

Н.М. Гловин

## Дослідження фізико-хімічних властивостей скла в залежності від його складу і ступеня обробки

*Відокремлений підрозділ Національного університету біоресурсів і природокористування України «Бережанський агротехнічний інститут» вул. 47501, Академічна, 20, м. Бережани, Тернопільська область, e-mail: [glovin@mail.ru](mailto:glovin@mail.ru)*

У склоподібного стані можуть знаходитися речовини різного хімічного складу, з різними видами хімічних зв'язків - ковалентних, іонних, металевих і різноманітними фізико-хімічними властивостями. Несилікатне скло у своєму складі містить не кремній, а бор, фосфор, берилій та інші елементи. Це порівняно новий клас полімерів, сконструйованих і отриманих хіміками. Останнім часом у зв'язку з інтенсивним розвитком мікроелектроніки зріс інтерес до стекол складу  $P_2O_5-SiO_2$  та  $B_2O_3-SiO_2$ , зроблено порівняння фізико-хімічних властивостей зразків скла.

**Ключові слова:** скло, кварцове скло, розплав, штучне неорганічне скло, боратне скло, фосфатне скло.

*Стаття постуила до редакції 11.10.2012; прийнята до друку 15.12.2012.*

Скло винайдено ще 3000 років до нашої ери. Незважаючи на «солідний вік», воно чесно служить людям. Скло - це гарні будинки і надміцні матеріали, художні вироби і тканини. Це один із матеріалів, яким ніколи не перестануть милуватися люди. Воно незамінне в побуті та лабораторній практиці. Про скло написано сотні книг, проведені і проводяться наукові дослідження, але до цих пір немає точного визначення терміну «скло».

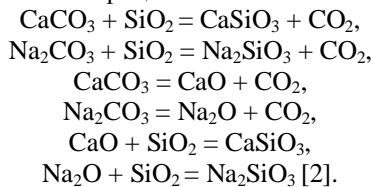
Силікати калію і натрію розчиняються у воді. У техніці ці речовини називають розчинним склом, що застосовується у миловарному виробництві, у фарбуванні, у виробництві паперу, а також для просочення дерева і тканин з метою надання їм властивостей негорючості і стійкості проти гниття. Рідке скло - одне з найважливіших неорганічних речовин, що використовують для склеювання (адгезив). Це пов'язано з тим, що силікат натрію знаходиться у ньому у вигляді макромолекул. Рідким склом просочують тканини і дерево для надання їм вогнестійкості, воно застосовується для виготовлення кислотостійкого цементу, силікатних фарб і глазури. Майже всі види піску, що утворюють іноді пластини величезної потужності, складаються з кварцу. Чисті прозорі кристали кварцу йдуть на виготовлення лінз і призм, що пропускають ультрафіолетові випромінювання. Для цих цілей використовується також кварцове скло. П'єзоелектричні властивості кварцу знаходять застосування в приладах для генерації ультразвуку. З непрозорого технічного кварцового скла виготовляють великогабаритну термо- і кислотну хімічну апаратуру, муфелі для

електричних печей. Особливо чисте прозоре кварцове скло застосовується для виготовлення труб, апаратів і ємкостей для напівпровідникової техніки та радіоелектроніки [1].

Кожен із склоутворюючих оксидів може утворювати скло в комбінації з проміжними або модифікуючими оксидами. Скло отримує назву за видом склоутворюючого оксиду: силікатне, боратне, фосфатне, германатне і т.д. Практичне значення мають види скла простих і складних складів, що належать до силікатної, боратної, боросилікатної, фосфатної, германатної, алюмінатної, молібдатної, вольфраматної та інших систем. Виробництво скла полягає у підготовці (просіюванні, сушінні, змішуванні) сировинних матеріалів, плавленні їх у скловарних печах з одержанням скломаси, формуванні з неї (пресуванням, прокаткою, видуванням та іншими способами) скляних виробів, відпалі їх (при нагріванні до температури 450...600 °С і поступовому охолодженні), щоб запобігти розтріскуванню, а також у механічній, хімічній, термічній або термохімічній обробці [1].

