

Т. Б. Жеплинський

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів
zheplynskyi@ukr.net

ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНИ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛА В ІНТЕРВАЛІ СКЛУВАННЯ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.062>

Здійснено спробу пояснити природу стрибкоподібного зростання температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) скла в інтервалі склування. Властивості скла визначаються коливаннями силіційкисневого каркаса, який при нагріванні втрачає свою жорсткість. Після досягнення температури склування структура скла стає більш пухкою і починають проявлятися коливання лужних катіонів. Вони зумовлюють стрибок величини ТКЛР. Найбільших значень цей стрибок набуває тоді, коли структура скла формується двовимірними шарами силіційкисневих тетраедрів, частково з'єднаними між собою у третьому вимірі.

Ключові слова: структура скла, інтервал склування, двокомпонентне скло, трикомпонентне скло, модуль пружності, ступінь зв'язання силіційкисневого каркаса.

Вступ

Особливістю розвитку сучасної фундаментальної теоретичної науки є широке використання високоточних методів аналізу. Їх застосовують для дослідження властивостей, структури і хімічного складу різноманітних фізичних тіл. На основі отриманих даних формулюються закономірності структуроутворення і твориться математична модель об'єкта, яка дає змогу прогнозувати його властивості в тих чи інших умовах експлуатації.

Сьогодні серед твердих фізичних тіл склоподібний стан є одним із найменш вивчених і теоретично опрацьованих. Пояснення його структури все ще залишається на рівні окремих теорій, а математичний опис охоплює лише певні фізичні властивості в обмеженому температурному інтервалі. Переважно, це температури в межах від кімнатної до температури склування.

Відомо [1–3], що скло, на відміну від звичайних кристалічних речовин, не має певної температури топлення, а переходить у рідкий стан за певного температурного інтервалу. Цей інтервал називається температурним інтервалом склування. Крайні межі цього інтервалу позначають літерами T_g і T_f .

T_g – температура склування, яка відповідає в'язкості скла $10^{12,3}$ Па·с;

T_f – температура початку пом'якшення, яка відповідає в'язкості скла 10^8 Па·с.

При охолодженні скляної маси змінюється природа хімічних зв'язків у склі. В рідкому стані, через наявність великої внутрішньої енергії, ці зв'язки є дуже слабкі і структурні елементи скла майже не зв'язані між собою. При температурі T_f структурні елементи скла починають зв'язуватись між собою. Коли ж досягається температура T_g , процес зв'язування структурних елементів завершується. Скло стає твердим тілом.

При нагріванні проходить все у зворотному порядку: вивільнюються зв'язки окремих хімічних сполук, які при температурах, нижчих за T_g і T_f , залишались скованими в'язкістю, і скло поступово переходить із твердого в напівпластичний, а потім рідкий стан.

У температурному інтервалі склування відбувається стрімка зміна властивостей скла, які до або після цього інтервалу змінюються плавно, і їхня температурна залежність не супроводжується перегинами чи стрибками.

Зокрема значення ТКЛР скла до температури T_g залишається практично незмінним, але вище цієї температури відбувається стрибкоподібне збільшення її величини. За температури, вищої за T_f , температурне розширення раптово

зменшується до певної незмінної величини. Водночас, густина скла із збільшенням температури незначно зменшується до температури T_g , потім її значення стрімко спадає, а при температурі понад T_f зменшення значень густини відбувається значно повільніше [1, 4].

Характерною є також температурна залежність модуля пружності скла [4, 5]. Із підвищенням температури його величина для лужного скла зменшується, а в малолужного алюміній-силікатного вона, навпаки, збільшується. Ця тенденція є справедливою лише до температури T_g . Вище цієї температури спостерігається стрімке зменшення модуля пружності, і при температурі T_f він дорівнює нулю.

Все це вказує на те, що в температурному інтервалі $T_g - T_f$ відбуваються суттєві зміни структури скла, які все ще не є достатньо дослідженими і потребують певного ретельнішого трактування.

Мета дослідження – інтерпретувати структурні зміни скла в температурному інтервалі склування базуючись на дослідженні значень ТКЛР скла простого хімічного складу.

