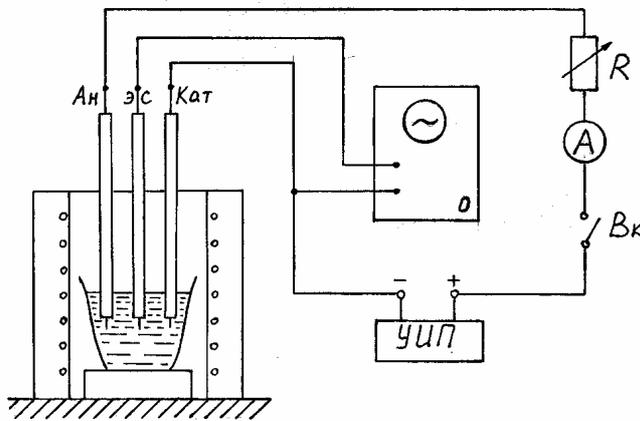


Рис. 25. Принципиальная схема хронопотенциометрической установки:
 Ан – анод; Кат – катод; Эс – электрод сравнения; О – осциллограф;
 УИП – универсальный источник питания; А – миллиамперметр;
 Вк – выключатель; R – мост сопротивления

по временной развертке потенциала на экране осциллографа. Этот параметр находят для нескольких плотностей тока и затем берут среднее значение $(i\tau^{1/2})_{\text{ср}}$, подставив которое в уравнение (18) можно рассчитать коэффициент диффузии. Опыт обычно повторяют для нескольких температур и затем определяют энергию активации процесса диффузии, пользуясь известным уравнением:

$$D = D_0 e^{-E/RT}, \quad (19)$$

где D_0 – постоянная величина; E – энергия активации.

После логарифмирования уравнения (19) имеем

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{E}{2,3RT}.$$

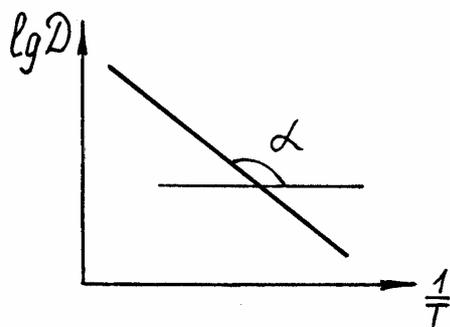


Рис. 26. Зависимость $\lg D$ от $1/T$

В координатах $\lg D - 1/T$ (рис. 26) получим прямую линию, по тангенсу угла наклона которой находят энергию активации E : $E = -2,3Rt\text{g}\alpha$. Энергия активации характеризует затруднения, которые преодолевают частицы при их диффузионном перемещении в расплаве.

1.9. Методы расчета коэффициентов диффузии

Уравнение Стокса – Эйнштейна

Уравнение Стокса – Эйнштейна связывает коэффициент диффузии с вязкостью среды:

$$D = \frac{RT}{6\pi N\eta r},$$

где η – динамическая вязкость; r – радиус частицы; N – число Авогадро. При выводе этого уравнения делается предположение, что частицы имеют сферическую форму и их движение подчиняется формуле Стокса

$$v = F/f,$$

где v – скорость движения частицы; F – сила, действующая на частицу; $f = 6\pi r\eta$ – коэффициент трения.

Проверка уравнения Стокса – Эйнштейна применительно к стеклообразующим расплавам показала, что оно дает результаты, заметно расходящиеся с опытом. Так, для расплава $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ при 1200°C коэффициент диффузии Na^+ $D_{\text{Na}} = 3,25\cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2/\text{с}$. Расчет дает величину около 10^{-8} $\text{cm}^2/\text{с}$. Такое сильное различие между опытом и расчетом связано с принятым выше допущением относительно коэффициента трения, который для диффундирующих частиц атомных размеров принят таким же, как и при движении макроскопических тел в вязкой среде. Применительно к стеклообразующим расплавам уравнение Стокса – Эйнштейна обычно используют для качественной оценки изменения коэффициента диффузии при увеличении или уменьшении вязкости.

Уравнение Нернста – Эйнштейна

Уравнение Нернста – Эйнштейна связывает коэффициент диффузии ионов с удельной электропроводностью среды κ :

$$D = \frac{RT}{cz^2 F^2} \kappa,$$

где c и z – концентрации ионов и их заряд; F – постоянная Фарадея. Это уравнение было проверено неоднократно применительно к стеклообразующим расплавам и твердым стеклам. Было показано, что рассчитанные по уравнению Нернста – Эйнштейна коэффициенты диффузии ионов щелочных и щелочноземельных металлов в расплавах стекол удовлетворительно совпадают с опытными данными. Например, коэффици-

коэффициент самодиффузии иона Na^+ в расплаве $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ при 1200°C равен $3,25\cdot 10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$. Расчет дает $D_{\text{Na}} = 3,6\cdot 10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$.

Проведенные систематические исследования взаимосвязи электропроводности и диффузии в твердых телах позволили выявить следующие особенности:

1. Число переноса в стеклах для щелочных катионов не всегда равно единице.

2. Энергии активации электропроводности и диффузии близки для стекол бинарных силикатных систем. Однако в ряде случаев эти величины заметно различаются.

3. Вычисленные значения D в ряде случаев завышены в 2 – 3 раза.

В связи с этим в уравнение Нернста – Эйнштейна был введен поправочный множитель α :

$$D = \frac{\alpha RT}{C(zF)^2} \alpha.$$

Величина множителя для различных стекол колеблется в пределах от 0,2 до 0,8.

Таким образом, уравнение Нернста – Эйнштейна может быть использовано для оценки коэффициентов диффузии ионов, которые переносят электричество в стеклах. Как известно, электропроводность стекол обусловлена в основном подвижными катионами щелочных металлов. Другие частицы стекла, как правило, не принимают заметного участия в переносе электричества.

1.10. Оптические методы исследования стекол

Стекла находят широкое применение в науке, технике, быту. В зависимости от того, в каких устройствах используют стекла, к их качеству предъявляют определенные требования. При выборе стекла руководствуются большим числом параметров, которые можно подразделить на подгруппы.

1. Оптические постоянные стекол: показатель преломления n_D для желтой линии ($\lambda_D = 589,3\text{ нм}$); средняя дисперсия ($n_F - n_C$), здесь n_F – показатель преломления для излучения света, $\lambda_F = 486,1\text{ нм}$, а n_C – показатель преломления для синего света ($\lambda_C = 656,3\text{ нм}$); частные дисперсии; термооптические постоянные (изменение n при повышении температуры).

2. Параметры, характеризующие качество стекла. К ним относятся воспроизводимость оптических постоянных от варки к варке, их постоянство по всему объему стекла, коэффициент поглощения, который обусловлен поглощением света в стекле и его рассеянием на различных дефектах. Эти параметры определяются технологией производства стекла.

3. Термические, механические свойства стекол, их химическая устойчивость.

Из перечисленных параметров наиболее важными являются показатель преломления, а также коэффициент поглощения стекла. О качестве стекла судят по величине этих параметров. Для того чтобы определить, отвечает ли стекло ГОСТу, необходимо, прежде всего, измерить его параметры и сравнить их с соответствующими величинами по ГОСТу. Таким образом, следует дать определение названным параметрам, изучить их поведение при изменении температуры стекла, его состава и дефектности.

Рефрактометрические методы

Основным параметром, характеризующим стекло, является его показатель преломления, который определяет изменение направления светового луча при переходе из воздуха в стекло. Угол падения i и угол преломления j связаны соотношением

$$n = \frac{\sin i}{\sin j}.$$

Здесь n – относительный показатель преломления стекла, т.е. определенный относительно показателя преломления воздуха.

Показатель преломления служит важным критерием чистоты и однородности стекол. Однако кроме показателя преломления, часто используют более сложный параметр – удельную и молекулярную рефракцию. Для расчета молекулярной рефракции обычно используют одно из следующих уравнений:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad \text{или} \quad R = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha, \quad (20)$$

где α – поляризуемость структурных единиц системы; M – молекулярная масса; d – плотность вещества; N_A – число Авогадро.

Широкому распространению рефрактометрии как одного из физических методов анализа способствовало ценное совмещение высокой точности, технической простоты и доступности.

Молекулярная рефракция определяется способностью электронных оболочек ионов системы деформироваться электрическим полем других ионов. Многие физические и химические свойства веществ (стекло) определяются величиной деформируемости электронных оболочек (поляризуемостью). Именно поэтому рефрактометрические методы анализа являются структурно-чувствительными методами.

На практике показатель преломления стекол измеряют различными способами. Кратко рассмотрим некоторые из них.

1. Измерение показателей преломления на гониометрах

Гониометр – прибор, имеющий неподвижный коллиматор (трубу, через щель которой падает луч света на образец) и зрительную трубу, которая может поворачиваться вокруг вертикальной оси и служит для определения направления лучей, преломленных или отраженных образцом. Образец в этом приборе должен быть выполнен в виде призмы, причем, чем лучше отполированы преломляющие грани, тем выше точность измерений. При повышенных требованиях к образцу точность абсолютных измерений показателей преломления стекол достигает 10^{-6} .