Склом називаються всі аморфні тіла, що одержують шляхом охолодження розплаву, незалежно від їх хімічного складу і температурної межі затвердіння, причому процес переходу з рідкого стану в склоподібний повинен бути зворотнім. Під час варіння скла відбуваються складні хімічні і фізичні процеси в результаті яких шихта, зазнаючи певних змін, перетворюється на освітлену та однорідну скломасу. Процес склоутворення починається при досягненні 1200 –

1240 °С. У заводських умовах скло варять при 1400-1450 °С; освітлення скломаси відбувається при 1500 °С. У склоподібному стані можуть перебувати речовини, як природного походження, так і отримані штучно. Кольорове скло отримують, додаючи у шихту оксиди чи інші сполуки різних елементів, наприклад для фарбування скла в синій колір додають сполуки кобальту, в зелений – хрому оксид, у фіолетовий - сполуки марганцю, в рубіновий - міді оксид або металеве золото. При цьому відбуваються такі процеси:



Штучне неорганічне скло – переохолоджений розплав, до складу якого входять кремнію оксиди, бору, фосфору, лужних і лужноземельних металів. Вихідними матеріалами для отримання штучної скляної маси є кварцовий пісок, кальцинована сода, поташ, сульфат натрію, крейда і вапняк, карбонат магнію, доломіт, карбонат барію, натрієва і калієва селітри. В деякі види скла додають алюмінію оксид, свинцю оксид і оксиди інших металів. Основним компонентом скла є кремнію диоксид - кремнезем, температура плавлення якого дорівнює 1728 °С. Вміст в склі кремнію диоксид становить 50-85 %, а в кварцовому склі 98,8 - 99,9 %.

Як штучний матеріал скло вперше відкрито в Єгипті 4000 до н.е. Протягом тисячоліть люди, використовуючи різні добавки, добилися великої різноманітності класів і різновидів скла. До XIX ст. скло застосовувалося головним чином у виготовленні предметів утилітарного призначення і художнього скла. У Росії початок науки про скло і промислове скловиробництво пов'язано з іменами М.В. Ломоносова та Д.І. Менделєєва. Ломоносов першим у світовій практиці виготовлення скла вказав на взаємозв'язок властивостей скла і його хімічної будови. Заслугою Менделєєва є передбачення полімерної будови SiO<sub>2</sub> [3].

Термін «будова скла» вимагає опису двох аспектів (хоча і тісно пов'язаних один з одним, але розглянутих дуже часто окремо) - геометричного (взаємне розташування атомів або іонів у склі, тобто структура скла) і електронного (характер хімічних зв'язків між атомними або іонними частинками скла). Структура скла схожа на структуру рідини в інтервалі температур скловаріння. З цієї причини форми будови склоутворюючих розплавів і самих стекел найтіснішим чином пов'язані одне з одним. Кисневі поліедри (структурні елементи скла) не повинні істотно відрізнятися від аналогічних утворень в кристалах. При розробці структури скла враховуються вимоги до експлуатаційних характеристик волокон та технологічних параметрів виробництва. Структура скла, як і будь-якого фізичного тіла, містить у собі дві основні складові:

- набір іонів матеріального складу скла, що є іонним ресурсом структури;

- набір хімічних зв'язків, що реалізуються в склі в процесі склоутворення і зв'язують іонний ресурс у тверде тіло [4].

Знаходячись у різних умовах, що не змінюють його хімічний склад, скло може істотно змінювати свої властивості. Це свідчить про те, що матеріальний набір іонів, з якого складається скло, безпосередньо не визначає його властивостей, а лише безпосередньо впливає на них. Структура силікатного скла змінюється в залежності від вмісту багатозарядних іонів, а також катіонів лужних та лужноземельних елементів, що проявляється в їх властивостях при високій температурі та тиску.

Рентгенограми кварцового скла краще всього інтерпретуються в рамках моделі безперервної безладної сітки тетрадрів SiO<sub>4</sub> (атом кремнію, оточений чотирма атомами кисню), і відображають структуру скла. Рентгенівські та нейтронграфічні дослідження показали, що наявність неупорядкованої сітки підтверджується стосовно до структури однокомпонентного скла. У кварцовому склі існують тільки мостикові атоми кисню. Для стекел, що містять два або більше компонентів, характерна хімічна неоднорідність. При введенні в SiO<sub>2</sub> натрію оксиду в результаті взаємодії оксидів, незважаючи на збереження координації атомів кремнію відносно кисню, безперервність кремнійкисневмісної сітки порушується за рахунок часткових обривів зв'язків Si-O-Si, що з'єднують тетраедри між собою. Нижче представлена схема структур кристалічного кварцу (рис. 1,а) і кварцового скла (рис. 1, б), основою яких є кремнійвмісні тетраедри з ідеальним біля кристалу і злегка спотвореним у склі розташуванням атомів кисню у вершинах тетраедра [5].