Матеріали та методи досліджень

Для досліджень та теоретичних висновків щодо природи стрибкоподібних змін теплофізичних властивостей скла в інтервалі склування було використано наведені в літературі [6, 7] дані величин ТКЛР простих складів скла за різних температур. На основі цих даних побудовано графіки температурної залежності ТКЛР і здійснено їх математичний аналіз.

Окрім того, для дослідних складів скла було розраховано величину ступеня зв'язаності силіційкисневого каркаса f_{Si} , котрий дорівнює відношенню кількості атомів силіцію до кількості кисену.

Величина f_{Si} дала змогу сформулювати висновок щодо структури дослідного скла.

Результати досліджень та їх обговорення

Відомо [6], що крива залежності ТКЛР від температури не завжди характеризується наявністю перегину в районі температури T_g . Так, для кварцового скла залежність ТКЛР від температури характеризується мінімальним значен-

ням за температури 100°C ($4,23 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$), незначним максимумом в районі температури 500°C ($5,7 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$), незначним спаданням до температури 900°C ($5,37 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$) і подальшим незначним зростанням до 1100°C ($5,85 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$) (рис. 1). Ця залежність значно відрізняється від класичної і не виявляє стрибкоподібного зростання ТКЛР. Незначні коливання кривої, мабуть пов'язані із певними модифікаційними переходами структурних утворень.

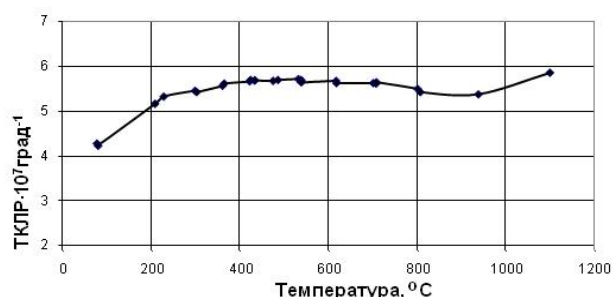


Рис. 1 Температурна залежність ТКЛР кварцового скла

Температурна залежність ТКЛР двокомпонентного натрій-силікатного скла має зовсім інший вигляд (рис. 2) і характеризується різною інтенсивністю зростанням із збільшенням температури. Наведені криві можна поділити на дві групи: криві, що плавно підіймаються вгору вздовж усього температурного інтервалу (рис. 2, криві 1, 5 і 6) і криві з суттєвим перегином при температурі 450°C (рис. 2 криві 2, 3, і 4). Отже, при незначних і дуже великих кількостях натрію у склі величина ТКЛР поступово зростає в усьому температурному інтервалі. На кожні 100°C ТКЛР зростає приблизно на 15–20%. Коли ж кількість оксиду натрію знаходиться в межах від 15 мол % до 30 мол %, величина ТКЛР до температури склування майже не збільшується (0–10%), а в інтервалі склування стрімко зростає (50–60%).

Відомо [1], що одним із структурних параметрів, які характеризують ступінь зв'язаності силіційкисневого каркаса у склі є функція f_{Si} , яка дорівнює відношенню кількості атомів силіцію до кількості кисену.

З метою дослідження взаємозв'язку між ступенем зв'язаності силіційкисневого каркаса у склі функцією f_{Si} і відсотком зростання величини ТКЛР в температурному інтервалі склування було дослі-

джено температурну залежність ТКЛР одинадцяти складів двокомпонентного скла [6] і для кожного з них розраховано ступінь зв'язаності силіцій-кисневого каркаса. При цьому кількість натрію оксиду у склі змінювалась від 15 до 48 мол %.

Отримана залежність (рис. 3) описується кривою із яскраво вираженою ділянкою максимальних значень. Коли функція f_{Si} дорівнює 0,34, значення ТКЛР дещо зростають при нижчих температурах, однак в інтервалі склування залишаються незмінними і тому відсоток зростання дорівнює нулю. Коли ступінь зв'язаності силіційкисневого каркаса зростає від 0,36 до 0,41, величина стрибка ТКЛР в інтервалі склування знаходиться в межах 15–20 %. Максимальні значення стрибка значень ТКЛР (49–61 %) є для скла, в якому функція f_{Si} знаходиться в межах від 0,42 до 0,445. Надалі зростання ТКЛР стає меншим і, як зазначалося вище, практично дорівнює нулю коли $f_{Si} = 0,5$ (кварцове скло).