2. Измерение показателей преломления с помощью рефрактометров.

А) Рефрактометр Хилькер – Ченса . Основной деталью этого рефрактометра является *V*-образный призмный блок из двух отполированных и имеющих оптический контакт 45-, 90-, 45-градусных призм. В образуемую этими призмами прямоугольную полость помещают образец, который должен иметь две почти перпендикулярные грани. Они смачиваются контактной жидкостью, показатель преломления которой достаточно близок к измеряемому показателю преломления образца. Жидкость заполняет неровности поверхности образца, поэтому отпадает необходимость его полировки. Это очень упрощает и ускоряет измерение. Если преломляющие углы крайних призм равны 45° , а средней призмы (образца) – точно 90° , то

$$n = \sqrt{N^2 + \sin\beta} \sqrt{N^2 - \sin^2\beta} .$$

Здесь N – показатель преломления крайних призм; β – угол отклонения после прохождения лучом трех призм.

Б) Рефрактометры типа Пульфриха. Особенностью этих рефрактометров является использование источников света с линейчатым спектром и измерительных призм с преломляющим углом 90° . Ход лучей в рефрактометре показан на рис. 27.

Устройство для измерения угла β состоит из зрительной трубы, соединенной с лимбом, и спирального микрометра. При рассмотрении границы полного внутреннего отражения в трубе наблюдается ряд спектральных полос, взаимное расположение которых зависит от соотношения численных значений дисперсии измеряемого вещества и стекла призмы. Подробно правила работы с рефрактометром описаны в инструкции. Точность в определении Δn данным методом равна $\pm 1 \cdot 10^{-5}$.

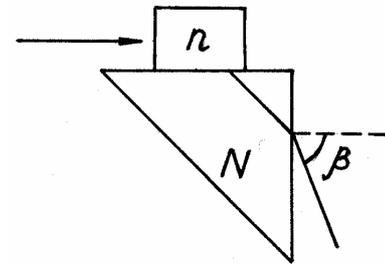


Рис. 27. Схема хода лучей в рефрактометре

В) Рефрактометр ИРМ-1. Этот прибор, в основе которого лежит явление френелевой дифракции, получил широкое распространение при контроле стекол. Большим достоинством метода является возможность проведения измерений на образцах почти произвольной формы, что освобождает от их шлифовки и полировки. Метод является дифференциальным и сводится к измерению разности показателей преломления исследуемого образца, эталона и жидкости, в которую их погружают. Иммерсионная жидкость подбирается так, чтобы для одной длины волны видимого света ее показатель преломления был такой же, как у эталона, а для другой – совпадал с показателем преломления исследуемого образца. Из-за разности хода лучей интерференционная картина смещается и, зная число полос P , проходящих мимо края эталона при измерении длины волны от $\lambda_э$ до $\lambda_о$, определяют n по формуле:

$$n = n_э \pm P\lambda_о/l ,$$

где $n_э$ – показатель преломления эталона для $\lambda_о$; l – толщина эталона. Знак «+» берется при $\lambda_э > \lambda_о$, а знак «-» при $\lambda_э < \lambda_о$.

Существуют и другие типы рефрактометров, предназначенных для различных видов измерений. Однако принципы их действия во многом подобны описанным выше.

Связь показателя преломления стекла с другими физико-химическими свойствами

1. Анализ приведенных формул (20), полученных из общей электромагнитной теории света и теории диэлектриков, показывает, что

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha,$$

т.е. $n = f(\alpha, d)$.

При опытном сопоставлении, действительно, наблюдается некоторая функциональная зависимость между показателем преломления и плотностью стекла (рис. 28).

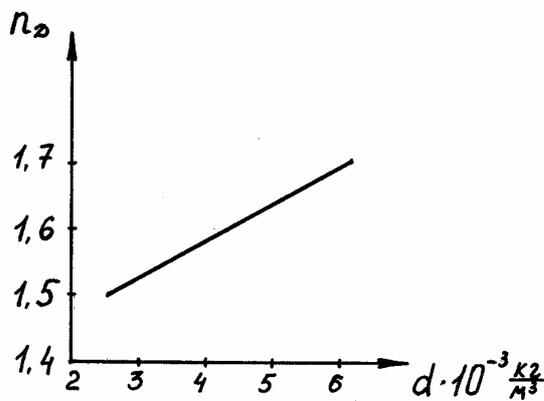


Рис. 28. Зависимость показателя преломления от плотности оптических стекол

ных бесцветных веществ называется нормальной дисперсией. Вблизи полос поглощения наблюдается обратный ход кривых $n = f(\lambda)$ (аномальная дисперсия).

Между преломлением и поглощением света в стекле существует связь

$$n(\nu_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\zeta(\nu) \nu d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2}, \quad (21)$$

где $n(\nu_0)$ – показатель преломления для фиксированной частоты ν_0 ; $\zeta(\nu)$ – показатель поглощения.

Выражение (21) называется соотношением Крамерса – Кронига, оно позволяет определить n в ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной областях по известным спектрам поглощения, что не всегда можно

2. Дисперсия света

Дисперсией света называют зависимость показателей преломления от длины волны. Характер этой зависимости описывается формулой

$$n \approx 1 + \frac{N_A e^2}{2\pi m} \sum_k \frac{f_k}{\nu_{ok}^2 - \nu^2}$$

из которой видно, что при увеличении частоты ν (уменьшение длины волны) n возрастает. Такой вид зависимости $n = f(\lambda)$ для прозрачных

сделать с помощью приборов. Так, у силикатных стекол полоса поглощения, определяющая ход дисперсии в видимой области, расположена в ультрафиолетовой части спектра. Некоторое влияние на ход дисперсии оказывает и поглощение в инфракрасной области. На практике вместо формулы (21) применяют более грубые эмпирические выражения, например формулу Коши

$$n_{\lambda} = a \frac{b}{\lambda^2}.$$

Параметры a и b определяются при задании λ_1 и λ_2 и измерениях n_{λ} .

3. Зависимость показателя преломления стекол от их состава

Первоначально многие исследователи получали аддитивное изменение рефракции с составом, однако позднее было показано, что рефракция стекол не является аддитивной величиной, а функционально связана с составом (рис. 29). Наблюдавшаяся ранее аддитивность явилась следствием ограниченного количества исследованных составов.

Следует отметить, что рефракция кислорода, входящего в состав стекла, сильно отличается от рефракции кислорода в основных оксидах. Соответственно этому концентрационные зависимости рефракции стекол будут иметь разные конфигурации в зависимости от различия химических связей в оксидах.

Так, исследования боратных стекол с добавками щелочных галогенидов показали, что LiCl имеет в стекле рефракцию $2,8 \text{ см}^3$, а в индивидуальном кристаллическом состоянии $7,6 \text{ см}^3$; NaCl соответственно $6,2$ и $8,5 \text{ см}^3$; KCl – $8,6$ и $10,8 \text{ см}^3$ и т.д. Можно видеть, что при увеличении размера катиона происходит увеличение рефракции аниона, т.е. в приведенном ряду тенденция к образованию связей бора с хлором уменьшается. В настоящее время известно, как меняется показатель преломления при добавлении различных оксидов, а поэтому имеется возможность направленного проведения процесса.

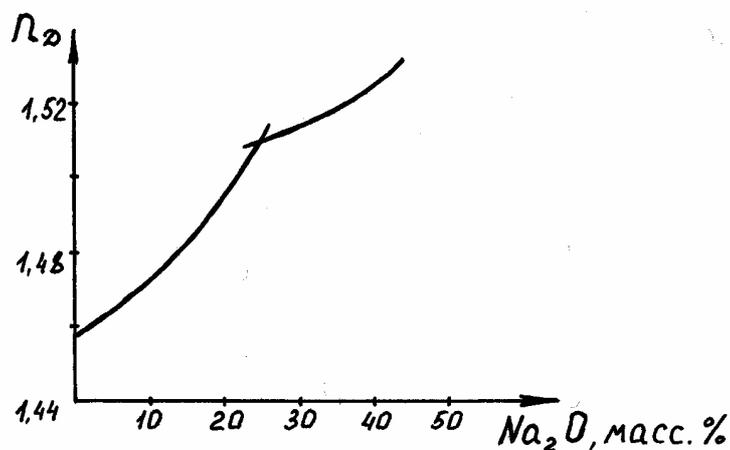


Рис. 29. График изменения показателя преломления стекла $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от доли Na_2O

4. Зависимость показателя преломления стекол от температуры

Приводимые в справочниках значения показателей преломления и дисперсии стекол обычно соответствуют комнатной температуре. При ее повышении оптические постоянные претерпевают изменения. На рис. 30 приведен график отклонения показателя преломления ($\Delta n = n_t - n_{20^\circ\text{C}}$) силикатного стекла в зависимости от температуры. Изменение Δn с повышением температуры согласно существующей теории связано, во-первых, с уменьшением плотности стекла в результате его расширения (Δn_a), что приводит к понижению Δn , и, во-вторых, со смещением края поглощения в сторону больших длин волн (Δn_k), что вызывает повышение Δn .