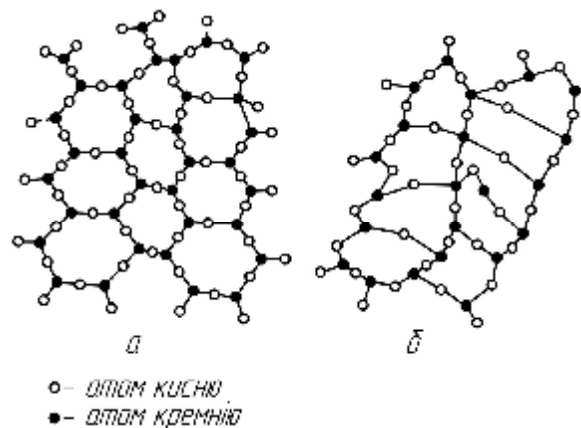


Рис. 1. Схематичне зображення структур кристалічного кварцу (а) і кварцового скла (б).

Допускається, що зв'язки Si-O в тетрадрів приблизно на 50 % є ковалентними, чим визначається їх чітка спрямованість у просторі. Тому можна говорити про наявність у кварцовому склі єдиної тривимірної ковалентно пов'язаної сітки і з повною підставою вважати скло неорганічним полімером. При нагріванні скла до температури 1500 - 2000°С виявляється розірваною лише дуже малий відсоток кремнійкисневих зв'язків. Таким чином, сітка у розплаві практично повністю зберігається. Внесення

у скло модифікуючих оксидів спонукає до розриву зв'язків Si-O-Si. Найбільш ефективно це виявляється при додаванні у розплав кремнезему оксидів лужних металів переважно з іонними зв'язками. З внесенням у скло, наприклад, добавки натрію оксиду  $\text{Na}_2\text{O}$  воно збагачується додатковим киснем. У результаті поряд з містковими атомами кисню з'являються немісткові, несучі ефективні негативні заряди дещо менше одиниці. Міцність ковалентно пов'язаної сітки при цьому зменшується, що відразу позначається на властивостях скла (рис. 2).

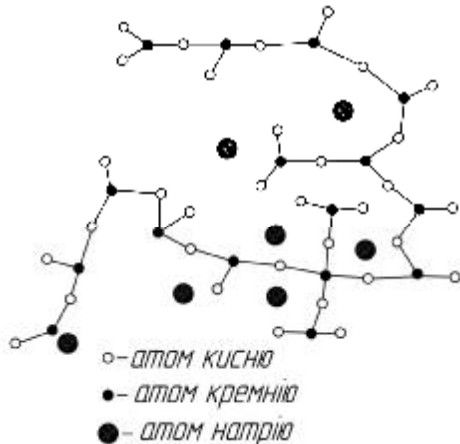


Рис. 2. Схематичне зображення структури натрієво-силікатного скла.

Особливу увагу викликає скло, до складу якого поряд з іншими оксидами входять  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , як і  $\text{SiO}_2$ , вони є сіткоюутворюючими елементами. У ряді сіткоюутворювачів іони  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Al}^{3+}$  займають особливе місце, тому що утворюють феро - та алюмоокисневі тетраедри з надлишковим негативним зарядом, для компенсації якого служать катіони лужних та лужноземельних елементів. У випадку компенсації заряду катіонами лужноземельних металів феро - та алюмоокисневі тетраедри пов'язані попарно, що впливає на властивості скла.

При достатньо високих температурах розплаву в отриманому склі суттєво зменшується число та розмір локальних зон з упорядкованою структурою - зменшується кількість і розміри кристалів у склі (рис. 2). В розплаві починається інтенсивний процес виникнення хімічних реакцій між окремими компонентами розплаву, що змінює властивості отриманого скла.

Одним з найважливіших властивостей розплаву скла є його щільність. Зміна щільності скла при заміні натрію оксиду алюмінію оксидом наведено в табл. 1.

Наслідком заміни  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до зменшення вмісту натрієво-алюмінієвих комплексів, щільність дещо знижується [5].