Відомо [1, 2, 8, 9, 10], що структура кварцового скла являє собою утворену із силіційкисневих тетрадрів неперервну тривимірну сітку. При введенні до складу скла лужних оксидів ця сітка розривається і в утвореній порожнині розміщується позитивно заряджений катіон. Кількість таких розривів описується функцією f_{Si} . Коли $f_{Si} = 0,5$ розриви теоретично відсутні, а коли $f_{Si} = 0,25$ всі чотири зв'язки навколо тетраедра є розірваними. Коли $f_{Si} = 0,33$ структура скла твориться за допомогою неперервних ланцюгів, а для $f_{Si} = 0,4$ характерною є шарувата двовимірна сітка.

Із збільшенням температури у склі зростає амплітуда коливань атомів оксигену (амплітуда коливань силіцію є набагато меншою [11]), що проявляється збільшенням лінійних розмірів скла. При цьому, у випадку кварцового скла коефіцієнт пропорційності (ТКЛР) залишається практично незмінним.

Із введенням до складу скла лужних оксидів за умови, що ступінь зв'язання силіційкисневого каркаса є достатньо високим, одновалентні катіони є затиснутими всередині координаційної комірки. Температурні коливання цих катіонів поглинаються жорсткістю склотвірника, і тому загальне розширення є незначним. Воно визначається розширенням модифікованої структурної сітки. Із збільшенням температури каркас починає розширюватись, а його жорсткість стає щораз меншою. В певний момент, коли температура об'єму досягає величини температури склування, структура скла стає більш пухкою і перестає обмежувати рухомість одновалентних катіонів. При цьому їхні коливання стають визначальними у процесі температурного розширення скла. Це проявляється у вигляді суттєвого збільшення величини ТКЛР.

Отримані результати показали, що описане вище явище найяскравіше проявляється тоді, коли ступінь зв'язання $f_{Si} = 0,42-0,445$, тобто тоді, коли структура скла формується двовимірними шарами, з'єднаними між собою у третьому вимірі через деякі вершини силіційкисневих тетрадрів, сформованих без участі натрію.

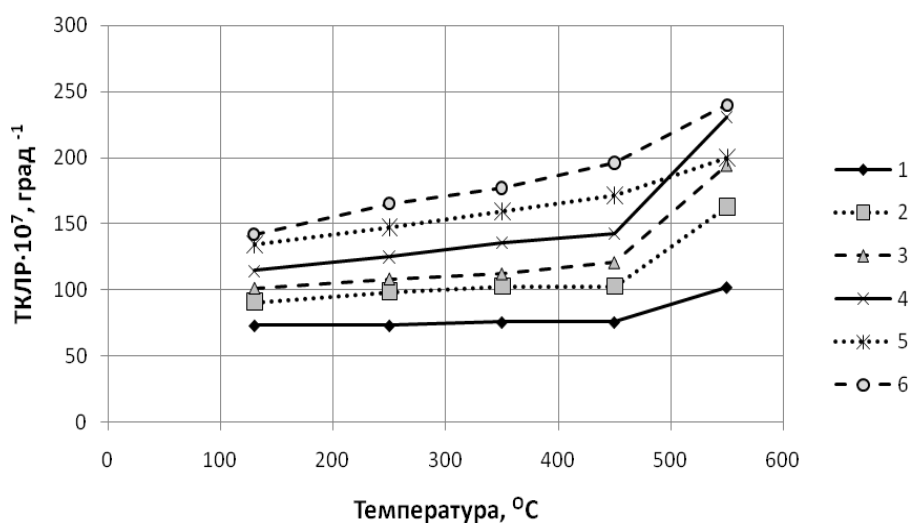


Рис. 2. Температурна залежність ТКЛР двокомпонентного натрій-силікатного скла із різним вмістом оксиду натрію (мол %): 1 – 14,6; 2 – 19,6; 3 – 22,2; 4 – 26,6; 5 – 32,2; 6 – 35,8



Рис. 3. Залежність відсотка зростання значень ТКЛР в інтервалі склування від ступеня зв'язання силіційкисневого каркаса

Подальші дослідження проводили на основі температурної залежності величини ТКЛР для трикомпонентного силікатного скла [7], в якому кількість Na_2O становила 15 мол %, а кількість CaO змінювалась від 0 мол % до 15 мол % (табл. 1).