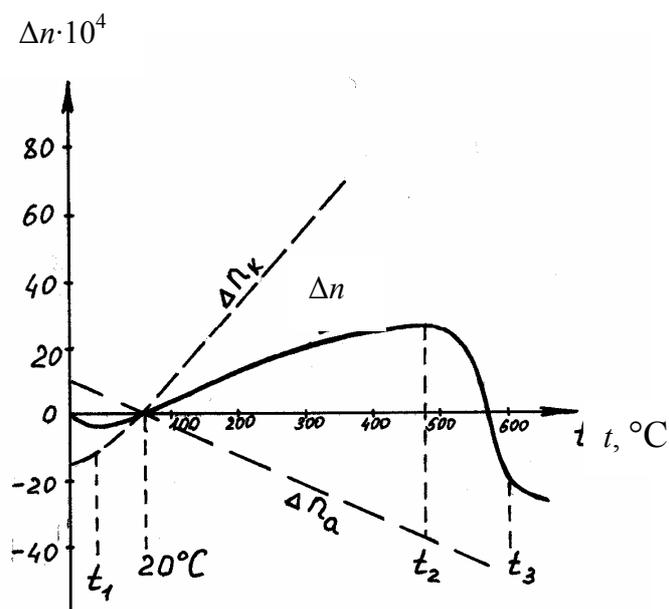


Рис. 30. Приращение показателя преломления (Δn) силикатного стекла в зависимости от температуры

Кривая $\Delta n = f(t, ^\circ\text{C})$ состоит из нескольких частей. С повышением температуры от комнатной до t_2 значение Δn увеличивается. Это говорит о том, что в данном случае смещение края поглощения оказывает большее влияние, чем расширение стекла. В области отжига ($t_2 - t_3$) показатель преломления резко падает, что связано с уменьшением плотности стекла при переходе к жидкому состоянию.

При повышении температуры показатель преломления многих фосфатных и боратных стекол непрерывно уменьшается вследствие малого значения Δn_k по сравнению с Δn_a . У кварцевого стекла наблюдается монотонное увеличение показателя преломления до 600°C из-за малого коэффициента расширения.

Зависимость n от температуры характеризуют температурным коэффициентом показателя преломления (ТКПП). ГОСТ определяет ТКПП как приращение показателя преломления при повышении температуры на 1°C .

5. Дефекты в стеклах и их рефрактометрическое обнаружение

В зависимости от целевого назначения стёкла подразделяются на категории: по первой категории изготавливают оптическое стекло, по нулевой – защитные стёкла, зеркала и т.д. К оптическим стёклам предъявляют более жесткие требования, поэтому рассмотрим дефекты, имеющие в них место.

Высокая однородность – основное свойство оптического стекла, однако и оно не является абсолютно однородным. Присутствующие в нем дефекты обусловлены особенностями технологии производства и связаны с неравномерностью химического состава стекла (свили, плавные неоднородности), а также неравномерностью физического характера (двойное лучепреломление, неоднородность внутренней структуры). Указанные дефекты приводят к неодинаковым значениям показателя преломления в различных частях заготовки и, как следствие, ведут к искажению в оптической системе изделия. Контроль качества осуществляется путем измерения n по всему объему заготовки и сравнения его с величиной, приведенной в ГОСТе, где показаны также и возможные допуски. Таким образом, рефрактометрические методы контроля оптической однородности стекол являются необходимым звеном в процессе их изготовления.

Спектрофотометрические методы исследования стекол

Кроме однородности стёкла различаются между собой пропусканием света. Этот параметр характеризует потерю световой энергии, обусловленную отражением лучей от поверхности стекла, их поглощением и рассеянием стекломассой.

Поверхность стекла можно характеризовать коэффициентом отражения ρ , а также коэффициентом пропускания τ , который равен отношению светового потока на входе в стекло к его величине на выходе. Для всякой поверхности соблюдается соотношение

$$\rho + \tau = 1.$$

Коэффициент отражения зависит от показателя преломления стекла, угла падения лучей, а также от расположения плоскости поляризации

относительно направления падения луча (теория Френеля). При нормальном падении света

$$\rho = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2.$$

Коэффициент пропускания слоя стекла толщиной x определяется следующим соотношением:

$$\tau_x = \Phi_x / \Phi_0,$$

где Φ_x – световой поток, прошедший в стекле путь x ; Φ_0 – падающий световой поток. Коэффициент пропускания стекла описывается также формулой

$$\tau_x = e^{-\varepsilon' x},$$

где ε' – натуральный показатель ослабления.

Часто для удобства расчетов оперируют величиной, называемой оптической плотностью:

$$A = \lg \tau = \lg I_0 / I,$$

где I_0 и I – соответственно интенсивность света на входе и на выходе из стекла. Ослабление светового потока в стеклах происходит вследствие двух явлений – поглощения и рассеяния света.

Поглощение заключается в том, что часть энергии светового потока переходит к имеющимся ионам (комплексам), в результате чего происходит возбуждение некоторых электронов и переход их на более высокие энергетические уровни.

Рассеяние света заключается в том, что часть энергии потока диффузно распространяется по всем направлениям. Данное явление связано с микронеоднородностью стекла, которое приводит к изменению показателя преломления в различных его микрообъёмах, находящихся на расстояниях, сравнимых с длиной волны падающего света. Микронеоднородность обусловлена различием структуры и микронапряжений, а также концентраций компонентов в малых объёмах. Коэффициент рассеяния зависит от длины волны падающего света, его поляризации и направления наблюдения. Для стекла принято производить измерения в видимой части спектра ($\lambda = 546$ нм) в неполяризованном свете под углом

90° к оси падающего луча. Значительные потери света в стеклах обусловлены его поглощением примесями, главным образом, ионами металлов разных валентностей.

Использование спектрофотометрических методов позволяет получать данные, которые обычно представляют в виде графиков, где по оси абсцисс откладывают длину волны, а по оси ординат – оптическую плотность A или коэффициент поглощения. Анализ таких зависимостей позволяет:

1. Установить влияние длины волны на величину поглощения светового потока.
2. По виду спектральных линий судить о том, какие ионы присутствуют в стекле в виде примесей (качественный анализ).
3. Измеряя изменение оптической плотности стекла в зависимости от концентрации, проводить количественное определение ионов примеси. В этом случае используют закон Бугера – Ламберта – Бэра:

$$A = \varepsilon C l,$$

где ε – коэффициент экстинкции, характеризующий поглощающую способность иона; C – концентрация исследуемого вещества; l – толщина образца.

Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С УЧАСТИЕМ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ

2.1. Растворение твердых оксидов

Самым распространенным видом стекол являются оксидные стекла. Их производство в непрерывно действующих печах начинается с процесса растворения шихтовых материалов в расплаве стекла. Одним из процессов, протекающих при нагревании шихтовых материалов и их взаимодействии с расплавом, является растворение твердых оксидов в расплаве стекла (SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 и др.). Для интенсификации этого процесса необходимо знать условия, обеспечивающие быстрое растворение и распределение оксидов в объеме стекломассы.

Движущая сила процесса растворения – убыль химического потенциала $\Delta\mu$ при переходе твердого оксида μ_i^0 в расплав μ_i . При равенстве химических потенциалов ($\mu_i^0 = \mu_i$) достигается предел растворимости, что свидетельствует о термодинамическом равновесии растворенного оксида с твердой фазой. Процесс растворения твердых тел в расплаве состоит из следующих стадий:

а) разрушение кристаллической решетки твердого тела и переход его атомов или ионов в расплав;

б) диффузия растворенных частиц из пограничного слоя в объем расплава.

Эти стадии являются последовательными, и поэтому наиболее медленная из них определяет скорость суммарного процесса растворения. Если скорость процесса ограничена медленно протекающей стадией разрушения кристаллической решетки оксида или другого твердого тела, то наблюдается кинетический режим растворения. Если наиболее медленной стадией является диффузия частиц в объеме расплава, то наблюдается диффузионный режим процесса растворения.

Выявление лимитирующей стадии процесса

Для того чтобы выявить, какая из названных выше стадий – лимитирующая, т.е. определяет скорость суммарного процесса, используют метод вращающегося диска. Суть этого метода заключается в следующем.

Скорость растворения оксида в расплаве в диффузионном режиме определяется уравнением

$$v_d = D \frac{C_H - C^0}{\delta}, \quad (22)$$

в котором D – коэффициент диффузии оксида в расплаве; δ – толщина диффузионного слоя, прилегающего к поверхности твердого оксида; C_H и C^0 – соответственно концентрация насыщения и объемная концентрация растворенного оксида.

Вследствие замедленного отвода растворенного оксида в объем расплава концентрация его у поверхности равна насыщенной. Если растворяющееся в жидкости твердое тело представляет собой вращающийся-

ся диск, то толщина диффузионного слоя зависит от угловой скорости ω вращения диска

$$\delta = 1,61D^{1/2} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} , \quad (23)$$

где ν – кинематическая вязкость ($\nu = \eta/\rho$, где η – динамическая вязкость, ρ – плотность).