На відміну від штучних силікатних систем для масового виробництва скляних волокон, сировина гірських порід залізовмісна та малоосновна. Так як гірські породи - продукти твердіння природних силікатних систем з утворенням мінералів, одержання технологічного розплаву відбувається при температурах від початку розм'якшення (1050 -

Таблиця 1  
Залежність щільності скла від заміни натрію оксиду алюмінію оксидом

| Вміст (за аналізом), % (мол) |                         | $\lg \eta$ |
|------------------------------|-------------------------|------------|
| $\text{Na}_2\text{O}$        | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |            |
| 19,9                         | 5,4                     | 2,08       |
| 16,1                         | 9,6                     | 2,73       |
| 12,3                         | 12,5                    | 3,92       |
| 11,1                         | 14,0                    | 3,84       |
| 9,5                          | 15,4                    | 3,63       |

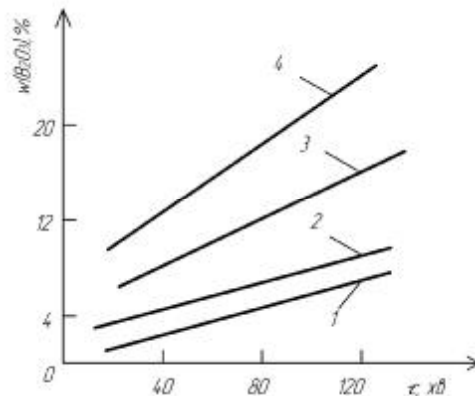


Рис. 3. Залежність кількості розчиненого  $\text{B}_2\text{O}_3$  від тривалості дослідження.

1070 °С) до інтенсивного процесу плавлення при температурі приблизно 1450 °С в залежності від кількісного та якісного складу породоутворюючих мінералів. Розплави гірських порід магматичного походження - в основному система діопсид - альбіт - анортит, а кристалічна фаза представлена діопсидом і кристалічними розчинами плагіоклау (альбіт  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  і анортит  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  та їх суміші з температурою плавлення 1170-1550 °С) [2]. Встановлено, що у більшості випадків густина волокна більше густини скла і залежить від умов його формування (температури, швидкості охолодження). Величина різниці за густиною характеризує кількість мікрокристалічної фази у волокні.

Аналіз результатів випробувань Я.І. Вахула та Х.С. Бесага показали, що гірські породи являють собою неоднорідні середовища зі значними коливаннями мінералогічного складу та властивостей. Подальші дослідження будуть спрямовані на покращення характеристик волокон, отриманих з розплавів різних гірських порід [6].

У зв'язку з інтенсивним розвитком мікроелектроніки зріс інтерес до скла із вмістом  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  та  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . Були проведені дослідження, пов'язані з їх хімічною стійкістю до води.

Хімічна стійкість скла із вмістом  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  (вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 5 - 45 %) до води при температурі 100 °С. Тривалість контакту з водою від 1 до 7 годин. Зразки являли собою порошок скла з дисперсністю 10 - 20 мкм. 1 г цього порошку поміщали в конічну колбу місткістю 100  $\text{cm}^3$ , що містила 25  $\text{cm}^3$  дистильованої води. Кип'ятіння проби проводили зі зворотним холодильником. Вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$  в розчині

визначали фотокolorиметричним методом, який заснований на утворенні з молібденом і ванадат амонієм фосфорно-ванадієві-молібденової гетерополікислоти, розчин забарвився у жовтий колір.

Хімічна стійкість скла із вмістом  $B_2O_3-SiO_2$  (вміст  $B_2O_3 - 30 - 60 \%$ ) до води при кімнатній температурі. У склянку з кварцового скла поміщали зразок розміром  $10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$ , попередньо зважений, наливали  $50 \text{ см}^3$  води і витримували зразок протягом  $30 - 140 \text{ хв}$  при температурі  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Кількість  $B_2O_3$  в розчині визначали методом потенціалометричного титрування  $0,1 \text{ M}$  розчином гідроксиду натрію. На графіку представлені залежності кількості  $B_2O_3$ , що перейшов у розчин, від тривалості дослідів (рис. 3).