Розрахунки показали, що із введенням до складу натрієвого скла кальцію оксиду ступінь зв'язання f_{Si} (табл. 1) зменшується від 0,46 (у чисто натрієвому склі) до 0,395 у склі, що містить 15 мол % CaO . Отже, структура скла стає більш розпушеною, що проявляється у вигляді збільшення величини ТКЛР від $73\text{--}75 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ до $85\text{--}100 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ (рис. 4) на ділянці нижчих температур, а на ділянці температур $T_g - T_f$ спостерігається значно більший стрибок величини ТКЛР. Відсоток його зростання змінюється від 35 % для чисто натрієвого скла до 69 % у склі, що містить додатково 15 мол % CaO (табл.1). Очевидно, що в цьому випадку за низьких температур присутній кальцій достатньо міцно утримує загальну жорсткість скляного каркаса, а за високих температур (в інтервалі склування) ця жорсткість втрачається значно більшою мірою, що проявляється у вигляді більш стрімкого зростання величини ТКЛР.

Цікавими виявились результати дослідження скла, що містить однакову сумарну кількість Na_2O і CaO . В цьому випадку ця сума становила 25 мол %.

Відомо [1, 12, 13], що при введенні до складу скла кальцію оксиду відбувається зшивання склоутворюючого каркаса за допомогою

мостику O--Ca--O . Однак функція f_{Si} не враховує цієї особливості і через те, що двовалентний кальцій вносить із собою 50 % кисню, а одновалентний натрій – лише 33 %. Заміна Na_2O на CaO супроводжується зменшенням величини f_{Si} від 0,429 у склі, що не містить кальцію до 0,413 у склі, що містить 13 мол % CaO (табл. 2).

Таблиця 1

Хімічний склад скла, ступінь зв'язання силіційкисневого каркаса, та відсоток зростання величини ТКЛР в інтервалі склування

Хімічний склад, мол %			Функція f_{Si}	Зростання ТКЛР, %
SiO_2	Na_2O	CaO		
85	15	0	0,46	35
75	15	10	0,417	61
74	15	11	0,412	63
70	15	15	0,395	69

Таблиця 2

Хімічний склад скла, ступінь зв'язання силіційкисневого каркаса та відсоток зростання величини ТКЛР в інтервалі склування

Хімічний склад, мол %			Функція f_{Si}	Зростання ТКЛР, %
SiO_2	Na_2O	CaO		
75	12	13	0,413	73
75	14	11	0,415	66
75	15	10	0,417	61
75	25	0	0,429	49

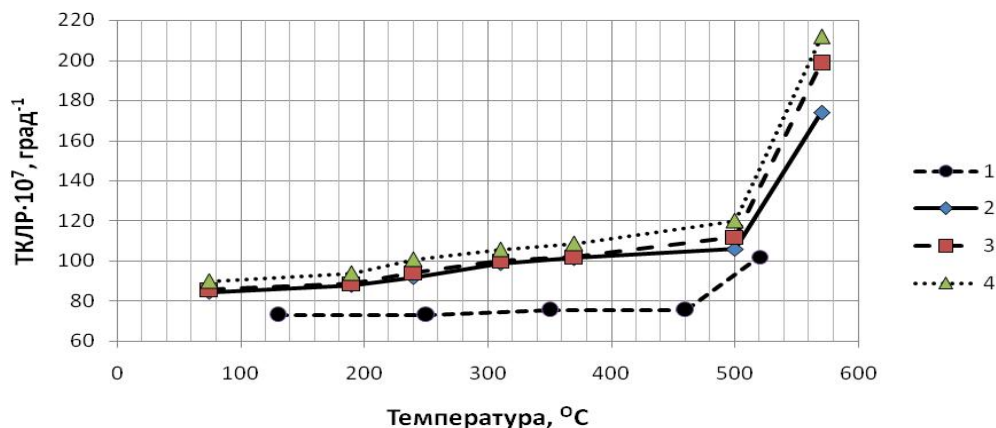


Рис. 4. Температурна залежність ТКЛР трикомпонентного натрій – кальційсилікатного скла з однаковим вмістом натрію оксиду, що дорівнює 15 мол %, і різним вмістом кальцію оксиду: 1 – 0 %, 2 – 10 мол %, 3 – 11 мол %, 4 – 15 мол %