После подстановки (23) в выражение (22) получим уравнение для скорости растворения оксида в виде вращающегося диска:

$$v_d = 0,62D^{2/3} \nu^{1/6} (C_H - C^0) \sqrt{\omega} .$$

Таким образом, характерный признак диффузионного режима – увеличение скорости растворения вместе с ростом скорости вращения диска: эта зависимость должна быть линейной в координатах $v_d - \sqrt{\omega}$. В кинетическом режиме транспорт частиц в объем расплава осуществляется быстро, и эта стадия не тормозит суммарный процесс растворения. В этом случае скорость растворения не зависит от скорости вращения диска, данный эффект является характерным признаком кинетического режима. Опыт показывает, что наиболее часто реализуется диффузионный режим растворения оксидов в расплавах стекол.

Применение метода вращающегося диска для исследования кинетики растворения оксидов

Методом вращающегося диска, в частности, была исследована кинетика растворения следующих оксидов: SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 – в бинарных и более сложных силикатных расплавах. Схема установки для изучения кинетики растворения оксидов в силикатных расплавах приведена на рис. 31.

Исследуемые образцы изготавливают из плавленных или спеченных оксидов в виде дисков диаметром 10 – 20 мм и толщиной 5 – 10 мм. Их закрепляют в графитовой обойме, которая с помощью молибденового или вольфрамового стержня соединяется с вращающимся шпинделем. Образец перед опытом взвешивают на аналитических весах и затем закрепляют в обойме. С помощью подвижного механизма образец опускают в расплав на глубину 5 – 10 мм и включают электромотор. Время опыта выбирается таким, чтобы убыль веса образца была не менее 50 –

100 мг. После опыта налипший расплав очищают в жидком состоянии, а его остатки – в твердом состоянии. Затем образец снова взвешивают.

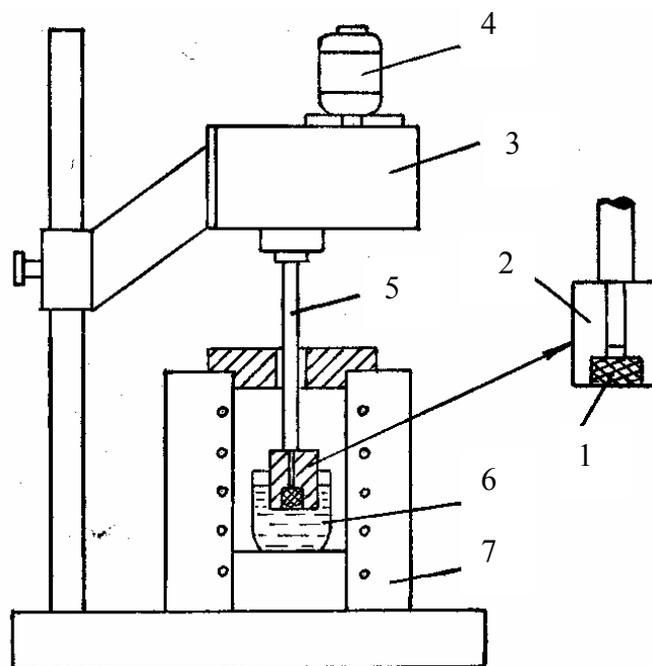


Рис. 31. Схема установки с вращающимся диском:

- 1 – образец; 2 – обойма; 3 – редуктор;
4 – двигатель; 5 – вал держатель;
6 – тигель с расплавом; 7 – печь

Скорость растворения V рассчитывают по убыли веса Δm , геометрической площади поверхности диска S и времени растворения τ :

$$V = \Delta m / S\tau.$$

Скорость растворения является экспоненциальной функцией температуры:

$$V = A e^{-E/RT}, \quad (24)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации процесса растворения.

Величину E находят по температурной зависимости скорости растворения. После логарифмирования (24) получим

$$\lg V = \lg A - \frac{E}{2,3RT}.$$

Это означает, что в координатах $\lg V - 1/T$ опытные данные описываются прямой, тангенс угла наклона которой равен $E/2,3R$.

2.2. Исследование анодного растворения и коррозии металлов

Электрохимическая обработка стекла

Используемый метод электрохимической обработки стекла заключается в том, что с помощью анодного растворения металла в размягченное стекло вводится определенное количество ионов металла с целью получения окрашенного стекла с модифицированной поверхностью. Этот процесс осуществляется путем электрохимической обработки поверхности ленты стекла во флоат-ванне. В результате анодного растворения металла и диффузионных процессов изменяются химический состав и свойства поверхностного слоя стекла. Такой метод производства назван спектро-флоат-процессом. Схема устройства для электрохимической обработки поверхности стекла расплавами металлов показана на рис. 32.

Данное устройство устанавливают во флоат-ванне в зоне температур 750 – 780 °С, оно состоит из медного электрода 3, который удерживается на расстоянии нескольких миллиметров от ленты стекла 4 при помощи стяжек 2, укрепленных на водоохлаждаемой балке 1. В зазоре между электродом и лентой стекла находится расплав легкоплавкого металла 5 (свинец, олово, висмут), в котором растворяется медь. Концентрация насыщения меди в свинце составляет при указанных температурах 1 – 2 %. К электроду подводится положительный полюс источника питания 7, а отрицательный полюс подсоединяется к оловянной ванне 8 через специальный электрод 6. Таким образом, реализуется электрохимическая система, в которой роль катода играет оловянная ванна, роль анода – свинцово-медный (или другой) расплав, а электролитом является размягченная лента стекла. Через эту систему пропуска-

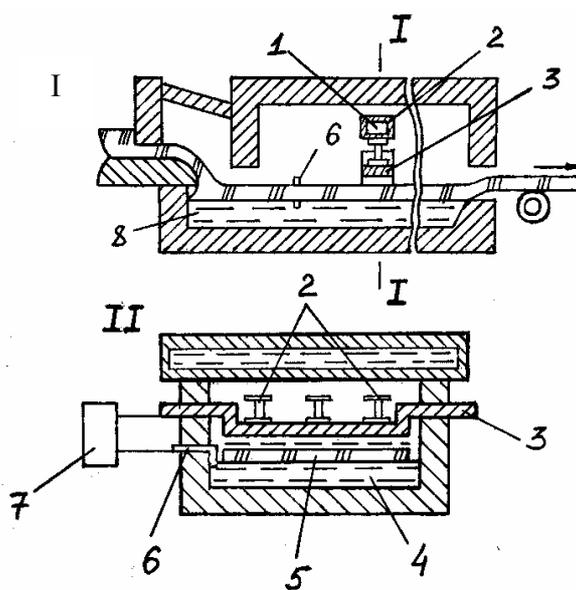
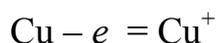
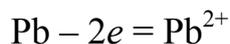


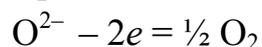
Рис. 32. Схема устройства для электрохимической обработки поверхности стекла расплавами металлов

ется ток, под действием которого лента окрашивается по всей ширине при скорости движения около 300 м/ч. В зависимости от задаваемой плотности тока концентрация растворенного металла в поверхностном слое стекла составляет 0,03 – 0,3 г/м².

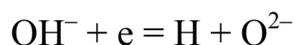
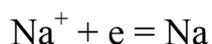
При прохождении тока свинцово-медный расплав растворяется в стекле по реакциям



Соотношение между количеством металлов можно регулировать изменением плотности тока. Наряду с этими процессами происходит также анодное выделение кислорода:

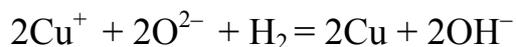
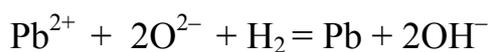


На границе олова со стеклом происходят реакции катодного восстановления



Выделяющийся натрий и водород растворяются в олове. Натрий может также окисляться растворенным в олове кислородом, а образующийся оксид натрия ассимилируется нижней поверхностью стекла.

Поскольку защитная атмосфера над ванной с оловом содержит до 15 % водорода, то после выхода ленты стекла из зоны электрохимической обработки возможно восстановление растворенных в поверхностном слое ионов:



Атомы свинца и меди образуют частицы субмикроскопических размеров, которые вызывают коллоидное окрашивание стекла. Для того чтобы получить объемно окрашенное стекло, процесс электрохимической обработки необходимо перенести в объем стекломассы. В этом случае можно использовать электроды из твердых металлов, ионы которых окрашивают стекло (железо, кобальт, никель и др.). В связи со сказанным рассмотрим методы исследования кинетики растворения металлов в расплаве стекла.