Вивчення міцності скла. Міцність аніонної сітки боратного і фосфатного стекл (каркасної структури) визначається характером хімічних зв'язків. Процеси, пов'язані із структурними перебудовами на поверхні і утворенням дефектного поверхневого кола, призводять до зниження каркасної міцності. Фосфатні скла відносяться до неорганічних, аніонна сітка яких будується зі зв'язків P-O. При цьому кожен тетраедр  $PO_4$  має не більше трьох зв'язків з сусідніми тетраедрами (три місткових атоми кисню), в той час як в тетраедр  $SiO_4$  входять чотири місткових атома кисню. Тому фосфатні скла мають потенційно меншу зв'язаність аніонного зразку, ніж силікатні. Внесення  $Al_2O_3$  у фосфатні скла нерідко спонукає до підвищення каркасної міцності. Це, напевно, пов'язано з тим, що іони  $Al^{3+}$  вбудовуються

в каркасну структуру скла, підвищуючи тим самим щільність аніонного мотиву [6].

Отже, на прикладі метафосфатного скла встановлено, що його каркасна міцність помітно залежить від будови аніонного мотиву. Внесення оксиду алюмінію збільшує ступінь щільності метафосфатної аніонної сітки і  $\epsilon$ , очевидно, вище міцності кварцового скла.

Аналіз наведених фактів дає змогу стверджувати, що для додання певних фізичних властивостей до складу скла вводять оксиди різних металів (найбільш часто лужних і лужноземельних). Фізико-хімічні властивості скла залежать від його складу і ступеня обробки. Лужні оксиди знижують міцність скла. Стисненню скло протистоїть набагато краще, ніж розтягуванню, і межа міцності при стисненні і розтягуванні може розрізнятися на порядок. Скло дуже крихкий матеріал; найменшою крихкістю володіють боросвинцеві скла. Кварцове скло залишається крихким при нагріванні до температури  $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , при подальшому нагріванні скло поступово розм'якшується і стає в'язкою рідиною. Процес переходу скла з твердого стану в рідкий не характеризується скільки певною температурою плавлення. При правильному охолодженні рідкого скла цей процес відбувається у зворотному напрямку також без кристалізації.

*Гловин Н.М.* - кандидат педагогічних наук, доцент кафедри екології і природничих дисциплін

- [1] Т. Kanazava. Neorganicheskie fosfatnye materialy (Nauk. dumka, Kiev, 1998).
- [2] Ja.Ja. Bol'shij. Stroenie, svojstva i primeneniye fosfatnyh, ftoridnyh i hal'kogenidnyh stekol: mezhdunar. nauchn.-tehn. konf., (25-26 aprelja 1990) .: tezisy dokl (RTU, Riga, 1990), p. 22.
- [3] U.Ja. Sedmale. Stroenie, svojstva i primeneniye fosfatnyh, ftoridnyh i hal'kogenidnyh stekol: mezhdunar. nauchn.-tehn. konf., (25-26 aprelja 1990) .: tezisy dokl (RTU, Riga, 1990), p. 4.
- [4] V.A. Ivanov. Novye legkoplavkie glazuri, jemali i fosforsoderzhashhie stekla: mezhdunar. nauchn.-tehn. konf. (20-22 marta 1973) (RPI, Riga, 1973), p. 208.
- [5] N.M. Pavlushkin, G.G.Sentjurin, R.Ja. Hodakovskaja. Praktikum po tehnologii stekla i sital lov (izd-vo literatury po stroitel'stvu, Moskva, 1970).
- [6] Ja.I. Vahula, H.S. Besaga. Himija, tehnologija rechovin ta ih zastosuvannja (vid-vo Nac. un-tu "L'viv. politehnika", L'viv, 2008).

N.M. Glovyn

## Research of Physical and Chemical Properties of Glass Depending on Its Composition and The Degree of Processing

*Berezhansky Agricultural University, Berzhany, Ukraine*

In the glassy state may be substances of different chemical composition with different types of chemical bonds - covalent, ionic, metallic and various physico-chemical properties. Nesilykatne glass in its composition does not contain silicon and boron, phosphorus, beryllium and other elements. This is a relatively new class of polymers designed and obtained by chemists. Recently, due to the intensive development of microelectronics increased interest in the glasses of  $P_2O_5-SiO_2$  and  $B_2O_3-SiO_2$ , made the comparison of physical and chemical properties of glass samples.

**Keywords:** glass, quartz glass, melt, artificial inorganic glass, borate glass, phosphate glass.