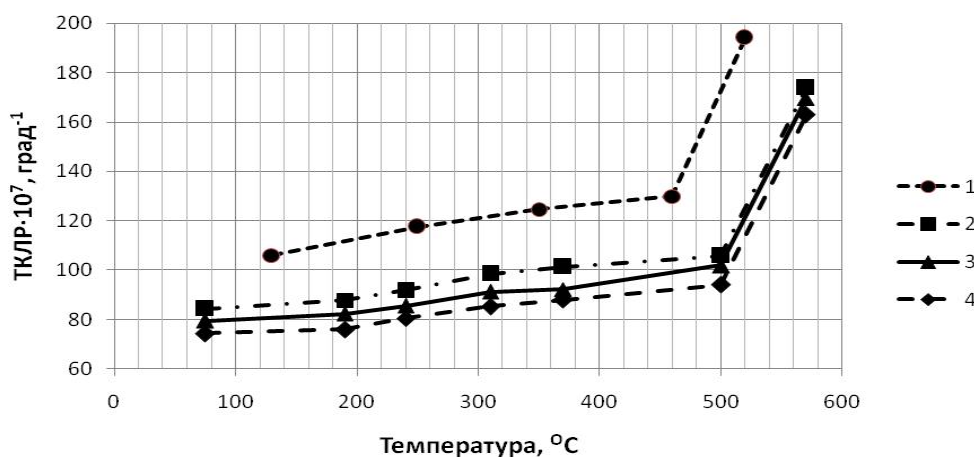


Рис. 5. Температурна залежність ТКЛР трикомпонентного натрій – кальційсилікатного скла з однаковим сумарним вмістом натрію і кальцію оксидів, що дорівнює 25 мол %, і різним вмістом кальцію оксиду: 1 – 0 %, 2 – 10 мол %, 3 – 11 мол %, 4 – 12 мол %

Дослідження температурної залежності ТКЛР таких складів скла показали (рис. 5), що заміна натрію на кальцій супроводжується зменшенням величини ТКЛР від $110\text{--}130 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$ до $80\text{--}100 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$ в інтервалі нижчих температур і від $190 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$ до $170 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$ в інтервалі склування. При цьому, як і в попередньому випадку, присутність кальцію зумовлює зростання величини стрибка ТКЛР. У склі, що містить 13 мол % CaO, максимально зростає ТКЛР, яке становить 73 % (табл. 2).

Встановлено, що у випадку трикомпонентного натрій-кальційсилікатного скла максимальне зростання величини ТКЛР в інтервалі склування спостерігається при значеннях функції $f_{Si} = 0,41\text{--}0,42$. Тобто зсувається пік максимального стрибка ТКЛР у бік зменшення ступеня зв'язання силіційкисневого каркаса. Це пов'язане з тим, що, як вказувалось вище, кальцій вносить із собою більшу частку кисену, але виконує у

склі зв'язуючу функцію. Тобто в цьому випадку, як і у двокомпонентному склі найбільшим стрибок величини ТКЛР має місце тоді, коли структура скла формується двовимірними шарами, децю з'єднаними між собою зв'язками третього виміру. В цьому випадку це можуть бути як зв'язки Si-O-Si, так і зв'язки Si-O-Ca-O-Si.

Висновки

Отже, головним фактором, який призводить до суттєвого збільшення ТКЛР скла, є одновалентні катіони. Через те, що вони не є надто міцно зв'язані у структурному каркасі, їхні коливання є вільнішими. Це зумовлює більший ТКЛР лужного скла порівняно з безлужним. Якщо кількість таких катіонів є достатньо великою, ТКЛР скла зростає майже пропорційно до збільшення температури. Коли ж їх кількість не є надто великою, коливання цих катіонів поглинаються жорсткістю силіційкисневого кар-

касу. Коли температура скла досягає T_g , жорсткість каркаса зменшується настільки, що починає значно проявлятися дія одновалентних катіонів, а це призводить до стрімкого зростання ТКЛР в інтервалі склування. Що меншою є кількість таких катіонів, то жорсткішим є каркас скла і тим більшою є температура, необхідна для руйнування жорсткості каркаса. Заміна Na_2O на CaO призводить до зменшення величини ТКЛР завдяки зв'язуючій дії двовалентного мостика, але величина стрибка ТКЛР в інтервалі склування стає більшою через те, що сила зв'язку $Ca-O$ з температурою втрачається значно швидше, ніж зв'язку $Si-O$.