Исследование кинетики анодного растворения металлов в расплаве стекла

Ионная природа силикатных расплавов позволяет применять для исследования кинетики взаимодействия металлов с расплавами электрохимические методы. Одним из них является метод снятия поляризационных кривых. Этот метод заключается в определении зависимости между скоростью электрохимического процесса (плотностью тока) и потенциалом электрода или его поляризацией. Поляризацией называется величина отклонения потенциала электрода от его равновесного значения:

$$\Delta\varphi_a = \varphi_a - \varphi_p ; \Delta\varphi_k = \varphi_p - \varphi_k , \quad (25)$$

где $\Delta\varphi_a$ и $\Delta\varphi_k$ – анодная и катодная поляризации; φ_a и φ_k – потенциалы анода и катода.

При анодной поляризации потенциал электрода становится более положительным, а при катодной – более отрицательным, и поэтому определяемая уравнениями (25) поляризация является положительной величиной.

Электрохимическая ячейка, в которой электролит – расплав стекла, обычно состоит из трех электродов, погруженных в расплав. Два из них – катод и анод – служат для пропускания тока через ячейку, а по отношению к третьему, неполяризуемому, измеряется потенциал исследуемого электрода и его поляризация. Так как расплав обладает определенным омическим сопротивлением, то измеряемая разность потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения включает в себя кроме поляризации $\Delta\varphi$ и омическое падение напряжения в электролите $\Delta\varphi_R = IR$, где I – ток; R – сопротивление электролита:

$$\Delta\varphi_{об} = \Delta\varphi + \Delta\varphi_R.$$

Величину $\Delta\varphi_R$ измеряют с помощью электронного осциллографа. Для этого его подключают к измерительной схеме между электродом сравнения и исследуемым электродом. При отключении поляризующего тока поляризация $\Delta\varphi$ уменьшается плавно со временем, а омическое падение напряжения в электролите уменьшается до нуля практически мгновенно. Различный характер изменения во времени величин $\Delta\varphi$ и $\Delta\varphi_R$ позволяет их разделить на экране осциллографа при выключении поляризующего тока (рис. 33). Ток, проходящий в системе и измеряе-

мый с помощью амперметра, включенного в цепь исследуемого электрода, характеризует скорость электрохимического процесса.

Если металл, погруженный в оксидный расплав, является анодом электрохимической ячейки, то ионы металла переходят в расплав по реакции

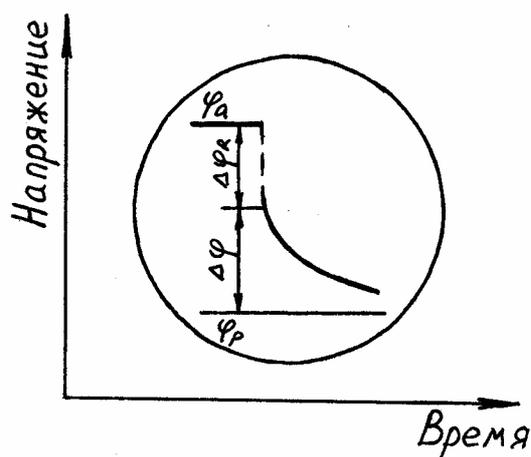


Рис. 33. Определение величины падения напряжения в электролите с помощью осциллографа

Скорость этого процесса (или плотность тока) зависит от величины поляризации. Зависимость плотности тока i от поляризации $\Delta\phi$ анода называют анодной поляризационной кривой. Характер данных зависимостей связан с лимитирующей стадией процесса. В оксидных расплавах скорость анодного растворения металла определяется диффузией ионов Me^{n+} в объем электролита. В этом случае концентрация и активность ионов Me^{n+} (или оксида Me_nO_m) у поверхности анода увеличивается вместе с поляризацией:

$$\Delta\phi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}^s}{a_{\text{Me}^{n+}}^o},$$

где $a_{\text{Me}^{n+}}^s$ и $a_{\text{Me}^{n+}}^o$ – активности ионов металла у поверхности анода и в объеме электролита. Величина $a_{\text{Me}^{n+}}^s$ и концентрация $C_{\text{Me}^{n+}}^s$ определяется плотностью тока. Связь между поляризацией и плотностью тока при замедленной диффузии выражается уравнением

$$\Delta\phi = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_{\Pi}} \right), \quad (27)$$

где i_{Π} – предельный ток диффузии, величина которого определяется концентрацией ионов Me^{n+} или оксида Me_nO_m в объеме электролита. При достаточно больших $\Delta\phi$, когда $i \gg i_{\Pi}$, в уравнении (27) можно пренебречь единицей, и оно примет вид:

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{nF} \ln i_{\Pi} + \frac{RT}{nF} \ln i.$$

Наличие линейной связи между $\ln i$ и $\Delta\varphi$ позволяет по тангенсу угла наклона, равному RT/nF , найти величину n для реакции (26).

Опытную зависимость $i - \Delta\varphi$ определяют с помощью специального прибора – потенциостата (рис. 34), который поддерживает постоянную разность потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения. Задавая с помощью потенциостата последовательно увеличивающиеся значения $\Delta\varphi_{об}$, фиксируют устанавливающийся ток и определяют значение $\Delta\varphi_R$ на экране осциллографа в момент кратковременного выключения тока. Плотность тока находят делением общего тока на площадь электрода. По полученным значениям $\Delta\varphi$ и i строят поляризационную кривую. Для примера на рис. 35 приведена общая поляризационная кривая анодного растворения никеля в расплаве силикатного стекла при 1300 °С.

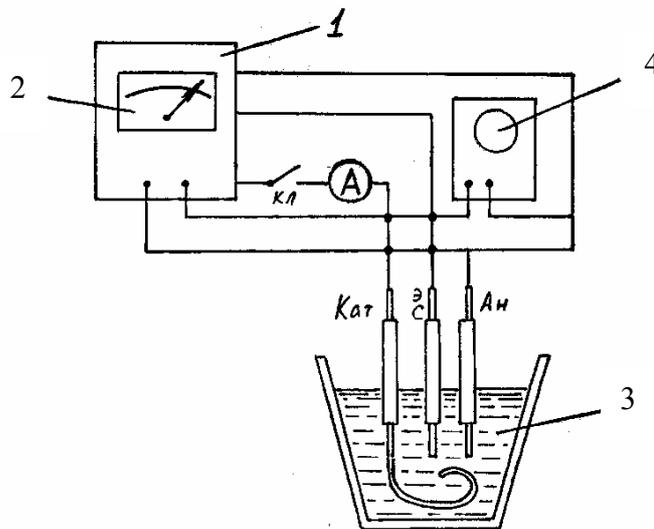
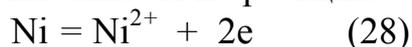


Рис. 34. Схема установки для поляризационных измерений:
1 – потенциостат; 2 – электронный вольтметр;
3 – тигель с расплавом; 4 – осциллограф;
Ан – анод; А – амперметр; К – катод;
Кл – ключ замыкания; Э.С. – электрод сравнения

Начальный участок ab кривой $i - \Delta\varphi$ характеризует анодное растворение никеля по реакции



и описывается уравнением (27).

Когда концентрация оксида NiO около анода достигает насыщения, на поверхности металла образуется оксидная пленка NiO (участок bc на рис. 35). Образование оксидной пленки приводит к уменьшению скоро-

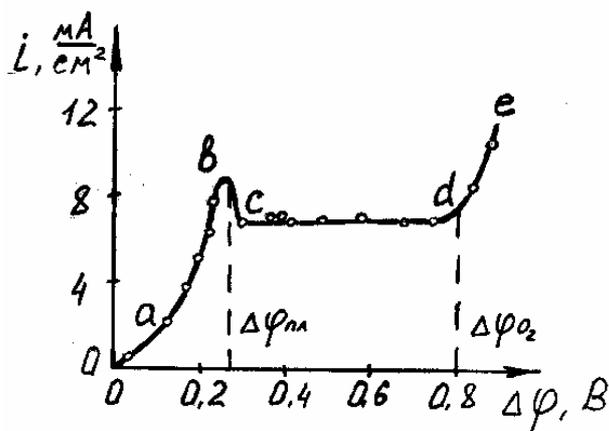
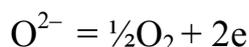


Рис. 35. Поляризационная кривая анодного растворения никеля в расплаве силикатного (листового) стекла при 1300 °С

сти растворения металла и его пассивации при $\Delta\phi_{\text{пл}}$. Оксидная пленка изолирует металл от непосредственного контакта с расплавом, и поэтому дальнейшее окисление металла происходит за счет диффузии его атомов через пленку к границе с электролитом, где протекает реакция (28). В интервале поляризаций от $\Delta\phi_{\text{пл}}$ до $\Delta\phi = \Delta\phi(\text{O}_2)$ (участок *cd*), когда на аноде начинается выделение кислорода, плотность тока не зависит от поляризации. Это обусловлено тем, что прианодный слой расплава насыщен оксидом NiO. Резкое увеличение плотности тока при $\Delta\phi > \Delta\phi(\text{O}_2)$ (участок *e*) связано с выделением кислорода по реакции:



Разность потенциалов $\Delta\phi_{\text{пас}} = \Delta\phi(\text{O}_2) - \Delta\phi_{\text{пл}}$, отвечающую пассивному состоянию анода, можно рассчитать, исходя из следующих соображений. В общем случае при $\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{пл}}$ на поверхности оксидной пленки устанавливается давление кислорода $P(\text{O}_2)_p$, равное равновесному для реакции:



При дальнейшем увеличении поляризации давление кислорода на границе пленки с электролитом растет, а на границе металл – пленка остается равным $P(\text{O}_2)_p$. Скачок потенциала, обусловленный перепадом давления кислорода в пленке, можно выразить:

$$\Delta\phi_{\text{пас}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P(\text{O}_2)}{P(\text{O}_2)_p} \quad (30)$$

При $\Delta\phi = \Delta\phi(\text{O}_2)$ величина $P(\text{O}_2) = 1$ атм, так как на аноде начинается образование пузырей кислорода. Поскольку стандартное изменение энергии Гиббса для реакции (29) связано с $P(\text{O}_2)_p$:

$$1/m \Delta G_{\text{Me}_n\text{O}_m}^{\circ} = -RT \ln \frac{1}{P(\text{O}_2)_p^{1/2}},$$

то из уравнения (30) получим

$$\Delta\phi_{\text{пас}} = \Delta\phi(\text{O}_2) - \Delta\phi_{\text{пл}} = -\frac{\Delta G_{\text{Me}_n\text{O}_m}^{\circ}}{2mF}.$$

Таким образом, ширину области пассивации можно рассчитать и сравнить с найденной из поляризационной кривой.

Коррозия металлов в стеклообразующих расплавах

Самопроизвольное окисление металлов при их контакте с расплавленными стеклами происходит за счет растворенных в расплаве окислителей. Такими окислителями могут быть легко восстанавливаемые оксиды; высшие оксиды металлов, которые восстанавливаются до более низкой валентности; растворенные в расплаве гидроксильные группы. Эти реакции играют большую роль в процессах, связанных с эмальированием металлов.

Рассмотрим вначале окисление металлов при их взаимодействии с легковосстановимыми оксидами, растворенными в расплаве. Для создания хорошего сцепления между железом и наносимой на его поверхность эмалью в последнюю вводят оксиды CoO и NiO, которые являются “активаторами” сцепления. Они взаимодействуют с железом по реакциям



При этом ионы Fe^{2+} растворяются в эмали, а восстановленные атомы Co и Ni осаждаются на поверхности железа, которая становится более “изрытой” и прочность сцепления эмали со сталью возрастает.

Для исследования кинетики реакций (31) и (32) используют следующий метод. Образец железа с известной площадью погружают в расплав эмали, содержащей оксиды CoO и NiO. Через определенное время образец извлекают из расплава и после удаления с него остатков эмали анализируют количество металла, восстановленного по реакции (31) или (32). Для этого поверхностный слой образца растворяют в соляной или серной кислоте; определяют количество никеля или кобальта в растворе и относят его к единице поверхности.

Окисление металлов может происходить также за счет их взаимодействия с высшими оксидами данного металла, растворенными в расплаве стекла. В качестве примера приведем следующие реакции:



В этих случаях за счет перехода ионов металла в расплав наблюдается убыль веса образца. Это обстоятельство используется для нахождения скорости окисления металла. С этой целью достаточно взвесить на аналитических весах образец исследуемого металла до и после опыта. Скорость окисления определяют по убыли веса Δm , отнесенной к единице времени и площади:

$$v = \Delta m / St.$$

Гидроксильные группы также могут выступать в качестве окислителя в процессах коррозии с водородной деполяризацией, например



Кинетику такого процесса также можно исследовать по убыли веса корродирующего образца.

Рассмотренные выше окислительно-восстановительные реакции протекают по электрохимическому механизму. Анодной стадией является ионизация атомов металла, а катодной – восстановление гидроксильных групп с выделением водорода из расплава либо полное или неполное восстановление металла.

2.3. Синтез ситаллов и исследование их свойств

Синтез ситаллов включает в себя следующие основные стадии:

1. Разработку химического состава ситалла.
2. Подбор катализаторов кристаллизации.
3. Предварительную термообработку шихты.
4. Варку стекла.
5. Термообработку стекла на первой ступени.
6. Термообработку стекла на второй ступени с получением ситалла.

При разработке химического состава исходят из того, каким основным свойством должен обладать ситалл: высокой химической стойкостью, износостойкостью, малым или большим коэффициентом термического расширения, диэлектрическими свойствами, низкой или высокой температурой размягчения, способностью поглощать нейтроны и т.д. После этого на основании свойств различных материалов и искусственных соединений устанавливают, какая кристаллическая фаза может обеспечить требуемые характеристики ситалла. Далее отыскивается соответствующая диаграмма состояния, включающая компоненты данной кристаллической фазы, и рассматривается область стеклообразования в этой системе. Состав стекла выбирается внутри области стеклообразования с учетом того, что он должен обладать повышенной склонностью к кристаллизации, необходимой для последующего перехода системы в ситалл. Если для силикатных стекол степень связности кремнекислородного каркаса f_{Si} и число мостиковых атомов кислорода u на один тетраэдр $[SiO_4]$ находится в пределах соответственно $0,33 - 0,50$ и $2 - 4$, то ситалловые стекла имеют значения f_{Si} и u ближе к нижней границе, т.е. обладают большим содержанием катионов – модификаторов. При необходимости в состав могут вводиться различные добавки, улучшающие технологические свойства стекол. Известны сподуменовые ситаллы с низким коэффициентом теплового расширения, высококремнеземистые (кристобаллитовые, тридимитовые) ситаллы с высоким коэффициентом теплового расширения, пироксеновые ситаллы с высокой химической стойкостью и др.

Для формирования тонкозернистых структур ситаллов используют катализаторы кристаллизации, вызывающие гетерогенную кристаллизацию стекла. Металлические катализаторы: медь, серебро, золото, платина – кристаллизуются в стекле гомогенно и образуют кристаллические частицы размерами не менее $50 - 80 \text{ \AA}$. На этих частицах гетерогенно выделяются основные кристаллические фазы ситаллов. Необходимым

условием является близость кристаллических решеток катализатора и силикатной фазы, хотя бы по одному линейному параметру в пределах 15 %. Более широко используются катализаторы ликвационного типа: SiO_2 , P_2O_5 , S^{2-} , F^- , Cr_2O_3 и др. Указанные катализаторы обуславливают протекание ликвации (разделения) стекол в процессе термообработки на две стеклообразные фазы. Роль ликвации заключается в образовании развитой поверхности раздела стекло – стекло (размер каплевидных включений до 0,1 – 0,5 мкм) и в приближении образовавшихся при ликвации фаз к стехиометрическим составам будущих кристаллов, благодаря чему скорость возникновения зародышей силикатных фаз резко возрастает. Подбор катализаторов кристаллизации производят на основе сопоставления параметров кристаллических решеток в случае металлических катализаторов или на основе рассмотрения силикатных систем со стабильными или метастабильными областями разделения в случае катализаторов ликвационного типа. Оптимальные концентрации катализаторов подбирают экспериментально. Катализаторы кристаллизации вводят в шихту.

Структура конечного ситалла может рассматриваться как результат непрерывного процесса формирования в последовательности: термообработка шихты → варка стекла → термообработка стекла на первой ступени → термообработка стекла на второй ступени. Важнейшая задача термообработки шихты заключается в увеличении в ситалле основной кристаллической фазы, обеспечивающей главные свойства ситалла (рис. 36). Кроме того, предварительная термообработка шихты интенсифицирует кристаллизационные процессы при последующей термообработке стекла, понижает температуры верхнего и нижнего пределов кристаллизации, снижает температуру максимального экзоэффекта, увеличивает общую степень закристаллизованности ситалла, делает структуру ситалла более тонкозернистой. В итоге свойства ситаллов улучшаются в 1,5 – 2 раза (см. рис. 36, кривые 1 – 3). Термообработку шихты проводят

при температуре интенсивного образования в ней основной кристаллической фазы ситалла. Благодаря этому возникающие структурно-химические группировки, или микроструктуры, полнее сохраняются в расплаве и активнее участвуют в формировании желаемой фазы при термообработке стекла. Оптимальная температура термообработки шихты определяют экспериментально.