Описана вище теорія пояснює також втрату пружних властивостей скла за температури, вищій за температуру склування. Тобто із збереженням жорсткості каркаса зберігаються також пружні властивості скла, коли ж в інтервалі склування починає втрачатися жорсткість каркаса, величина модуля пружності зменшується, і при температурі початку пом'якшення вона дорівнює нулю.

Наведені у цій роботі твердження ґрунтуються на доволі обмеженій кількості експериментального матеріалу і потребують подальших досліджень з використанням сучасних приладів і методик. Ця публікація має на меті вказати на необхідність продовження фундаментальних досліджень структури скла, які дещо втратили популярність у колі науковців.

Література

1. Яцишин Й. М. Технологія скла у трьох частинах. Ч. 1. *Фізика і хімія скла*: підруч. Львів: Бескид Біт, 2008. 204 с.

2. Eric Le Bourhis. *Glass: Mechanics and Technology*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 366 p.

3. Немилов С. В. Коментарий к статье Д. С. Сандитова "О природе уравнения перехода жидкость – стекло". *ЖЭТФ*, 2017, Т. 151, Вып. 5, С. 891-892.

4. Жеплинський Т. Б., Дяківський С. І. *Основи теорії і практики гартування скла*. Львів: Видавництво "Растр-7", 2011, 112 с.

5. Jaśkowska Dobrosława. *Kryterium pęknięcia i zniszczenia szkła konstrukcyjnego*. *Świat Szkła* 9/2008

6. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковска Т. П. *Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник*. Т. I, Стеклообразный кремнезем и двухкомпонентные силикатные системы. Ленингр. отд. Л.: Наука, 1973, 1-444.

7. *Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник*. Т. III, часть 1, Трехкомпонентные силикатные системы / О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Швайко-Швайковска Т. П. Ленингр. отд. Л.: Наука, 1977, 1-586.

8. Еремяшев В. Е., Миронов А. Б. Влияние железа на структуру калиевых боросиликатных стекол. *Неорганические материалы*, 2015, 2 (51), 218-222

9. Dobrosława Jaśkowska. Budowa wewnętrzna i właściwości szkła konstrukcyjnego, *Świat Szkła* 3/2009

10. Marcin Kozłowski. Szkło jako materiał konstrukcyjny, *Świat Szkła* 4/2010

11. Ванина Е. А., Киселева А. Н., Голубева И. А. Исследование структурообразования пористых стекол на основе натриевоборосиликатной системы. *Современные проблемы науки и образования*, 2012, 3.

12. Еремяшев, В. Е. Влияние кальция и бария на поведение воды в натриевом боросиликатном стекле. *Вестник ЮУрГУ. Серия "Химия"*, 2012, Вып. 7, № 1 (260), С. 23–28.

13. Боровець З. І., Жеплинський Т. Б. *Технологія силікатів. Дистанційне навчання*. № 42. Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2007. 128 с.

T. B. Zheplynskyi

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Silicate Materials

FEATURES OF CHANGE OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES IN THE GLASS TRANSITION INTERVAL

An attempt was made to explain the nature of the leap-like increase in the coefficient of linear thermal expansion (CTEL) of glass in the interval of glass transition. Properties of glass are determined by the fluctuations of silicon oxygen structure, which, when heated, loses its stiffness. After reaching the glass transition temperature, the glass structure becomes loose and fluctuations of alkaline cations begin to appear. They cause a leap in the value of CTEL. The greatest values of this leap occur when the structure of glass is formed by two-dimensional layers of silicon-oxygen tetrahedra partially connected in the third dimension.

Key words: glass structure, glass transition interval, two-component glass, three-component glass, elastic modulus, degree of linking of silicon dioxide structure.