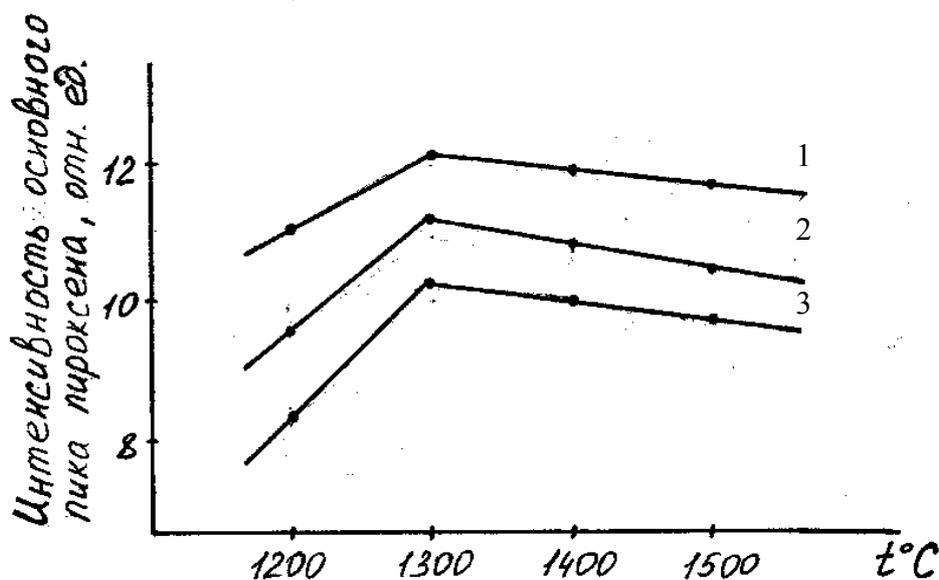


Рис. 36. Влияние температуры предварительной обработки шихты на содержание пироксеновой фазы в шлакоситаллах различного химического состава

Устойчивость микроструктур кристаллических фаз в расплавленном стекле при прочих равных условиях зависит от температуры варки. С повышением температуры происходит разупорядочение расплава и разрушение структурно-химических группировок, т.е. повышение температуры варки действует в противоположном направлении, нежели предварительная термообработка шихты. Степень закристаллизованности ситалла в целом и количество основной кристаллической фазы ситалла падают с повышением температуры варки. На устойчивость микроструктур кристаллических фаз в расплаве влияет наличие в них на-

правленных ковалентных связей. Например, в ряду α -кварц \rightarrow авгит \rightarrow клиноферросилит \rightarrow магнетит доля ковалентных связей убывает и снижается устойчивость микроструктур. Поэтому железосодержащие стекла весьма чувствительны к перегреву при варке. Оптимальная температура варки определяется с учетом кинетики процессов стекловарения и необходимости получения ситалла с высокой степенью закристаллизованности.

Термообработки на первой и второй ступенях приводят к превращению стекла в ситалл в результате процесса кристаллизации и являются важными стадиями синтеза ситаллов. Назначение термической обработки на первой ступени – образование максимального количества зародышей кристаллов, на второй ступени – обеспечение необходимой степени закристаллизованности. Первая определяет микроструктуру, вторая – достаточно полное превращение стекла в ситалл. Важным технологическим требованием к режиму термической обработки является его малая продолжительность.

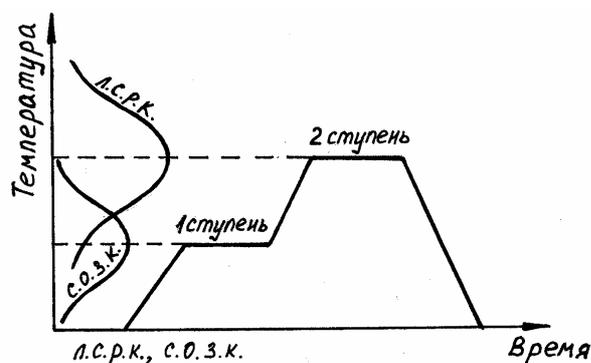


Рис. 37. Совмещенная схема режима термической обработки стекла и таммановских кривых кристаллизации

Обычно используют двухступенчатый режим термообработки стекла (рис. 37), в котором первая ступень соответствует максимальной скорости образования зародышей кристаллизации (СОЗК), а вторая – максимуму или значительной величине линейной скорости роста кристаллов (ЛСРК). Двухступенчатый режим кристаллизации может быть проведен как после формирования и охлаждения расплава, так и при нагревании застывшего стекла.

На первой ступени термообработки в случае использования металлических катализаторов кристаллизации в стеклах выделяются кристаллические частицы металла, на которых образуются зародыши силикат-

ных фаз. В случае применения катализаторов ликвационного типа на первой ступени термообработки образуются капельные или двухкаркасные (взаимопроникающие) структуры лквирующих стекол с развитой поверхностью раздела фаз.

Благодаря этой поверхности и приближению состава фаз к составу будущих кристаллов также образуются зародыши основных фаз ситаллов. Таким образом, в обоих случаях на первой ступени термообработки образуются зародыши кристаллических фаз ситаллов. Известная форма таммановской кривой СОЦК (скорости образования центров кристаллизации) при этом сохраняется (см. рис. 37), однако максимальная величина СОЦК возрастает во много раз.

На второй ступени термообработки температура повышается на 100 – 200 °С для снижения вязкости и увеличения линейной скорости роста кристаллов. На образовавшихся зародышах кристаллизации с заметной скоростью растут кристаллы силикатных фаз, что обеспечивает получение достаточно полно закристаллизованных ситаллов в течение сравнительно небольшого промежутка времени. Качественные ситаллы имеют размер кристаллического зерна до 1 мкм и степень закристаллизованности до 85 – 90 % . В отдельных случаях могут быть использованы одноступенчатые режимы термообработки, соответствующие выдержке только на второй ступени. В частности, в пироксеновых железосодержащих ситаллах ещё во время охлаждения выделяются кристаллы шпинели, на поверхности которых образуются зародыши пироксена. В этом случае отпадает надобность в первой ступени термообработки.

Определение температур первой и второй ступеней термообработки

Для определения температур первой и второй ступеней термообработки используют различные косвенные и приближенные методы. Сравнительно точные данные дает дифференциально-термический анализ (ДТА). Температура первой ступени соответствует температуре эн-

дотермического эффекта на кривой ДТА (или немного выше её), а температура второй ступени соответствует температуре экзотермического эффекта (или несколько выше её).

Приблизительно температуры первой и второй ступеней можно определить при обработке стекла в градиентной печи (рис. 38). Температурный интервал $t_1 - t_2$, в котором появляется опалесценция, соответствует росту центров кристаллизации до сравнительно больших размеров. Температура первой ступени приблизительно равна t'_2 или лежит ниже её. Температура второй ступени лежит внутри интервала $t'_2 - t_3$ и соответствует тонкокристаллической структуре.

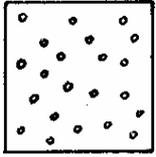
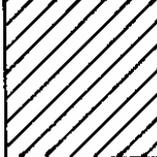
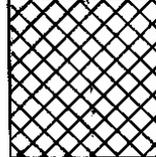
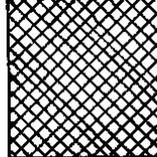
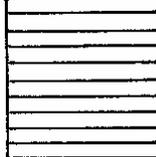
Исходное стекло без примеси	Опалесценция	Тонкокристаллическая структура со стекловидным блеском	Тонкокристаллическая, хорошо закристаллизованная структура	Крупнокристаллическая структура	Расплавленное стекло
					

Рис. 38. Внешний вид образца стекла, предназначенного для получения ситалла, после обработки в градиентной печи

Изучение изменения свойств стекол

В процессе кристаллизации в большей или меньшей степени изменяются все свойства стекла. Поэтому, изучая изменения свойств по мере превращения стекла в ситалл, можно составить приближенное представление о скорости и полноте протекающего процесса. К числу таких свойств – индикаторов процесса кристаллизации – относятся плотность, механическая прочность (при изгибе), твердость, тепловое расширение,

кислотостойкость, щелочеустойчивость, электрические свойства, вязкость и др. Наиболее целесообразным является изучение изменения того важнейшего свойства, которым должен обладать ситалл. Собственно говоря, режим термообработки подбирают или разрабатывают таким образом, чтобы обеспечить наилучшее значение этого свойства.

Часто в качестве свойства – индикатора процесса кристаллизации – используют плотность, величина которой при превращении стекла в ситалл растет, как правило, тем в большей степени, чем выше степень закристаллизованности стекла. С увеличением же степени закристаллизованности обычно улучшаются и другие свойства ситалла. Пробы для определения плотности не должны иметь газовых включений и других пороков. Отбор проб проводят во время термообработки из следующих точек (рис. 39). Точки 1 и 2 являются общими для обоих режимов, и тогда количество отбираемых проб равно 6. После определения плотности строят графическую зависимость от общей продолжительности термообработки и делают заключение о ходе процесса кристаллизации в обоих случаях.

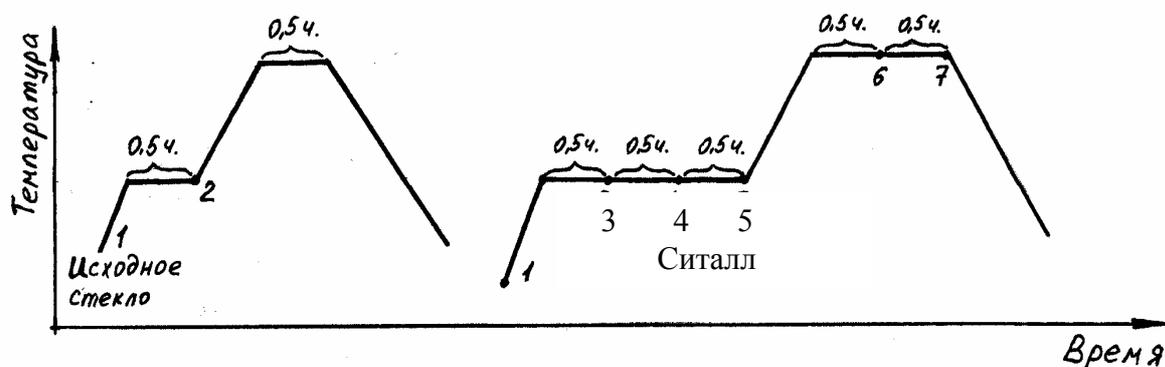


Рис. 39. Возможные точки отбора проб для исследования изменения свойств, фазового состава и структуры по мере превращения стекла в ситалл

Исследование структуры стекол и ситаллов

Размеры и форма ликвационных областей и кристаллов, количественное соотношение кристаллической и стеклообразной фаз, а также

другие особенности структуры стекол и ситаллов могут быть исследованы с помощью электронного микроскопа просвечивающего типа. Свет, используемый в обычных микроскопах, в электронном заменяется пучком быстрых электронов, а в качестве линз служат электрические и магнитные поля определенной конфигурации. Поскольку проникающая способность электронов ограничена, объект исследования не должен быть толще 0,1 мкм. Однако приготовление образцов стекла и ситаллов такой толщины весьма затруднительно. В связи с этим используют метод реплик – снятия отпечатков с исследуемой поверхности, точно воспроизводящих ее топографию. Для получения реплик поверхность свежего излома стекла или ситалла травят плавиковой кислотой. При этом формируется рельеф поверхности, обусловленный различиями скоростей растворения составляющих фаз. На подготовленную поверхность путем испарения платины и углерода в вакууме наносят платиноуглеродную пленку толщиной в несколько сотен ангстрем, которая и образует требуемую реплику. После отделения и промывания реплику осторожно высушивают на фильтровальной бумаге и затем переносят в объектодержатель электронного микроскопа для исследования.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы причины отличия энергии взаимодействия частиц в поверхностном слое от энергии в глубине расплава?
2. Что характеризует величина поверхностного натяжения?
3. Почему самопроизвольно поверхность увеличиваться не может?
4. Как методом максимального давления в пузырьке можно экспериментально определить величину поверхностного натяжения и плотность расплава?
5. Как зависит коэффициент взаимной диффузии от концентрации?
6. Каковы причины уменьшения вязкости с ростом температуры?
7. В каких единицах измеряется вязкость расплавов?
8. Как определяют энергию активации вязкого течения?
9. Перечислите основные особенности аморфного и кристаллического состояний веществ.
10. Поясните, что является движущей силой диффузии.
11. Напишите в математической форме зависимости для первого и второго законов Фика.
12. Каков физический смысл коэффициента диффузии?
13. Напишите уравнение, выражающее зависимость коэффициента диффузии от температуры.
14. От чего зависит коэффициент диффузии в разбавленных растворах?
15. Стеклообразное состояние вещества является метастабильным и обладает повышенным значением свободной энергии по сравнению с кристаллическим. Какой вывод можно сделать из этого заключения?
16. Как влияет состав силикатно-оксидного расплава на его вязкость?
17. При каких условиях можно получить «металлические стекла», имеющие аморфную структуру?
18. Какие факторы и как влияют на кристаллизацию стекла?
19. Какие требования предъявляются к пробам стекла, используемым для определения плотности?
20. Чем обусловлена и как определяется микронеоднородность получаемых стекол?
21. Почему состав стекла влияет на его показатель преломления?
22. В чем заключается сущность электрохимической обработки стекла, проводимой при его выработке?

23. Какие электрохимические процессы протекают при коррозии металлов в стеклообразующих расплавах?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При охлаждении расплава с определенной скоростью существуют две возможности образования твердого тела: кристаллизация и затвердевание переохлажденного расплава без существенного изменения его структуры. Последний процесс можно назвать стеклованием, или процессом аморфного затвердевания.

Стеклование и получаемое в результате стеклообразное состояние вещества отличается рядом характерных особенностей:

- при охлаждении стеклообразующего расплава ниже точки плавления происходит постепенное нарастание вязкости. Когда величина вязкости достигает $10^{12} - 10^{13}$ Па·с, метастабильная жидкость затвердевает с образованием стеклообразного твердого тела. Многочисленные наблюдения позволяют заключить, что при обычных скоростях охлаждения расплав затвердевает аморфно, если подвижность частиц жидкости достаточно ограничена, чтобы предотвратить кристаллизацию. У типичных стеклообразующих силикатных расплавов это условие выполняется благодаря высокой вязкости при температуре ликвидуса. Аморфно затвердевать могут и обычно кристаллизующиеся жидкости, если их охлаждать с большой скоростью. В этом случае вязкость переохлажденной жидкости за очень малый промежуток времени достигает значения около 10^{12} Па·с, и поэтому она переходит из жидкого состояния в аморфное. При скоростях охлаждения $10^5 - 10^6$ К/с и выше удается получить в аморфном состоянии некоторые металлы (Ni, Pd) и многие сплавы металлов (Mn, Fe, Co, Ni и др.) с металлоидами (B, C, N, P);

- стеклообразное состояние вещества отличается изотропностью свойств, что является следствием ближнего порядка в расположении частиц. В ненапряженном состоянии свойства стекла не зависят от направления, по которому измеряется данное свойство;

- все структурные параметры и большинство свойств стекла имеют статистический характер и зависят от той конфигурации частиц, которая оказалась «замороженной». Структура стекла и его свойства тесно связаны со скоростью охлаждения расплава. При достаточно быстром его охлаждении вследствие малой подвижности частиц в высоковязком переохлажденном расплаве не успевает установиться равновесная для данной температуры структура. Поэтому стекло одного состава, полученное при разных скоростях охлаждения, будет иметь различные структуру и свойства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Павлушкин, Н. М.* Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н. М. Павлушкин [и др.]. – М. : Стройиздат, 1970. – 512 с.
2. Физико-химические основы производства оптического стекла / под ред. Л. И. Демкиной. – Л.: Химия, 1976. – 456 с.
3. *Иоффе, Б. В.* Рефрактометрические методы в химии / Б. В. Иоффе. – Л. : Химия, 1983. – 350 с.
4. *Бацанов, С. С.* Структурная рефрактометрия / С. С. Бацанов. – М. : Высш. шк., 1976. – 304 с.
5. *Безбородов, М. А.* Вязкость силикатных стекол / М. А. Безбородов. – Минск : Наука и техника, 1975. – 352 с.
6. *Евстропьев, К. К.* Диффузионные процессы в стекле / К. К. Евстропьев. – Л. : Стройиздат, 1970. – 168 с.
7. *Плесков, Ю. В.* Вращающийся дисковый электрод / Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский. – М. : Наука, 1972. – 344 с.
8. *Галюс, З.* Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М. : Мир, 1974. – 552 с.
9. *Дамаскин, Б. Б.* Введение в электрохимическую кинетику / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М. : Высш. шк., 1983. – 400 с.
10. *Бондарев, К. Т.* Листовое полированное стекло / К. Т. Бондарев. – М. : Стройиздат, 1978. – 167 с.
11. *Булер, П. И.* Анодное растворение никеля и кобальта в расплаве силикатного стекла / П. И. Булер [и др.] // Физика и химия стекла. – 1976. – Т. 2. – № 5. – С. 475.
12. *Павлушкин, Н. М.* Основы технологии ситаллов / Н. М. Павлушкин. – М. : Стройиздат, 1979. – 359 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....	4
1.1. Исследование поверхностных свойств стеклообразующих расплавов.....	4
1.2. Определение плотности расплавов стекла.....	9
1.3. Определение плотности твердого стекла.....	12
1.4. Измерение вязкости расплавов.....	14
1.5. Измерение вязкости стекла в пластическом состоянии ($\eta \geq 10^7$ Па·с).....	21
1.6. Диффузия	25
1.7. Исследование диффузионных процессов в твердых стеклах.....	27
1.8. Определение коэффициентов диффузии в расплавах стекол.....	29
1.9. Методы расчета коэффициентов диффузии.....	35
1.10. Оптические методы исследования стекол.....	36
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С УЧАСТИЕМ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ.....	45
2.1. Растворение твердых оксидов.....	45
2.2. Исследование анодного растворения и коррозии металлов.....	49
2.3. Синтез ситаллов и исследование их свойств	56
Контрольные вопросы.....	65
Заключение	66
Библиографический список.....	67

Учебное издание

КУХТИН Борис Александрович
ПОДГОРНОВА Галина Анатольевна

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКОЛ
И СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ

Учебное пособие

Редактор Р.С. Кузина
Технический редактор Н. В. Тупицына
Корректоры Т.В. Климова, В.В. Гурова
Компьютерная верстка С.В. Павлухиной

ЛР № 020275. Подписано в печать 31.03.06.
Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 3,92. Уч.-изд. л. 4,20. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.